

Nichtgleichgewichts-Green-Funktionen zur Beschreibung mesoskopischer Systeme

Dissertation

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

vorgelegt der

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



von

Steven Achilles (geb. Walczak)
geboren am 25. September 1980 in Naumburg (Saale)

Halle (Saale), 28. Februar 2012

Gutachter

1. Prof. Dr. Ingrid Mertig, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
2. PD Dr. Arthur Ernst, Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Halle
3. Prof. Dr. Peter Dederichs, Peter Grünberg Institut, Forschungszentrum Jülich

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	5
2. Grundlagen	9
2.1. Dichtefunktionaltheorie	9
2.1.1. Vorbetrachtungen	9
2.1.2. Die Theoreme von Hohenberg und Kohn	11
2.1.3. Die Kohn-Sham-Gleichungen	12
2.1.4. Die Lokale-Dichte-Näherung	14
2.2. Methode der Green-Funktion	15
2.2.1. Resolvente und Greenscher Operator	15
2.2.2. Die Dyson-Gleichung	16
2.2.3. Die Lippmann-Schwinger-Gleichung	17
2.2.4. Die Keldysh-Gleichung	18
2.3. Beschreibung des elektronischen Transports	21
2.3.1. Landauer-Büttiker-Formalismus	21
2.3.2. Kubo-Formalismus	23
2.4. Dichtefunktionaltheorie unter Zwangsbedingungen	26
3. Translationsinvariante Systeme in zwei Dimensionen	27
3.1. Grundlegendes zur KKR-Methode	27
3.1.1. Arten der Potentialbeschreibung	27
3.1.2. Green-Funktion des freien Raumes	29
3.1.3. Beschreibung des Einzelstreuanteils	30
3.1.4. Beschreibung des Vielfachstreuanteils	31
3.1.5. Transformation auf abgeschirmte Strukturkonstanten	32
3.2. Nichtgleichgewichts-Green-Funktion im Rahmen der KKR-Methode	34
3.2.1. Definition der Selbstenergie	34
3.2.2. Nichtgleichgewichts-Green-Funktion und Teilchenzahldichte	36
3.2.3. Transmissionsfunktion	41
3.2.4. Anmerkungen zum selbstkonsistenten Zyklus	46
3.3. Beispiele	46
3.3.1. Anwendung auf metallisches Lithium	47
3.3.2. Anwendung auf Kupfer und Vergleich mit Lithium	62
4. Systeme ohne Translationsinvarianz	67
4.1. Superzellgeometrien	68
4.2. Methode der eingebetteten Cluster	70
4.2.1. Nichtgleichgewichts-Green-Funktion	71

4.2.2. Anwendung auf Nanokontakte aus metallischem Lithium	74
5. Zusammenfassung	87
6. Ausblick	89
A. Zur Betrachtung der (Vielfach-)StreuGrößen bei komplexen Energien	91
B. Zur Darstellung der Dichte	95
C. Zur Darstellung der Transmissionsfunktion	99
C.1. Formel nach Meir und Wingreen	99
C.2. Formel nach Fischer und Lee	100
D. Bestimmung numerischer Parameter	103
D.1. Numerische Parameter für die k-Raum-Methode	103
D.2. Numerische Parameter für die Embedded-Cluster-Methode	109
E. Einfluss der Energiekontur	113
Literaturverzeichnis	119
Eigene Veröffentlichungen	127
Danksagung	129
Lebenslauf	131
Eidesstattliche Erklärung	133

Einleitung

Die digitale Revolution seit Ausgang des 20. Jahrhunderts löste einen Wandel der Technologien aus, deren Auswirkungen mittlerweile fast alle Lebensbereiche beeinflussen. Sie basiert im Wesentlichen auf der Erfindung des Mikrochips und dessen stetiger Leistungssteigerung. Die Entwicklungen in der modernen Elektronik führten dabei zu immer schnelleren, effizienteren und vor allem kleineren Bauteilen. Der Begriff Nanotechnologie oder Nanoelektronik steht heutzutage für diese Miniaturisierung elektronischer Bau- und Schaltelemente.

Beispiele für Bauteile dieser Art sind Transistoren auf Computerchips und Schreib-Lese-Köpfe von Festplatten. Die Entwicklung von Computerchips folgt dem Mooreschen Gesetz, welches besagt, dass sich etwa alle zwei Jahre die Zahl der Bauteile auf modernen Computerchips verdoppelt [1,2]. Laut der Firma Intel könnten Bauteile mit atomaren Dimensionen bereits im Jahre 2020 erreicht sein. Da die Entwicklung solcher Computerchips auch von wirtschaftlichen und produktionstechnischen Aspekten geprägt wird, wurde von Intel prognostiziert, dass das Mooresche Gesetz über das Jahr 2029 hinaus seine Gültigkeit behalten wird [3]. Die physikalischen Grenzen bilden Bauteile mit atomaren Dimensionen, die nicht weiter unterschritten werden können.

Ähnliche Prognosen gibt es für die Entwicklung von Datenspeichern. Entsprechend Kryders Prognose [4, 5] wird 2020 ein 2.5-Zoll-Speichermedium fähig sein, 14 Terabyte an Daten zu speichern und 40 US-Dollar kosten. Im Vergleich dazu kosten heutige 2.5-Zoll-Speichermedien mit der Größe von 500 Gigabyte ca. 100 US-Dollar. Diese Prognose verdeutlicht den rasanten Fortschritt in der Miniaturisierung elektronischer Bauteile und auch hier wird die physikalische Grenze der Miniaturisierung durch atomare Dimensionen gebildet. Das physikalische Prinzip derzeitiger Bauelemente basiert auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt. Zum Detektieren der gespeicherten Informationen werden Magnetwiderstandseffekte genutzt, das heißt die Änderung des elektrischen Widerstands als Folge des Einflusses von Magnetfeldern.

Aus der zunehmenden Miniaturisierung resultiert die Notwendigkeit, neue Wege zur Realisierung immer kleinerer und effektiverer Bauteile zu beschreiten. Momentane Produktionstechniken erreichen sehr kleine Baugrößen nur unter sehr großem Aufwand und sind dementsprechend sehr teuer. Die momentane Effizienzsteigerung wird durch Kombination einzelner Bauteile erreicht, wie beispielsweise in Mehrkernprozessoren für Computer.

Zunehmend wird versucht, den Spin als Informationsträger zu nutzen (Spin-Elektronik oder kurz Spintronik). Der quantenmechanische Spin als Informationsträger besitzt wegen seiner geringeren Reaktionszeit Geschwindigkeitsvorteile gegenüber dem konventionellen Ladungsträgertransport. Der so gewonnene Geschwindigkeitsvorteil könnte in einer neuen Generation hochleistungsfähiger elektronischer Bauteile enden.

In vielen Experimenten und theoretischen Untersuchungen [6, 7] [E5] werden Effekte gesucht, bei denen der Spin als Freiheitsgrad und dessen Änderung durch externe Felder große Unterschiede im Widerstand verursacht. Generell stehen spinabhängige Phänomene im Mittelpunkt der

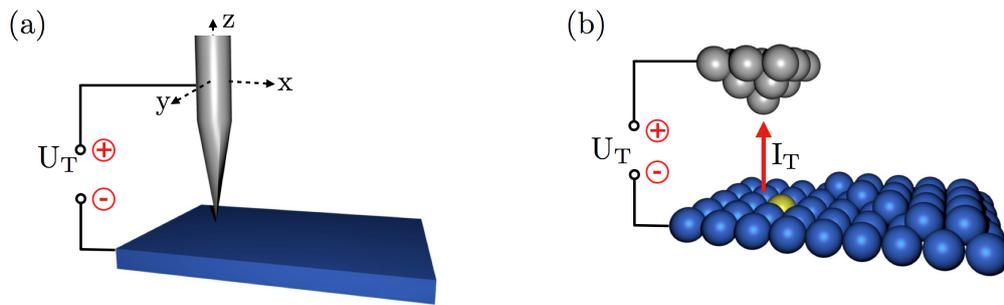


Abbildung 1.1.: Prinzipielle Darstellung eines Rastertunnelmikroskops aus (a) makroskopischer und aus (b) mesoskopischer Sichtweise.

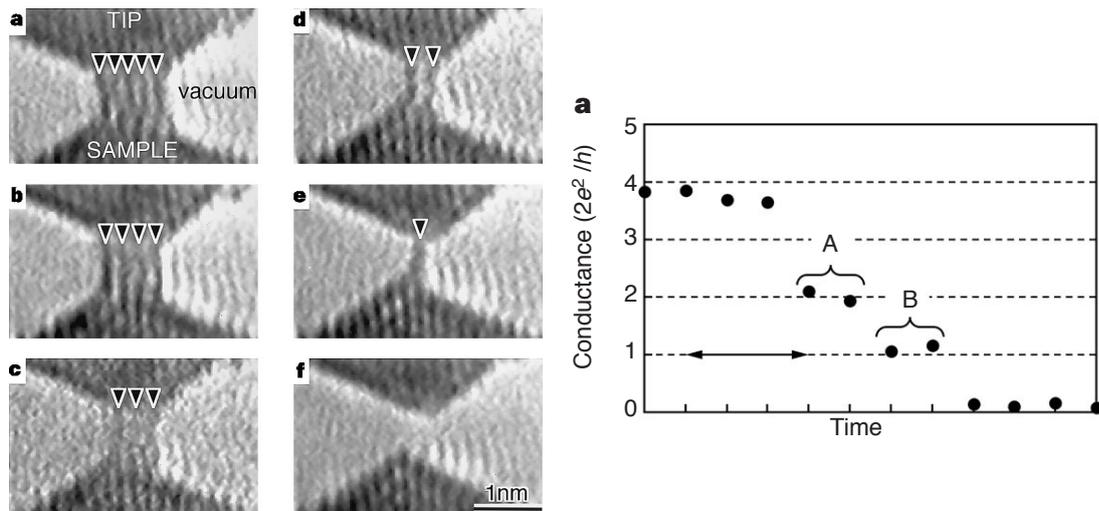


Abbildung 1.2.: (links) Elektronenmikroskopische Aufnahmen eines Nanokontaktes aus Gold beim Ziehen aus der Oberfläche. Von (a) nach (e) ist die Formation eines atomaren Drahtes durch sukzessive Vergrößerung des Abstandes zwischen Spitze und Oberfläche zu erkennen. In (f) ist der monoatomare Draht gebrochen. (rechts) Leitwertdiagramm als Funktion der Zeit für die verschiedenen Nanokontakte aus Gold. Die Zeit ist ein direktes Maß für Abstandsänderungen zwischen Spitze und Oberfläche. Durch die Reduktion des Querschnitts des Nanodrahtes verändert sich der Leitwert sprunghaft. Die Sprünge entsprechen Vielfachen des Leitwertquantums $G_0 = 2e^2/h$ (aus [10]).

Grundlagenforschung. Mit der Entwicklung von Rastertunnelmikroskopen (STM¹) durch Binnig und Rohrer [8] und deren Weiterentwicklung zum spinpolarisierten STM [9] wurde ein vielseitiges Werkzeug zur Untersuchung von Effekten auf der Nanometerskala konstruiert. Ein Rastertunnelmikroskop besteht aus makroskopischer Sicht im Wesentlichen aus einer sehr dünnen Spitze, welche ein metallisches Substrat in einem geringen Abstand abrasiert (Abbildung 1.1a). Auf der Nanometerskala (Abbildung 1.1b) besteht die Spitze aus wenigen Atomen, welche unter dem Einfluss einer externen Spannung den Tunnelstrom zwischen Spitze und Oberfläche detektiert. Insbesondere können Adatome und Fremdatome auf, in und unter der Oberfläche zur Modulation des Tunnelstromes führen. Auf diese Weise konnte das Schalten von einzelnen magnetischen Kobalt-Inseln auf Kupferoberflächen [6] oder Ladungsdichtoszillationen von Fremdatomen (Kobalt) unter Kupferoberflächen [7] beobachtet und charakterisiert werden.

Das STM eignet sich nicht nur zur Vermessung des Tunnelstromes. Ohnishi u.a. [10] verwendeten ein STM, um atomar dünne Drähte auf rein mechanische Weise herzustellen. Dazu wurde die Spitze in Kontakt mit der Oberfläche gebracht. Die anschließende Elongation des Abstandes

¹engl. Scanning Tunneling Microscope

zwischen Spitze und Substratoberfläche führte zur Ausbildung eines Drahtes mit einem Durchmesser von mehreren Atomen. Durch sukzessive Elongation wurde der Durchmesser des Nanodrahtes stückweise reduziert bis ein monoatomarer Draht entstand (siehe Abbildung 1.2 (links)). Die elektrischen Eigenschaften eines monoatomaren Drahtes sind höchst ungewöhnlich und folgen nicht dem Ohm'schen Gesetz (Abbildung 1.2 (rechts)). Der Leitwert solcher Drähte ist quantisiert mit dem Leitwertquantum $G_0 = 2e^2/h$. Monoatomare Nanokontakte stellen die kleinsten realisierbaren Drähte zum Stromtransport dar. Daher sind deren Eigenschaften im Hinblick auf den Trend der fortschreitenden Miniaturisierung von großem Interesse. Beispielsweise wurden Nanodrähte aus halbleitenden Materialien (NWFET²) in speziellen Geometrien genutzt, um programmierbare logische Schaltkreise zu realisieren [11]. Wegen ihrer geringen Baugröße sind NWFETs potentielle Kandidaten für moderne Mikroprozessoren.

Nicht nur die elektrischen Eigenschaften von Nanokontakten stehen im Interesse der Grundlagenforschung, denn zunehmend werden auch die temperaturinduzierten elektrischen Eigenschaften von Spintronik-Bauelementen genauer untersucht (Spin-Kaloritronik). Insbesondere die Kontaktierung von einzelnen Molekülen mit Hilfe eines STM zeigte [12, 13], dass auch die thermoelektrischen Eigenschaften von nahezu eindimensionalen Systemen interessante Effekte als Funktion der Länge aufweisen [E4]. Auch der Einfluss der magnetischen Ordnung kann dazu führen, dass große Unterschiede im Seebeck-Koeffizienten als Funktion der relativen Orientierung der Magnetisierung der Zuleitungen zueinander verursachen. Daher sind solche Kontakte mit der Dimension von wenigen Nanometern vielversprechende Sensoren oder Bauteile zur Kühlung.

Da die theoretische Beschreibung von Transportprozessen zumeist ohne die Betrachtung von externen elektrischen Spannungen oder unter der Annahme eines modellhaften Verlaufes der Potentiallandschaft durchgeführt wird, steht im Mittelpunkt dieser Arbeit ein Formalismus, mit dem quantenmechanische Systeme unter dem Einfluss externer elektrischer Spannungen beschrieben und insbesondere deren Transporteigenschaften genauer untersucht werden können.

Im zweiten Kapitel werden zunächst die zum Verständnis dieser Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen dargelegt: die Dichtefunktionaltheorie, der Formalismus der Greenschen Funktion, die Erweiterung der Methode der Greenschen Funktion im Rahmen des Keldysh-Formalismus und die Formulierung des kohärenten Elektronentransports.

Aufbauend auf den Grundlagen des zweiten Kapitels wird im dritten Kapitel das Verfahren der Nichtgleichgewichts-Green-Funktion für offene planare Systeme und dessen Implementierung in die Methode nach Koringa, Kohn und Rostoker erläutert und an einigen Beispielen demonstriert.

Im Fokus des vierten Kapitels steht eine neu entwickelte Methode zur Beschreibung der Elektronenstruktur von atomaren Punktkontakten auf der Basis der Nichtgleichgewichts-Green-Funktion, die an ausgewählten Beispielen demonstriert wird.

Abschließend werden die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst (Kapitel 5). Die Beschränkungen der entstandenen Implementierung und die weiteren Möglichkeiten des angewendeten Formalismus werden in Kapitel 6 aufgezeigt.

²engl. Nanowire Field Effect Transistor

Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen vorgestellt, welche in der vorliegenden Arbeit Anwendung finden. Wesentliche Eckpunkte bilden die Dichtefunktionaltheorie, der Formalismus der Green-Funktion [14–16] und die prinzipielle Erweiterung der Methode der Green-Funktion für Systeme im Nichtgleichgewicht [15–20], das heißt unter externen Einflüssen wie beispielsweise externen elektrischen Spannungen (Keldysh-Formalismus [17, 18]). Das Kapitel schließt mit der Beschreibung des elektronischen Transports im Rahmen der Landauer-Büttiker-Theorie [21, 22] und im Rahmen des Kubo-Formalismus [23] in der Formulierung nach Baranger und Stone [24].

2.1. Dichtefunktionaltheorie

2.1.1. Vorbetrachtungen

Der ideale Festkörper mit einem Atom pro Elementarzelle besteht aus N_K Atomkernen der Masse m_K und der Ladungszahl Z_K sowie N_e Elektronen der Masse m_e . Der Festkörper ist elektrisch neutral, das heißt, es gilt

$$\sum_{k=1}^{N_K} Z_k = N_e . \quad (2.1)$$

Der den Festkörper beschreibende Hamiltonoperator \hat{H} ergibt sich als Summe verschiedener Anteile

$$\hat{H} = \hat{T}_K + \hat{T}_e + V_{ee} + V_{eK} + V_{KK} , \quad (2.2)$$

mit dem Operator der kinetischen Energie der Elektronen

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 , \quad (2.3)$$

dem Operator der kinetischen Energie der Kerne

$$\hat{T}_K = \sum_{k=1}^{N_K} \frac{\hat{\mathbf{p}}_k^2}{2m_K} = -\frac{\hbar^2}{2m_K} \sum_{k=1}^{N_K} \nabla_k^2 , \quad (2.4)$$

dem Anteil der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander

$$V_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} , \quad (2.5)$$

der Coulomb-Wechselwirkung der Kerne untereinander

$$V_{KK} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{k,l}^{k \neq l} \frac{Z_k Z_l e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|} \quad (2.6)$$

und der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen mit den Kernen

$$V_{eK} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|}. \quad (2.7)$$

Für diesen Hamiltonian wird die stationäre Schrödingergleichung,

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K}) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K}), \quad (2.8)$$

gelöst, wobei E der Energie des Systems entspricht. Es bezeichnen $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}$ die Ortskoordinaten der N_e Elektronen und $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K}$ die Ortskoordinaten der N_K Kerne. Die Funktion Ψ entspricht der Gesamtwellenfunktion des Systems.

Im Jahr 1927 zeigten M. Born und R. Oppenheimer, dass sich das Problem der gekoppelten Bewegung der Atomkerne und der Elektronen voneinander separieren lässt [25]. Diese Beschreibung heißt adiabatische Näherung und basiert im Wesentlichen darauf, dass die Atomkerne infolge ihrer größeren Masse ($m_K/m_e \approx 1800$) auch eine größere Trägheit als die Elektronen besitzen. Diese Tatsache reicht aus, um die Elektronen- und die Kerndynamik in erster Ordnung zu entkoppeln.

Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung wird der Gesamthamiltonoperator gemäß

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{T}_K \quad (2.9)$$

zerlegt mit

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + V_{eK} + V_{ee} + V_{KK}. \quad (2.10)$$

Die Positionen der Kerne gehen parametrisch in \hat{H}_e ein und für feste Kernpositionen ergibt sich formal die Lösung einer Schrödingergleichung für Elektronen

$$\hat{H}_e \psi_\alpha(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K}) = \varepsilon_\alpha(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K}) \psi_\alpha(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K}). \quad (2.11)$$

Für jede Konfiguration der N_K Kerne bilden die Wellenfunktionen der Elektronen $\psi_\alpha(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K})$ zu den Eigenenergien $\varepsilon_\alpha(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K})$ ein vollständiges Funktionensystem und die Gesamtwellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K})$ lässt sich nach diesen Funktionen entwickeln. Unter Verwendung eines Produktwellenansatzes,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K}) = \sum_{\alpha} \chi_{\alpha}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K}) \psi_{\alpha}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K}), \quad (2.12)$$

kann die Schrödingergleichung für den Festkörper gelöst werden. Die Entwicklungskoeffizienten werden mit $\chi_{\alpha}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K})$ bezeichnet. An dieser Stelle sei darauf verwiesen, dass in dieser Arbeit nur die Schrödingergleichung des Elektronensystems gelöst wird.

Der Hamiltonoperator \hat{H}_e für die N_e Elektronen ist entsprechend (2.10) durch den Ausdruck

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N_e} V_{eK}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \text{const.} \quad (2.13)$$

gegeben, wobei die Konstante dem Kern-Kern-Potential für fixierte Kernpositionen entspricht und die Ladungsneutralität gewährleistet. Im Folgenden werden Methoden vorgestellt, um die zu diesem Hamiltonoperator gehörige stationäre Schrödingergleichung zu lösen.

Zwei Tatsachen verhindern ein direktes Lösen der Schrödingergleichung (2.13) eines beliebigen Festkörpers: zum einen die große Anzahl an Ladungsträgern, welche in der Größenordnung von $N_e \sim 10^{23}$ ist und zum anderen die Kopplungen zwischen den einzelnen Elektronen, die durch den Term V_{ee} in (2.13) gegeben sind. Daher müssen geeignete Modelle, wie beispielsweise das ideale Fermi-Gas, das Thomas-Fermi-Modell und die Hartree- oder Hartree-Fock-Näherung [26–28] betrachtet werden. Mit Ausnahme der Hartree-Fock-Näherung kann in diesen Modellen

der Grundzustand nicht nur eindeutig durch die antisymmetrische Vielteilchenwellenfunktion $\psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e})$, sondern auch durch die Teilchenzahldichte $n_0(\mathbf{r})$ beschrieben werden, die durch

$$n_0(\mathbf{r}) = \int d^3r_1 \dots \int d^3r_{N_e} \psi_0^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) \sum_{i=1}^{N_e} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) \quad (2.14)$$

mit der Gesamtwellenfunktion der Elektronen verbunden ist. Diese Tatsache bildet die Grundlage der Dichtefunktionaltheorie, bei der die fundamentale Größe eines Vielteilchensystems durch die Dichte $n_0(\mathbf{r})$ gegeben ist. Die Dichtefunktionaltheorie stellt eine universelle Beschreibung eines jeden Elektronensystems dar und ist formal exakt.

2.1.2. Die Theoreme von Hohenberg und Kohn

Für die folgende Betrachtung wird der Hamiltonoperator des Elektronensystems (2.13) in drei Anteile zerlegt

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + V_{\text{ext}} + V_{\text{ee}} . \quad (2.15)$$

Während \hat{T}_e die kinetische Energie der Elektronen repräsentiert und V_{ee} die Wechselwirkung der Elektronen beschreibt, werden in V_{ext} alle Wechselwirkungen mit den Kernen zum externen Potential zusammengefasst.

P. Hohenberg und W. Kohn [29] formulierten zwei Theoreme, die bei der Findung der Grundzustandsdichte von entscheidender Bedeutung sind.

Theorem 1 Für ein wechselwirkendes Elektronensystem in einem externen Potential, $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, ist das externe Potential bis auf eine Konstante eindeutig durch die Grundzustandsteilchendichte $n_0(\mathbf{r})$ festgelegt.

Das erste Theorem von Hohenberg und Kohn besagt, dass nicht nur die Vielteilchenwellenfunktion des Grundzustandes diesen eindeutig beschreibt, sondern auch, dass die Grundzustandsdichte als äquivalent aufgefasst und verwendet werden kann.

Theorem 2 Es existiert ein universelles Funktional $E[n(\mathbf{r})]$, dessen fundamentale Variable durch die Teilchenzahldichte $n(\mathbf{r})$ gegeben ist. Für ein festgelegtes externes Potential $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ ist der Grundzustand des betrachteten Systems durch die Dichte gegeben, welche das Energiefunktional auf das globale Minimum führt. Diese Dichte entspricht der Grundzustandsdichte $n_0(\mathbf{r})$.

Das zweite Theorem besagt, dass die Grundzustandsenergie ein eindeutiges Funktional der Grundzustandsdichte ist. Es gilt folgender Zusammenhang zwischen der Grundzustandsdichte $n_0(\mathbf{r})$ und einer beliebig gewählten Dichte $n(\mathbf{r})$:

$$E_0 = E[n_0(\mathbf{r})] \leq E[n(\mathbf{r})] . \quad (2.16)$$

Entsprechend der Zerlegung des Hamiltonoperators nach Gleichung (2.15) lautet das Energiedichtefunktional

$$E[n(\mathbf{r})] = T_e[n(\mathbf{r})] + U_{\text{ee}}[n(\mathbf{r})] + V_{\text{ext}}[n(\mathbf{r})] . \quad (2.17)$$

Es bezeichnet $T_e[n(\mathbf{r})]$ das Funktional der kinetischen Energie der Elektronen, $U_{\text{ee}}[n(\mathbf{r})]$ das Funktional der Wechselwirkung der Elektronen untereinander und $V_{\text{ext}}[n(\mathbf{r})]$ das Funktional der Wechselwirkung der Elektronen mit den Kernen.

Das Funktional $V_{\text{ext}}[n(\mathbf{r})]$ hängt von der Teilchendichte $n(\mathbf{r})$ in folgender Form ab:

$$V_{\text{ext}}[n(\mathbf{r})] = \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) . \quad (2.18)$$

Sowohl die Dichtefunktionale der kinetischen Energie als auch der Wechselwirkungsenergie der Elektronen sind unbekannte Größen und können durch ein universelles, von externen Einflüssen unabhängiges Funktional zusammengefasst werden:

$$F[n(\mathbf{r})] = T_e[n(\mathbf{r})] + U_{\text{ee}}[n(\mathbf{r})] . \quad (2.19)$$

Das zweite Theorem von Hohenberg und Kohn kann im Wesentlichen als Umformulierung des Ritzschen Variationsverfahrens aufgefasst werden. Dabei kann per Variation des Energiedichtefunktionals bezüglich der Dichte $n(\mathbf{r})$ die Grundzustandsenergie E_0 erhalten werden. Dies bedeutet,

dass die eigentliche Aufgabe darin besteht, von allen Teilchendichten diejenige mittels Variation zu finden, welche das Energiedichtefunktional minimiert. Mathematisch formuliert lautet die Aufgabe daher

$$E[n(\mathbf{r})] = \min_{n(\mathbf{r})} \left(F[n(\mathbf{r})] + V_{\text{ext}}[n(\mathbf{r})] \right), \quad (2.20)$$

wobei als Nebenbedingung die Erhaltung der Teilchenzahl gemäß

$$\int d^3r n(\mathbf{r}) = N_e \quad (2.21)$$

zu beachten ist.

Ein üblicher Ansatz für die funktionale Abhängigkeit der Wechselwirkungsenergie U_{ee} von der Dichte $n(\mathbf{r})$ ist

$$U_{ee}[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.22)$$

Dieser Ausdruck entspricht der Wechselwirkungsenergie einer elektrostatischen Ladungsverteilung, deren Ladungsdichte durch

$$\rho(\mathbf{r}) = -e n(\mathbf{r}) \quad (2.23)$$

gegeben ist.

Der Ansatz entspricht dem Beitrag der Hartree-Näherung und schon die Hartree-Fock-Näherung beinhaltet erste Korrekturen zum Dichtefunktional der Wechselwirkungsenergie. Deshalb wird der Ausdruck für $U_{ee}[n(\mathbf{r})]$ allgemeiner gefasst und es wird das Funktional

$$U_{ee}[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{XC}[n(\mathbf{r})] \quad (2.24)$$

definiert. Das Funktional $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$ enthält die Einflüsse aus dem Austausch und der Korrelation des Elektronensystems. Es ist ebenso wie das Dichtefunktional der kinetischen Energie $T_e[n(\mathbf{r})]$ unbekannt.

Entsprechend dieser Vorgehensweise ergibt sich für das Energiedichtefunktional des wechselwirkenden Elektronensystem der Ausdruck

$$E[n(\mathbf{r})] = T_e[n(\mathbf{r})] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{XC}[n(\mathbf{r})]. \quad (2.25)$$

2.1.3. Die Kohn-Sham-Gleichungen

Ein Ansatz zur Lösung von Gleichung (2.25) geht auf W. Kohn und L. J. Sham zurück, die in einer wegweisenden Arbeit [30] die Dichte des wechselwirkenden Elektronensystems aus der eines geeigneten nichtwechselwirkenden Elektronensystems berechneten. Die Dichte des nichtwechselwirkenden Elektronensystems ist durch den Ausdruck

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 = 2 \sum_i f(\epsilon_i - \mu) |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.26)$$

gegeben. Die Fermi-Dirac-Verteilung $f(\epsilon - \mu)$ kann verwendet werden, um die Summe über alle besetzten Einteilchenwellenfunktionen formal umzuschreiben. Das Dichtefunktional der kinetischen Energie für ein nichtwechselwirkendes Elektronengas lautet:

$$T_e[n(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^{N_e} -\frac{\hbar^2}{2m_e} \int d^3r \varphi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \varphi_i(\mathbf{r}). \quad (2.27)$$

Alle Korrekturen zum Funktional der kinetischen Energie des wechselwirkenden Elektronensystems werden ebenfalls über das Austausch- und Korrelationsfunktional beschrieben.

Weiterhin variierten Kohn und Sham das Energiedichtefunktional und verwendeten als Nebenbedingung die Normierung der Einteilchenwellenfunktionen:

$$\delta_{\varphi_i^*(\mathbf{r})} \left\{ E[n(\mathbf{r})] - \sum_{j=1}^{N_e} \epsilon_j \left(\int d^3r |\varphi_j(\mathbf{r})|^2 - 1 \right) \right\} \stackrel{!}{=} 0. \quad (2.28)$$

Die in der letzten Gleichung auftretenden Lagrangeparameter ε_j und die Einteilchenwellenfunktionen φ_j haben keine physikalische Bedeutung und stellen lediglich Hilfsgrößen dar. Jedoch gibt es bei der Deutung des Lagrangeparameters ε_j für den energetisch höchst liegenden, besetzten Zustand eine Ausnahme. Dieser kann mit dem chemischen Potential μ identifiziert werden [31–34].

Durch Variation des Ausdrucks (2.28) ergeben sich die so genannten Kohn-Sham-Gleichungen

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right)\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.29)$$

mit dem effektiven Potential

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.30)$$

Die Gleichungen (2.29) und (2.30) entsprechen einer Abbildungsvorschrift des Vielelektronenproblems auf ein effektives Einteilchenproblem. Die Bewegung eines Teilchens wird in einem effektiven Potential beschrieben, welches von allen anderen Teilchen und dem externen Potential verursacht wird. Hierbei muss allerdings beachtet werden, dass die Wellenfunktionen $\varphi_i(\mathbf{r})$ nur effektive Teilchen beschreiben, die keinesfalls mit Elektronen verwechselt werden dürfen. Diese Wellenfunktionen werden auch Kohn-Sham-Orbitale genannt. Die Kohn-Sham-Gleichungen sind formal exakt, denn alle Korrekturterme zur kinetischen Energie und zur Wechselwirkungsenergie werden im unbekanntem Austausch- und Korrelationsfunktional $E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})]$ zusammengefasst.

Die Theoreme von Hohenberg und Kohn gelten zunächst nur im nichtentarteten Fall eines wechselwirkenden Elektronensystems. Jedoch zeigten Stern und Gerlach [35, 36] experimentell, dass die Elektronen einen zusätzlichen Freiheitsgrad, Spin oder auch Eigendrehimpuls genannt, besitzen. Um diesen zusätzlichen Freiheitsgrad zu betrachten, erweiterten von Barth und Hedin [37] das Konzept von Hohenberg und Kohn und ersetzten die Dichte $n(\mathbf{r})$ durch die hermitesche 2×2 -Spindichtematrix

$$\mathbf{n}_{2 \times 2}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})\mathbf{I}_{2 \times 2} + \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{m}(\mathbf{r}). \quad (2.31)$$

Die Spindichtematrix ist durch die 2×2 Einheitsmatrix $\mathbf{I}_{2 \times 2}$, die Teilchenzahldichte $n(\mathbf{r})$, die Pauli-Matrizen $\boldsymbol{\sigma}$ und die Magnetisierungsdichte $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ gegeben.

Im Spezialfall des kollinearen Magnetismus mit $\mathbf{m}(\mathbf{r}) = m_z(\mathbf{r})\mathbf{e}_z$ kann die Teilchenzahldichte als Summe und die Magnetisierungsdichte als Differenz zweier Teilladungsdichten aufgefasst werden. Entsprechend dem Verhältnis der Zahl der Ladungsträger beider Teilladungsdichten wird die eine als Majoritäts- $n^\uparrow(\mathbf{r})$ und die andere Minoritätsladungsdichte $n^\downarrow(\mathbf{r})$ genannt und es gelten

$$n(\mathbf{r}) = n^\uparrow(\mathbf{r}) + n^\downarrow(\mathbf{r}), \quad (2.32)$$

$$m_z(\mathbf{r}) = n^\uparrow(\mathbf{r}) - n^\downarrow(\mathbf{r}). \quad (2.33)$$

Die Kohn-Sham-Gleichungen im spinpolarisierten Fall lauten

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_{\text{eff}}^\sigma(\mathbf{r})\right)\varphi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^\sigma\varphi_i^\sigma(\mathbf{r}), \quad (2.34)$$

mit der Spinquantenzahl σ , $\sigma = \uparrow, \downarrow$ und dem effektiven Potential

$$V_{\text{eff}}^\sigma(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}^\sigma(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0} \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\partial E_{\text{XC}}[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})]}{\partial n^\sigma(\mathbf{r})}, \quad (2.35)$$

sowie den spinabhängigen Teilchenzahldichten

$$n^\sigma(\mathbf{r}) = \sum_i f(\varepsilon_i^\sigma - \mu) |\varphi_i^\sigma(\mathbf{r})|^2 = \sum_i f_i^\sigma |\varphi_i^\sigma(\mathbf{r})|^2. \quad (2.36)$$

Bei der Betrachtung von Gleichung (2.30) bzw. (2.35) fällt auf, dass die Dichte wiederum in das effektive Potential eingeht. In der Regel kann Gleichung (2.29) bzw. (2.34) nur iterativ gelöst werden, das heißt in einem selbstkonsistenten Zyklus wie schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt. Dabei wird folgendermaßen vorgegangen:

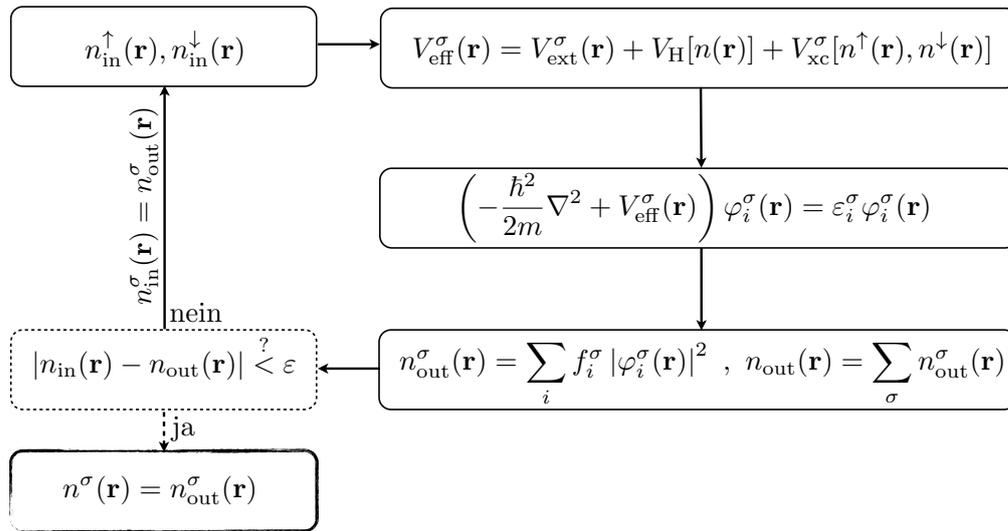


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung des selbstkonsistenten Zyklus (markiert durch volle Pfeile) zur iterativen Bestimmung der Dichte im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie.

1. Wahl einer geeigneten Teilchendichte $n^{\text{in}}(\mathbf{r})$,
2. Bestimmung des effektiven Potentials $V_{\text{eff}}^{\sigma}(\mathbf{r})$,
3. Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen, also einer effektiven Einteilchenschrodingergleichung bezüglich der Einteilchenwellenfunktionen $\varphi_i^{\sigma}(\mathbf{r})$,
4. Bestimmung der neuen Teilchendichte $n^{\text{out}}(\mathbf{r})$ und
5. Vergleich der beiden Dichten $n^{\text{in}}(\mathbf{r})$ und $n^{\text{out}}(\mathbf{r})$.

Falls beide Dichten *nicht* übereinstimmen, wird die neu berechnete Ladungsdichte $n^{\text{out}}(\mathbf{r})$ verwendet und der selbstkonsistente Zyklus ab dem zweiten Schritt erneut durchlaufen. Stimmen die Dichten $n^{\text{in}}(\mathbf{r})$ und $n^{\text{out}}(\mathbf{r})$ überein, ist das effektive Einteilchenproblem gelöst. Nach dieser Prozedur können alle physikalischen Größen aus der Dichte beziehungsweise unter Verwendung des effektiven Potentials $V_{\text{eff}}^{\sigma}(\mathbf{r})$ abgeleitet werden.

2.1.4. Die Lokale-Dichte-Näherung

Nach den bisher getroffenen Überlegungen ist das Energiedichtefunktional des Austausch- und Korrelationsanteils unbestimmt. Für langsam veränderliche Dichten hat sich ein Ansatz bewährt, der diesen Anteil wie folgt beschreibt:

$$E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[n(\mathbf{r})] = \int d^3r \varepsilon_{\text{XC}}^{\text{LDA}}(n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}). \quad (2.37)$$

Dabei entspricht $\varepsilon_{\text{XC}}^{\text{LDA}}(n(\mathbf{r}))$ der Austausch- und Korrelationsenergie eines Teilchens eines homogenen Elektronengases der Dichte $n(\mathbf{r})$. Da in dieser Näherung das Funktional des Austausches und der Korrelation und somit auch das zugehörige Potential am Ort \mathbf{r} nur von der Dichte $n(\mathbf{r})$ abhängt, werden solche Näherungen auch Lokale-Dichte-Näherungen (LDA¹) genannt. Die Rechtfertigung für einen solchen Ansatz besteht darin, dass für ein homogenes Elektronengas das Hartree-Fock-Resultat reproduziert wird.

Für praktische Betrachtungen sind in der Regel für dieses Funktional Parametrisierungen unumgänglich. Eine der ältesten Näherungen für das Austausch- und Korrelationsfunktional ist auf E. Wigner zurückzuführen [38]. Basierend auf (Quanten-)Monte-Carlo-Simulationen von Ceperley und Alder [39] führten von Barth und Hedin [37] Parametrisierungen durch.

¹engl. local density approximation

Für weitreichendere Untersuchungen werden meist zusätzliche Korrekturen in der Form eines Gradiententermes bezüglich der Teilchendichte $n(\mathbf{r})$ hinzugefügt. Das Austausch- und Korrelationsfunktional nimmt damit die Form

$$E_{XC}[n(\mathbf{r})] = \int d^3r \varepsilon_{XC}(n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) + \int d^3r B_{XC}(n(\mathbf{r})) |\nabla n(\mathbf{r})|^2 + \dots \quad (2.38)$$

an. Solche Näherungen werden auch unter dem Oberbegriff generalisierte Gradienten-Näherung (GGA²) zusammengefasst. Da in dieser Arbeit keine Näherungen dieser Art verwendet werden, soll dies nur ergänzend Erwähnung finden.

In der Praxis werden anstelle von Gleichung (2.37) des Öfteren verbesserte, heuristisch bestimmte Ansätze im Rahmen der LDA gewählt. Diese Ansätze enthalten einen zusätzlichen Parameter für Optimierungszwecke. Eine verbreitete Formulierung für das Austausch- und Korrelations-Potential ist

$$V_{XC} = \beta(n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r})^{1/3}, \quad (2.39)$$

mit einer empirisch zu bestimmenden Funktion $\beta(n(\mathbf{r}))$.

In der vorliegenden Arbeit wird das Austausch- und Korrelationsfunktional in der Parametrisierung nach Vosko, Wilk und Nusair [40] verwendet, das ebenfalls die Ergebnisse der Quanten-Monte-Carlo-Simulationen von Ceperley und Alder [39] reproduziert.

2.2. Methode der Green-Funktion

2.2.1. Resolvente und Greenscher Operator

Zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen ist die Bestimmung der Eigenfunktionen und der Eigenwerte des zu untersuchenden System notwendig. Alternativ kann die entsprechende Green-Funktion bestimmt werden, da sie alle Eigenwerte und Eigenfunktionen enthält.

Unter Ausnutzung der Dyson-Gleichung lässt sich ferner eine Hierarchie von Green-Funktionen zu konstruieren, um komplexe Systeme zu untersuchen. Nicht zuletzt wegen dieser Eigenschaft ist die Methode der Green-Funktion ein sehr geeignetes Verfahren zur Bestimmung der elektronischen Eigenschaften komplexer Systeme.

Im folgenden Abschnitt werden die wichtigsten Eigenschaften der Green-Funktion bis zur Definition der Nichtgleichgewichts-Green-Funktion dargelegt. Da die Darstellung der Green-Funktion teilweise recht kompliziert und uneinheitlich ist, wird ausschließlich eine Operatoranschreibweise verwendet.

Definition und Eigenschaften des Greenschen Operators / der Greenschen Resolvente

Zu einem gegebenen Hamiltonoperator \mathcal{H} ist der Greensche Operator \mathcal{G} durch die Gleichung

$$(\varepsilon - \mathcal{H})\mathcal{G}(\varepsilon) = \mathcal{I} \quad (2.40)$$

für reelle Energien ε definiert. Der Operator \mathcal{I} entspricht dem Einheitsoperator. Im Folgenden wird die Größe ε als kontinuierliche Variable aufgefasst. Falls der Parameter ε den reellen Eigenwerten ε_α des hermiteschen Hamiltonoperators \mathcal{H} entspricht, hat der Greensche Operator Polstellen erster Ordnung, wodurch er für praktische Zwecke unbrauchbar wird. Anstelle des Greenschen Operators wird daher üblicherweise die Greensche Resolvente

$$(z - \mathcal{H})\mathcal{G}(z) = \mathcal{I}, \quad (2.41)$$

mit einer komplexen Energievariablen $z = \varepsilon + i\eta$ verwendet. Für viele Ausdrücke wird jedoch der Greensche Operator und nicht die Greensche Resolvente benötigt. Es ist zweckmäßig zwei spezielle Grenzwerte für reelle Energien zu definieren [14–16]:

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \mathcal{G}(\varepsilon \pm i\eta) = \mathcal{G}(\varepsilon^\pm). \quad (2.42)$$

²engl. generalized gradient approximation

Die beiden Grenzwerte heißen retardierter $\mathcal{G}(\varepsilon^+)$ bzw. avancierter $\mathcal{G}(\varepsilon^-)$ Greenscher Operator. Die Greensche Resolvente bzw. der retardierte und avancierte Greensche Operator sind durch

$$\mathcal{G}(z)^\dagger = \mathcal{G}(z^*) \quad \text{bzw.} \quad \mathcal{G}(\varepsilon^\pm)^\dagger = \mathcal{G}(\varepsilon^\mp). \quad (2.43)$$

miteinander verknüpft. Die Operation \dagger entspricht der hermiteschen Konjugation.

Mit Hilfe des retardierten und des avancierten Operators wird der Spektraloperator $\mathcal{A}(\varepsilon)$ durch

$$\mathcal{A}(\varepsilon) = i(\mathcal{G}(\varepsilon^+) - \mathcal{G}(\varepsilon^-)) \quad (2.44)$$

definiert. Der Spektraloperator ist eine der wichtigsten Größen bei der Arbeit mit der Green-Funktion, denn aus ihm lässt sich die Greensche Resolvente gemäß der Vorschrift

$$\mathcal{G}(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi} \frac{\mathcal{A}(\varepsilon)}{z - \varepsilon} \quad (2.45)$$

rekonstruieren. Weiterhin kann unter Verwendung des Spektraloperators und unter Zuhilfenahme der Besetzungsfunktion $f(\varepsilon - \mu)$ jede physikalische Observable B mit dem zugehörigen Operator \mathcal{B} durch

$$B = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi} \text{Tr} \{ \mathcal{B} \mathcal{A}(\varepsilon) \} f(\varepsilon - \mu) \quad (2.46)$$

bestimmt werden. Falls der Operator \mathcal{B} dem Einsoperator \mathcal{I} entspricht, ergibt sich die Definition der Teilchenzahldichte:

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi} \text{Tr} \{ \mathcal{A}(\varepsilon) \} f(\varepsilon - \mu) = - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi i} \text{Tr} \{ \mathcal{G}(\varepsilon^+) - \mathcal{G}(\varepsilon^-) \} f(\varepsilon - \mu). \quad (2.47)$$

Diese Gleichung ist von fundamentaler Bedeutung, da mit ihrer Hilfe die Verbindung zwischen Teilchenzahldichte und Green-Funktionen gegeben ist. Die Integration über die reelle Energieachse kann mit Hilfe von Konturintegralen in der komplexen Energieebene ausgedrückt werden (siehe auch Kapitel E).

2.2.2. Die Dyson-Gleichung

In diesem Abschnitt wird eine Prozedur vorgestellt, die es erlaubt, eine Hierarchie von Green-Funktionen zu konstruieren. Dazu werden die Greenschen Resolventen $\mathring{\mathcal{G}}(z)$ und $\mathcal{G}(z)$ verwendet. Beide Resolventen genügen den folgenden Gleichungen:

$$(z - \mathring{\mathcal{H}}) \mathring{\mathcal{G}}(z) = \mathcal{I}, \quad (z - \mathcal{H}) \mathcal{G}(z) = \mathcal{I}, \quad (2.48)$$

mit

$$\mathcal{H} = \mathring{\mathcal{H}} + \Delta\mathcal{V}. \quad (2.49)$$

Die Differenz $\Delta\mathcal{V}$ kann durch den Ausdruck

$$\Delta\mathcal{V} = \left(z - \mathring{\mathcal{H}} \right) - \left(z - \mathcal{H} \right) = \mathring{\mathcal{G}}(z)^{-1} - \mathcal{G}(z)^{-1}. \quad (2.50)$$

dargestellt werden. Diese Gleichung heißt Dyson-Gleichung und stellt eine Iterationsvorschrift bzw. eine unendliche Störungsreihe gemäß

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(z) &= \mathring{\mathcal{G}}(z) + \mathring{\mathcal{G}}(z) \Delta\mathcal{V} \mathcal{G}(z) = \mathring{\mathcal{G}}(z) + \mathcal{G}(z) \Delta\mathcal{V} \mathring{\mathcal{G}}(z) \\ &= \mathring{\mathcal{G}}(z) + \mathring{\mathcal{G}}(z) \left(\Delta\mathcal{V} + \Delta\mathcal{V} \mathring{\mathcal{G}}(z) \Delta\mathcal{V} + \Delta\mathcal{V} \mathring{\mathcal{G}}(z) \Delta\mathcal{V} \mathring{\mathcal{G}}(z) \Delta\mathcal{V} + \dots \right) \mathring{\mathcal{G}}(z) \end{aligned} \quad (2.51)$$

dar. Unter Verwendung der Definition des so genannten T-Operators,

$$\begin{aligned} \text{T}(z) &= \Delta\mathcal{V} + \Delta\mathcal{V} \mathcal{G}(z) \Delta\mathcal{V} = \Delta\mathcal{V} + \Delta\mathcal{V} \left(\mathring{\mathcal{G}}(z) + \mathring{\mathcal{G}}(z) \Delta\mathcal{V} \mathring{\mathcal{G}}(z) \right) \Delta\mathcal{V} \\ &= \Delta\mathcal{V} + \Delta\mathcal{V} \mathring{\mathcal{G}}(z) \left(\Delta\mathcal{V} + \Delta\mathcal{V} \mathring{\mathcal{G}}(z) \Delta\mathcal{V} \right) = \Delta\mathcal{V} + \Delta\mathcal{V} \mathring{\mathcal{G}}(z) \text{T}(z), \end{aligned} \quad (2.52)$$

welcher formal die unendliche Störungsreihe aufsummiert, kann die Dyson-Gleichung gelöst werden:

$$\mathcal{G}(z) = \mathring{\mathcal{G}}(z) + \mathring{\mathcal{G}}(z) \mathbb{T}(z) \mathring{\mathcal{G}}(z) . \quad (2.53)$$

Es zeigt sich, dass die gesuchte Greensche Resolvente $\mathcal{G}(z)$ allein aus der Greenschen Resolvente $\mathring{\mathcal{G}}(z)$ eines bereits bekannten Systems und der Differenz $\Delta\mathcal{V}$ berechnet werden kann.

Eine Gegenüberstellung der Gleichungen (2.51) und (2.53) liefert:

$$\mathbb{T}(z) \mathring{\mathcal{G}}(z) = \Delta\mathcal{V} \mathcal{G}(z) \quad \text{bzw.} \quad \mathring{\mathcal{G}}(z) \mathbb{T}(z) = \mathcal{G}(z) \Delta\mathcal{V} . \quad (2.54)$$

Falls die Differenz $\Delta\mathcal{V}$ hermitesch ist, gilt in Verbindung mit Gleichung (2.43) insbesondere

$$\mathbb{T}(z)^\dagger = \mathbb{T}(z^*) \quad \text{bzw.} \quad \mathbb{T}(\varepsilon^\pm)^\dagger = \mathbb{T}(\varepsilon^\mp) . \quad (2.55)$$

2.2.3. Die Lippmann-Schwinger-Gleichung

Aus der Green-Funktion lässt sich eine Relation zwischen den Wellenfunktionen zu den Hamiltonoperatoren $\mathring{\mathcal{H}}$ und $\mathcal{H} = \mathring{\mathcal{H}} + \Delta\mathcal{V}$ ableiten. Die analytischen Fortsetzungen der Kohn-Sham-Gleichungen in die komplexe Energieebene lauten:

$$(z\mathcal{I} - \mathring{\mathcal{H}}) |\varphi_\alpha(z)\rangle = 0 , \quad (2.56)$$

$$(z\mathcal{I} - \mathring{\mathcal{H}}) |\psi_\alpha(z)\rangle = \Delta\mathcal{V} |\psi_\alpha(z)\rangle . \quad (2.57)$$

Unter Verwendung des Lösungsansatzes

$$|\psi_\alpha(z)\rangle = |\delta\psi_\alpha(z)\rangle + |\varphi_\alpha(z)\rangle \quad (2.58)$$

ergibt sich einerseits

$$(z\mathcal{I} - \mathring{\mathcal{H}}) |\psi_\alpha(z)\rangle = (z\mathcal{I} - \mathring{\mathcal{H}}) (|\delta\psi_\alpha(z)\rangle + |\varphi_\alpha(z)\rangle) = (z\mathcal{I} - \mathring{\mathcal{H}}) |\delta\psi_\alpha(z)\rangle . \quad (2.59)$$

Andererseits ist

$$(z\mathcal{I} - \mathring{\mathcal{H}}) |\psi_\alpha(z)\rangle = \Delta\mathcal{V} |\psi_\alpha(z)\rangle = \Delta\mathcal{V} |\delta\psi_\alpha(z)\rangle + \Delta\mathcal{V} |\varphi_\alpha(z)\rangle . \quad (2.60)$$

Der Vergleich der rechten Seiten der vorherigen beiden Gleichungen ergibt

$$(z\mathcal{I} - \mathring{\mathcal{H}}) |\delta\psi_\alpha(z)\rangle = \Delta\mathcal{V} |\varphi_\alpha(z)\rangle . \quad (2.61)$$

Diese Gleichung kann unter Verwendung der Resolventen gelöst werden. Für die Wellenfunktion ergibt sich im Grenzwert für reelle Energien zusammen mit (2.58)

$$|\psi_\alpha^\pm(\varepsilon)\rangle = |\varphi_\alpha^\pm(\varepsilon)\rangle + \mathcal{G}^\pm(\varepsilon) \Delta\mathcal{V} |\varphi_\alpha^\pm(\varepsilon)\rangle . \quad (2.62)$$

Durch Anwendung der Definitionsgleichung des T-Operators (2.55) gilt ebenfalls

$$|\psi_\alpha^\pm(\varepsilon)\rangle = |\varphi_\alpha^\pm(\varepsilon)\rangle + \mathring{\mathcal{G}}^\pm(\varepsilon) \mathbb{T}^\pm(\varepsilon) |\varphi_\alpha^\pm(\varepsilon)\rangle . \quad (2.63)$$

Insbesondere kann auch der Ausdruck

$$(z\mathcal{I} - \mathring{\mathcal{H}}) |\psi_\alpha(z)\rangle = \Delta\mathcal{V} |\psi_\alpha(z)\rangle = (z\mathcal{I} - \mathring{\mathcal{H}}) |\delta\psi_\alpha(z)\rangle \quad (2.64)$$

mit Gleichung (2.58) kombiniert werden. Diesmal ergibt sich

$$|\psi_\alpha^\pm(\varepsilon)\rangle = |\varphi_\alpha^\pm(\varepsilon)\rangle + \mathring{\mathcal{G}}^\pm(\varepsilon) \Delta\mathcal{V} |\psi_\alpha^\pm(\varepsilon)\rangle . \quad (2.65)$$

Die Gleichungen (2.62), (2.63) und (2.65) sind äquivalent und unter dem Namen Lippmann-Schwinger-Gleichungen bekannt [41,42]. Sie verbinden die Wellenfunktion eines Systems, beschrieben durch $\mathring{\mathcal{H}}$, mit der Wellenfunktion eines anderen Systems, definiert durch \mathcal{H} . Diese Gleichung stellt neben der Dyson-Gleichung den Ausgangspunkt der Theorie der (Vielfach-)Streuung dar.

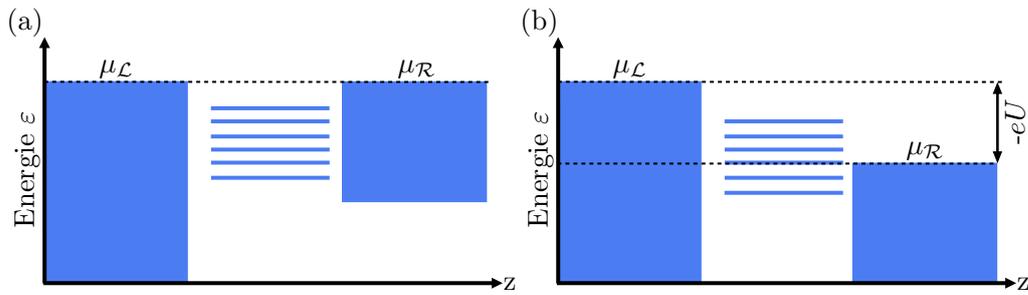


Abbildung 2.2.: Energieniveauschema zur Veranschaulichung der Energielandschaft für (a) ein System ohne angelegte elektrische Spannung und (b) für dasselbe System unter dem Einfluss einer elektrischen Spannung.

2.2.4. Die Keldysh-Gleichung

Unter Zuhilfenahme der Green-Funktion lässt sich die Teilchenzahldichte eines Systems gemäß Gleichung (2.47) bestimmen. Diese Formel ist uneingeschränkt gültig, aber in ihrer Anwendbarkeit limitiert. Denn sobald das chemische Potential aufgrund externer Felder ortsabhängig ist, stellt genau diese Ortsabhängigkeit ein Problem dar, da sie in der Regel unbekannt ist und nicht ohne weiteres postuliert werden kann.

Im Rahmen des von L. V. Keldysh vorgestellten Formalismus [17] kann der Integrand in Gleichung (2.47) durch einen Ausdruck ersetzt werden, der im Fall von angelegten Feldern die Ortsabhängigkeit des chemischen Potentials beschreibt, ohne diese explizit zu verwenden. An dieser Stelle soll auch darauf verwiesen werden, dass dieser Formalismus ebenfalls von L. P. Kadanoff und G. Baym [18] vorgestellt wurde.

Der Formalismus nach Keldysh beschreibt im Wesentlichen die zeitliche Entwicklung einer Störung, die beispielsweise durch externe Felder verursacht werden kann, und setzt eine Propagation der Green-Funktion der Schrödinger-Gleichung (bzw. der Kohn-Sham-Gleichung) voraus. Daher ist dieser Formalismus für die zeitabhängige Vielteilchentheorie [19, 20] oder die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TDDFT³) [43–45] prädestiniert.

In dieser Arbeit wird angenommen, dass die Störung adiabatisch eingeschaltet wird und sich nach einer gewissen Zeit ein zeitunabhängiger Dauerzustand einstellt. Daher wird zur Darstellung ein vereinfachter zeitunabhängiger Formalismus vorgestellt [15, 16]. Die Limitierungen dieser Betrachtungsweise werden im Abschnitt 2.4 erläutert.

Für die folgende Diskussion wird vorausgesetzt, dass das zu beschreibende System in drei Anteile zerlegt werden kann: die linke Zuleitung (\mathcal{L}), die rechte Zuleitung (\mathcal{R}) und eine zentrale Streuregion (\mathcal{C}). Die Streuregion beinhaltet einen Teil der physikalischen Elektroden, um den Effekt von Umladungen an den Grenzflächen beschreiben zu können. Außerdem befinden sich die Zuleitungen im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht und besitzen konstante chemische Potentiale ($\mu_{\mathcal{L}}, \mu_{\mathcal{R}}$). Wegen der eindeutigen Charakterisierung durch das effektive Potential, die Temperatur und das chemische Potential können sie als Reservoirs bezeichnet werden.

Die Zuleitungen sind in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt. Beide Reservoirs sind bis zum jeweiligen chemischen Potential mit Zuständen gefüllt. Im Gleichgewicht (siehe Abbildung 2.2a), das heißt ohne angelegte elektrische Spannung ($U = 0$), sind die chemischen Potentiale identisch.

Durch Anlegen einer elektrischen Spannung werden die chemischen Potentiale der Zuleitungen starr gegeneinander verschoben (siehe Abbildung 2.2b),

$$-eU = \mu_{\mathcal{L}} - \mu_{\mathcal{R}}. \quad (2.66)$$

Als Konsequenz wird das chemische Potential in der Streuregion ortsabhängig und geht an beiden Seiten stetig in das chemische Potential der jeweiligen Zuleitung über. Diese Situation kann im Rahmen der Vielteilchenphysik störungstheoretisch behandelt und die elektrische Spannung als Störung aufgefasst werden. Der Einfluss der elektrischen Spannung wird in der Regel näherungsweise in erster Ordnung beschrieben.

³engl. time-dependent density functional theory

In der Praxis wird auch ein zweiter Ansatz verfolgt. Dazu werden die Zuleitungen, welche sich im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht befinden, und die Streuregion zunächst als unabhängig voneinander betrachtet. Physikalisch gesehen bedeutet dies, dass es kein Tunneln von einer der Zuleitungen in eines der Nachbargebiete gibt. Für dieses entkoppelte System können die drei resultierenden unabhängigen Schrödingergleichungen kompakt als

$$\begin{pmatrix} (\varepsilon - \mathcal{H}_{\mathcal{L}}) & 0 & 0 \\ 0 & (\varepsilon - \mathcal{H}_{\mathcal{C}}) & 0 \\ 0 & 0 & (\varepsilon - \mathcal{H}_{\mathcal{R}}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\varphi_{\mathcal{L}}\rangle \\ |\varphi_{\mathcal{C}}\rangle \\ |\varphi_{\mathcal{R}}\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.67)$$

dargestellt werden. Für jede dieser Schrödingergleichungen lautet die gehörige Green-Funktion

$$(\varepsilon - \mathcal{H}_{\alpha}) g_{\alpha}(z) = \mathcal{I}, \quad \alpha \in (\mathcal{L}, \mathcal{C}, \mathcal{R}). \quad (2.68)$$

Das physikalische System, das heißt das gekoppelte Gesamtsystem kann über eine Schrödingergleichung der Form

$$\begin{pmatrix} (\varepsilon - \mathcal{H}_{\mathcal{L}}) & -\mathcal{V}_{\mathcal{L}\mathcal{C}} & 0 \\ -\mathcal{V}_{\mathcal{C}\mathcal{L}} & (\varepsilon - \mathcal{H}_{\mathcal{C}}) & -\mathcal{V}_{\mathcal{C}\mathcal{R}} \\ 0 & -\mathcal{V}_{\mathcal{R}\mathcal{C}} & (\varepsilon - \mathcal{H}_{\mathcal{R}}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\phi_{\mathcal{L}}\rangle \\ |\psi\rangle \\ |\phi_{\mathcal{R}}\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.69)$$

beschrieben werden. Die Matrixelemente $\mathcal{V}_{\alpha\beta}$ bezeichnen die Kopplungen zwischen den Zuleitungen und der Streuregion. Direktes Tunneln von der linken in die rechte Zuleitung und umgekehrt wird nicht erlaubt. Diese Annahme kann erreicht werden, indem die Streuregion zwischen den Zuleitungen groß gewählt wird. Im nun Folgenden werden nur die Kopplungen der Streuregion and die beiden Zuleitungen und umgekehrt als Störung aufgefasst.

Durch die Kopplung der Subsysteme verändern sich die Wellenfunktionen der ungestörten Zuleitungen $|\varphi_{\alpha}\rangle$, $\alpha \in (\mathcal{L}, \mathcal{C}, \mathcal{R})$. Diese Änderung wird mithilfe der Ansätze

$$|\phi_{\mathcal{L}}\rangle = |\varphi_{\mathcal{L}}\rangle + |\chi_{\mathcal{L}}\rangle, \quad (2.70)$$

$$|\phi_{\mathcal{R}}\rangle = |\varphi_{\mathcal{R}}\rangle + |\chi_{\mathcal{R}}\rangle, \quad (2.71)$$

beschrieben.

Durch Einsetzen in die Schrödingergleichung (2.69) ergibt sich die Bestimmungsgleichung für die analytisch fortgesetzte Wellenfunktion der Kontaktregion,

$$(z - \mathcal{H}_{\mathcal{C}} - \Sigma_{\mathcal{L}}(z) - \Sigma_{\mathcal{R}}(z)) |\psi\rangle = |S_{\mathcal{L}}\rangle + |S_{\mathcal{R}}\rangle. \quad (2.72)$$

mit

$$|\chi_{\alpha}\rangle = g_{\alpha}(z) \mathcal{V}_{\alpha\mathcal{C}} |\psi\rangle, \quad (2.73)$$

$$|S_{\alpha}\rangle = \mathcal{V}_{\mathcal{C}\alpha} |\varphi_{\alpha}\rangle, \quad (2.74)$$

$$\Sigma_{\alpha}(z) = \mathcal{V}_{\mathcal{C}\alpha} g_{\alpha}(z) \mathcal{V}_{\alpha\mathcal{C}}, \quad \alpha = \mathcal{L}, \mathcal{R}. \quad (2.75)$$

Die elektronische Selbstenergie der Zuleitung α wird durch $\Sigma_{\alpha}(z)$ gekennzeichnet und $|S_{\alpha}\rangle$ stellt einen Quellterm für die Zuleitung α dar. Die Selbstenergien sind nichtlokale, energieabhängige und komplexwertige Potentiale.

Die Gleichung (2.72) hat die Struktur einer effektiven Schrödingergleichung. Es treten neben den Selbstenergien auch Quellterme $|S_{\mathcal{L}}\rangle$, $|S_{\mathcal{R}}\rangle$ auf, die das Ein- bzw. das Herausfließen von Zuständen aus der Streuregion beschreiben. Das Auftreten der Quellterme kann am Beispiel eines propagierenden Wellenpakets von links nach rechts illustriert werden. Sobald das Wellenpaket in der linken Zuleitungen anfängt zu propagieren, „fließt“ es nach einer gewissen Zeit in die Streuregion. Dort kommt es zur Streuung und nach einer Verweildauer fließt das Wellenpaket partiell über die Zuleitungen heraus oder verweilt dort. Die Quellterme $|S_{\mathcal{L}}\rangle$ und $|S_{\mathcal{R}}\rangle$ beschreiben dieses Ein- bzw. Herausfließen.

Die Lösung von Gleichung (2.72) kann mithilfe einer Greenschen Resolvente formuliert werden:

$$|\psi\rangle = (z - \mathcal{H}_{\mathcal{C}} - \Sigma_{\mathcal{L}}(z) - \Sigma_{\mathcal{R}}(z))^{-1} (|S_{\mathcal{L}}(z)\rangle + |S_{\mathcal{R}}\rangle) = \mathcal{G}(z) (|S_{\mathcal{L}}\rangle + |S_{\mathcal{R}}\rangle). \quad (2.76)$$

Diese Greensche Resolvente erlaubt es, die Wellenfunktion der Kontaktregion allein aus der Kenntnis der Kopplungsmatrixelemente $\mathcal{V}_{\alpha\beta}$ und der Wellenfunktionen der Zuleitungen zu bestimmen.

Ferner gilt für die Greensche Resolvente $\mathcal{G}(z)$ des Gesamtsystems und die Greensche Resolvente des isolierten Systems in der Kontaktregion $g_C(z)$ eine Dyson-Gleichung

$$\mathcal{G}(z) = g_C(z) + g_C(z) \left(\Sigma_{\mathcal{L}}(z) + \Sigma_{\mathcal{R}}(z) \right) \mathcal{G}(z) = g_C(z) + \mathcal{G}(z) \left(\Sigma_{\mathcal{L}}(z) + \Sigma_{\mathcal{R}}(z) \right) g_C(z). \quad (2.77)$$

Wie bereits angedeutet beschreiben die Selbstenergien den Einfluss der Elektronenstruktur der Zuleitungen auf die Elektronenstruktur in der Kontaktregion.

Um die Teilchenzahldichte in der Kontaktregion zu bestimmen, muss eine Aussage über die Besetzung von Zuständen getroffen werden. Die allgemeingültige Gleichung für die Dichtematrix lautet

$$\underline{n} = \sum_{\alpha} f(\varepsilon_{\alpha} - \mu) |\psi^{\alpha}\rangle \langle \psi^{\alpha}|, \quad (2.78)$$

wobei über alle Zustände summiert wird. Die Zustände selbst werden mit der Fermi-Dirac-Verteilung gewichtet. Die Spur der Dichtematrix ergibt die Teilchenzahldichte analog zu Gleichung (2.47) und lässt sich unter Verwendung der Green-Funktionen und der Selbstenergien der Zuleitung darstellen (siehe Anhang B):

$$\begin{aligned} n &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi} \text{Tr} \left\{ \mathcal{G}(\varepsilon^+) \Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^-) f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{L}}) + \mathcal{G}(\varepsilon^+) \Gamma_{\mathcal{R}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^-) f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{R}}) \right\} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi i} \text{Tr} \left\{ \mathcal{G}^{<}(\varepsilon) \right\}, \end{aligned} \quad (2.79)$$

mit der Abkürzung für den anti-hermiteschen Teil der Selbstenergie

$$\Gamma_{\alpha}(\varepsilon) = i \left(\Sigma_{\alpha}(\varepsilon^+) - \Sigma_{\alpha}(\varepsilon^-) \right), \quad \alpha = \mathcal{L}, \mathcal{R}. \quad (2.80)$$

Der Zusammenhang

$$\mathcal{G}^{<}(\varepsilon) = i \mathcal{G}(\varepsilon^+) \left(\Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{L}}) + \Gamma_{\mathcal{R}}(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{R}}) \right) \mathcal{G}(\varepsilon^-) \quad (2.81)$$

wird auch als Keldysh-Formel bezeichnet. Der Operator $\mathcal{G}^{<}(\varepsilon)$ bezeichnet die Keldysh-Green-Funktion, auch Lesser-Green-Funktion oder Nichtgleichgewichts-Green-Funktion genannt. Durch Vergleich mit (2.47) lässt sich folgender Zusammenhang zwischen Spektraloperator und Keldysh-Green-Funktion erkennen,

$$\mathcal{G}^{<}(\varepsilon) = i \mathcal{A}(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu), \quad (2.82)$$

welcher auch als Fluktuations-Dissipations-Theorem [20] bekannt ist. Da die Keldysh-Green-Funktion proportional zur Spektralfunktion und Besetzungsfunktion ist, stellt sie einen alternativen Ausdruck für die besetzten Zustände dar.

Im Rahmen des Keldysh-Formalismus wird auch eine zweite Green-Funktion, die Greater-Green-Funktion $\mathcal{G}^{>}(\varepsilon)$, definiert. Diese beschreibt alle unbesetzten Zustände. Zwischen Spektraloperator, avancierter, retardierter, Lesser- und Greater-Green-Funktion besteht der Zusammenhang

$$\mathcal{A}(\varepsilon) = i \left(\mathcal{G}(\varepsilon^+) - \mathcal{G}(\varepsilon^-) \right) = i \left(\mathcal{G}^{>}(\varepsilon) - \mathcal{G}^{<}(\varepsilon) \right). \quad (2.83)$$

Der Spektraloperator ist nicht analytisch und nur auf der reellen Energieachse definiert. Daher ergeben sich im Zusammenhang mit den Gleichungen (2.79) und (2.82) Probleme bei der Berechnung der Dichte, denn auf der reellen Energieachse ist die Green-Funktion sehr stark strukturiert. Um den numerischen Aufwand gering zu halten, wird daher für praktische numerische Umsetzungen anstelle von Gleichung (2.79) der Ausdruck

$$n = - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi i} \text{Tr} \left\{ \mathcal{G}(\varepsilon^+) - \mathcal{G}(\varepsilon^-) \right\} f(\varepsilon - \mu_{\min}) + \int_{\mu_{\min}}^{\mu_{\max}} \frac{d\varepsilon}{2\pi i} \text{Tr} \left\{ \mathcal{G}^{<}(\varepsilon) \right\}, \quad (2.84)$$

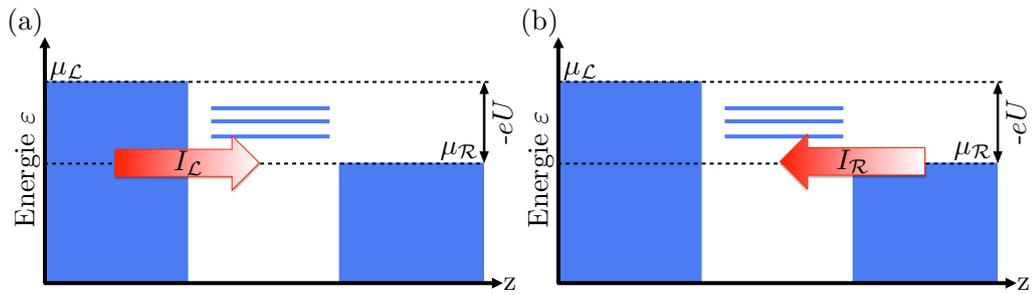


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung der Teilströme. Teilstrom über (a) die linke Elektrode (I_L) und über (b) die rechte Elektrode (I_R) in die Streuregion.

mit $\mu_{\min} = \min(\mu_L, \mu_R)$ und $\mu_{\max} = \max(\mu_L, \mu_R)$ verwendet. Diese Zweiteilung kann mithilfe von Gleichung (2.81) plausibel gemacht werden. Das erste Integral in (2.84) beschreibt den Anteil der Dichte, bei dem die Fermi-Dirac-Verteilungen der linken und rechten Seite gleiche Werte besitzen, das zweite Integral beschreibt den restlichen Anteil. Im Fall einer verschwindenden Spannung reduziert sich der Ausdruck (2.84) zu (2.47).

Das erste Integral in Gleichung (2.84) kann in der Praxis wegen der analytischen Eigenschaften der retardierten und avancierten Green-Funktionen in der komplexen Energieebene unter Verwendung von Konturintegralen gelöst werden (siehe auch Anhang E), wodurch der numerische Aufwand zur Lösung des Integrals gering ist.

Das zweite Integral in (2.84) muss auf der reellen Energieachse gelöst werden. Da die Keldysh-Green-Funktion aus retardierter und avancierter Green-Funktion berechnet wird und beide dort Polstellen erster Ordnung besitzen, ist der numerische Aufwand zur Bestimmung des Dichteanteils enorm. Für praktische Zwecke wird mit einem infinitesimal kleinen Imaginärteil gerechnet, da ansonsten die Bestimmung von avancierter und retardierter Green-Funktion unmöglich ist.

2.3. Beschreibung des elektronischen Transports

In den folgenden zwei Abschnitten wird eine kurze Darstellung der Beschreibung des elektronischen Transportes zuerst nach Landauer und Büttiker [21, 22] und anschließend nach dem Kubo-Formalismus [23] in der Formulierung von Baranger und Stone [24] gegeben, um zu zeigen, auf welche zwei Arten die Beschreibung des elektronischen Transportes allein mithilfe von Green-Funktionen erfolgen kann.

2.3.1. Landauer-Büttiker-Formalismus

Um den Gesamtstrom I in einem quantenmechanischen System komfortabel berechnen zu können, kann dieser entweder über eine Oberfläche zwischen linker Zuleitung und der Streuregion (I_L) oder über eine Oberfläche zwischen rechter Zuleitung und der Streuregion (I_R) bestimmt werden. Die Summe beider Anteile verschwindet wegen der Stromerhaltung, das heißt beide Ströme sind betragsmäßig gleich groß.

Für die Betrachtung des elektronischen Transportes ist es zweckmäßig, die zeitabhängige Version von Gleichung (2.69) zu betrachten. Sie lautet

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} |\phi_L(t)\rangle \\ |\psi(t)\rangle \\ |\phi_R(t)\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathcal{H}_L & \mathcal{V}_{LC} & 0 \\ \mathcal{V}_{CL} & \mathcal{H}_C & \mathcal{V}_{CR} \\ 0 & \mathcal{V}_{RC} & \mathcal{H}_R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\phi_L(t)\rangle \\ |\psi(t)\rangle \\ |\phi_R(t)\rangle \end{pmatrix}, \quad (2.85)$$

wobei die Kurzschreibweisen entsprechend den Gleichungen (2.70) und (2.71) verwendet wurden.

Der Stromfluss über die Grenzfläche zwischen linker Zuleitung und der Kontaktregion $I_{\mathcal{L}}$ und ist mit einer zeitlichen Änderung der Dichte in der linken Zuleitung verbunden. Entsprechend der von-Neumann-Gleichung gilt

$$I_{\mathcal{L}} = (-2e) \frac{d}{dt} \text{Tr} \{ \mathbf{n}_{\mathcal{L}}(t) \} = \frac{2ie}{\hbar} \text{Tr} \left\{ \left[\mathcal{H}, \mathbf{n}_{\mathcal{L}}(t) \right]_- \right\}. \quad (2.86)$$

Unter der Voraussetzung eines zeitunabhängigen Dauerzustandes, wird die zeitliche Änderung der Dichte durch die Spannungsquelle ausgeglichen und somit das chemische Potential des linken Reservoirs konstant gehalten. Dieses ist in der linken Zuleitung mit $\mu_{\mathcal{L}}$ identisch, weshalb die Besetzung von Zuständen am absoluten Temperaturnullpunkt nur bis zu diesem chemischen Potential erfolgt. Der Faktor 2 trägt der Spinentartung Rechnung. Unter Verwendung der Schrödingergleichung, der Ausnutzung der zyklischen Eigenschaften der Spur und der Definitionen (2.73), (2.74) und (2.75) ergibt sich für den Strom $I_{\mathcal{L}}$ (siehe Anhang C.1) im zeitunabhängigen Dauerzustand

$$I_{\mathcal{L}} = \frac{2ie}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Tr} \{ \Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{L}}) (\mathcal{G}(\varepsilon^+) - \mathcal{G}(\varepsilon^-)) - \Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) \mathcal{G}^<(\varepsilon) \} d\varepsilon.$$

Dieses Resultat kann in stark vereinfachter Weise als eine Ratengleichung verstanden werden, denn der erste Integrand beschreibt den Anteil der Ladungsträger der von der linken Zuleitung in die Streuregion fließt und der zweite Integrand beschreibt den Teil der Ladungsträger welcher aus der Streuregion über die Oberfläche in die linke Zuleitung gestreut wird.

Analog ergibt sich für den Stromfluss über die Oberfläche zwischen rechter Zuleitung und der Streuregion

$$I_{\mathcal{R}} = \frac{2ie}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Tr} \{ \Gamma_{\mathcal{R}}(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{R}}) (\mathcal{G}(\varepsilon^+) - \mathcal{G}(\varepsilon^-)) - \Gamma_{\mathcal{R}}(\varepsilon) \mathcal{G}^<(\varepsilon) \} d\varepsilon.$$

Unter Verwendung der Stromerhaltung, $I_{\mathcal{R}} = -I_{\mathcal{L}}$, kann der Strom in symmetrisierter Version $I = (I_{\mathcal{L}} - I_{\mathcal{R}})/2$ ausgedrückt werden:

$$I = \frac{ie}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \text{Tr} \left\{ \left(\Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{L}}) - \Gamma_{\mathcal{R}}(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{R}}) \right) \left(\mathcal{G}(\varepsilon^+) - \mathcal{G}(\varepsilon^-) \right) + \left(\Gamma_{\mathcal{R}}(\varepsilon) - \Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) \right) \mathcal{G}^<(\varepsilon) \right\}. \quad (2.87)$$

Meir und Wingreen [46] zeigten, wie diese Formel unter allgemeineren Randbedingungen abgeleitet werden kann. Sie ist auch im Fall von Vielteilchenwechselwirkungen in der Kontaktregion gültig. Die Zuleitungen hingegen müssen weiterhin als wechselwirkungsfrei, das heißt ideal, betrachtet werden.

Im Fall von nichtwechselwirkenden Elektronen gilt unter Verwendung der Keldysh-Green-Funktion (2.81) und unter Ausnutzung der zyklischen Eigenschaften der Spur (siehe Anhang C.2):

$$I = \frac{2e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Tr} \{ \Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^+) \Gamma_{\mathcal{R}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^-) \} \left(f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{L}}) - f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{R}}) \right) d\varepsilon. \quad (2.88)$$

Diese Gleichung ist unter dem Namen Caroli-Fomel [47] oder Fisher-Lee-Relation [48] bekannt und die Transmissionsfunktion ist durch

$$\mathcal{T}(\varepsilon) = \text{Tr} \{ \Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^+) \Gamma_{\mathcal{R}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^-) \} \quad (2.89)$$

definiert. Die Stromformel

$$I = \frac{2e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{T}(\varepsilon) \left(f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{L}}) - f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{R}}) \right) d\varepsilon. \quad (2.90)$$

entspricht dem Resultat von Landauer [22, 49] und verbindet den Ladungsträgerfluss mit den individuellen Eigenschaften von Streuwellen.

Am absoluten Temperaturnullpunkt und für kleine elektrische Spannungen folgt letztlich, dass der Leitwert g durch die Landauer-Formel

$$g = \frac{\delta I}{\delta U} = \frac{2e^2}{h} \mathcal{T}(\varepsilon_F) \quad (2.91)$$

gegeben ist. Sie verbindet die Transmissionsfunktion direkt mit dem Leitwert. Der Vorfaktor $2e^2/h \approx 77.481 \mu\text{S} \approx 1/12900 \Omega^{-1}$ ist vom Material unabhängig und wird als universelles Leitwertquantum bezeichnet.

2.3.2. Kubo-Formalismus

Einen weiteren Zugang zu den Größen des elektrischen Transportes liefert der Kubo-Formalismus [23]. H. U. Baranger und A. D. Stone berechneten [24] den Erwartungswert \mathbf{J} des Stromdichteoperators $\hat{\mathbf{J}}$ im Rahmen einer nichtlokalen linearen Antwort-Theorie.

In der linearen Antwort-Theorie ist der Zusammenhang zwischen dem elektrischen Feld \mathbf{E} und dem Erwartungswert \mathbf{J} des Stromdichteoperators über die Beziehung

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \int d^3r' \tilde{\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}') \quad (2.92)$$

gegeben. Der Erwartungswert $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ des Stromdichteoperators $\hat{\mathbf{J}}(\mathbf{r})$ kann mithilfe der Dichtematrix \underline{n} gemäß

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \text{Tr} \left\{ \underline{n} \hat{\mathbf{J}}(\mathbf{r}) \right\} \quad (2.93)$$

bestimmt werden. Der Stromdichteoperator $\hat{\mathbf{J}}(\mathbf{r})$ lautet in symmetrisierter Form

$$\hat{\mathbf{J}}(\mathbf{r}) = \frac{e}{2m_e} \left(n(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{p}} n(\mathbf{r}) \right), \quad (2.94)$$

wobei $\hat{\mathbf{p}}$ den Impulsoperator und $n(\mathbf{r})$ die Teilchenzahldichte bezeichnet.

Der Gesamthamiltonian eines Elektronensystems mit einer kleinen Störspannung ist durch

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_o + \hat{H}_1(t), \quad (2.95)$$

mit

$$\hat{H}_o = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad \text{und} \quad \hat{H}_1(t) = -e \Phi(\mathbf{r}, t) \quad (2.96)$$

und dem elektrischen Potential

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = \Phi(\mathbf{r}) \cos(\Omega t) e^{-\delta|t|}, \quad \delta > 0, \quad (2.97)$$

gegeben. Das zu $\Phi(\mathbf{r}, t)$ gehörige elektrische Feld \mathbf{E} folgt aus

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\nabla\Phi(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) \cos(\Omega t) e^{-\delta|t|}, \quad \delta > 0. \quad (2.98)$$

Die Eigenfunktionen $\psi_\alpha(\mathbf{r})$ des ungestörten Hamiltonoperators \hat{H}_o mit den Eigenwerten ε_α bilden ein vollständiges Orthonormalsystem:

$$\int d^3r \psi_\alpha^*(\mathbf{r}) \psi_\beta(\mathbf{r}) = \delta_{\alpha\beta}, \quad \sum_\alpha \psi_\alpha^*(\mathbf{r}) \psi_\alpha(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.99)$$

Von besonderem Interesse für die nachfolgenden Betrachtungen ist der Gleichstromfall, d.h. der Grenzwert

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \lim_{\Omega \rightarrow 0} \lim_{\delta \rightarrow 0} \mathbf{J}(\mathbf{r}, t, \Omega, \delta), \quad (2.100)$$

welcher nur in der genannten Reihenfolge getätigt werden darf. Durch die strikte Einhaltung der Grenzwerte wird erreicht, dass die Störung ihre volle Stärke entfaltet und sich das System zunächst einschwingt, bevor der Gleichstromfall eintritt.

Die Dichtematrix $\underline{n}(t)$ ist zeitabhängig

$$\underline{n}(t) = \underline{n}_0 + \underline{n}_1(t) , \quad (2.101)$$

wobei die zeitunabhängige Gleichgewichtsdichtematrix \underline{n}_0 durch

$$\underline{n}_0 = \sum_{\alpha} f(\varepsilon_{\alpha} - \mu) |\psi^{\alpha}\rangle \langle \psi^{\alpha}| \quad (2.102)$$

mit einem konstanten chemischen Potential μ gegeben ist. Die Zeitentwicklung der Dichtematrix wird durch die Liouville-Gleichung,

$$i\hbar \frac{\partial \underline{n}(t)}{\partial t} = \left[\mathcal{H}(t), \underline{n}(t) \right]_{-} , \quad (2.103)$$

beschrieben. Für den gestörten Anteil $\underline{n}_1(t)$ ergibt sich

$$i\hbar \frac{\partial \underline{n}_1(t)}{\partial t} = \left[\mathcal{H}_1(t), \underline{n}_0 \right]_{-} + \left[\mathcal{H}_0, \underline{n}_1(t) \right]_{-} + \left[\mathcal{H}_1(t), \underline{n}_1(t) \right]_{-} \quad (2.104)$$

$$\approx \left[\mathcal{H}_1(t), \underline{n}_0 \right]_{-} + \left[\mathcal{H}_0, \underline{n}_1(t) \right]_{-} . \quad (2.105)$$

In der obigen Gleichung wird der letzte Term in linearer Antwort vernachlässigt, da dieser mindestens quadratisch in der Störung ist.

Für den Erwartungswert $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ des Stromdichteoperators gilt deshalb in linearer Ordnung der Störungstheorie

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \text{Tr} \left\{ \underline{n}(t) \hat{\mathbf{J}}(\mathbf{r}) \right\} = \text{Tr} \left\{ \underline{n}_0 \hat{\mathbf{J}}(\mathbf{r}) \right\} + \text{Tr} \left\{ \underline{n}_1(t) \hat{\mathbf{J}}(\mathbf{r}) \right\} = \mathbf{J}_0(\mathbf{r}) + \mathbf{J}_1(\mathbf{r}, t) . \quad (2.106)$$

Es ist zu beachten, dass im Gleichgewicht der Erwartungswert $\mathbf{J}_0(\mathbf{r})$ wegen der Zeitinversionssymmetrie verschwindet. Physikalisch bedeutet dies, dass in diesem Fall kein Nettostrom fließt.

In erster Ordnung Störungstheorie, unter Verwendung des Gleichstromgrenzfalls (Gleichung (2.100)) und bei Anwendung der Zeitinversionssymmetrie ergibt sich für die Stromdichte

$$\mathbf{J}_1(\mathbf{r}) = \frac{e^2 \hbar^3 \pi}{4m_e^2} \int d^3 r' \sum_{\alpha, \beta} f'(\varepsilon_{\alpha} - \mu) \delta(\varepsilon_{\beta} - \varepsilon_{\alpha}) \left(\psi_{\beta}^*(\mathbf{r}) \overleftrightarrow{\nabla} \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) \right) \left(\psi_{\alpha}^*(\mathbf{r}') \overleftrightarrow{\nabla} \psi_{\beta}(\mathbf{r}') \right) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}') , \quad (2.107)$$

mit dem antisymmetrischen Gradientenoperator $\overleftrightarrow{\nabla}$, definiert als

$$f(\mathbf{r}) \overleftrightarrow{\nabla} g(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}) \nabla g(\mathbf{r}) - g(\mathbf{r}) \nabla f(\mathbf{r}) . \quad (2.108)$$

Ein Vergleich mit Gleichung (2.92) liefert letztlich einen Ausdruck für den nichtlokalen Leitfähigkeitstensor

$$\tilde{\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{e^2 \hbar^3 \pi}{4m_e^2} \sum_{\alpha, \beta} f'(\varepsilon_{\alpha} - \mu) \delta(\varepsilon_{\beta} - \varepsilon_{\alpha}) \left(\psi_{\beta}^*(\mathbf{r}) \overleftrightarrow{\nabla} \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) \right) \left(\psi_{\alpha}^*(\mathbf{r}') \overleftrightarrow{\nabla} \psi_{\beta}(\mathbf{r}') \right) , \quad (2.109)$$

der in Abwesenheit einer magnetischen Induktion divergenzfrei ist:

$$\nabla_{\mathbf{r}} \cdot \tilde{\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \tilde{\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \nabla_{\mathbf{r}'} = 0 . \quad (2.110)$$

Der elektrische Strom ergibt sich durch Integration der Stromdichte über den Querschnitt des jeweiligen Leiters

$$I_{\mu} = \int_{A_{\mu}} ds_{\mu} \mathbf{e}_{\mu} \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}) . \quad (2.111)$$

Unter Benutzung der Beziehung (2.92) und unter Verwendung des Zusammenhangs zwischen elektrischer Feldstärke und elektrischem Potential (Gleichung 2.98) ergibt sich

$$I_\mu = - \int_{A_\mu} ds_\mu \int d^3r' \mathbf{e}_\mu \cdot \tilde{\boldsymbol{\sigma}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \nabla \Phi(\mathbf{r}') . \quad (2.112)$$

Bei Anwendung des Gauß'schen Integralsatzes kann für obigen Ausdruck die Darstellung

$$I_\mu = \sum_\nu \left[- \int_{A_\mu} ds_\mu \int_{A_\nu} ds_\nu \mathbf{e}_\mu \cdot \tilde{\boldsymbol{\sigma}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{e}_\nu \right] \Phi_\nu \quad (2.113)$$

gewonnen werden oder kompakt:

$$I_\mu = \sum_\nu g_{\mu\nu} \Phi_\nu , \quad (2.114)$$

mit den Leitwertkoeffizienten $g_{\mu\nu}$

$$g_{\mu\nu} = - \int_{A_\mu} ds_\mu \int_{A_\nu} ds_\nu \mathbf{e}_\mu \cdot \tilde{\boldsymbol{\sigma}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{e}_\nu . \quad (2.115)$$

Der nichtlokale Leitfähigkeitstensor kann durch Kombination von retardierter und avancierter Greenscher Funktion berechnet werden. Für die Differenz $\Delta G(\varepsilon; \mathbf{r}, \mathbf{r}')$ der beiden Funktionen ergibt sich

$$\Delta G(\varepsilon; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = G(\varepsilon^+; \mathbf{r}, \mathbf{r}') - G(\varepsilon^-; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = -2\pi i \sum_\alpha \psi_\alpha(\mathbf{r}) \psi_\alpha^*(\mathbf{r}') \delta(\varepsilon - \varepsilon_\alpha) . \quad (2.116)$$

Unter Zuhilfenahme der Identität

$$f'(\varepsilon_\alpha - \mu) \delta(\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha) = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon f'(\varepsilon - \mu) \delta(\varepsilon - \varepsilon_\alpha) \delta(\varepsilon - \varepsilon_\beta) \quad (2.117)$$

kann die Formel für die Leitfähigkeit (Gleichung (2.109)) durch Verwendung von Gleichung (2.116) zu

$$\tilde{\boldsymbol{\sigma}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = - \frac{e^2 \hbar^3}{16m_e^2 \pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon (-f'(\varepsilon - \mu)) \Delta G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon) \overleftrightarrow{\nabla}_\mathbf{r} \overleftrightarrow{\nabla}_{\mathbf{r}'} \Delta G(\mathbf{r}', \mathbf{r}; \varepsilon) \quad (2.118)$$

umgeschrieben werden. Für die Leitwertkoeffizienten nach (2.115) ergibt sich

$$g_{\mu\nu} = \frac{e^2 \hbar^3}{16m_e^2 \pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon (-f'(\varepsilon - \mu)) \times \int_{A_\mu} ds_\mu \int_{A_\nu} ds_\nu \mathbf{e}_\mu \cdot \Delta G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon) \overleftrightarrow{\nabla}_\mathbf{r} \overleftrightarrow{\nabla}_{\mathbf{r}'} \Delta G(\mathbf{r}', \mathbf{r}; \varepsilon) \cdot \mathbf{e}_\nu . \quad (2.119)$$

Die Leitfähigkeit hängt demnach nur von Zuständen nahe dem chemischen Potential des Systems ab. Am absoluten Temperaturnullpunkt, also für

$$f(\varepsilon) = \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon) \quad \text{und} \quad f'(\varepsilon) = -\delta(\varepsilon - \varepsilon_F) , \quad (2.120)$$

folgt

$$g_{\mu\nu} = \frac{e^2 \hbar^3}{16m_e^2 \pi} \int_{A_\mu} ds_\mu \int_{A_\nu} ds_\nu \mathbf{e}_\mu \cdot \Delta G(\varepsilon_F; \mathbf{r}, \mathbf{r}') \overleftrightarrow{\nabla}_\mathbf{r} \overleftrightarrow{\nabla}_{\mathbf{r}'} \Delta G(\varepsilon_F; \mathbf{r}', \mathbf{r}) \cdot \mathbf{e}_\nu . \quad (2.121)$$

Dieses Resultat kann weiter zu

$$g_{\mu\nu} = - \frac{e^2 \hbar^3}{8m_e^2 \pi} \int_{A_\mu} ds_\mu \int_{A_\nu} ds_\nu \mathbf{e}_\mu \cdot G(\varepsilon_F^+; \mathbf{r}, \mathbf{r}') \overleftrightarrow{\nabla}_\mathbf{r} \overleftrightarrow{\nabla}_{\mathbf{r}'} G(\varepsilon_F^-; \mathbf{r}', \mathbf{r}) \cdot \mathbf{e}_\nu . \quad (2.122)$$

vereinfacht werden, was H. D. Baranger und A. D. Stone für ebene Wellen [24] oder P. Mavropoulos, N. Papanikolaou und P. H. Dederichs [50] für Blochwellen gezeigt haben.

Insbesondere zeigten Baranger und Stone die Äquivalenz der Formel (2.122) mit der Landauer-Formel

$$g_{\mu\nu} = \frac{e^2}{h} \mathcal{T}_{\mu\nu}(\varepsilon_F) , \quad \mu \neq \nu , \quad (2.123)$$

die den Leitwert pro Spin mit der Transmissionsfunktion verbindet.

2.4. Dichtefunktionaltheorie unter Zwangsbedingungen

Die Behandlung externer elektrischer Spannungen in mesoskopischen Systemen ist streng genommen nur im Rahmen einer Nichtgleichgewichtsbeschreibung in der Vielteilchentheorie [17–20] oder im Rahmen der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie [43–45] korrekt.

In der vorliegenden Arbeit wird dennoch die zeitunabhängige Version der Dichtefunktionaltheorie (DFT) verwendet. Dabei stellen folgende Punkte Einschränkungen in der Beschreibung dar.

1. Die DFT beschränkt sich bei der Beschreibung von Vielteilchensystemen auf den Grundzustand. Angeregte Zustände eines Elektronensystems können mit der DFT nicht beschrieben werden. Da aber externe Einflüsse, wie angelegte Felder, unter Umständen nur kleine Effekte auf die Grundzustandsdichte haben, können die resultierenden Änderungen der Dichte mithilfe der DFT in guter Näherung beschrieben werden.
2. Bei der Untersuchung des Effektes einer externen elektrischen Spannung auf die Dichte des Elektronensystems wird der Einschaltvorgang *nicht* betrachtet. Der Einschaltvorgang selbst wird als adiabatischer Prozess aufgefasst. Adiabatisch bedeutet hierbei, dass die elektrische Spannung als Störung so langsam eingeschaltet wird, dass sich zu jedem Zeitpunkt ein lokales thermodynamisches Gleichgewicht ausbildet. Dieser unter Umständen unendlich langsame Prozess kann auch im Experiment in der Regel nicht gewährleistet werden.
3. Die Beschreibung der Spannung erfolgt unter der Voraussetzung, dass sich nach dem adiabatischen Einschalten ein zeitunabhängiger Dauerzustand einstellt. Nur dieser Dauerzustand wird betrachtet. Ferner wird vereinbart, dass ein zeitunabhängiger Dauerzustand existiert und dieser vom jeweiligen physikalischen System angestrebt wird. Weder die Existenz des zeitunabhängigen Dauerzustandes noch die Tatsache, dass das jeweilige physikalische System diesen Dauerzustand einnimmt, sind uneingeschränkt postulierbar.

Translationsinvariante Systeme in zwei Dimensionen

3.1. Grundlegendes zur KKR-Methode

Für die Berechnung der Elektronenstruktur von Festkörpern stellt die moderne Festkörpertheorie eine Vielzahl von Methoden bereit. Entsprechend den zu betrachtenden Systemen gibt es gut und weniger gut geeignete Basissätze zur Entwicklung der Gesamtwellenfunktion. Zur Beschreibung von Molekülen oder molekularen Systemen eignen sich beispielsweise Konzepte, die auf einem stark lokalisierten Charakter der Entwicklungsfunktionen [15, 16, 51–53] basieren. Für die Beschreibung von metallischen Systemen, das heißt für Materialien mit (fast) freiem Elektronencharakter, eignet sich das Verfahren von J. Korringa [54], W. Kohn und N. Rostoker [55] besser als Methoden, die auf der Näherung von stark lokalisierten Elektronen fußen. Diese auch kurz KKR-Verfahren genannte Methode ist wegen der besseren Beschreibung von metallischen Systemen die Methode der Wahl in dieser Arbeit.

Eine wesentliche Eigenschaft des KKR-Verfahrens ist es, dass bei der Berechnung der Elektronenstruktur konsequent mit Green-Funktionen gearbeitet wird. Dabei wird von der Dyson-Gleichung bzw. von der Lippmann-Schwinger-Gleichung intensiv Gebrauch gemacht. Obwohl andere Methoden ebenfalls Green-Funktionen benutzen, werden die Begriffe KKR-Methode und Green-Funktions-Methode oftmals synonym verwendet. Der Ausdruck Vielfachstreu-Methode wird ebenfalls häufig in diesem Zusammenhang benutzt.

3.1.1. Arten der Potentialbeschreibung

Entsprechend der Zerlegung des Festkörpers in Einheitszellen, charakterisiert durch den Bravaisvektor \mathbf{R}_n und gegebenenfalls durch den Basisvektor χ_μ (vgl. Abbildung 3.1), wird das effektive Potential $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ als Superposition von individuellen, an den Gitterpositionen $\mathbf{R}_n + \chi_\mu$ zentrierten Streupotentialen $v_{\text{eff}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \chi_\mu)$ aufgefasst:

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \sum_{n,\mu} v_{\text{eff}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \chi_\mu) = \sum_{n,\mu} v_{\text{eff}}^{n,\mu}(\mathbf{r}) . \quad (3.1)$$

Unter der Annahme von sphärischen Potentialen wird eine Näherung der Form

$$v_{\text{eff}}^{n,\mu}(\mathbf{r}) = \begin{cases} v_{\text{eff}}^{n,\mu}(\mathbf{r}) , & |\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \chi_\mu| < s \\ 0 , & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.2)$$

verwendet.

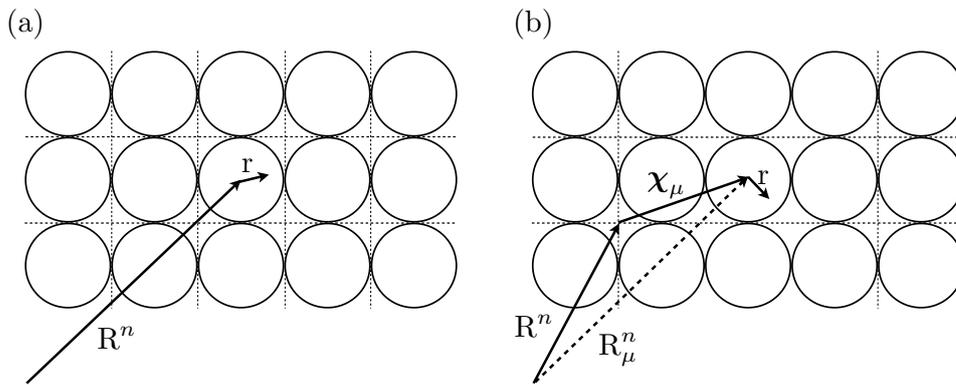


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung und Skizzierung der zellzentrierten Koordinaten für (a) eine einfache und (b) eine komplexe Gitterstruktur.

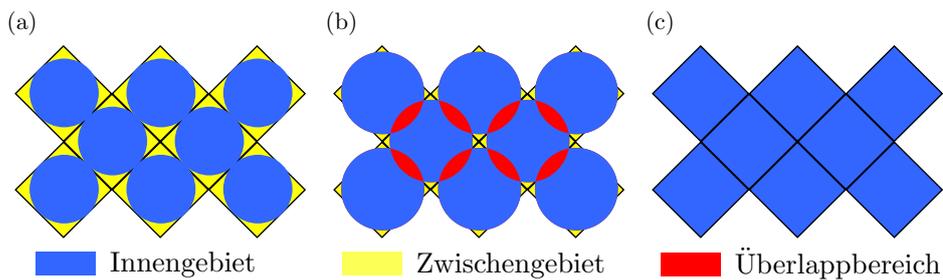


Abbildung 3.2.: Schematische zweidimensionale Darstellung der verschiedenen Näherungen für das Potential im Rahmen des KKR-Verfahrens: (a) Muffin-Tin-Näherung, (b) Atomkugel-Näherung (ASA) und (c) volles Zellpotential.

Entsprechend der Wahl des Radius s und unter Annahme von sphärischer Symmetrie der einzelnen Streupotentiale können zwei Näherungen unterschieden werden. Einerseits kann der Radius s so groß gewählt werden, dass sich die Kugeln zweier nächster Nachbarn in maximal einem Punkt treffen (vgl. Abbildung 3.2a). Bei dieser auf J. C. Slater [56] zurückgehenden Muffin-Tin-Näherung entsteht zwischen den Kugeln ein Bereich, der so genannte Interstitial-Bereich, der bei der Beschreibung des Festkörpers gesondert behandelt werden muss. Die gesonderte Behandlung des Interstitial-Bereichs ist im Allgemeinen wegen der komplizierten geometrischen Struktur analytisch sehr schwer zu beschreiben und kann nur unter zusätzlichem numerischen Aufwand durchgeführt werden.

Andererseits kann der Radius s so groß gewählt werden, dass die Summe der Volumina der Zellen das Volumen des Festkörpers korrekt wiedergibt, beziehungsweise bis das Volumen der einzelnen Zellen mit dem Volumen der Wigner-Seitz-Zelle übereinstimmt (siehe Abbildung 3.2b). Bei dieser Atomkugelnäherung (ASA¹) [57] entsteht durch die Vergrößerung des Volumens der Atomkugeln zwischen benachbarten ASA-Sphären ein Überlappbereich, welcher zu Problemen führen kann.

Eine weitere Möglichkeit zur Zelleinteilung stellen konvexe Voronoi-Polyeder dar [58]. Diese Form der Beschreibung ist zwar sehr aufwändig, jedoch lässt sich damit das Gesamtpotential als Superposition einzelner Streupotentiale ohne Überlappungs- oder Zwischenbereiche darstellen (vgl. Abbildung 3.2c). Diese Art der Potentialbeschreibung wird in der Regel in Kombination mit einer Entwicklung des Potentials nach Kugelflächenfunktionen verwendet. Im Gegensatz zu Muffin-Tin- oder ASA-Beschreibung treten bei der Entwicklung des Potentials nach Kugelflächenfunktionen auch nicht-sphärische Anteile auf. In der Literatur wird diese Herangehensweise unter dem Begriff Methode mit „vollem Zellpotential“ zusammengefasst [59, 60].

¹engl. Atomic Sphere Approximation

Im Folgenden wird die Green-Funktion des zu untersuchenden physikalischen Systems unter Verwendung von zellzentrierten Koordinaten und für sphärisch symmetrische Potentiale im Rahmen der ASA-Beschreibung konstruiert. Für die nachfolgenden Betrachtungen wird die Kombination von Bravais- und Basis-Vektor-Index (n, μ) in einem Index (\mathbf{m}) zusammengefasst.

3.1.2. Green-Funktion des freien Raumes

Um eine Hierarchie von Green-Funktionen über die Dyson-Gleichung (2.51) konstruieren zu können, ist es notwendig, zunächst eine grundlegende Green-Funktion zu bestimmen. Die Green-Funktion des freien Raumes ($V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \equiv 0$) ist analytisch bekannt und daher als Ausgangspunkt geeignet. Diese Wahl ist willkürlich und kann durch jede andere bekannte Green-Funktion ersetzt werden.

Für freie Teilchen lauten die Kohn-Sham-Gleichungen in atomaren Rydberg-Einheiten²:

$$\left(\varepsilon + \nabla^2 \right) \varphi(\mathbf{r}) = 0. \quad (3.3)$$

Die Eigenfunktionen dieser Gleichung sind ebene Wellen mit den zugehörigen Quantenzahlen $\pm \mathbf{k}$ und der Energiedispersionsrelation $\varepsilon(\mathbf{k})$

$$\varphi_{\pm \mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{\pm i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad \text{und} \quad \varepsilon(\mathbf{k}) = \mathbf{k}^2. \quad (3.4)$$

Aus der Spektraldarstellung

$$G_{\text{free}}(\varepsilon^{\pm}; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{\mathbf{k}} \frac{e^{i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}}{\varepsilon \pm i \eta - \varepsilon(\mathbf{k})} \quad (3.5)$$

ergibt sich die Green-Funktion des freien Raumes [14]

$$G_{\text{free}}(\varepsilon^{\pm}; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \begin{cases} -\frac{e^{\pm i \kappa |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}{4\pi |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, & \kappa = \sqrt{\varepsilon}, \varepsilon > 0 \\ -\frac{e^{-\kappa |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}{4\pi |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, & \kappa = \sqrt{-\varepsilon}, \varepsilon < 0 \end{cases}, \quad (3.6)$$

die unter Verwendung der Partialwellenzerlegung

$$e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = 4\pi \sum_L i^l j_l(kr) Y_L(\hat{\mathbf{k}}) Y_L(\hat{\mathbf{r}})^* = 4\pi \sum_L i^l j_l(kr) Y_L(\hat{\mathbf{k}})^* Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \quad (3.7)$$

durch Kombinationen von sphärischen Besselfunktionen $j_l(x)$ und Hankelfunktionen $h_l^{\pm}(x)$, sowie den Kugelflächenfunktionen $Y_L(\hat{\mathbf{r}})$ ausgedrückt werden kann [61]:

$$G_{\text{free}}(\varepsilon^{\pm}; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \begin{cases} \mp i \kappa \sum_L Y_L(\hat{\mathbf{r}}) j_l(\kappa r_{<}) h_l^{\pm}(\kappa r_{>}) Y_L(\hat{\mathbf{r}})^*, & \kappa = \sqrt{\varepsilon}, \varepsilon > 0 \\ \kappa \sum_L Y_L(\hat{\mathbf{r}}) j_l(i \kappa r_{<}) h_l^+(i \kappa r_{>}) Y_L(\hat{\mathbf{r}})^*, & \kappa = \sqrt{-\varepsilon}, \varepsilon < 0 \end{cases}. \quad (3.8)$$

Dabei gilt $r_{<} = \min(r, r')$ bzw. $r_{>} = \max(r, r')$. Die sphärischen Hankelfunktionen stellen hier eine Linearkombination aus sphärischen Besselfunktionen und Neumannfunktionen $n_l(x)$ gemäß der Konvention $h_l^{\pm}(x) = j_l(x) \pm i n_l(x)$ dar [62].

Die Darstellung der Green-Funktionen entsprechend den Gleichungen (3.6) und (3.8) sind gleichbedeutend. Jedoch hat sich gezeigt, dass die Form entsprechend (3.8) im Rahmen der Muffin-Tin- und ASA-Näherung für sphärisch symmetrische Potentiale vorteilhaft ist.

Durch die Einteilung des freien Raumes in kleine disjunkte Zellen kann die Green-Funktion (3.8) bezüglich der beiden Ortskoordinaten in einen Einzentrenbeitrag ($\mathbf{R}^{\mathbf{m}} = \mathbf{R}^{\mathbf{m}'}$) und einen

²Es gilt $\hbar = 1$, $e^2 = 2$, $m = 1/2$. Längen werden in Einheiten des Bohrschen Radius $a_0 = 0.529 177 \text{ \AA}$ gemessen. Als Energieeinheit ergibt sich Rydberg ($1 \text{ Ry} = 13.605 692 \text{ eV}$).

Zweizentrenbeitrag ($\mathbf{R}^{\mathbf{m}} \neq \mathbf{R}^{\mathbf{m}'}$) zerlegt werden. Der Einzentrenbeitrag, gekennzeichnet mit einem Index S, lautet:

$$G_{\text{free S}}^{\mathbf{m}}(\varepsilon^{\pm}; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \begin{cases} \mp i\kappa \sum_L Y_L(\hat{\mathbf{r}}) j_l^{\mathbf{m}}(\kappa r_{<}) h_l^{\pm \mathbf{m}}(\kappa r_{>}) Y_L(\hat{\mathbf{r}}')^* , & \kappa = \sqrt{\varepsilon}, \varepsilon > 0 \\ \kappa \sum_L Y_L(\hat{\mathbf{r}}) j_l^{\mathbf{m}}(i\kappa r_{<}) h_l^{+ \mathbf{m}}(i\kappa r_{>}) Y_L(\hat{\mathbf{r}}')^* , & \kappa = \sqrt{-\varepsilon}, \varepsilon < 0 \end{cases} . \quad (3.9)$$

Der Zweizentrenbeitrag, markiert durch den Index M, lässt sich durch den formalen Ausdruck

$$G_{\text{free M}}^{\mathbf{m}, \mathbf{m}'}(\varepsilon^{\pm}; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \begin{cases} \mp i\kappa \sum_{L, L'} Y_L(\hat{\mathbf{r}}) j_l^{\mathbf{m}}(\kappa r) g_{\text{free } L, L'}^{\mathbf{m}, \mathbf{m}'}(\varepsilon^{\pm}) j_{l'}^{\mathbf{m}'}(\kappa r') Y_L(\hat{\mathbf{r}}')^* , & \kappa = \sqrt{\varepsilon}, \varepsilon > 0 \\ \kappa \sum_{L, L'} Y_L(\hat{\mathbf{r}}) j_l^{\mathbf{m}}(i\kappa r) g_{\text{free } L, L'}^{\mathbf{m}, \mathbf{m}'}(\varepsilon^{\pm}) j_{l'}^{\mathbf{m}'}(i\kappa r') Y_L(\hat{\mathbf{r}}')^* , & \kappa = \sqrt{-\varepsilon}, \varepsilon < 0 \end{cases} \quad (3.10)$$

mit den energieabhängigen Strukturkonstanten

$$g_{\text{free } L, L'}^{\mathbf{m}, \mathbf{m}'}(\varepsilon^{\pm}) = \begin{cases} -4\pi\kappa i^{l-l'} \sum_{L''} i^{l''} h_{l''}^{\pm}(\kappa | \mathbf{R}^{\mathbf{m}, \mathbf{m}'} |) Y_{L''}(\hat{\mathbf{R}}^{\mathbf{m}, \mathbf{m}'}) C_{L, L''}^{L'} , & \kappa = \sqrt{\varepsilon}, \varepsilon > 0 \\ -4\pi\kappa i^{l-l'} \sum_{L''} i^{l''} h_{l''}^{+}(\kappa | \mathbf{R}^{\mathbf{m}, \mathbf{m}'} |) Y_{L''}(\hat{\mathbf{R}}^{\mathbf{m}, \mathbf{m}'}) C_{L, L''}^{L'} , & \kappa = \sqrt{-\varepsilon}, \varepsilon < 0 \end{cases} , \quad (3.11)$$

dem Differenzvektor $\mathbf{R}^{\mathbf{m}, \mathbf{m}'} = \mathbf{R}^{\mathbf{m}} - \mathbf{R}^{\mathbf{m}'}$ und den Gaunt-Koeffizienten $C_{L, L''}^{L'}$ [63] darstellen. Für $\mathbf{R}^{\mathbf{m}} = \mathbf{R}^{\mathbf{m}'}$ sind die Strukturkonstanten per Definition Null.

Die Green-Funktion des freien Raumes ergibt sich aus der Summe von Ein- und Zweizentrenbeitrag:

$$G_{\text{free}}^{\mathbf{m}, \mathbf{m}'}(\varepsilon^{\pm}; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta_{\mathbf{m}, \mathbf{m}'} G_{\text{free S}}^{\mathbf{m}}(\varepsilon^{\pm}; \mathbf{r}, \mathbf{r}') \mp i\kappa \sum_{L, L'} Y_L(\hat{\mathbf{r}}) j_l^{\mathbf{m}}(\kappa r) g_{\text{free } L, L'}^{\mathbf{m}, \mathbf{m}'}(\varepsilon^{\pm}) j_{l'}^{\mathbf{m}'}(\kappa r') Y_L(\hat{\mathbf{r}}')^* . \quad (3.12)$$

Unter Verwendung einer kompakten Vektordarstellung,

$$f_L(\varepsilon^{\pm}; \mathbf{r}) = f_l(\kappa_{\pm} r) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) , \quad f_L(\varepsilon^{\pm}; \mathbf{r})^{\times} = f_l(\kappa_{\pm} r) Y_L(\hat{\mathbf{r}})^* , \quad (3.13)$$

$$\mathbf{f}(\varepsilon^{\pm}; \mathbf{r}) = (f_{(0,0)}(\varepsilon^{\pm}; \mathbf{r}), f_{(1,-1)}(\varepsilon^{\pm}; \mathbf{r}), f_{(1,0)}(\varepsilon^{\pm}; \mathbf{r}), \dots) , \quad (3.14)$$

$$\mathbf{f}(\varepsilon^{\pm}; \mathbf{r})^{\times} = (f_{(0,0)}(\varepsilon^{\pm}; \mathbf{r})^{\times}, f_{(1,-1)}(\varepsilon^{\pm}; \mathbf{r})^{\times}, f_{(1,0)}(\varepsilon^{\pm}; \mathbf{r})^{\times}, \dots) , \quad (3.15)$$

lässt sich der Zweizentrenbeitrag in (3.12) als abstraktes Skalarprodukt

$$G_{\text{free}}^{\mathbf{m}, \mathbf{m}'}(\varepsilon^{\pm}; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta_{\mathbf{m}, \mathbf{m}'} G_{\text{free S}}^{\mathbf{m}}(\varepsilon^{\pm}; \mathbf{r}, \mathbf{r}') \mp i\kappa \mathbf{j}^{\mathbf{m}}(\varepsilon^{\pm}; \mathbf{r}) \cdot \underline{\mathbf{g}}_{\text{free}}^{\mathbf{m}, \mathbf{m}'}(\varepsilon^{\pm}) \cdot \mathbf{j}^{\mathbf{m}'}(\varepsilon^{\pm}; \mathbf{r}')^{\times} \quad (3.16)$$

darstellen [61]. Um zwischen Matricelementen und Skalarprodukten bezüglich der Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen zu unterscheiden, werden Skalarprodukte im Folgenden durch das Operationszeichen „ \cdot “ gekennzeichnet.

3.1.3. Beschreibung des Einzelstreuteils

Für $\mathbf{m} = \mathbf{m}'$ lautet die Bestimmungsgleichung der Green-Funktion für ein nichtverschwindendes Zellpotential

$$\left(z + \nabla^2 - v_{\text{eff}}^{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) \right) G^{\mathbf{m}, \mathbf{m}}(z; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (3.17)$$

und die entsprechenden Wellenfunktionen ψ ergeben sich als Lösung der homogenen Kohn-Sham-Gleichungen

$$\left(z + \nabla^2 - v_{\text{eff}}^{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) \right) \psi^{\mathbf{m}}(z; \mathbf{r}) = 0 . \quad (3.18)$$

Die Wellenfunktionen dieses Einzelstreuproblems hängen vom effektiven Potential $v_{\text{eff}}^{\mathbf{m}}(\mathbf{r})$ am Gitterplatz $\mathbf{R}^{\mathbf{m}}$ ab. Wegen der Zelleinteilung kann zwischen einem Innen- und Außenbereich unterschieden werden. Die Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen liegt für den Innenbereich der

Zelle im Allgemeinen nur numerisch vor. Außerhalb der Zelle des Einzelstreuproblems wird die Wellenfunktion unter Verwendung der Lippmann-Schwinger-Gleichung (2.63) und der Green-Funktion des freien Raumes (3.12) konstruiert. Da es sich bei den Kohn-Sham-Gleichungen um Differentialgleichungen zweiter Ordnung handelt, besitzen diese zwei linear unabhängige Lösungen. Entsprechend ihrem Verhalten nahe dem Streuzentrum werden diese Lösungen als regulär und irregulär bezeichnet.

Für die reguläre Wellenfunktion $\mathbf{R}^m(z; \mathbf{r})$ ergibt sich im Außenbereich

$$\mathbf{R}^m(z; \mathbf{r}) = \mathbf{j}^m(z; \mathbf{r}) + \int_{\Omega_m} d^3r' G_{\text{free}}^{\mathbf{m},\mathbf{m}}(z; \mathbf{r}, \mathbf{r}') v_{\text{eff}}^{\mathbf{m}}(\mathbf{r}') \mathbf{R}^m(z; \mathbf{r}') \quad (3.19)$$

$$= \mathbf{j}^m(z; \mathbf{r}) \mp i\kappa \mathbf{h}^{+\mathbf{m}}(z; \mathbf{r}) \cdot \underline{\mathbf{t}}^m(z) . \quad (3.20)$$

Der Ausdruck

$$\underline{\mathbf{t}}^m(z) = \int_{\Omega_m} d^3r' \mathbf{j}^m(z; \mathbf{r}')^\times v_{\text{eff}}^{\mathbf{m}}(\mathbf{r}') \mathbf{R}^m(z; \mathbf{r}') \quad (3.21)$$

definiert die T-Matrix des Einzelstreuers, die für sphärisch symmetrische Potentiale diagonal ist

$$[\underline{\mathbf{t}}^m(z)]_{L,L'} = \delta_{L,L'} t_l^m(z) . \quad (3.22)$$

Die irreguläre Wellenfunktion $\mathbf{H}^m(z; \mathbf{r})$ erfüllt ebenfalls die Lippmann-Schwinger-Gleichung,

$$\begin{aligned} \mathbf{H}^m(z; \mathbf{r}) &= \mathbf{h}^m(z; \mathbf{r}) + \int_{\Omega_m} d^3r' G_{\text{free}}^{\mathbf{m},\mathbf{m}'}(z; \mathbf{r}, \mathbf{r}') v_{\text{eff}}^{\mathbf{m}'}(\mathbf{r}') \mathbf{H}^{\mathbf{m}'}(z; \mathbf{r}') \\ &= \mathbf{h}^m(z; \mathbf{r}) \mp i\kappa \mathbf{h}^{\pm\mathbf{m}}(z; \mathbf{r}) \int_{\Omega_m} d^3r' \mathbf{j}^{\mathbf{m}'}(z; \mathbf{r}')^\times v_{\text{eff}}^{\mathbf{m}'}(\mathbf{r}') \mathbf{H}^{\mathbf{m}'}(z; \mathbf{r}') . \end{aligned} \quad (3.23)$$

Allerdings wird gefordert, dass die Wellenfunktion $\mathbf{H}^m(z; \mathbf{r})$ im Außenbereich in die sphärische Hankelfunktion übergeht. Als Folge gilt

$$\int_{\Omega_m} d^3r' \mathbf{j}^{\mathbf{m}'}(z; \mathbf{r}')^\times v_{\text{eff}}^{\mathbf{m}'}(\mathbf{r}') \mathbf{H}^{\mathbf{m}'}(z; \mathbf{r}') = 0 . \quad (3.24)$$

Für die retardierte bzw. avancierte Green-Funktion des Einzelstreuproblems ergibt sich unter Verwendung der regulären und irregulären Wellenfunktion [61]

$$G^{\mathbf{m},\mathbf{m}'}(\varepsilon^\pm; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = G_S^{\mathbf{m}}(\varepsilon^\pm; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mp i\kappa \sum_L Y_L(\hat{\mathbf{r}}) R_l^{\mathbf{m}}(\varepsilon^\pm; r_<) H_l^{\mathbf{m}}(\varepsilon^\pm; r_>) Y_L(\hat{\mathbf{r}}')^* . \quad (3.25)$$

3.1.4. Beschreibung des Vielfachstreuanteils

Für den Zweizentrenbeitrag, d.h. für $\mathbf{R}^m \neq \mathbf{R}^{\mathbf{m}'}$, ist die Bestimmungsgleichung der Green-Funktion homogen und kann wiederum aus den Wellenfunktionen der Kohn-Sham-Gleichung konstruiert werden. Entsprechend der Darstellung des Vielfachstreubeitrags für die Green-Funktion des freien Raumes (Gleichung (3.10)) wird der Ansatz

$$G^{\mathbf{m},\mathbf{m}'}(z; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mathbf{R}^m(z; \mathbf{r}) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{\mathbf{m},\mathbf{m}'}(z) \cdot \mathbf{R}^{\mathbf{m}'}(z; \mathbf{r}')^\times , \quad (3.26)$$

gewählt, wobei die Größe $\underline{\mathbf{g}}^{\mathbf{m},\mathbf{m}'}(z)$ die energieabhängige Matrix der Strukturkonstanten eines beliebigen Systems bezeichnet. Die vollständige Darstellung der Greenschen Funktion setzt sich aus dem Anteil des Einzelstreuers (3.25) und den Vielfachstreubeiträgen (3.26) zusammen:

$$G^{\mathbf{m},\mathbf{m}'}(z; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta_{\mathbf{m},\mathbf{m}'} G_S^{\mathbf{m}}(z; \mathbf{r}, \mathbf{r}') + \mathbf{R}^m(z; \mathbf{r}) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{\mathbf{m},\mathbf{m}'}(z) \cdot \mathbf{R}^{\mathbf{m}'}(z; \mathbf{r}')^\times . \quad (3.27)$$

Die gesuchte Green-Funktion ist mit der Green-Funktion des freien Raumes über die Dyson-Gleichung verbunden. Unter Ausnutzung der Lippmann-Schwinger-Gleichung (3.19) sowie der Definition der T-Matrix des Einzelstreuers (Gleichung (3.21)) ergibt sich die Beziehung

$$\underline{\mathbf{g}}^{\mathbf{m},\mathbf{m}'}(z) = \underline{\mathbf{g}}_{\text{free}}^{\mathbf{m},\mathbf{m}'}(z) + \sum_{\mathbf{m}_1} \underline{\mathbf{g}}_{\text{free}}^{\mathbf{m},\mathbf{m}_1}(z) \cdot \underline{\mathbf{t}}^{\mathbf{m}_1}(z) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{\mathbf{m}_1,\mathbf{m}'}(z) \quad (3.28)$$

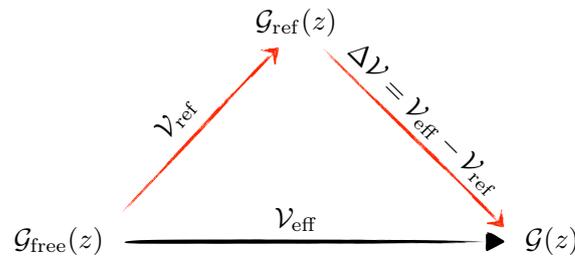


Abbildung 3.3.: Skizzierung der zweistufigen Lösung der Dyson-Gleichung.

zwischen den Strukturkonstanten der beiden Green-Funktionen. Da diese Beziehung der Dyson-Gleichung sehr stark ähnelt, wird sie auch als algebraische Dyson-Gleichung bezeichnet. Unter expliziter Beachtung einer mehratomigen Basis nimmt die algebraische Dyson-Gleichung die Form

$$\underline{\mathbf{g}}_{\mu,\mu'}^{n,n'}(z) = \underline{\mathbf{g}}_{\text{free } \mu,\mu'}^{n,n'}(z) + \sum_{n_1,\mu_1} \underline{\mathbf{g}}_{\text{free } \mu,\mu_1}^{n,n_1}(z) \cdot \underline{\mathbf{t}}_{\mu_1}^{n_1}(z) \cdot \underline{\mathbf{g}}_{\mu_1,\mu'}^{n_1,n'}(z) \quad (3.29)$$

an und kann wegen der Translationsinvarianz des Gitters bezüglich des Zellenindex n per Gitter-Fourier-Transformation

$$\underline{\mathbf{g}}_{\mu,\mu'}(z; \mathbf{k}) = \sum_n \underline{\mathbf{g}}_{\mu,\mu'}^{0,n}(z) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}^{0,n}}, \quad (3.30)$$

$$\underline{\mathbf{g}}_{\mu,\mu'}^{n,n'}(z) = \frac{1}{V_{\text{BZ}}} \int d^3\mathbf{k} \underline{\mathbf{g}}_{\mu,\mu'}(z; \mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}^{n,n'}}, \quad (3.31)$$

umformuliert werden. Da die Fourier-Transformation nur von der Differenz der Gittervektoren ($\mathbf{R}^{n,n'} = \mathbf{R}^{n'} - \mathbf{R}^n$) abhängt, wurde mit „0“ eine beliebige Zelle als Ursprung gewählt. Während sich die Summation in Gleichung (3.30) über alle Einheitszellen n erstreckt, ist in Gleichung (3.31) über die erste Brillouin-Zone zu integrieren. Die Brillouin-Zonen-Integration kann unter Ausnutzung von Symmetrietransformationen der Punktgruppe des Gitters effizient gestaltet werden [64].

Die algebraische Dyson-Gleichung im Fourierraum lautet

$$\underline{\mathbf{g}}_{\mu,\mu'}(z; \mathbf{k}) = \underline{\mathbf{g}}_{\text{free } \mu,\mu'}(z; \mathbf{k}) + \sum_{\mu''} \underline{\mathbf{g}}_{\text{free } \mu,\mu''}(z; \mathbf{k}) \cdot \underline{\mathbf{t}}_{\mu''}(z) \cdot \underline{\mathbf{g}}_{\mu'',\mu'}(z; \mathbf{k}). \quad (3.32)$$

3.1.5. Transformation auf abgeschirmte Strukturkonstanten

Den größten numerischen Aufwand erfordert die Bestimmung der fouriertransformierten freien Strukturkonstanten, da diese langreichweitig sind. Im Rahmen der „traditionellen“ KKR muss daher eine aufwändige Ewaldkonstruktion [65] durchgeführt werden. Um diesen Nachteil zu vermeiden, wurde eine Transformation auf abgeschirmte Strukturkonstanten vorgeschlagen [61, 66–71].

Bei dieser so genannten Tight-Binding-Formulierung dient die Green-Funktion eines Systems mit konstanten repulsiven Potentialen als Referenz. Im Wesentlichen nimmt die Green-Funktion des Referenzsystems die Form der freien Green-Funktion (Gleichung (3.6)) für $\varepsilon < 0$ an und zeigt ein charakteristisches exponentielles Abklingverhalten als Funktion des Abstandes. Ausgedrückt mithilfe von Operatoren gelten

$$\mathcal{V} = \mathcal{G}_{\text{free}}(z)^{-1} - \mathcal{G}(z)^{-1}, \quad \mathcal{V}_{\text{ref}} = \mathcal{G}_{\text{free}}(z)^{-1} - \mathcal{G}_{\text{ref}}(z)^{-1} \quad \text{und} \quad \Delta\mathcal{V} = \mathcal{G}_{\text{ref}}(z)^{-1} - \mathcal{G}(z)^{-1}.$$

Der Operator der Greenschen Resolvente des freien Raumes kann somit durch die Greensche Resolvente des Referenzsystems ersetzt werden.

Im Rahmen der KKR-Methode bedeutet dies, dass die Strukturkonstanten der Green-Funktion für den freien Raum ersetzt werden können. Anstelle von langreichweitigen Strukturkonstanten der Green-Funktion des freien Raumes $\underline{\mathbf{g}}_{\text{free}}(z)$ werden die kurzreichweitigen Strukturkonstanten der Green-Funktion repulsiver Potentiale $\underline{\mathbf{g}}_{\text{ref}}(z)$ verwendet [68]. Dabei entscheidet die Stärke

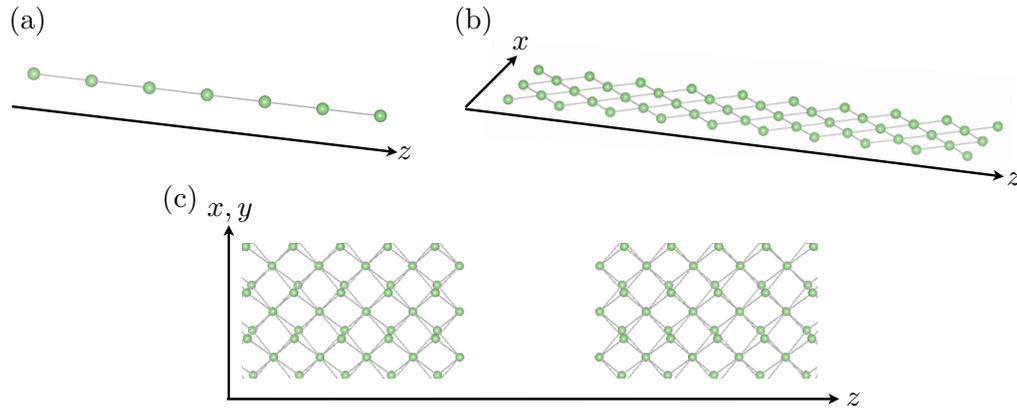


Abbildung 3.4.: Skizzierung verschiedener Systeme mit offenen Randbedingungen, wie (a) eindimensionale unendlich ausgedehnte Drähte, (b) eine Monolage eines Materials im Vakuum und (c) plattenkondensatorartige Geometrien.

des repulsiven Potentials und die Packungsdichte der Gitterstruktur über die Reichweite der abgeschirmten Strukturkonstanten [69, 70].

In der Praxis wird die Dyson-Gleichung, welche zwischen dem freien Elektronensystem und dem physikalischen System vermittelt, in mehreren Schritten gelöst (vgl. Abbildung 3.3). Zunächst wird die Greensche Resolvente des Referenzsystems aus der des freien Raumes über die Dyson-Gleichung berechnet,

$$\underline{\mathbf{g}}_{\text{ref}}^{\mathbf{m},\mathbf{m}'}(z) = \underline{\mathbf{g}}_{\text{free}}^{\mathbf{m},\mathbf{m}'}(z) + \sum_{\mathbf{m}''} \underline{\mathbf{g}}_{\text{free}}^{\mathbf{m},\mathbf{m}''}(z) \underline{\mathbf{t}}_{\text{ref}}^{\mathbf{m}''}(z) \underline{\mathbf{g}}_{\text{ref}}^{\mathbf{m}'',\mathbf{m}'}(z). \quad (3.33)$$

Wegen des Abklingverhaltens der Strukturkonstanten des Systems mit repulsiven Potentials ist es ausreichend, die Dyson-Gleichung im Realraum innerhalb eines endlichen Clusters zu lösen. Anschließend werden die Strukturkonstanten des Referenzsystems über Gleichung (3.30) in den reziproken Raum transformiert. Dort wird die algebraische Dyson-Gleichung gelöst, die das Referenzsystem mit dem physikalischen System verbindet. Abschließend wird die Rücktransformation der Strukturkonstanten des physikalischen Systems entsprechend Gleichung (3.31) durchgeführt. Alle in den vorherigen Abschnitten genannten Gleichungen behalten ihre Gültigkeit bei folgenden Ersetzungen:

$$\underline{\mathbf{g}}_{\text{free}}(z) \rightarrow \underline{\mathbf{g}}_{\text{ref}}(z), \quad (3.34)$$

$$\underline{\mathbf{t}}(z) \rightarrow \underline{\mathbf{t}}_{\Delta}(z) = \underline{\mathbf{t}}(z) - \underline{\mathbf{t}}_{\text{ref}}(z). \quad (3.35)$$

Im Prinzip ist die KKR-Methode mit abgeschirmten Strukturkonstanten (SKKR³) exakt. Jedoch werden in praktischen Anwendungen die Strukturkonstanten nur innerhalb eines Clusters berechnet und damit abgeschnitten. Daher müssen der Clusterradius und die Höhe des Referenzpotentials sorgfältig gewählt werden, um Fehler durch das Abschneiden der Strukturkonstanten (oder des damit verknüpften Streupfadoperators) möglichst gering zu halten. Für weitere Einzelheiten zum SKKR-Verfahren wird auf [61, 66–71] verwiesen.

Die SKKR-Methode eignet sich nicht nur zur Berechnung von großen Einheitszellen und Superzellen. Vielmehr wird durch dieses Verfahren auch eine Beschreibung von „offenen“ Randbedingungen ermöglicht. Offen bedeutet, dass eine Superzelle von zwei „halbunendlich“ ausgedehnten Zuleitungen begrenzt wird. Im Folgenden werden die Zuleitungen als periodisch fortgesetzte Stapel entlang der z -Richtung betrachtet. Je nach Beschaffenheit des zu beschreibenden Systems werden zusätzliche Randbedingungen an die x - und y -Richtung (laterale Richtungen) formuliert. Solche Systeme können bezüglich der lateralen Richtungen nichtperiodisch (eindimensionale Drähte im Vakuum, siehe Abbildung 3.4a), periodisch in einer Richtung (eine Monolage eines Materials im Vakuum, Abbildung 3.4b) oder periodisch in zwei Richtungen (Plattenkondensatoren,

³engl. Screened KKR

Abbildung 3.4c) sein. Wegen der endlichen Ausdehnung der Strukturkonstanten der Referenz-Green-Funktion hat die algebraische Dyson-Gleichung eine Form, die von eindimensionalen Ketten in der Beschreibung von stark gebundenen Elektronen (Tight-Binding-Methode) bekannt ist. Ein effizientes Verfahren zur Berechnung von halbunendlich ausgedehnten Zuleitungen, das heißt zur Lösung des Halbraumproblems, ist unter dem Namen Dezimationstechnik bekannt [61, 69, 70, 72].

Für die Methode der Nichtgleichgewichts-Green-Funktion besitzt die SKKR den Vorteil, plattenkondensatorähnliche Systeme effizient beschreiben zu können, wenn die durch die Umladung auftretenden elektrischen Felder bis zu den Zuleitungen abgeklungen sind.

3.2. Nichtgleichgewichts-Green-Funktion im Rahmen der KKR-Methode

Um die Teilchenzahldichte im Rahmen des Keldysh-Formalismus (Gleichung (2.79)) zu berechnen, muss die elektronische Selbstenergie der Zuleitung bestimmt werden (siehe Gleichung (2.75)). Die Definition und die Berechnung dieser Größe im Rahmen der KKR-Methode stellt eine wesentliche Voraussetzung für die Anwendung des Keldysh-Formalismus dar.

In zahlreichen Implementierungen zur Beschreibung der Elektronenstruktur mittels der Keldysh-Green-Funktion [15, 16, 51–53, 73, 74] wird die Selbstenergie unterschiedlich definiert. Im Folgenden werden die Grundideen kurz skizziert und die im Rahmen der vorliegenden Arbeit angewendete Vorgehensweise zur Berechnung der Selbstenergie vorgestellt.

3.2.1. Definition der Selbstenergie

Wie bereits in Abschnitt 2.2.4 vorgestellt, stellt die elektronische Selbstenergie der Zuleitung ein komplexwertiges, nichtlokales und energieabhängiges Potential dar. Der nichtlokale Charakter der Selbstenergie ist wegen der Verbindung zur Green-Funktion der jeweiligen Zuleitung erkenntlich. Jedoch wird nicht ersichtlich, wo in der Probe die Selbstenergie definiert ist.

Diese Frage bleibt auch in allen Modellen mit lokalen Basisfunktionen wie beispielsweise den Finite-Differenzen-Methoden (FDM) [15, 16], den LCAO-Methoden⁴ [51–53] oder den Finite-Elemente-Methoden (FEM) [73, 74] offen. Durch den lokalen Charakter der Basisfunktionen kann die in Abschnitt 2.2.4 vorgestellte fiktive Unterteilung des physikalischen Systems in drei Anteile (linke und rechte Zuleitung und zentrale Streuregion) durch das Weglassen von so genannten Hopping-Elementen, von Überlapp-Matrix-Elementen oder durch zusätzliche Randbedingungen in Form von Oberflächenintegralen durchgeführt werden.

Die Entkopplung in Methoden mit stark lokalisierten Basisfunktionen ist in Abbildung 3.5b und d für Systeme mit ausschließlicher Wechselwirkung nächster Nachbarn skizziert. Die geschwungenen Pfeile symbolisieren die nächste Nachbarwechselwirkung zwischen den Atomen und entsprechen den Hopping-Matrix-Elementen in der FDM-Beschreibung. Die beiden Ketten in 3.5b und d unterscheiden sich darin, dass in Abbildung 3.5b die linke und die rechte Zuleitung mit der Streuregion gekoppelt sind, während in Abbildung 3.5d die drei Regionen über die Pufferbereiche \mathcal{P}_L , \mathcal{P}_R entkoppelt wurden. Üblicherweise besitzen die Pufferbereiche im Falle nächster Nachbarwechselwirkung keine Ausdehnung. Sie definieren eine Grenzfläche zwischen zwei Subsystemen. Dieses stark vereinfachte Vorgehen kann verallgemeinert werden.

Inglesfield formulierte eine Methode, in welcher die Green-Funktion eines physikalischen Systems auf ein endliches System beschränkt werden kann, ohne den Einfluss der Umgebung zu vernachlässigen [75–81]. Die Grundidee besteht darin, die exakte Green-Funktion durch zwei Hilfs-Green-Funktionen zu ersetzen [75, 76], wobei eine zur Beschreibung des zu betrachtenden Gebietes und die andere zur Beschreibung der Umgebung dient. Die Randbedingungen an die exakte Green-Funktion werden durch die beiden Hilfs-Green-Funktionen reproduziert. Unter Verwendung der Sätze von Green zeigte Inglesfield, dass die exakte Green-Funktion durch die Kombination der beiden Hilfs-Green-Funktionen ausgedrückt werden kann.

Bei der Kombination beider Hilfs-Green-Funktionen wird über die Green-Funktion der Umgebung eine inverse Green-Funktion und deren Normalenableitung auf der Oberfläche zwischen dem zu betrachtenden Gebiet und der Umgebung definiert. Die inverse Green-Funktion und

⁴engl. Linear Combination Of Atomic Orbitals

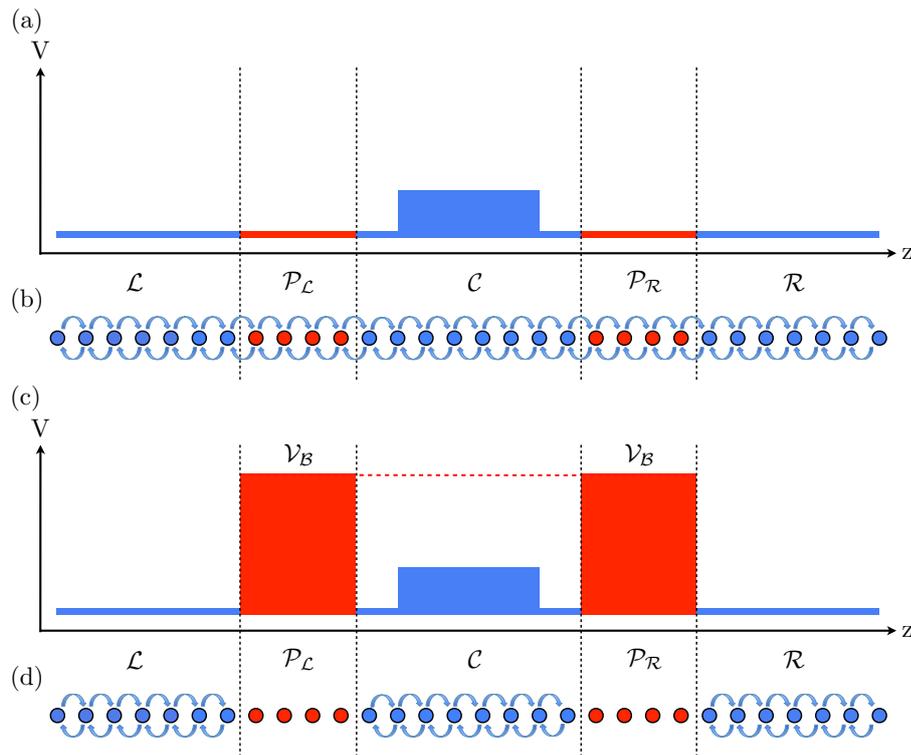


Abbildung 3.5.: Darstellung des (a) physikalischen Systems und (c) des „künstlich“ entkoppelten Systems. In (b) und (d) werden die entsprechenden Situationen in Modellen mit starker Lokalisierung der Basisfunktionen skizziert.

deren Normalenableitung werden typischerweise als nichtlokales und energieabhängiges Oberflächenpotential bezeichnet. In der differentiellen Form von Inglesfields Methode entspricht das Oberflächenpotential einem zusätzlichen Term im Hamiltonoperator.

Die Beschränkung auf zwei Green-Funktionen ist nicht zwingend erforderlich, denn die Umgebung kann im Prinzip durch beliebig viele Hilfs-Green-Funktionen beschrieben werden. In Abschnitt 2.2.4 wurde eine Dreiteilung des Gesamtsystems und die Green-Funktionen der linken und rechten Zuleitungen eingeführt. Das zu beschreibende System wird dabei von linker und rechter Zuleitung eingebettet. In diesem Fall trägt die Methode den Beinamen Embedding-Methode und das Oberflächenpotential den Namen Embedding-Potential.

Die Formulierung nach Inglesfield ist eine allgemeingültige Beschreibung. Das zeigt auch die Tatsache, dass unter wenigen Zusatzannahmen sowohl die LCAO-Methoden [82], die FDM und FEM [83] als Grenzfälle einer vereinheitlichten Beschreibung betrachtet werden können. Darüber hinaus wurde die Formulierung in der Basis von ebenen Wellen zur Beschreibung des elektronischen Transports verwendet [84–86].

Während in der ursprünglichen Formulierung für die Darstellung eine inverse Oberflächen-Green-Funktion und deren Normalenableitung definiert werden muss, zeigte A. J. Fisher, dass sich durch die Wahl „einfacher“ Randbedingungen für die Hilfs-Green-Funktionen die Berechnung des Oberflächenpotentials deutlich vereinfachen lässt [87]. Da die Randbedingungen der beiden Hilfs-Green-Funktionen unter der Nebenbedingung, dass die Randbedingung an die exakte Green-Funktion erfüllt werden, willkürlich sind, stellt die Wahl spezieller Randbedingungen keine Einschränkung dar.

Die Formulierung nach Inglesfield hat einen entscheidenden Nachteil: Für die Berechnung der „exakten“ Green-Funktion müssen spezielle Integrale über der Oberfläche des zu betrachtenden Gebietes berechnet werden. Je nach gestellter Randbedingung an die Hilfs-Green-Funktionen werden unter Umständen sogar deren Normalenableitungen benötigt. Die Beschreibung der Oberfläche und die Berechnung von Normalenableitungen stellen wegen der im Allgemeinen komplizierten und kurvigen Struktur der Oberfläche eine große Herausforderung dar. Inglesfield

schlug daher in seinen Arbeiten vor [78, 79, 81], die Oberfläche durch einen unphysikalischen Pufferbereich mit konstantem Potential zu ersetzen. Eine notwendige Anschlussbedingung ergibt sich aus der Stetigkeit der logarithmischen Ableitung.

Henk u.a. [88] definierten auf ähnliche Weise sowohl ein gekoppeltes und ein ungekoppeltes System (siehe Abbildung 3.5a und c) als auch die Selbstenergie über einen Pufferbereich im Rahmen einer Layer-KKR-Methode zur Berechnung der Transmissionsfunktion nach Gleichung (2.88). Beide Systeme unterscheiden sich nur im Auftreten einer zusätzlichen Potentialbarriere zwischen der linken bzw. rechten Zuleitung (\mathcal{L} , \mathcal{R}) und der Kontaktregion (\mathcal{C}). Das konstante Barrierenpotential (\mathcal{V}_B) ist dabei auf einem Pufferbereich (\mathcal{P}_L , \mathcal{P}_R) definiert und dient der Entkopplung der linken und der rechten Zuleitung von der Kontaktregion. Um eine „wirksame“ Entkopplung sicherzustellen, können die Höhe des repulsiven Potentials und die Breite des Pufferbereiches variiert werden. Die Verbindung der beiden Systeme ist über eine Dyson-Gleichung (Gleichung (2.51)) bzw. über einen T-Operator (Gleichung (2.52)) gegeben.

Diese Herangehensweise verwendeten Heiliger u.a. im Rahmen einer SKKR-Methode zur Berechnung des Spin-Transfer-Torques [89]. Insbesondere wurde vorgeschlagen, bei der Berechnung der entkoppelten Systeme die Potentiale der gesamten Kontaktregion (\mathcal{C}) und die der Pufferbereiche durch repulsive Potentiale auszutauschen. Entsprechend [88] werden die Selbstenergien auf dem linken und rechten Pufferbereich (\mathcal{P}_L , \mathcal{P}_R) berechnet.

Die Arbeiten nach Henk u.a. [88] und Heiliger u.a. [89] bilden die Grundlage für die im Rahmen dieser Arbeit entstandene Implementierung der Nichtgleichgewichts-Green-Funktion zur Berechnung der Elektronenstruktur und zur Beschreibung des elektronischen Transportes unter dem Einfluss einer externen Spannung.

Unter Beibehaltung der bisherigen Notationen und unter Verwendung der analytischen Struktur der Green-Funktion des entkoppelten Systems lässt sich die Selbstenergie der Zuleitung $\alpha \in \mathcal{L}, \mathcal{R}$ entsprechend Gleichung (2.75) im Realraum wie folgt schreiben:

$$\Sigma_{\alpha}^{\mathbf{n},\mathbf{m}}(z; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \Delta V^{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) \tilde{G}_{\alpha}^{\mathbf{n},\mathbf{m}}(z; \mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta V^{\mathbf{m}}(\mathbf{r}'), \quad (3.36)$$

mit der Green-Funktion des entkoppelten Systems

$$\tilde{G}_{\alpha}^{\mathbf{n},\mathbf{m}}(z; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta_{\mathbf{n},\mathbf{m}} \tilde{G}_{\alpha S}^{\mathbf{n}}(z; \mathbf{r}, \mathbf{r}') + \tilde{\mathbf{R}}^{\mathbf{n}}(z; \mathbf{r}) \cdot \tilde{\mathbf{g}}_{\alpha}^{\mathbf{n},\mathbf{m}}(z) \cdot \tilde{\mathbf{R}}^{\mathbf{m}}(z; \mathbf{r}')^{\times} \quad (3.37)$$

und $\mathbf{n}, \mathbf{m} \in \mathcal{P}_{\alpha}$. Im Folgenden werden alle Vielfachstreugrößen des entkoppelten Systems mit einer Tilde gekennzeichnet. Die Potentialdifferenz $\Delta V^{\mathbf{n}}(r)$ entspricht der Differenz zwischen dem konstanten Entkopplungspotential ($V_B^{\mathbf{n}}(r)$) und dem effektiven Potential ($V_{\text{eff}}^{\mathbf{n}}(r)$). Die effektiven Potentiale auf den Pufferbereichen entsprechen im Gleichgewicht den Potentialen des zu betrachtenden Systems und werden im Falle einer angelegten elektrischen Spannung um den elektrostatischen Beitrag $\pm eU/2$ verschoben.

3.2.2. Nichtgleichgewichts-Green-Funktion und Teilchenzahldichte

Mit der Definition der Selbstenergie kann die Berechnung der Dichte gemäß der Keldysh-Formel (2.81) erfolgen. Der antihermitesche Teil der Selbstenergie $\Gamma_{\alpha}^{\mathbf{n},\mathbf{m}}(\varepsilon; \mathbf{r}, \mathbf{r}')$, $\alpha \in \mathcal{L}, \mathcal{R}$, ist entsprechend den Gleichungen (2.80) und (3.36) durch

$$\Gamma_{\alpha}^{\mathbf{n},\mathbf{m}}(\varepsilon; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = i \left(\Sigma_{\alpha}^{\mathbf{n},\mathbf{m}}(\varepsilon^+; \mathbf{r}, \mathbf{r}') - \Sigma_{\alpha}^{\mathbf{n},\mathbf{m}}(\varepsilon^-; \mathbf{r}, \mathbf{r}') \right) = \delta_{\mathbf{n},\mathbf{m}} \Gamma_{\alpha S}^{\mathbf{n}}(\varepsilon; \mathbf{r}, \mathbf{r}') + \Gamma_{\alpha M}^{\mathbf{n},\mathbf{m}}(\varepsilon; \mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (3.38)$$

definiert und lässt sich als Superposition eines „Einzelstreuer“-Beitrags

$$\Gamma_{\alpha S}^{\mathbf{n}}(\varepsilon; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = i \Delta V^{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) \left(\tilde{G}_{\alpha S}^{\mathbf{n}}(\varepsilon^+; \mathbf{r}, \mathbf{r}') - \tilde{G}_{\alpha S}^{\mathbf{n}}(\varepsilon^-; \mathbf{r}, \mathbf{r}') \right) \Delta V^{\mathbf{n}}(\mathbf{r}') \quad (3.39)$$

und eines „Vielfachstreu“-Beitrages

$$\begin{aligned} \Gamma_{\alpha M}^{\mathbf{n},\mathbf{m}}(\varepsilon; \mathbf{r}, \mathbf{r}') &= i \Delta V^{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) \left(\tilde{\mathbf{R}}^{\mathbf{n}}(\varepsilon^+; \mathbf{r}) \cdot \tilde{\mathbf{g}}_{\alpha}^{\mathbf{n},\mathbf{m}}(\varepsilon^+) \cdot \tilde{\mathbf{R}}^{\mathbf{m}}(\varepsilon^+; \mathbf{r}')^{\times} \right) \Delta V^{\mathbf{m}}(\mathbf{r}') \\ &\quad - i \Delta V^{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) \left(\tilde{\mathbf{R}}^{\mathbf{n}}(\varepsilon^-; \mathbf{r}) \cdot \tilde{\mathbf{g}}_{\alpha}^{\mathbf{n},\mathbf{m}}(\varepsilon^-) \cdot \tilde{\mathbf{R}}^{\mathbf{m}}(\varepsilon^+; \mathbf{r}')^{\times} \right) \Delta V^{\mathbf{m}}(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (3.40)$$

darstellen. Die Nichtgleichgewichts-Green-Funktion lautet unter Verwendung von zellzentrierten Koordinaten

$$G^{< \mathbf{n}, \mathbf{m}}(\varepsilon; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = i \sum_{\alpha} \sum_{\mathbf{i}, \mathbf{j} \in \mathcal{P}_{\alpha}} \int_{\Omega_{\mathbf{i}}} \int_{\Omega_{\mathbf{j}}} d^3 r_1 d^3 r_2 G^{\mathbf{n}, \mathbf{i}}(\varepsilon^+; \mathbf{r}, \mathbf{r}_1) \Gamma_{\alpha}^{\mathbf{i}, \mathbf{j}}(\varepsilon; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) G^{\mathbf{j}, \mathbf{m}}(\varepsilon^-; \mathbf{r}_2, \mathbf{r}') f(\varepsilon - \mu_{\alpha}). \quad (3.41)$$

Da in obiger Darstellung die Keldysh-Green-Funktion in den Zellen \mathbf{n}, \mathbf{m} innerhalb der Kontaktregion (\mathcal{C}) und die Summe über alle Zellen im linken und rechten Pufferbereich ($\mathcal{P}_{\mathcal{L}}, \mathcal{P}_{\mathcal{R}}$) erfolgt und außerdem die Pufferbereiche und die Kontaktregion nur disjunkte Zellen besitzen, werden für die Berechnung der Keldysh-Green-Funktion nur die Vielfachstreubeiträge von retardierter und avancierter Green-Funktion des Gesamtsystems benötigt. Einzelstreubeiträge finden ihren Ursprung allein in den antihermiteschen Teilen der Selbstenergien. Mit dem ausschließlichen Auftreten von Vielfachstreubeiträgen werden die irregulären Lösungen der Kohn-Sham-Gleichungen durch die Verbreiterungsfunktionen „ersetzt“ und es müssen Matrixelemente der Form

$$\underline{\gamma}_{\alpha}^{\mathbf{i}, \mathbf{j}}(\varepsilon^+, \varepsilon^-) = \int_{\Omega_{\mathbf{i}}} d^3 r_1 \int_{\Omega_{\mathbf{j}}} d^3 r_2 \mathbf{R}^{\mathbf{i}}(\varepsilon^+; \mathbf{r}_1)^{\times} \Gamma_{\alpha}^{\mathbf{i}, \mathbf{j}}(\varepsilon; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \mathbf{R}^{\mathbf{j}}(\varepsilon^-; \mathbf{r}_2). \quad (3.42)$$

ausgewertet werden.

Entsprechend der Zerlegung der Verbreiterungsfunktion in Ein- und Zweizentrenbeiträge (Gleichungen (3.39) und (3.40)) ergibt sich für die Matrixelemente des Einzentrenbeitrags der Verbreiterungsfunktion

$$\begin{aligned} \underline{\gamma}_{\alpha S}^{\mathbf{i}}(\varepsilon^+, \varepsilon^-) &= \int_{\Omega_{\mathbf{i}}} \int_{\Omega_{\mathbf{j}}} d^3 r_1 d^3 r_2 \mathbf{R}^{\mathbf{i}}(\varepsilon^+; \mathbf{r}_1)^{\times} \Gamma_{\alpha S}^{\mathbf{i}, \mathbf{j}}(\varepsilon; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \mathbf{R}^{\mathbf{j}}(\varepsilon^-; \mathbf{r}_2) \\ &= +i \underbrace{\int_{\Omega_{\mathbf{i}}} \int_{\Omega_{\mathbf{i}}} d^3 r_1 d^3 r_2 \mathbf{R}^{\mathbf{i}}(\varepsilon^+; \mathbf{r}_1)^{\times} \Delta V^{\mathbf{i}}(\mathbf{r}_1) \tilde{G}_{\alpha S}^{\mathbf{i}}(\varepsilon^+; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Delta V^{\mathbf{i}}(\mathbf{r}_2) \mathbf{R}^{\mathbf{j}}(\varepsilon^-; \mathbf{r}_2)}_{\underline{\mathbf{I}}_{\alpha}^{\mathbf{i}}(\varepsilon^+, \varepsilon^-)} \\ &\quad - i \underbrace{\int_{\Omega_{\mathbf{i}}} \int_{\Omega_{\mathbf{i}}} d^3 r_1 d^3 r_2 \mathbf{R}^{\mathbf{i}}(\varepsilon^+; \mathbf{r}_1)^{\times} \Delta V^{\mathbf{i}}(\mathbf{r}_1) \tilde{G}_{\alpha S}^{\mathbf{i}}(\varepsilon^-; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Delta V^{\mathbf{i}}(\mathbf{r}_2) \mathbf{R}^{\mathbf{j}}(\varepsilon^-; \mathbf{r}_2)}_{\underline{\mathbf{J}}_{\alpha}^{\mathbf{i}}(\varepsilon^+, \varepsilon^-)} \\ &= +i \left(\underline{\mathbf{I}}_{\alpha}^{\mathbf{i}}(\varepsilon^+, \varepsilon^-) - \underline{\mathbf{J}}_{\alpha}^{\mathbf{i}}(\varepsilon^+, \varepsilon^-) \right). \end{aligned} \quad (3.43)$$

Unter Verwendung der Lippmann-Schwinger-Gleichung des Einzelstreuers (3.19) gilt

$$\begin{aligned} \underline{\mathbf{I}}_{\alpha}^{\mathbf{i}}(\varepsilon^+, \varepsilon^-) &= \int d^3 r_1 d^3 r_2 \mathbf{R}^{\mathbf{i}}(\varepsilon^+; \mathbf{r}_1)^{\times} \Delta V^{\mathbf{i}}(\mathbf{r}_1) \tilde{G}_{\alpha S}^{\mathbf{i}}(\varepsilon^+; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Delta V^{\mathbf{i}}(\mathbf{r}_2) \mathbf{R}^{\mathbf{i}}(\varepsilon^-; \mathbf{r}_2) \\ &= \int d^3 r_2 \left(\mathbf{R}^{\mathbf{i}}(\varepsilon^+; \mathbf{r}_2)^{\times} - \tilde{\mathbf{R}}^{\mathbf{i}}(\varepsilon^+; \mathbf{r}_2)^{\times} \right) \cdot \Delta V^{\mathbf{i}}(\mathbf{r}_2) \cdot \mathbf{R}^{\mathbf{i}}(\varepsilon^-; \mathbf{r}_2). \end{aligned} \quad (3.44)$$

Analog folgt für die Berechnung des zweiten Ausdruckes

$$\begin{aligned} \underline{\mathbf{J}}_{\alpha}^{\mathbf{i}}(\varepsilon^+, \varepsilon^-) &= \int d^3 r_1 d^3 r_2 \mathbf{R}^{\mathbf{i}}(\varepsilon^+; \mathbf{r}_1)^{\times} \Delta V^{\mathbf{i}}(\mathbf{r}_1) \tilde{G}_{\alpha S}^{\mathbf{i}}(\varepsilon^-; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Delta V^{\mathbf{i}}(\mathbf{r}_2) \mathbf{R}^{\mathbf{i}}(\varepsilon^-; \mathbf{r}_2) \\ &= \int d^3 r_1 \mathbf{R}^{\mathbf{i}}(\varepsilon^+; \mathbf{r}_1)^{\times} \Delta V^{\mathbf{i}}(\mathbf{r}_2) \left(\mathbf{R}^{\mathbf{i}}(\varepsilon^-; \mathbf{r}_1) - \tilde{\mathbf{R}}^{\mathbf{i}}(\varepsilon^-; \mathbf{r}_1) \right). \end{aligned} \quad (3.45)$$

Das Einsetzen der Gleichungen (3.44) und (3.45) in (3.43) liefert

$$\begin{aligned} \underline{\gamma}_{\alpha S}^{\mathbf{i}, \mathbf{j}}(\varepsilon^+, \varepsilon^-) &= i \int d^3 r_1 \left(\mathbf{R}^{\mathbf{i}}(\varepsilon^+; \mathbf{r}_1)^{\times} \Delta V^{\mathbf{i}}(\mathbf{r}_1) \tilde{\mathbf{R}}^{\mathbf{i}}(\varepsilon^-; \mathbf{r}_1) - \tilde{\mathbf{R}}^{\mathbf{i}}(\varepsilon^+; \mathbf{r}_1)^{\times} \Delta V^{\mathbf{i}}(\mathbf{r}_1) \mathbf{R}^{\mathbf{i}}(\varepsilon^-; \mathbf{r}_1) \right) \\ &= i \left(\Delta \underline{\mathbf{t}}_1^{\mathbf{i}}(\varepsilon^+, \varepsilon^-) - \Delta \underline{\mathbf{t}}_2^{\mathbf{i}}(\varepsilon^+, \varepsilon^-) \right) \end{aligned} \quad (3.46)$$

mit den „verallgemeinerten“ Einzelstreuer-T-Matrizen

$$\Delta \underline{\mathbf{t}}_1^i(z_1, z_2) = \int_{\Omega_i} d^3 r \mathbf{R}^i(z_1; \mathbf{r})^\times \Delta V^i(\mathbf{r}) \tilde{\mathbf{R}}^i(z_2; \mathbf{r}), \quad (3.47)$$

$$\Delta \underline{\mathbf{t}}_2^i(z_1, z_2) = \int_{\Omega_i} d^3 r \tilde{\mathbf{R}}^i(z_1; \mathbf{r})^\times \Delta V^i(\mathbf{r}) \mathbf{R}^i(z_2; \mathbf{r}). \quad (3.48)$$

Für die Matrixelemente der Zweizentrenbeiträge der Verbreiterungsfunktion ergibt sich

$$\begin{aligned} \underline{\gamma}_{\alpha M}^{i,j}(\varepsilon^+, \varepsilon^-) &= i \int_{\Omega_i} \int_{\Omega_j} d^3 r_1 d^3 r_2 \\ &\left(\mathbf{R}^i(\varepsilon^+; \mathbf{r}_1)^\times \Delta V^i(\mathbf{r}_1) \tilde{\mathbf{R}}^i(\varepsilon^+; \mathbf{r}_1) \cdot \underline{\mathbf{g}}_\alpha^{i,j}(\varepsilon^+) \cdot \tilde{\mathbf{R}}^j(\varepsilon^+; \mathbf{r}_2)^\times \Delta V^j(\mathbf{r}_2) \mathbf{R}^j(\varepsilon^-; \mathbf{r}_2) \right. \\ &\quad \left. - \mathbf{R}^i(\varepsilon^+; \mathbf{r}_1)^\times \Delta V^i(\mathbf{r}_1) \tilde{\mathbf{R}}^i(\varepsilon^-; \mathbf{r}_1) \cdot \underline{\mathbf{g}}_\alpha^{i,j}(\varepsilon^-) \cdot \tilde{\mathbf{R}}^j(\varepsilon^-; \mathbf{r}_2)^\times \Delta V^j(\mathbf{r}_2) \mathbf{R}^j(\varepsilon^-; \mathbf{r}_2) \right) \\ &= i \left(\Delta \underline{\mathbf{t}}_1^i(\varepsilon^+, \varepsilon^+) \cdot \underline{\mathbf{g}}_\alpha^{i,j}(\varepsilon^+) \cdot \Delta \underline{\mathbf{t}}_2^j(\varepsilon^+, \varepsilon^-) - \Delta \underline{\mathbf{t}}_1^i(\varepsilon^+, \varepsilon^-) \cdot \underline{\mathbf{g}}_\alpha^{i,j}(\varepsilon^-) \cdot \Delta \underline{\mathbf{t}}_2^j(\varepsilon^-, \varepsilon^-) \right), \end{aligned} \quad (3.49)$$

wobei im letzten Schritt die „verallgemeinerten“ Einzelstreuer-T-Matrizen verwendet wurden. Über die Gleichungen (3.46) und (3.49) lässt sich die Keldysh-Green-Funktion als

$$G^{< n,m}(\varepsilon; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mathbf{R}^n(\varepsilon^+; \mathbf{r}) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{< n,m}(\varepsilon) \cdot \mathbf{R}^m(\varepsilon^-; \mathbf{r}')^\times \quad (3.50)$$

mit den Strukturkonstanten

$$\underline{\mathbf{g}}^{< n,m}(\varepsilon) = i \sum_\alpha \sum_{i,j \in \mathcal{P}_\alpha} \underline{\mathbf{g}}^{n,i}(\varepsilon^+) \cdot \underline{\gamma}_\alpha^{i,j}(\varepsilon^+, \varepsilon^-) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{j,m}(\varepsilon^-) f(\varepsilon - \mu_\alpha), \quad (3.51)$$

$$\begin{aligned} \underline{\gamma}_\alpha^{i,j}(\varepsilon^+, \varepsilon^-) &= i \left(\Delta \underline{\mathbf{t}}_1^i(\varepsilon^+, \varepsilon^-) - \Delta \underline{\mathbf{t}}_2^i(\varepsilon^+, \varepsilon^-) \right) \delta_{i,j} \\ &\quad + i \left(\Delta \underline{\mathbf{t}}_1^i(\varepsilon^+, \varepsilon^+) \cdot \underline{\mathbf{g}}_\alpha^{i,j}(\varepsilon^+) \cdot \Delta \underline{\mathbf{t}}_2^j(\varepsilon^+, \varepsilon^-) - \Delta \underline{\mathbf{t}}_1^i(\varepsilon^+, \varepsilon^-) \cdot \underline{\mathbf{g}}_\alpha^{i,j}(\varepsilon^-) \cdot \Delta \underline{\mathbf{t}}_2^j(\varepsilon^-, \varepsilon^-) \right), \end{aligned} \quad (3.52)$$

darstellen.

Für eine numerische Umsetzung der Gleichungen (3.50), (3.51) und (3.52) ist es zweckmäßig, alle Größen in Darstellungen zu verwenden, bei denen nur einer der beiden Grenzwerte für reelle Energien verwendet wird. Dies ist möglich und wird in Anhang A erläutert. Im Folgenden werden deshalb alle Größen unter Verwendung des Grenzwertes ε^+ ausgedrückt. Entsprechend den Eigenschaften der „verallgemeinerten“ Einzelstreuer-T-Matrizen unter der Randbedingung sphärisch symmetrischer Potentiale gilt

$$\Delta \underline{\mathbf{t}}_2^i(\varepsilon^+, \varepsilon^-) = \Delta \underline{\mathbf{t}}_1^i(\varepsilon^-, \varepsilon^+)^T, \quad (3.53)$$

$$\Delta \underline{\mathbf{t}}_2^i(\varepsilon^+, \varepsilon^+) = \Delta \underline{\mathbf{t}}^i(\varepsilon^+), \quad (3.54)$$

$$\Delta \underline{\mathbf{t}}_2^i(\varepsilon^-, \varepsilon^-) = \Delta \underline{\mathbf{t}}^i(\varepsilon^-) = \Delta \underline{\mathbf{t}}^i(\varepsilon^+)^{\dagger}, \quad (3.55)$$

mit der Differenz der T-Matrizen $\Delta \underline{\mathbf{t}}^i(z)$. Ferner ergeben sich unter Verwendung der Transformationsvorschriften aus Anhang A folgende Relationen:

$$\Delta \underline{\mathbf{t}}_2^i(\varepsilon^+, \varepsilon^-) = \left(\Delta \underline{\mathbf{t}}^i(\varepsilon^+) \cdot \underline{\phi}^i(\varepsilon^+) \right) \cdot \underline{\boldsymbol{\mu}} = \Delta \underline{\mathbf{s}}^i(\varepsilon^+) \cdot \underline{\boldsymbol{\mu}}, \quad (3.56)$$

$$\Delta \underline{\mathbf{t}}_1^i(\varepsilon^+, \varepsilon^-) = \underline{\boldsymbol{\mu}} \cdot \underline{\phi}^i(\varepsilon^+)^{\dagger} \cdot \Delta \underline{\mathbf{t}}^i(\varepsilon^-) = \left(\Delta \underline{\mathbf{t}}^i(\varepsilon^+) \cdot \underline{\phi}^i(\varepsilon^+) \right)^{\dagger} \cdot \underline{\boldsymbol{\mu}} = \Delta \underline{\mathbf{s}}^i(\varepsilon^+)^{\dagger} \cdot \underline{\boldsymbol{\mu}}. \quad (3.57)$$

Mit Hilfe dieser Transformationen kann die Keldysh-Green-Funktion ausschließlich über den Grenzwert ε^+ ausgedrückt werden:

$$G^{< n,m}(\varepsilon; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mathbf{R}^n(\varepsilon^+; \mathbf{r}) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{< n,m}(\varepsilon^+) \cdot \mathbf{R}^m(\varepsilon^+; \mathbf{r}')^*, \quad (3.58)$$

mit den transformierten Strukturkonstanten

$$\underline{\bar{\mathbf{g}}}^{< n, m}(\varepsilon^+) = i \sum_{\alpha} \sum_{i, j \in \mathcal{P}_{\alpha}} \underline{\mathbf{g}}^{n, i}(\varepsilon^+) \cdot \underline{\bar{\gamma}}_{\alpha}^{i, j}(\varepsilon^+) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{m, j}(\varepsilon^+)^{\dagger} f(\varepsilon - \mu_{\alpha}), \quad (3.59)$$

und der Verbreiterungsfunktion

$$\begin{aligned} \underline{\bar{\gamma}}_{\alpha}^{i, j}(\varepsilon^+) &= i \left(\Delta \underline{\mathbf{s}}^i(\varepsilon^+)^{\dagger} - \Delta \underline{\mathbf{s}}^i(\varepsilon^+) \right) \delta_{i, j} \\ &+ i \left(\Delta \underline{\mathbf{t}}^i(\varepsilon^+) \cdot \underline{\bar{\mathbf{g}}}_{\alpha}^{i, j}(\varepsilon^+) \cdot \Delta \underline{\mathbf{s}}^j(\varepsilon^+) - \left(\Delta \underline{\mathbf{t}}^j(\varepsilon^+) \cdot \underline{\bar{\mathbf{g}}}_{\alpha}^{j, i}(\varepsilon^+) \cdot \Delta \underline{\mathbf{s}}^i(\varepsilon^+) \right)^{\dagger} \right). \end{aligned} \quad (3.60)$$

Zur Besserung der Unterscheidung werden die transformierten Strukturkonstanten der Verbreiterungsfunktion überstrichen.

Unter Ausnutzung der Translationsinvarianz des Gitters in zwei Dimensionen kann Gleichung (3.59) per Gitter-Fourier-Transformation (3.30) in

$$\underline{\bar{\mathbf{g}}}_{\mu, \mu'}^{<}(\varepsilon^+; \mathbf{k}_{\parallel}) = i \sum_{\alpha} \sum_{\nu, \nu' \in \mathcal{P}_{\alpha}} \underline{\mathbf{g}}_{\mu, \nu}(\varepsilon^+; \mathbf{k}_{\parallel}) \cdot \underline{\bar{\gamma}}_{\alpha, \nu, \nu'}(\varepsilon^+; \mathbf{k}_{\parallel}) \cdot \underline{\mathbf{g}}_{\mu', \nu'}(\varepsilon^+; \mathbf{k}_{\parallel})^{\dagger} f(\varepsilon - \mu_{\alpha}) \quad (3.61)$$

überführt werden. Diese Gleichungen wurden im SKKR-Programm implementiert.

Test der Prozedur zur Berechnung der Dichte

Um die Implementierung zu testen, wurde die lokale Zustandsdichte (LDOS) für eine gewählte Energie nach Gleichung (2.47) und unter Verwendung der Keldysh-Formel (2.79) als Funktion der Position der Atome in der Einheitszelle (z) und als Funktion des Imaginärteils in der Energie berechnet. Als Testsystem wurde ein Lithium-Volumensystem in BCC-Gitterstruktur (Gitterkonstante $a=3.51 \text{ \AA}$) mit Stapelfolge in (001)-Richtung verwendet. Für die Bestimmung der Strukturkonstanten der Green-Funktion des abgeschirmten Systems wurde ein Cluster mit 339 Atomen gewählt.

In Abbildung 3.6a ist das Ergebnis für die lokale Zustandsdichte dargestellt. Die Dichte ist wegen der Äquivalenz der Atome an allen Gitterplätzen identisch. Mit steigendem Imaginärteil der Energie nimmt der Wert für die lokale Zustandsdichte ab. Die Abnahme der Beiträge in der Zustandsdichte als Funktion des Imaginärteils in der Energie kann über ein einfaches Modell verstanden werden.

Zunächst sei ein System mit nur einem Energieniveau vereinbart. Für ein solches System hat die lokale Zustandsdichte auf der reellen Energieachse die Form

$$n(\varepsilon, \mathbf{r}) = |\varphi(\varepsilon_0, \mathbf{r})|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_0). \quad (3.62)$$

Durch das Einführen eines Imaginärteils η in der Energie kommt es zur lorentzartigen energetischen Verbreiterung,

$$n(\varepsilon + i\eta, \mathbf{r}) = |\varphi(\varepsilon_0, \mathbf{r})|^2 \frac{1}{\pi} \frac{\eta}{(\varepsilon - \varepsilon_0)^2 + \eta^2}. \quad (3.63)$$

Die energetische Verbreiterung der Zustandsdichte führt dazu, dass mit steigendem Imaginärteil der Energie das Maximum der lorentzartigen Einhüllenden abnimmt und deren Breite zunimmt. Das Maximum bleibt bei ε_0 fixiert.

Im gewählten Testsystem ist kein isoliertes Energieniveau, sondern ein Kontinuum von Zuständen vorhanden. Da alle Zustände von der Verbreiterung betroffen sind, kommt es für einen gewählten Realteil der Energie zur Überlagerung mehrerer benachbarter, energetisch verbreiteter Zustände. Die Zustandsdichte wird mit einem Lorentz-Profil gefaltet. In Abhängigkeit von der Form der LDOS auf der reellen Achse kann es sein, dass mit steigendem Imaginärteil der Energie die verbreiterte Zustandsdichte zu- oder abnimmt. In Abbildung 3.6a ist eine Abnahme mit steigendem Imaginärteil in der Energie zu erkennen. Die Abnahme ist für größere Imaginärteile in der Energie ausgeprägter.

In Abbildung 3.6b wurde die lokale Zustandsdichte entsprechend der Keldysh-Gleichung für verschiedene Werte des Imaginärteils der Energie berechnet. Es bleibt an dieser Stelle anzumerken, dass die Gültigkeit der Keldysh-Formel auf die reelle Energieachse beschränkt ist. Da für

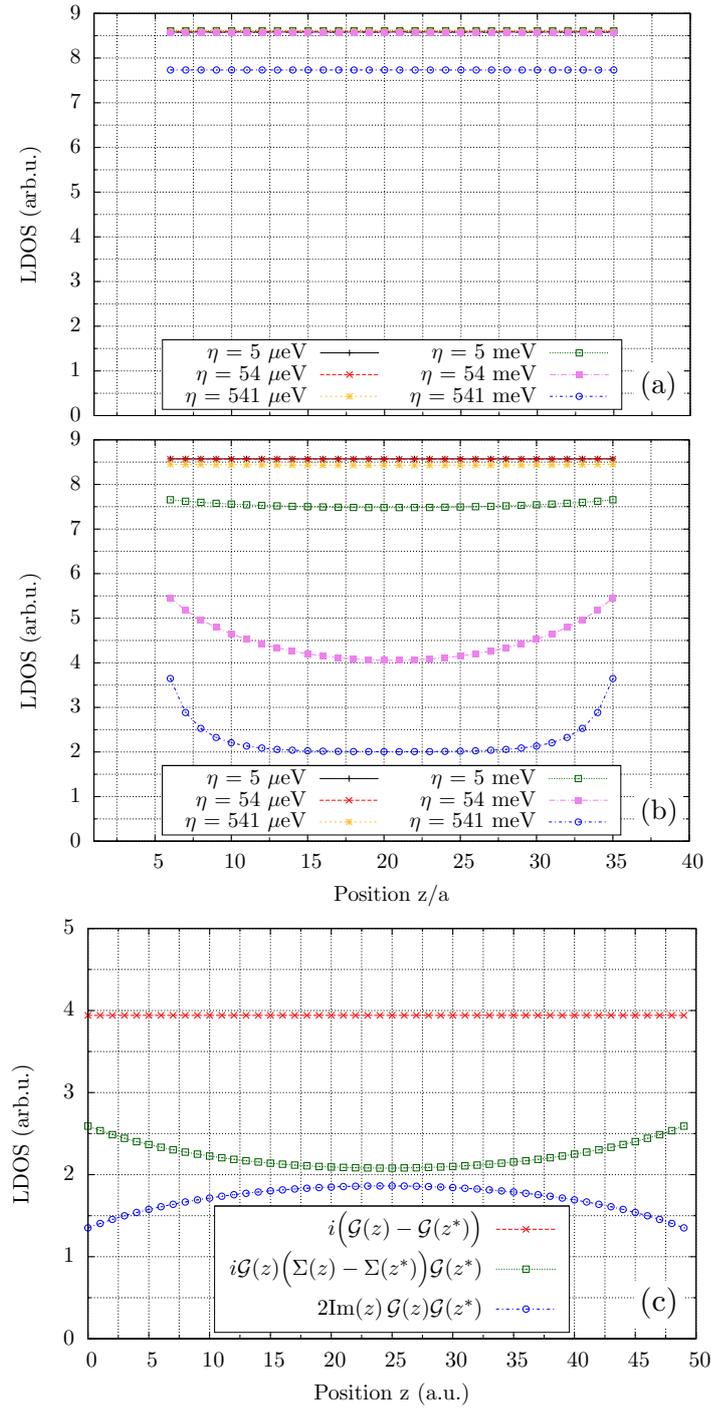


Abbildung 3.6.: Vergleich der LDOS (a) unter Verwendung des Imaginärteils der retardierten Green-Funktion und (b) unter Verwendung der Keldysh-Formel. (c) Darstellung der Anteile einer energetisch verbreiterten lokalen Zustandsdichte im Rahmen einer Finite-Differenzen-Beschreibung.

die Anwendung der Keldysh-Formel wegen der Polstellen der Green-Funktionen ein Imaginärteil erforderlich wird, kann an dieser Stelle geprüft werden, welchen Einfluss der Imaginärteil in der Energie auf die lokale Zustandsdichte hat. Für die Berechnung der LDOS wurden beide Verbreiterungsfunktionen der Zuleitungen berechnet, da an dieser Stelle ein Gleichgewichtsproblem betrachtet wird. Im Gleichgewicht sind die Formeln für die Dichte nach Gleichung (2.47) und (2.79) für verschwindende Imaginärteile η äquivalent.

Wiederum ist eine Abnahme der Werte für die lokale Zustandsdichte zu erkennen. Während die Abnahme in Abbildung 3.6a gleichmäßig für alle Atome erfolgte, ist die Abnahme in Abbildung 3.6b von einer zusätzlichen Ortsabhängigkeit überlagert. Je höher der Imaginärteil in der Energie ist, desto stärker nimmt die Dichte in der Mitte der Anordnung ab.

Auch dieses Verhalten kann qualitativ verstanden werden. Unter Verwendung der formalen Umschreibung des Spektraloperators (Gleichung (2.44)),

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} i \left(\mathcal{G}(z) - \mathcal{G}(z^*) \right) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \left[i \mathcal{G}(z) \left(\Sigma(z) - \Sigma(z^*) \right) \mathcal{G}(z^*) + 2 \operatorname{Im} \{z\} \mathcal{G}(z) \mathcal{G}(z^*) \right], \quad (3.64)$$

kann dieser in zwei Anteile zerlegt werden. Während der erste Term auf der rechten Seite die Struktur der Keldysh-Green-Funktion hat, ist der zweite Term direkt proportional zum Imaginärteil der Energie und zum „Betragsquadrat“ der Greenschen Resolvente. Dieser Term verschwindet in Abwesenheit von gebundenen Zuständen im Grenzwert für $\eta \rightarrow 0^+$. Um die Beiträge beider Terme zur verbreiterten lokalen Zustandsdichte zu demonstrieren, wurden diese im Rahmen einer Finite-Differenzen-Beschreibung (FDM) berechnet. Dazu wurde ein eindimensionales freies Elektronengas simuliert und ein Imaginärteil in der Energie in der Größenordnung von $\eta = 0.02 \text{ eV}$ verwendet. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.6c dargestellt. Während die Differenz zwischen retardierter und avancierter Green-Funktion konstant über alle Gitterpositionen ist, zeigt sich, dass der zur Keldysh-Green-Funktion proportionale Anteil denselben Verlauf wie die lokale Zustandsdichte in Abbildung 3.6b hat. Weiterhin ist zu erkennen, dass der zweite Term in Gleichung (3.64) das „Durchbiegen“ der lokalen Zustandsdichte als Funktion der z -Koordinate kompensiert.

In der FDM ist die Selbstenergie der Zuleitung proportional zu einfallenden ebenen Wellen, die infolge des Imaginärteils in der Energie exponentiell gedämpft werden. Mit größer werdendem Abstand zu den Zuleitungen werden mehr Beiträge vernachlässigt. Die Dämpfung ist die Ursache für die starke Ortsabhängigkeit der lokalen Zustandsdichte. Allerdings lässt sich dieser Mechanismus nicht ausnutzen, um eine numerisch „verbreiterte“ Keldysh-Green-Funktion zu korrigieren.

Insgesamt können die Beobachtungen wie folgt zusammengefasst werden: Bei Anwendung der Keldysh-Formel muss wegen der fehlenden Analytizität der Nichtgleichgewichts-Green-Funktion auf der reellen Energieachse gerechnet werden. Da die Green-Funktionen dort Polstellen besitzen, wird für die Rechnungen nicht auf, sondern parallel zur reellen Energieachse gerechnet. Es muss jedoch ein sehr kleiner Imaginärteil verwendet werden, denn mit einem endlichen Imaginärteil sind Fehler in der Beschreibung verbunden. Diese Vorgehensweise verlangt wegen der starken Strukturierung der Keldysh-Green-Funktion sehr dichte Netze für die Energie- und die Brillouin-Zonen-Integration. Speziell bei Verwendung der SKKR-Methode werden zusätzlich sehr große Cluster im Realraum für die Berechnung der Green-Funktion des Referenzsystems benötigt (siehe Anhang D.1). Jedoch geht dadurch die N-Skalierung in der SKKR verloren und verursacht erhöhte Rechenzeit und Ansprüche an die verwendeten numerischen Verfahren.

Da die lokalen Zustandsdichten unter Verwendung beider Formeln für sehr kleine Imaginärteile in der Energie gut übereinstimmen, lässt sich schlussfolgern, dass die Implementierung der Prozedur zur Berechnung der Dichte erfolgreich war.

3.2.3. Transmissionsfunktion

Zur Beschreibung des elektronischen Transportes mit Hilfe der KKR-Methode bieten sich zwei Möglichkeiten: einerseits der Kubo-Formalismus [23] in der Formulierung nach Baranger und Stone [24] und der Umsetzung nach Mavropoulos [50] (siehe Abschnitt 2.3.2), andererseits die Fisher-Lee-Gleichung [48] (siehe Abschnitt 2.3.1), d.h. unter Verwendung der elektronischen Selbstenergien der Zuleitungen.

Da die Formulierung nach Baranger und Stone bereits im SKKR-Programm implementiert und getestet wurde, kann die Umsetzung des Verfahrens nach Fisher und Lee gegen die Kubo-Formel getestet werden. Entsprechend der Arbeit von Mavropoulos [50] kann der Leitwert gemäß

$$\mathcal{T}(\varepsilon; \mathbf{k}_{\parallel}) = \sum_{\substack{\nu \in \mathcal{P}_{\mathcal{L}} \\ \mu \in \mathcal{P}_{\mathcal{R}}} } \text{Tr} \left\{ \underline{\mathbf{J}}^{\nu}(\varepsilon^{-}, \varepsilon^{+}) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{\nu, \mu}(\varepsilon^{+}; \mathbf{k}_{\parallel}) \cdot \underline{\mathbf{J}}^{\mu}(\varepsilon^{+}, \varepsilon^{-}) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{\mu, \nu}(\varepsilon^{-}; \mathbf{k}_{\parallel}) \right\} \quad (3.65)$$

mit den Strukturkonstanten der Green-Funktion $\underline{\mathbf{g}}$ und den KKR-Strom-Matrix-Elementen

$$\underline{\mathbf{J}}^{\nu}(z_1, z_2) = \frac{1}{d} \frac{e\hbar}{2mi} \int_{\Omega_{\nu}} d^3r \mathbf{R}^{\nu}(z_1; \mathbf{r}) \times \overleftrightarrow{\nabla} \mathbf{R}^{\nu}(z_2; \mathbf{r}) \quad (3.66)$$

berechnet werden. Infolge der ASA-Näherung wird ein Überlapp der atomaren Sphären zugelassen, weshalb die Querschnittsflächen A_{ν} nicht exakt wiedergegeben werden können. Daher wird über eine Schicht von ASA-Kugeln integriert und anschließend über die Schichtdicke d gemittelt. Eine weitreichende Diskussion wird in [50] geführt.

Zur Berechnung der Transmissionsfunktion nach Fisher und Lee wird die Auswertung des Ausdrucks

$$\begin{aligned} \mathcal{T}(\varepsilon) = \sum_{\substack{i, j \in \mathcal{P}_{\mathcal{L}} \\ k, l \in \mathcal{P}_{\mathcal{R}}}} \int_{\Omega_i} \int_{\Omega_j} \int_{\Omega_k} \int_{\Omega_l} d^3r_1 d^3r_2 d^3r_3 d^3r_4 \\ \Gamma_{\mathcal{L}}^{i, j}(\varepsilon; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) G^{j, k}(\varepsilon^{+}; \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \Gamma_{\mathcal{R}}^{k, l}(\varepsilon; \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) G^{l, i}(\varepsilon^{-}; \mathbf{r}_4, \mathbf{r}_1) \end{aligned}$$

benötigt. Das Produkt der Verbreiterungsfunktion der rechten Zuleitung $\Gamma_{\mathcal{R}}$ mit den beiden Green-Funktionen ist von der Struktur her identisch mit der Keldysh-Green-Funktion (3.50). Entsprechend der Ergebnisse des letzten Abschnitts müssen Matrixelemente der Form

$$\int_{\Omega_i} \int_{\Omega_j} d^3r_1 d^3r_2 \mathbf{R}^i(\varepsilon^{-}; \mathbf{r}_1) \times \Gamma_{\mathcal{L}}^{i, j}(\varepsilon; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \mathbf{R}^j(\varepsilon^{+}; \mathbf{r}_2) \quad (3.67)$$

ausgewertet werden. Die Berechnung der Transmission beschränkt sich daher auf spezielle Matrixelemente, die gemäß der Zerlegung der Verbreiterungsfunktion in Ein- und Zweizentrenbeiträge ebenfalls in Ein- $\underline{\mathbf{T}}_S^i$ und Zweizentrenbeiträge $\underline{\mathbf{T}}_M^{i, j}$ aufgespalten werden können. Die Transmissionsfunktion lautet

$$\mathcal{T}(\varepsilon) = \sum_{\substack{i, j \in \mathcal{P}_{\mathcal{L}} \\ k, l \in \mathcal{P}_{\mathcal{R}}}} \text{Tr} \left\{ \left(\delta_{i, j} \underline{\mathbf{T}}_S^i + \underline{\mathbf{T}}_M^{i, j} \right) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{j, k}(\varepsilon^{+}) \cdot \underline{\gamma}_{\mathcal{R}}^{k, l}(\varepsilon^{+}, \varepsilon^{-}) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{l, i}(\varepsilon^{-}) \right\}. \quad (3.68)$$

Für die Beiträge $\underline{\mathbf{T}}_S^i$ ergibt sich analog zu den Gleichungen (3.44), (3.45) und (3.46):

$$\begin{aligned} \underline{\mathbf{T}}_S^i &= (+i) \int_{\Omega_i} \int_{\Omega_j} \mathbf{R}^i(\varepsilon^{-}; \mathbf{r}_1) \times \Delta V^i(\mathbf{r}_1) \left(\tilde{G}_S^i(\varepsilon^{+}; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \tilde{G}_S^i(\varepsilon^{-}; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right) \Delta V^i(\mathbf{r}_2) \mathbf{R}^i(\varepsilon^{+}; \mathbf{r}_2) d^3r_1 d^3r_2 \\ &= -i \left(\Delta \underline{\mathbf{t}}_1^i(\varepsilon^{-}, \varepsilon^{+}) - \Delta \underline{\mathbf{t}}_2^i(\varepsilon^{-}, \varepsilon^{+}) \right). \end{aligned} \quad (3.69)$$

Im letzten Schritt wurden die „verallgemeinerten“ Einzelstreuer-T-Matrizen (3.47), (3.48) verwendet. Für die Zweizentrenbeiträge $T_M^{i, j}$ folgt

$$\begin{aligned} \underline{\mathbf{T}}_M^{i, j} &= i \int_{\Omega_i} \int_{\Omega_j} \mathbf{R}^i(\varepsilon^{-}; \mathbf{r}_1) \times \Delta V^i(\mathbf{r}_1) \tilde{\mathbf{R}}^i(\varepsilon^{+}; \mathbf{r}_1) \cdot \tilde{\underline{\mathbf{g}}}^{i, j}(\varepsilon^{+}) \cdot \tilde{\mathbf{R}}^j(\varepsilon^{+}; \mathbf{r}_2) \times \Delta V^j(\mathbf{r}_2) \mathbf{R}^j(\varepsilon^{+}; \mathbf{r}_2) d^3r_1 d^3r_2 \\ &\quad - i \int_{\Omega_i} \int_{\Omega_j} \mathbf{R}^i(\varepsilon^{-}; \mathbf{r}_1) \times \Delta V^i(\mathbf{r}_1) \tilde{\mathbf{R}}^i(\varepsilon^{-}; \mathbf{r}_1) \cdot \tilde{\underline{\mathbf{g}}}^{i, j}(\varepsilon^{-}) \cdot \tilde{\mathbf{R}}^j(\varepsilon^{-}; \mathbf{r}_2) \times \Delta V^j(\mathbf{r}_2) \mathbf{R}^j(\varepsilon^{-}; \mathbf{r}_2) d^3r_1 d^3r_2 \\ &= -i \left(\Delta \underline{\mathbf{t}}_1^i(\varepsilon^{-}, \varepsilon^{-}) \cdot \tilde{\underline{\mathbf{g}}}_{\mathcal{L}}^{i, j}(\varepsilon^{-}) \cdot \Delta \underline{\mathbf{t}}_2^j(\varepsilon^{-}, \varepsilon^{+}) - \Delta \underline{\mathbf{t}}_1^i(\varepsilon^{-}, \varepsilon^{+}) \cdot \tilde{\underline{\mathbf{g}}}_{\mathcal{L}}^{i, j}(\varepsilon^{+}) \cdot \Delta \underline{\mathbf{t}}_2^j(\varepsilon^{+}, \varepsilon^{+}) \right). \end{aligned} \quad (3.70)$$

Die Kombination von Gleichung (3.69) und (3.70) stimmt bis auf das Vorzeichen und vertauschte Energievariablen mit den „Strukturkonstanten“ der Verbreiterungsfunktion (3.52) überein. Die Transmissionsfunktion lautet daher

$$\mathcal{T}(\varepsilon) = - \sum_{\substack{i,j \in \mathcal{P}_{\mathcal{L}} \\ k,l \in \mathcal{P}_{\mathcal{R}}}} \text{Tr} \left\{ \underline{\gamma}_{\mathcal{L}}^{i,j}(\varepsilon^-, \varepsilon^+) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{j,k}(\varepsilon^+) \cdot \underline{\gamma}_{\mathcal{R}}^{k,l}(\varepsilon^+, \varepsilon^-) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{l,i}(\varepsilon^-) \right\}. \quad (3.71)$$

Diese Form ist bis auf das Auftreten von Einzentrenbeiträgen in den Strukturkonstanten der Verbreiterungsfunktion sehr ähnlich zu der Arbeit von Henk u.a. [88]. Das Vorhandensein bzw. das Fehlen von Einzentrenbeiträgen hängt von der Wahl der Wellenfunktionen ab, die so gewählt werden können, dass beispielsweise der Einzelstreubeitrag der Green-Funktion rein reell ist und damit für die Differenz der Selbstenergien keine Rolle spielt.

Die Transmissionsfunktion kann wiederum über nur einen Grenzwert, vorzugsweise ε^+ , ausgedrückt werden. Mit den Eigenschaften der T-Matrizen (3.53) ergibt sich

$$\begin{aligned} \underline{\gamma}_{\mathcal{L}}^{i,j}(\varepsilon^-, \varepsilon^+) &= i \left(\Delta \underline{\mathbf{t}}_1^i(\varepsilon^-, \varepsilon^+) - \Delta \underline{\mathbf{t}}_2^i(\varepsilon^-, \varepsilon^+) \right) \delta_{i,j} \\ &+ i \left(\Delta \underline{\mathbf{t}}_1^i(\varepsilon^-, \varepsilon^-) \cdot \underline{\mathbf{g}}_{\mathcal{L}}^{i,j}(\varepsilon^-) \cdot \Delta \underline{\mathbf{t}}_2^j(\varepsilon^-, \varepsilon^+) - \Delta \underline{\mathbf{t}}_1^i(\varepsilon^-, \varepsilon^+) \cdot \underline{\mathbf{g}}_{\mathcal{L}}^{i,j}(\varepsilon^+) \cdot \Delta \underline{\mathbf{t}}_2^j(\varepsilon^+, \varepsilon^+) \right) \\ &= (-i) \left(\Delta \underline{\mathbf{t}}_1^i(\varepsilon^+, \varepsilon^-) - \Delta \underline{\mathbf{t}}_2^i(\varepsilon^+, \varepsilon^-) \right)^T \delta_{i,j} \\ &+ (-i) \left(\Delta \underline{\mathbf{t}}_1^i(\varepsilon^+, \varepsilon^+) \cdot \underline{\mathbf{g}}_{\mathcal{L}}^{i,j}(\varepsilon^+)^T \cdot \Delta \underline{\mathbf{t}}_2^j(\varepsilon^+, \varepsilon^-) - \Delta \underline{\mathbf{t}}_1^i(\varepsilon^+, \varepsilon^-) \cdot \underline{\mathbf{g}}_{\mathcal{L}}^{i,j}(\varepsilon^-)^T \cdot \Delta \underline{\mathbf{t}}_2^j(\varepsilon^-, \varepsilon^-) \right)^T. \end{aligned} \quad (3.72)$$

Wegen der Transformationen (3.56) und (3.57) kann eine alternative Form der Strukturkonstanten der Verbreiterungsfunktion analog zu Gleichung (3.60) definiert werden:

$$\begin{aligned} \overline{\underline{\gamma}}_{\mathcal{L}}^{i,j}(\varepsilon^+) &= (-i) \left(\Delta \underline{\mathbf{s}}^i(\varepsilon^+)^{\dagger} - \Delta \underline{\mathbf{s}}^i(\varepsilon^+) \right)^T \delta_{i,j} \\ &+ (-i) \left(\Delta \underline{\mathbf{t}}^i(\varepsilon^+) \cdot \underline{\mathbf{g}}_{\mathcal{L}}^{i,j}(\varepsilon^+)^T \cdot \Delta \underline{\mathbf{s}}^i(\varepsilon^+) - \left(\Delta \underline{\mathbf{t}}^i(j\varepsilon^+) \cdot \underline{\mathbf{g}}_{\mathcal{L}}^{j,i}(\varepsilon^+)^T \cdot \Delta \underline{\mathbf{s}}^j(\varepsilon^+) \right)^{\dagger} \right)^T. \end{aligned} \quad (3.73)$$

Unter Ausnutzung der zweidimensionalen Translationsinvarianz des Gitters mit Basis ergibt sich für die Transmissionsfunktion

$$\mathcal{T}(\varepsilon; \mathbf{k}_{\parallel}) = - \sum_{\substack{\nu, \nu' \in \mathcal{P}_{\mathcal{L}} \\ \mu, \mu' \in \mathcal{P}_{\mathcal{R}}}} \text{Tr} \left\{ \underline{\gamma}_{\mathcal{L}}^{\nu, \nu'}(\varepsilon^-, \varepsilon^+; \mathbf{k}_{\parallel}) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{\nu', \mu}(\varepsilon^+; \mathbf{k}_{\parallel}) \cdot \underline{\gamma}_{\mathcal{R}}^{\mu, \mu'}(\varepsilon^+, \varepsilon^-; \mathbf{k}_{\parallel}) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{\mu', \nu}(\varepsilon^-; \mathbf{k}_{\parallel}) \right\} \quad (3.74)$$

bzw. unter ausschließlicher Verwendung des Grenzwerts ε^+

$$\mathcal{T}(\varepsilon; \mathbf{k}_{\parallel}) = - \sum_{\substack{\nu, \nu' \in \mathcal{P}_{\mathcal{L}} \\ \mu, \mu' \in \mathcal{P}_{\mathcal{R}}}} \text{Tr} \left\{ \overline{\underline{\gamma}}_{\mathcal{L}}^{\nu, \nu'}(\varepsilon^+; \mathbf{k}_{\parallel}) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{\nu', \mu}(\varepsilon^+; \mathbf{k}_{\parallel}) \cdot \overline{\underline{\gamma}}_{\mathcal{R}}^{\mu, \mu'}(\varepsilon^+; \mathbf{k}_{\parallel}) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{\mu', \nu}(\varepsilon^+; \mathbf{k}_{\parallel})^{\dagger} \right\}. \quad (3.75)$$

Diese Gleichung wurde im SKKR-Programm implementiert. Beim Vergleich der Formeln für die Transmissionsfunktion (3.65) und (3.74) fällt auf, dass die Strukturkonstanten der Verbreiterungsfunktion die Bedeutung der KKR-Strom-Matrix-Elemente übernehmen. Jedoch sind die Strukturkonstanten abhängig von \mathbf{k}_{\parallel} , während die Strom-Matrix-Elemente in Gleichung (3.66) dies nicht sind. Außerdem wird für die Berechnung der Strom-Matrix-Elemente die erste Ableitung der Wellenfunktion bezüglich des Ortes benötigt, während die Berechnung der Strukturkonstanten der Verbreiterungsfunktion $\underline{\gamma}$ ohne numerische Differentiation auskommt.

Test der Prozedur zur Berechnung der Transmissionsfunktion

Um die Berechnung der Transmissionsfunktion entsprechend Gleichung (3.75) zu testen, wurden zunächst die Transmissionskoeffizienten für verschiedene Volumensysteme untersucht. Insbesondere wurden Lithium in BCC-Struktur mit einer Gitterkonstanten $a = 3.51 \text{ \AA}$, Eisen in BCC-Struktur

Tabelle 3.1.: Vergleich der Transmissionswerte zwischen dem Verfahren nach Baranger und Stone (\mathcal{T}_{BS}) und Fisher und Lee (\mathcal{T}_{FL}).

System	\mathcal{T}_{BS}	\mathcal{T}_{FL}	$ \mathcal{T}_{\text{BS}} - \mathcal{T}_{\text{FL}} /\mathcal{T}_{\text{FL}}$ (%)
Li ($l_{\text{max}} = 2$)	1.0849	1.2146	10.6733
Li ($l_{\text{max}} = 3$)	1.1977	1.2102	1.0353
Fe (Spin \uparrow)	1.0761	0.9891	8.7907
Fe (Spin \downarrow)	1.9494	1.8656	4.4955
Ni (Spin \uparrow)	1.5339	1.5317	0.1470
Ni (Spin \downarrow)	4.6310	4.5406	1.9911

mit einer Gitterkonstanten $a = 2.87 \text{ \AA}$ und Nickel in FCC-Struktur mit einer Gitterkonstanten $a = 3.52 \text{ \AA}$ betrachtet.

Für alle drei Systeme wurden 40 Atome in der (001)-Richtung der jeweiligen Gitterstruktur zwischen zwei idealen halbumendlichen Elektroden modelliert. Zur Berechnung der Transmission für die drei verschiedenen Systeme wurden die jeweilige Fermi-Energie und ein k_{\parallel} -Netz mit einer Dichte von 200×200 Punkten in der ersten Brillouin-Zone verwendet. Der Imaginärteil der Energie betrug $\eta \approx 3.98 \cdot 10^{-7} \text{ Ry}$ ($5.17 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$).

Für die Bestimmung der Transmissionskoeffizienten nach Fisher und Lee (3.75) wurden vier Lagen pro Pufferbereich ($\mathcal{P}_{\mathcal{L}}$, $\mathcal{P}_{\mathcal{R}}$) benutzt, um die Selbstenergie zu bestimmen. Im Rahmen der Methode nach Baranger und Stone (3.65) wurden dieselben Positionen zur Berechnung der KKR-Strom-Matrixelemente (3.66) und deren Mittlung benutzt. Während für Eisen und Nickel eine Drehimpulsentwicklung von $l_{\text{max}} = 3$ verwendet wurde, wurde die Transmission durch Lithium mit $l_{\text{max}} = 2$ und $l_{\text{max}} = 3$ charakterisiert.

In Tabelle 3.1 sind die integrierten Transmissionswerte an der Fermi-Energie nach dem Verfahren von Baranger und Stone sowie Fisher und Lee aufgelistet. Die Differenzen zwischen beiden Verfahren sind klein und die prozentuale Abweichung zwischen den Ergebnissen schwankt zwischen 0.1 und 10 %. Die größte Abweichung ist am Beispiel von Lithium mit $l_{\text{max}} = 2$ zu erkennen. Eine Erhöhung von $l_{\text{max}} = 2$ auf $l_{\text{max}} = 3$ verbessert die Beschreibung nach Baranger und Stone enorm. Es ergibt sich ein Transmissionswert von 1.1977 und damit eine Abweichung von $\approx 1 \%$ gegenüber der Rechnung nach Fisher und Lee. Wie bereits angemerkt, unterscheiden sich beide Methoden darin, dass Baranger und Stone die Strom-Matrix-Elemente und Fisher und Lee die Selbstenergien verwenden. Die Abweichungen in den Transmissionswerten zeigen deutlich, wie sensitiv die Konvergenz der Transmissionsfunktion von der Drehimpulsentwicklung der Strom-Matrix-Elemente abhängt (siehe auch [88]).

In Abbildung 3.7 sind die Transmissionskoeffizienten an der Fermi-Energie für die verschiedenen Systeme als Funktion von k_{\parallel} abgebildet. Die Methode nach Baranger und Stone (Abbildung 3.7a) führt zu „verwaschenen“ Strukturen im Vergleich zu den Ergebnissen nach Fisher und Lee (Abbildung 3.7b).

Insbesondere fällt auf, dass für das System aus Lithium ($l_{\text{max}} = 2$) in einem schmalen Bereich entlang der Brillouin-Zonen-Grenze ($\bar{M} - \bar{X}$) eine deutliche Abnahme der Transmission erfolgt. Für die Transmission durch Eisen, speziell für den Minoritätsspin existieren sehr große Unterschiede zwischen beiden Methoden in einem Bereich um das Brillouin-Zonen-Zentrum $\bar{\Gamma}$. Für den Majoritätsspin sind Abweichungen zwischen beiden Rechnungen in der Nähe der \bar{X} -Punkte sichtbar.

Die Eigenzustände eines idealen Festkörpers sind Blochwellen, die sich reflexionsfrei im Festkörper ausbreiten können. Deshalb darf die Transmissionsfunktion in jedem Punkt der Brillouin-Zone nur ganzzahlig sein. Für den Fall, dass sich N Bänder bei einer festen Energie und an einem Punkt in der Brillouin-Zone überlagern, ist der Transmissionswert genau N . Jede Abweichung vom ganzzahligen Wert der Transmission stellt einen Fehler dar. Um die Transmissionswerte genauer zu charakterisieren, wurden die Abweichungen zwischen errechneten Transmissionswerten beider Methoden im Bezug auf den nächstliegenden ganzzahligen Wert gebildet. In Abbildung 3.7c und d sind die Abweichungen der Transmission vom ganzzahligen Wert für die Methode nach Baranger und Stone bzw. nach Fisher und Lee in der ersten Brillouin-Zone dargestellt. Die Werte für die

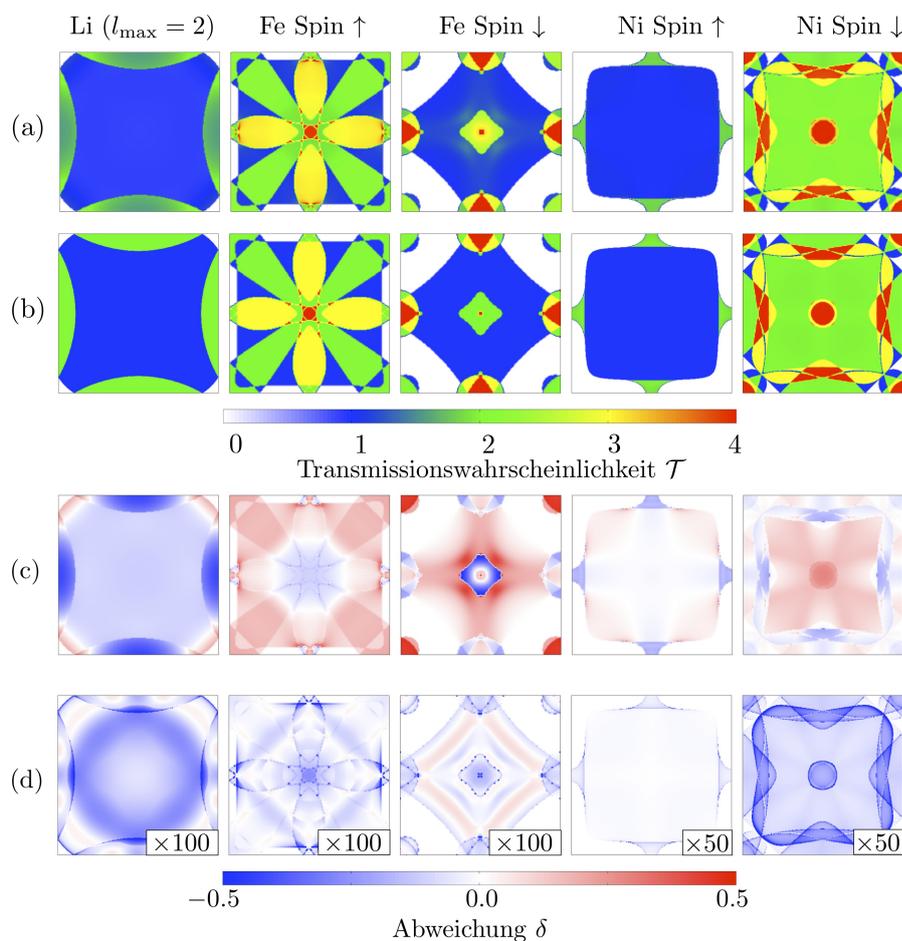


Abbildung 3.7.: Vergleich der Transmissionskoeffizienten an der Fermi-Energie als Funktion von $k_{||}$ für reine Volumensysteme in (001)-Orientierung nach der Methode von (a) Baranger und Stone und (b) Fisher und Lee. Um die Unsicherheit beider Methoden darzustellen, wurden die Abweichungen der Transmissionswerte vom ganzzahligen Wert für die Methode nach (c) Baranger und Stone und (d) Fisher und Lee dargestellt. Die Werte für (d) wurden mit den Faktoren multipliziert, welche am Rand der Grafiken angegeben sind.

Abweichungen nach Fisher und Lee (Abbildung 3.7d) wurden mit dem Faktor, welcher im unteren Teil der jeweiligen Grafik angegeben wurde, multipliziert. Es fällt positiv auf, dass der Faktor je nach System 50 oder gar 100 beträgt.

Die positiven und negativen Abweichungen wurden getrennt voneinander über die erste Brillouinzone integriert. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. Der visuelle Eindruck wird bestätigt. Die Methode nach Fisher und Lee unterschätzt die ganzzahligen Werte der Transmission (wenn auch nur geringfügig). Ebenso ist deutlich zu erkennen, dass die Methode nach Baranger und Stone Abweichungen im positiven wie im negativen Bereich besitzt, so dass sich Fehler im Integral kompensieren können.

Eine genaue Charakterisierung der Transmission hinsichtlich des Konvergenzverhaltens gegenüber verschiedenen Parametern erfolgte bei Henk u.a. [88]. Insbesondere im Hinblick auf das SKKR-Verfahren wurden dabei die Konvergenz bezüglich der Drehimpulsentwicklung (l_{\max}), der Einfluss des repulsiven Potentials des Referenzsystems und die Größe des Clusterradius des Systems mit abgeschirmten Strukturkonstanten überprüft. Im Wesentlichen konnten die Abweichungen zwischen beiden Methoden mit dem Konvergenzverhalten der Strom-Matrix-Elemente im Verfahren nach Baranger und Stone infolge der endlichen Drehimpulsentwicklung begründet werden. Bei einer sorgfältigen Wahl der drei Parameter produzieren beide Methoden nahezu

Tabelle 3.2.: Vergleich der Transmissionswerte und deren negativen und positiven Abweichungen (δ^- , δ^+) von ganzzahligen Werten für das Verfahren nach Baranger und Stone (\mathcal{T}_{BS}) und nach Fisher und Lee (\mathcal{T}_{FL}).

System	\mathcal{T}_{BS}	δ_{BS}^-	δ_{BS}^+	\mathcal{T}_{FL}	δ_{FL}^-	δ_{FL}^+
Li ($l_{max} = 2$)	1.0849	-0.1303	0.0064	1.2146	-0.0015	0.0000
Li ($l_{max} = 3$)	1.1977	-0.0158	0.0048	1.2102	-0.0003	0.0000
Fe (Spin \uparrow)	1.0761	-0.0127	0.0877	0.9891	-0.0006	0.0001
Fe (Spin \downarrow)	1.9494	-0.0180	0.0847	1.8656	-0.0003	0.0000
Ni (Spin \uparrow)	1.5339	-0.0226	0.0259	1.5317	-0.0166	0.0002
Ni (Spin \downarrow)	4.6310	-0.0403	0.1205	4.5406	-0.0301	0.0004

identische Ergebnisse. Jedoch konvergiert die Transmissionsfunktion nach der Formel von Fisher und Lee schneller.

Zusammengefasst lässt sich bemerken, dass die Implementierung der Fisher-Lee-Formel im Rahmen der KKR-Methode gelungen ist. Insbesondere konnte die Berechnung der Transmissionsfunktion, die fast ganzzahlige Werte für Volumensysteme liefert, verbessert werden. Allein deshalb sollte diese Methode für die Berechnung der Transmission durch Tunnelbarrieren, bei welchen nur sehr kleine Zahlenwerte für die Transmission die Regel sind, Anwendung finden. Die Methode nach Baranger und Stone erscheint anhand der Abweichungen vom ganzzahligen Transmissionswert eher ungenau. Da sich offensichtlich Fehler bei der Integration kompensieren können, werden dennoch vergleichbar gute Ergebnisse erreicht.

3.2.4. Anmerkungen zum selbstkonsistenten Zyklus

Bei Verwendung der Dezimationstechnik ist es notwendig, dass alle Informationen über die atomaren Eigenschaften der Zuleitungen bekannt sind. Neben der sich kontinuierlich wiederholenden Gitterstruktur der jeweiligen Zuleitung müssen die individuellen Streueigenschaften der Atome in den Zuleitungen fixiert sein. Dies wird in der Regel durch fixierte Einzelstreuer-T-Matrizen eines Volumensystems in gleicher Orientierung wie die Zuleitung bewerkstelligt. Zusätzlich werden für die Lösung der Poisson-Gleichung die Ladungsmomente der Atome der Zuleitung benötigt. Diese werden ebenfalls den entsprechenden Berechnungen des orientierten Volumensystems entnommen.

Die Bestimmung der Elektronenstruktur unter angelegter elektrischer Spannung erfordert, dass die Randbedingungen an die Potentiale in den Zuleitungen erfüllt werden. Insbesondere muss gewährleistet sein, dass das elektrostatische Potential um den konstanten Beitrag der elektrischen Spannung verschoben wird. Dafür ist es notwendig, dass die verschobenen Potentiale der Zuleitungen während der selbstkonsistenten Rechnung fixiert sind und die Einzelstreuer-T-Matrizen aus dem verschobenen Potential berechnet werden. Eine energetische Verschiebung der T-Matrizen der Zuleitungen ist nicht möglich, da ansonsten die asymptotischen Randbedingungen an die Wellenfunktionen des Einzelstreuers, die außerhalb der jeweiligen atomaren Zelle durch ein freies Elektronengas gegeben sind, nicht korrekt gestellt werden. Die Ladungsmomente hingegen können wie bereits in der Rechnung ohne externe elektrische Spannung aus der jeweiligen Volumenrechnung verwendet werden.

3.3. Beispiele

Im Folgenden wird die implementierte Version der Nichtgleichgewichts-Green-Funktion an einigen ausgewählten Systemen mit Translationsinvarianz in zwei Dimensionen demonstriert. Dabei werden zunächst die Elektronenstruktur und abgeleitete Größen unter Spannung für ideale Plattenkondensatorgeometrien auf quantenmechanischer Ebene modelliert.

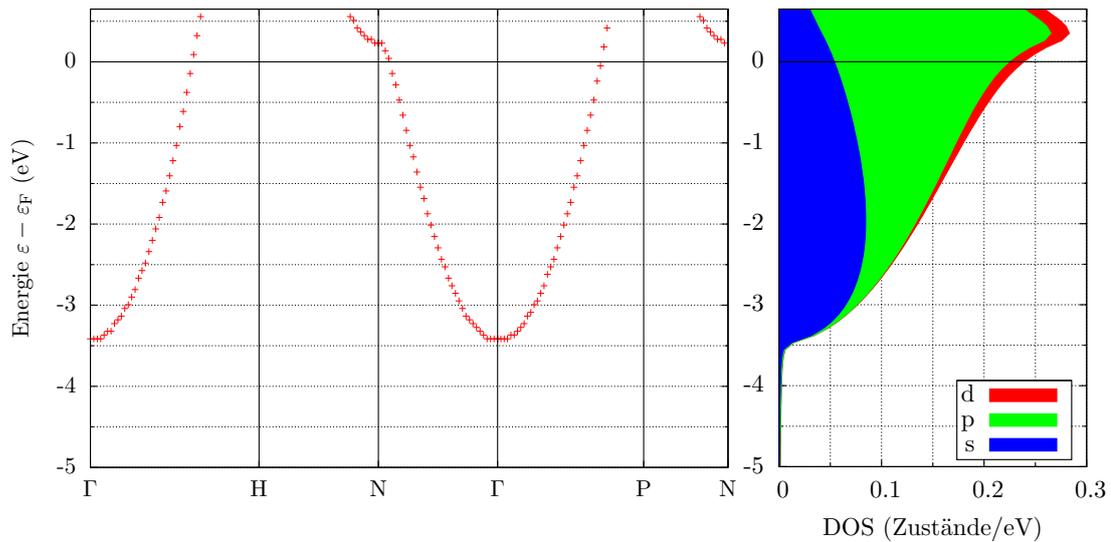


Abbildung 3.8.: Bandstruktur (links) und Zustandsdichte (rechts) von metallischem Lithium im Volumensystem (BCC Struktur).

3.3.1. Anwendung auf metallisches Lithium

Unter Verwendung der Keldysh-Green-Funktion wurden die elektronischen Eigenschaften an einem Plattenkondensator aus Lithium in BCC-Gitterstruktur in (001)-Richtung bestimmt. Als Kondensatormaterial wurde Lithium gewählt, da für die Drehimpulsentwicklung mit $l_{\max} = 2$ gerechnet werden darf, ohne dass wesentliche Änderungen in Form und Größe der Zustandsdichte auftreten. Eine Vergrößerung von $l_{\max} = 2$ auf $l_{\max} = 3$ würde dagegen eine Vervierfachung des Speicheraufwandes und damit einhergehend eine deutliche Erhöhung des Rechenaufwandes bedeuten.

Lithium im Volumensystem besitzt drei Elektronen, wovon die 1s-Zustände wegen ihrer energetischen Lage ($\varepsilon - \varepsilon_F \approx -45$ eV) als Kernelektronen behandelt werden. Diese Elektronen bilden wegen des geringen Überlapps der Wellenfunktion nur sehr schwach ausgeprägte Bänder. Bei Lithium handelt es sich daher um ein monovalentes Metall.

In Abbildung 3.8 sind die Bandstruktur und die Zustandsdichte der Valenzzustände für Lithium in BCC-Gitterstruktur mit einer Gitterkonstanten von $a = 3.51$ Å dargestellt. Wegen der parabelförmigen Bänder ist Lithium ein Metall mit fast freien Valenzelektronen. Das Potential der Kerne, das zusätzlich von den tief liegenden 1s-Zuständen abgeschirmt wird, stellt lediglich eine schwache Störung dar. Die Zustandsdichte zeigt das charakteristische wurzelförmige Verhalten, welches von einem freien Elektronengas zu erwarten ist [28]. Oberhalb der Fermi-Energie existiert eine van-Hove-Singularität [90]. Diese geht mit einem Sattelpunkt in der Bandstruktur am Hochsymmetriepunkt N einher. Der Fermi-Wellenvektor für Lithium wurde aus der Bandstruktur entlang der Linie $\Gamma - H$ bestimmt und hat einen Wert von $k_F^{\perp} = 1.082$ Å⁻¹, der in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert von $k_F = 1.12$ Å⁻¹ [28] ist.

Der Plattenkondensator ohne elektrische Spannung

Für weitere Rechnungen wurde ein Plattenkondensator aus Lithium in BCC (001)-Orientierung gewählt. Die beiden Elektroden umfassen jeweils 18 Lagen, welche durch eine Vakuumregion separiert sind. Die Dicke der Barriere beträgt $d = 8.775$ Å und entspricht 5 Monolagen Lithium (siehe rechte Abbildung in 3.9). Die selbstkonsistente Rechnung wurde unter Verwendung der Dezimationstechnik durchgeführt. Somit wurde sichergestellt, dass die beiden Zuleitungen als „halbunendlich“ bezeichnet und daher als Reservoir aufgefassen werden dürfen.

Die lokalen Zustandsdichten in der Nähe der Oberflächen der beiden Platten sind in Abbildung 3.9 dargestellt. Zum Vergleich ist die Zustandsdichte des Volumensystems hinterlegt. Die Kondens-

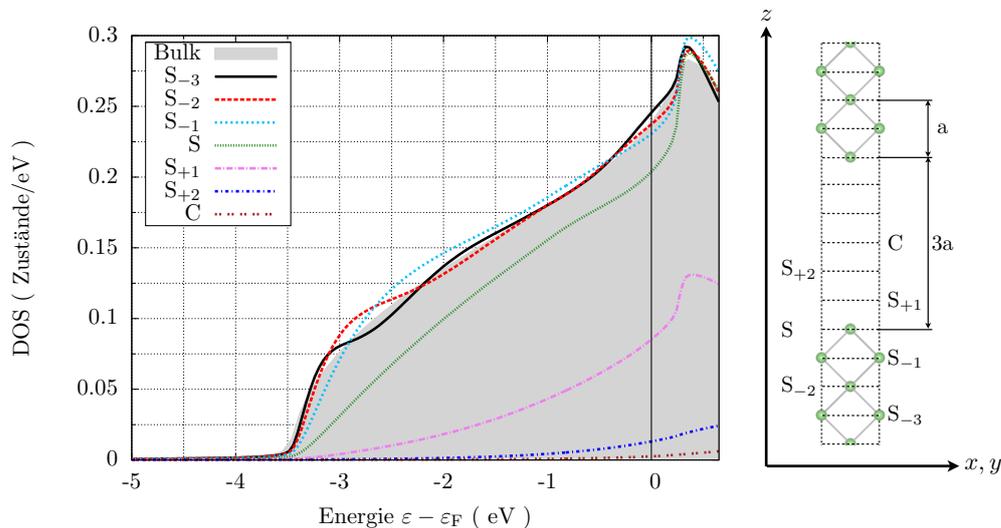


Abbildung 3.9.: Lokale Zustandsdichten des Plattenkondensators in der Nähe einer der Oberflächen der beiden Metallelektroden (links). Schematische Darstellung des Lithium-Plattenkondensators (rechts).

satorgeometrie weist eine Spiegelsymmetrie auf. Daher sind nur die lokalen Zustandsdichten in der Nähe einer der beiden Oberflächen des Kondensators abgebildet.

Die lokalen Zustandsdichten in der Elektrode (S_{-3} , S_{-2} , S_{-1} und S) weisen eine dem Volumensystem ähnliche Struktur auf. Insbesondere befindet sich die van-Hove-Singularität oberhalb der Fermi-Energie ($\varepsilon \approx \varepsilon_F + 0.3 \text{ eV}$). Ihre Position ändert sich nicht und ist bis eine Lage vor der Elektrode (S_{+1}) ein charakteristisches Merkmal der lokalen Zustandsdichten. Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass die Zustandsdichten für die Positionen S_{-3} , S_{-2} und S_{-1} leichte Modulationen im Vergleich zur Zustandsdichte im Volumensystem aufweisen. Diese Resonanzerscheinung wird durch den Vakuumspalt hervorgerufen.

Generell zeigt sich, dass die Zustandsdichten vor der Oberfläche (S_{+1} , S_{+2} , C) flacher sind und bereits ab der zweiten Lage vor der Oberfläche (S_{+2} , C) fast keinen Beitrag liefern. Der Vakuumspalt stellt eine Barriere für die Elektronen dar, weshalb auch kaum Zustände in den Lagen S_{+1} und C vorhanden sind.

Mit kleineren lokalen Zustandsdichten sind auch kleinere Teilchenzahldichten verbunden. Um dies zu illustrieren, ist in Abbildung 3.10a die Valenzladung als Funktion der z -Koordinate dargestellt. Die Teilchenzahldichte der Valenzelektronen ist bereits vor der Oberfläche reduziert und es findet hauptsächlich eine Umbesetzung von Zuständen in S nach S_{+1} statt. Die Änderung der Ladungsdichte in Bezug auf ein ideales freies Elektronengas ist daher auch auf einen sehr schmalen Bereich um die Oberfläche beschränkt (Abbildung 3.10b).

Dass die Elektronen nicht mehr so stark an den Atomrümpfen gebunden sind und damit auch eine endliche Wahrscheinlichkeit besteht, dass Zustände auch vor der Oberfläche vorhanden sind, hat weitreichende Konsequenzen. Insbesondere stellt der Vakuumspalt eine Störung der Periodizität dar und kann daher vereinfacht als Defekt betrachtet werden. Im Rahmen der linearen Antwort-Theorie kann die Störung der Periodizität des Potentials und die damit verbundene Störung der Ladungsdichte mit den so genannten Friedel-Oszillationen in Einklang gebracht werden [91, 92]. Entsprechend der Dimensionalität des Defektes ergibt sich ein charakteristisches Abklingverhalten der Friedel-Oszillationen [91]. Üblicherweise werden Defekte als kleine Störungen angenommen, so dass die Änderung in der Teilchenzahldichte $\delta n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) - \hat{n}(\mathbf{r})$ zwischen gestörtem und ungestörtem System linear vom Störpotential abhängt

$$\delta n(\mathbf{r}) = \int d^3 r' \hat{\chi}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r}'). \quad (3.76)$$

Die Funktion $\hat{\chi}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ entspricht der Suszeptibilität des ungestörten Elektronensystems. Im Vergleich zum Volumensystem stellt der Vakuumspalt keine kleine, sondern eine große Störung dar,

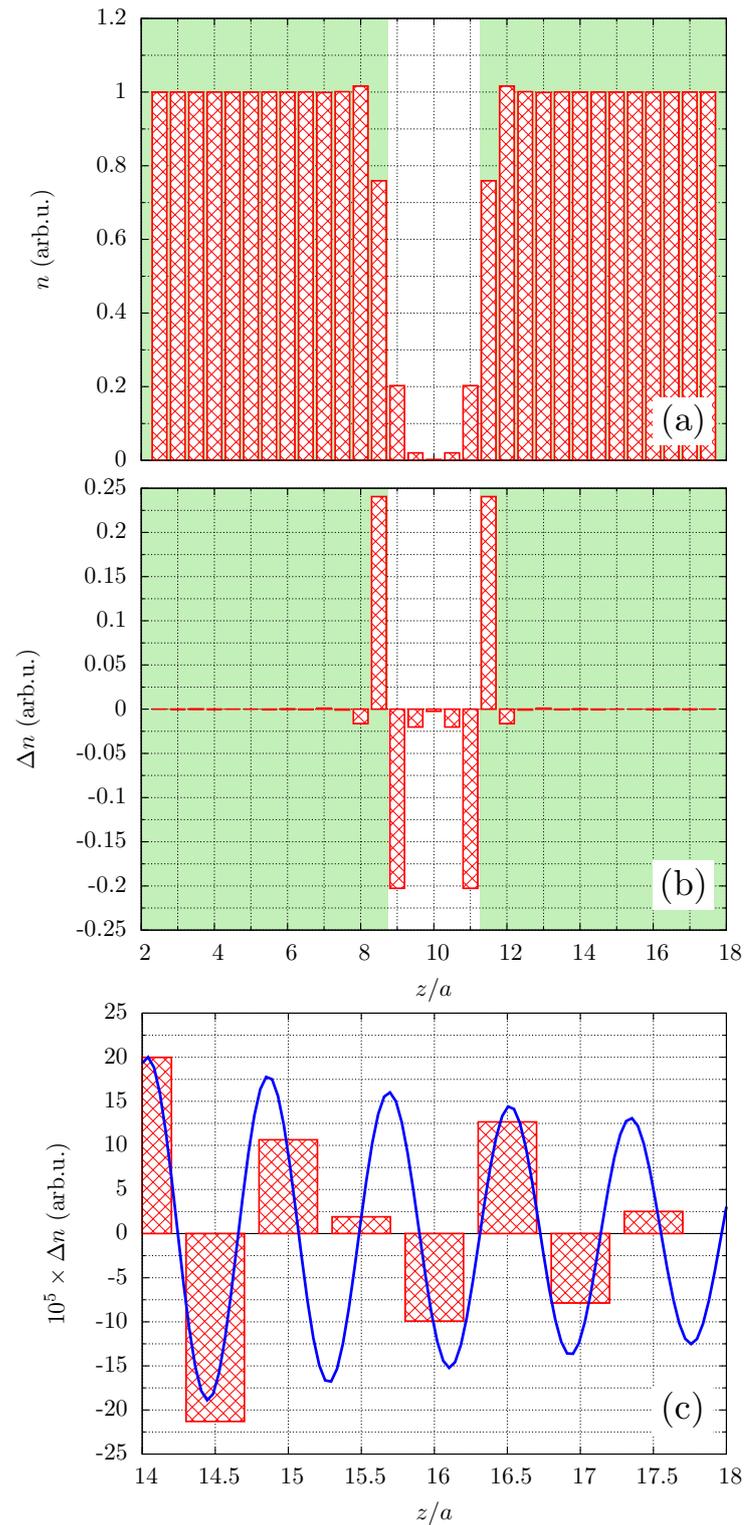


Abbildung 3.10.: Darstellung der (a) Teilchenzahldichte der Valenzelektronen, (b) Änderung der Teilchenzahldichte infolge der Vakuumbarriere und (c) Friedel-Oszillationen im asymptotischen Grenzwert für den Lithium-Plattenkondensator aus der Rechnung (Balken) und entsprechend einer Kurvenanpassung (Linie).

und die lineare Antwort-Theorie entsprechend Gleichung (3.76) ist im Allgemeinen nicht mehr gültig. Dennoch kann ein einfacher Zusammenhang zwischen Potentialstörung und Dichteänderung gefunden werden. Die Dichteänderung, ausgedrückt über die Green-Funktion und unter Verwendung des T-Operators (2.52), lautet [92]

$$\begin{aligned}\Delta n(\mathbf{r}) &= -\frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \operatorname{Im} \left\{ G(\varepsilon^+; \mathbf{r}, \mathbf{r}) - \hat{G}(\varepsilon^+; \mathbf{r}, \mathbf{r}) \right\} \\ &= -\frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \operatorname{Im} \left\{ \int d^3 r' d^3 r'' \hat{G}(\varepsilon^+; \mathbf{r}, \mathbf{r}') T(\varepsilon^+; \mathbf{r}', \mathbf{r}'') \hat{G}(\varepsilon^+; \mathbf{r}'', \mathbf{r}) \right\} .\end{aligned}\quad (3.77)$$

Für weitere Betrachtungen wird als ungestörtes System ein freies Elektronengas angenommen. Für große Abstände, d.h. im asymptotischen Grenzfall, ergibt sich für die durch einen Punktdefekt verursachte Dichteänderung ein Verhalten der Form

$$\Delta n(\mathbf{r}) \approx \frac{2m}{\hbar^2 (2\pi)^3} \frac{k_F |t(\varepsilon_F)|}{r^3} \cos(2k_F r + \delta) .\quad (3.78)$$

Die Potentialänderung verursacht Oszillationen mit einer Periode von $2k_F$ und einer Phasenverschiebung δ . Das charakteristische Abklingverhalten für einen Punktdefekt ist $1/r^3$. Für einen Flächendefekt in x - y -Richtung ändert sich dieses Verhalten zu $1/z^2$. Die Stärke des Störpotentials wird durch den Betrag der T-Matrix ausgedrückt.

Um die Friedel-Oszillationen zu skizzieren, wurde in Abbildung 3.10c die Änderung der Teilchendichte der Valenzelektronen als Funktion der z -Koordinate dargestellt. Neben den Ladungsdichteänderungen aus der selbstkonsistenten Rechnung wurde das analytische Verhalten gemäß

$$\Delta n(\mathbf{r}) = a \frac{\cos(2k_F z + b)}{z^2}\quad (3.79)$$

per Kurvenanpassung bestimmt. Mit dem Fermi-Wellenvektor aus der Bandstrukturrechnung des Volumensystems ergaben sich für die Modellfunktion folgende Parameterwerte

$$a = 0.039 \pm 0.003 \quad \text{und} \quad b = 0.802 \pm 0.012 .\quad (3.80)$$

Qualitativ beschreibt die Modellfunktion die Friedel-Oszillationen. Die Oszillationsperiode von $d = \pi/k_F = 2.9035 \text{ \AA}$ entspricht 0.83 Gitterkonstanten und damit rund 1.65 Monolagen. Die Einhüllende der Friedel-Oszillationen wird ebenfalls reproduziert (siehe Abbildung 3.10c).

Der Plattenkondensator unter elektrischer Spannung

Um den Effekt einer externen Spannung zu simulieren, wurde der Keldysh-Formalismus für das Plattenkondensatorsystem angewendet. Für die Berechnung der Dichte wurden im ersten Integral in (2.84) dieselben Parameter wie im vorigen Abschnitt verwendet. Bei der Berechnung des zweiten Integrals in (2.84) kam ein Energienetz mit mindestens einem Energiepunkt pro mRy Differenz der beiden chemischen Potentiale zur Anwendung und die Brillouin-Zonen-Integration wurde mit einem fixierten \mathbf{k}_{\parallel} -Netz mit 200×200 Punkten durchgeführt. Beide Stützstellennetze wurden im Rahmen von Konvergenzbetrachtungen bestimmt (siehe Anhang D.1). Von der Ladungsneutralität wurde gefordert, dass diese kleiner als $10^{-5} e$ innerhalb der gesamten Zelle war.

Die Spannung wurde in Schritten von 68 meV variiert und für jede Spannung wurde eine selbstkonsistente Rechnung durchgeführt. Um den Effekt der Spannung und die damit einhergehende Umladung zu demonstrieren, ist in Abbildung 3.11 der Verlauf des Potentialprofils und die Umladung für verschiedene Spannungen als Funktion der z -Koordinate dargestellt.

Das Potentialprofil entspricht der Differenz der effektiven Potentiale mit und ohne Spannung. Sie ist definiert als

$$\Delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{eff}}^{U \neq 0}(\mathbf{r}) - V_{\text{eff}}^{U=0}(\mathbf{r}) .\quad (3.81)$$

Entsprechend lautet die Definition der Umladung

$$\delta n(\mathbf{r}) = n^{U \neq 0}(\mathbf{r}) - n^{U=0}(\mathbf{r}) .\quad (3.82)$$

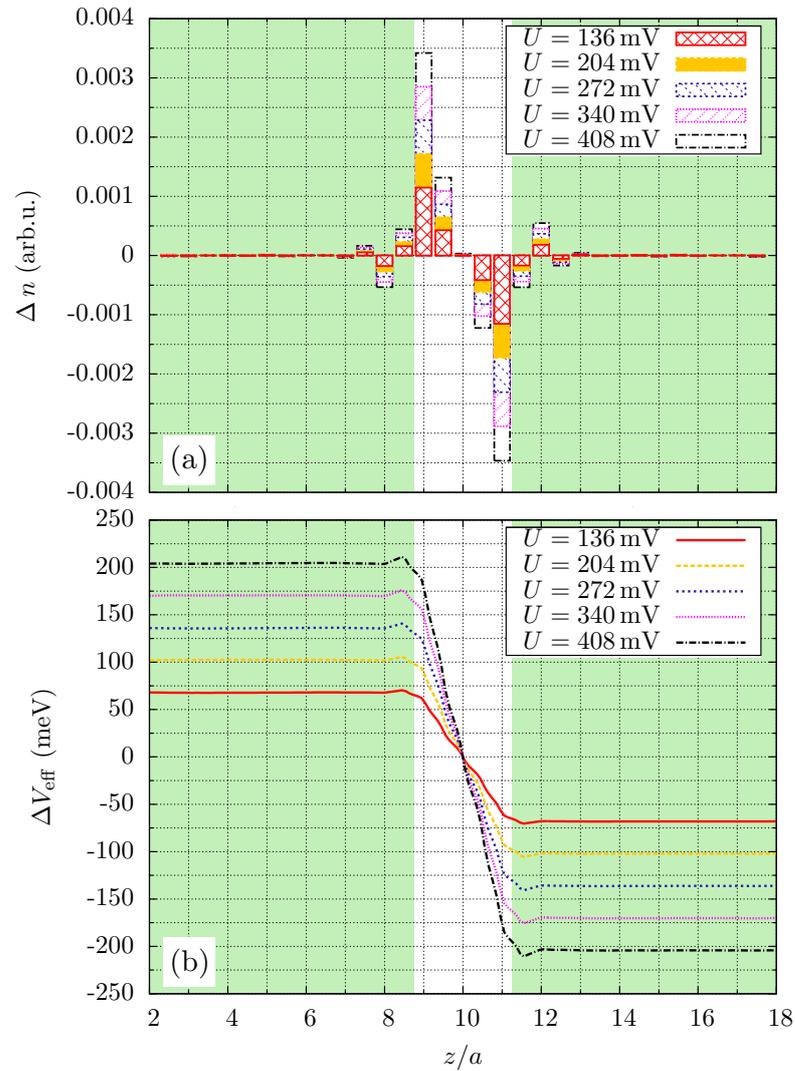


Abbildung 3.11.: Umladung (a) und Potentialprofil (b) des Plattenkondensators aus Lithium als Funktion der z -Koordinate für verschiedene Spannungen.

Die Umladung pro ASA-Sphäre ist als Balkendiagramm entlang der z -Richtung für die jeweilige ASA-Kugel dargestellt. Für das Potentialprofil wurde ähnlich verfahren, indem ein Mittelwert über die x - y -Ebene gebildet wurde, um eine nahezu kontinuierliche Darstellung zu erhalten.

Um die Ergebnisse besser interpretieren zu können, soll an dieser Stelle kurz auf das Potentialprofil entsprechend der klassischen Elektrodynamik verwiesen werden. Im klassischen Bild besteht ein Plattenkondensator aus zwei betragsmäßig gleich großen Flächenladungsdichten (σ_+ , σ_-) ohne Ausdehnung bei z_1 und z_2 . Die Flächenladungen (σ_+ , σ_-) verursachen elektrische Felder (\mathbf{E}_+ , \mathbf{E}_-), die in z -Richtung wirken. Der Zusammenhang zwischen den elektrischen Feldstärken und der Flächenladungsdichten ist

$$\mathbf{E}_+ = \frac{\sigma_+}{2\epsilon_0} \frac{z - z_1}{|z - z_1|} \mathbf{e}_z \quad \text{bzw.} \quad \mathbf{E}_- = \frac{\sigma_-}{2\epsilon_0} \frac{z - z_2}{|z - z_2|} \mathbf{e}_z . \quad (3.83)$$

Das gesamte elektrische Feld entspricht der Summe beider Teilfelder,

$$\mathbf{E} = \begin{cases} 0 & z < z_1 \\ \frac{\sigma_+ - \sigma_-}{2\epsilon_0} \mathbf{e}_z & z_1 < z < z_2 \\ 0 & z > z_2 \end{cases} . \quad (3.84)$$

Das zugehörige elektrostatische Potential kann über die Beziehung

$$\mathbf{E}_z = -\nabla_z \phi(z) \quad (3.85)$$

und geeignete Randbedingungen bestimmt werden. Es ergibt sich

$$\phi(z) = \begin{cases} \phi_{\mathcal{L}} & z < z_1 \\ \frac{\phi_{\mathcal{R}} - \phi_{\mathcal{L}}}{z_2 - z_1} (z - z_1) + \phi_{\mathcal{L}} & z_1 < z < z_2 \\ \phi_{\mathcal{R}} & z > z_2 \end{cases} . \quad (3.86)$$

Der Zusammenhang zwischen dem elektrostatischen Potential $\Delta\phi$ und dem effektiven Potential (ΔV_{eff}) ist durch

$$\Delta V_{\text{eff}} = (-e)\Delta\phi \quad (3.87)$$

gegeben. Dieser Potentialverlauf entspricht dem in Abbildung 3.11b. Das Potentialprofil für $z/a < 8$ und $z/a > 12$ entspricht einer Konstanten und fällt im Bereich $9 \leq z/a \leq 11$ linear ab. Lediglich in der Nähe der Oberfläche ($z/a \approx 8.5$ und $z/a \approx 11.5$) sind kleinere Abweichungen sichtbar. Die Abweichungen sind der Tatsache geschuldet, dass die Flächenladungsdichten im Rahmen der selbstkonsistenten Rechnung eine Ausdehnung besitzen und nicht wie im klassischen Bild als Punktladungsdichten bezüglich der z -Koordinate aufgefasst werden können. In Abbildung 3.11a ist die Umladung als Funktion der z -Koordinate dargestellt. Diese ist nahe den beiden Oberflächen am größten und die Flächenladungsdichten besitzen eine endliche Ausdehnung.

Die Umladungen sind sehr klein und weisen ausgeprägte Oszillationen auf. Die Oszillationen selbst werden in den Elektroden von den beweglichen Elektronen abgeschirmt. Wie bereits im Falle ohne angelegte elektrische Spannung angemerkt, gehen mit Ladungsdichteänderungen Friedel-Oszillationen einher. Wegen der geringfügigen Veränderung der Barriere, das heißt der Verkippung als Folge der elektrischen Spannung, kann davon ausgegangen werden, dass die Friedel-Oszillationen ebenfalls nur geringfügig modifiziert werden. Im Rahmen der linearen Antwort-Theorie (3.76) müssen die Ladungsdichteänderungen, das heißt die Umladungen, direkt proportional zur elektrischen Spannung sein. Insbesondere kann die Verkippung der Barriere durch die elektrische Spannung in erster Näherung als kleine Änderung im Betrag der T-Matrix aufgefasst werden. Dadurch ändert sich nur die Amplitude der Friedel-Oszillationen. Die Amplitudenänderung als Funktion der elektrischen Spannung kann in Abbildung 3.11a beobachtet werden und ist, wie bereits vermutet, proportional zum elektrischen Feld. Je größer die elektrische Spannung ist, desto größer wird die Änderung in der T-Matrix und desto größer ist die Amplitude der Friedel-Oszillationen. Die Oszillationsperiode hängt wiederum nur vom Fermi-Wellenvektor ab und ist für alle Rechnungen gleich.

Um den Effekt der Spannung auf die lokale Elektronenstruktur zu verstehen, sind die lokalen Zustandsdichten als Funktion der Energie exemplarisch für den Gleichgewichtsfall ($U=0\text{V}$) und für einige Spannungen in der Nähe einer der beiden Oberflächen in Abbildung 3.12 dargestellt. Die Bezugsenergie $\bar{\mu}$ entspricht dem Mittelwert aus linkem und rechtem chemischen Potential. Bei $T = 0\text{K}$ und im Gleichgewicht repräsentiert $\bar{\mu}$ die Fermi-Energie ε_{F} . Die elektrische Spannung verschiebt die Zustandsdichten starr. Die energetische Verschiebung entspricht genau dem Verhalten des Potentialprofils (vgl. Abbildung 3.11b). Die Friedel-Oszillationen und die ausgeprägte van-Hove-Singularität bleiben erhalten. Deshalb kann in vereinfachten Modellen für Lithium davon ausgegangen werden, dass der Effekt der Spannung auf die Elektronenstruktur nur gering ist. In der Literatur wird häufig das „Rigid-Band-Modell“ verwendet, bei dem entsprechend einem Modellverlauf des chemischen Potentials die atomaren Potentiale verschoben werden. Damit wird der Effekt der elektrischen Spannung auf die Elektronenstruktur in guter Näherung beschrieben. Für Plattenkondensatorgeometrien wurden auf diese Weise sehr gute Übereinstimmungen zwischen Experiment und Theorie gefunden [93]. Dennoch reagiert das Rigid-Band-Verfahren sensitiv auf die Wahl des modellhaften Verlaufes des elektrochemischen Potentials. Unter Verwendung der Methode der Nichtgleichgewichts-Green-Funktion wird der Verlauf des chemischen Potentials jedoch selbstkonsistent bestimmt.

Um den Plattenkondensator genauer zu charakterisieren, wurden die Flächenladung und die Flächenkapazität als Funktion der Spannung bestimmt (siehe Abbildung 3.13). Die Flächenladung

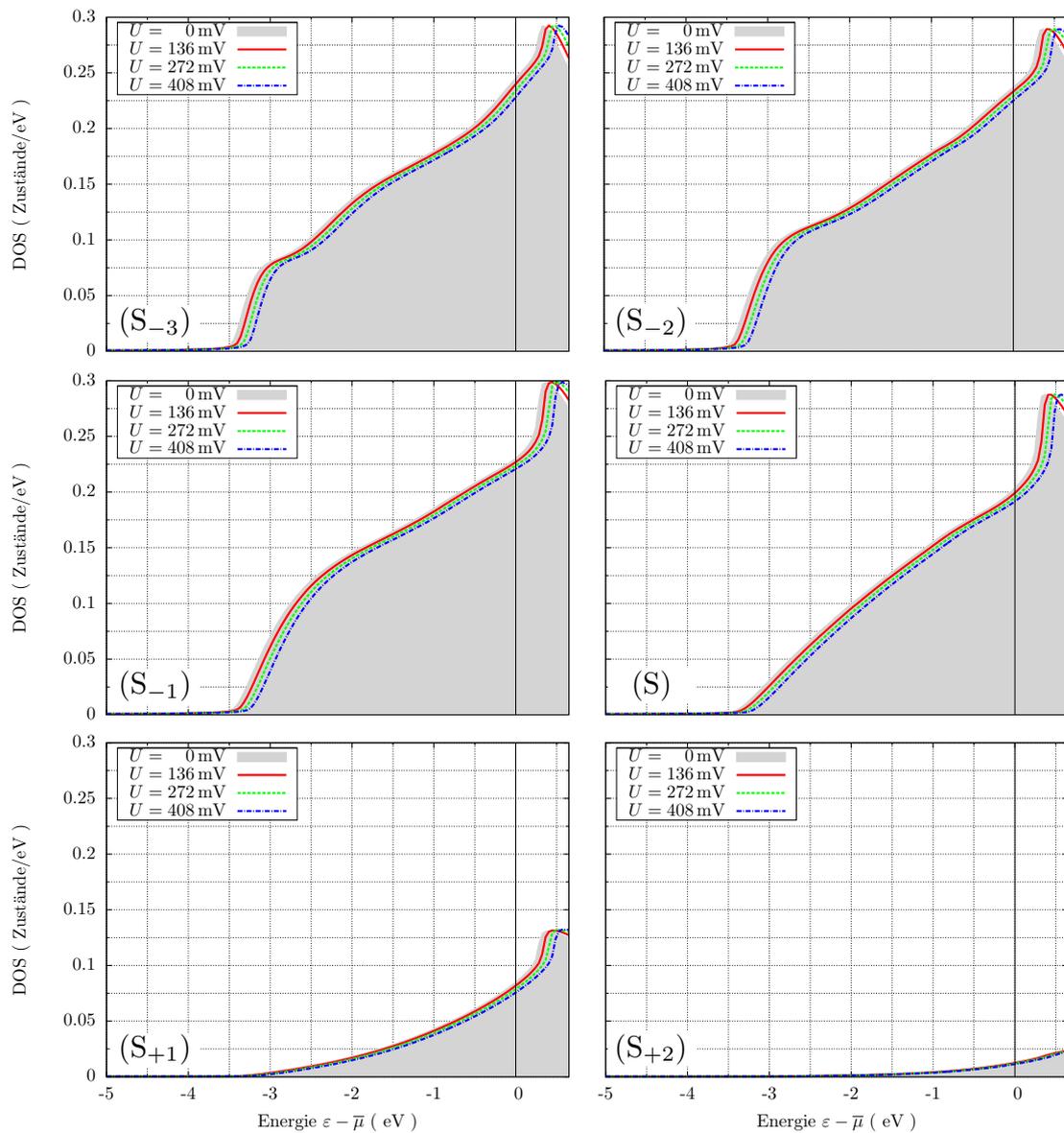


Abbildung 3.12.: Lokale Zustandsdichten als Funktion der Energie und für verschiedene Positionen in der Plattenkondensatorgeometrie für Lithium.

entspricht der Gesamtladung in der linken bzw. in der rechten Seite und wurde auf die Querschnittsfläche der Einheitszelle normiert. Die Flächenladung steigt linear mit der Spannung. Dieses Verhalten entspricht der der klassischen Erwartung.

Die Flächenkapazität wurde direkt aus der Flächenladung berechnet. Gemäß der klassischen Betrachtung entspricht diese der Flächenladung pro Spannung. Die Kapazität ist als Funktion der Spannung nahezu konstant und nur für die kleinsten elektrischen Spannungen sind geringfügige Abweichungen zu erkennen, die aus numerischen Ungenauigkeiten resultieren. Für kleine Spannungen sind die Umladungen sehr klein und damit unter Umständen in derselben Größenordnung wie numerische Fehler.

Aus den so gewonnenen Daten kann auch der effektive Abstand zwischen beiden Kondensatorplatten bestimmt werden. Entsprechend dem Potentialprofil und der Umladung (Abbildung 3.12)

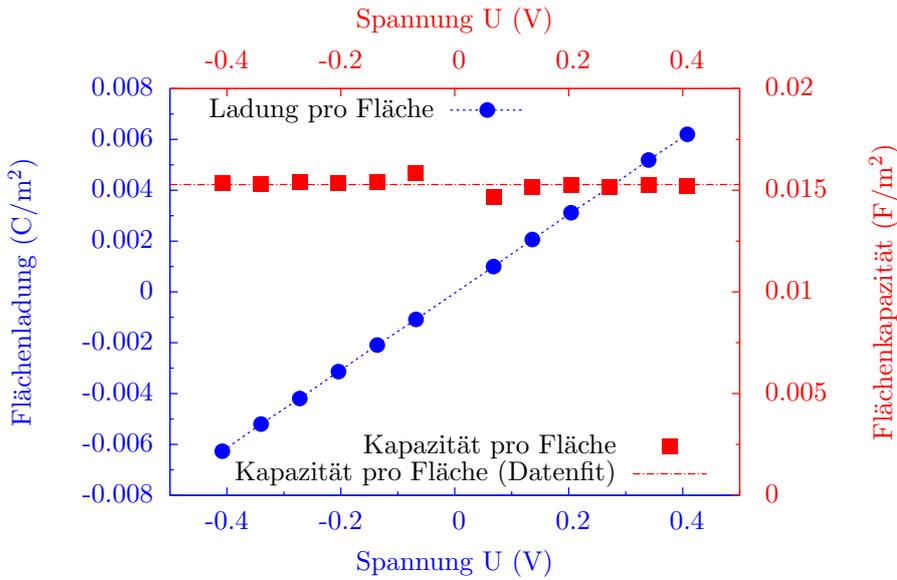


Abbildung 3.13.: Darstellung der Flächenladung und der Flächenkapazität als Funktion der Spannung.

kann in guter Näherung vom Verhalten eines klassischen Plattenkondensators ausgegangen und einer linearen Kurvenanpassung kann folgende Formel zugrunde gelegt werden:

$$\frac{C(U)}{A} = \frac{Q}{UA} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d_{\text{eff}}}. \quad (3.88)$$

Da die Barriere nicht durch ein Dielektrikum gebildet wird, kann $\epsilon_r \approx 1$ näherungsweise angenommen werden. Das Ergebnis der Kurvenanpassung (Datenfit) ergab für den effektiven Abstand der beiden Platten einen Wert von $d_{\text{eff}}^{\text{fit}} = (5.794 \pm 0.029) \text{ \AA}$ mit einer relativen Unsicherheit von 0.50%. Zum Vergleich ist der daraus resultierende Wert für die Flächenkapazität in Abbildung 3.13 eingezeichnet.

Es ist zu beachten, dass der effektive Abstand (d_{eff}) im Vergleich zur Breite des Vakuumschlittens $d = 8.775 \text{ \AA}$ deutlich kleiner ist. Der verringerte effektive Abstand ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass die Umladung hauptsächlich von Beiträgen der Dichte vor den Oberflächen resultiert (vgl. Abbildung 3.11a).

Charakterisierung des elektronischen Transports

Die Berechnung der Strom-Spannungs-Kennlinie für die Tunnelgeometrie erfolgte entsprechend der Landauer-Formel (2.90). Bevor die Strom-Spannungs-Charakteristik ausgewertet wird, werden zunächst Stromdichte (Abbildung 3.14a)

$$J(\mathbf{k}_{\parallel}) = \frac{2e}{hA} \int_{\mu_{\text{min}}}^{\mu_{\text{max}}} d\varepsilon \mathcal{T}(\varepsilon; \mathbf{k}_{\parallel}) \quad (3.89)$$

und die Leitwertdichte (Abbildung 3.14b)

$$\tilde{G}(\mathbf{k}_{\parallel}) = \frac{J(\mathbf{k}_{\parallel})}{U} \quad (3.90)$$

als Funktion des \mathbf{k}_{\parallel} -Vektors diskutiert. Die Stromdichte in der ersten Brillouin-Zone (Abbildung 3.14a) wächst monoton mit steigender Spannung. Dabei sind die größten Beiträge um den $\bar{\Gamma}$ -Punkt zentriert. Dieses für freie Elektronen charakteristische Verhalten ist aus analytischen Rechnungen bekannt. Zur Skizzierung kann ein freies Elektronengas mit einer Barriere in der x - y -Ebene

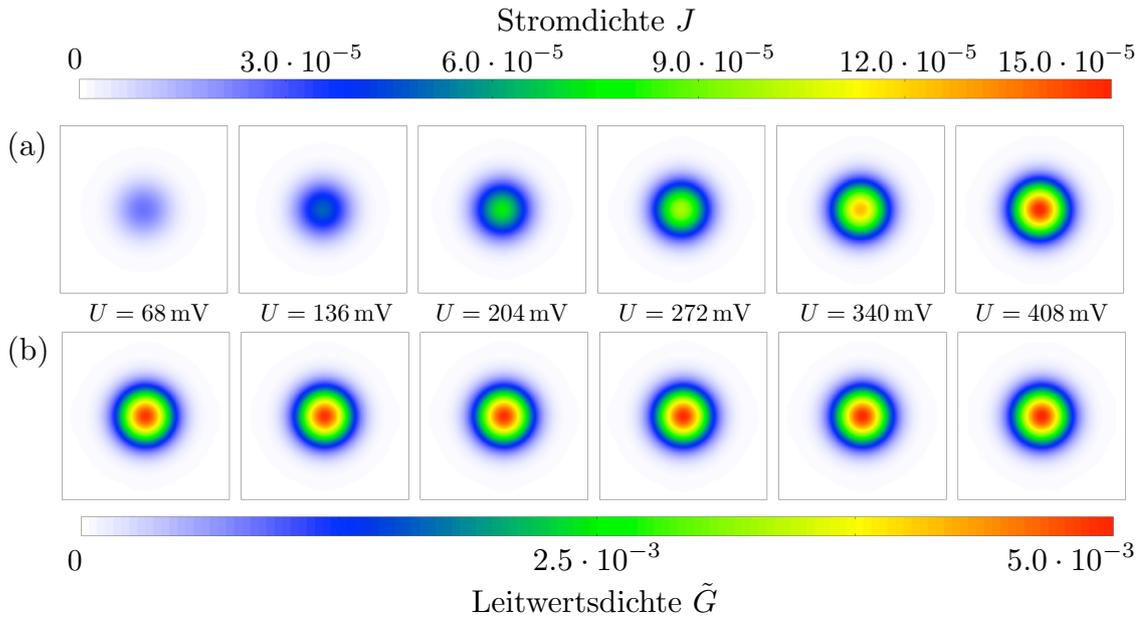


Abbildung 3.14.: Über das Spannungsfenster integrierte Transmission (a) und Leitwertdichte (b) als Funktion von $k_{||}$ für verschiedene Spannungen für den Plattenkondensator aus Lithium in (001)-Richtung.

zwischen z_1 und z_2 dienen. Ohne angelegte elektrische Spannung nimmt die Transmissionsfunktion die Gestalt

$$\mathcal{T}(\varepsilon; \mathbf{k}_{||}) = \frac{4\varepsilon(V_B - \varepsilon)}{4\varepsilon(V_B - \varepsilon) + V_B \sinh(2\kappa(\varepsilon; \mathbf{k}_{||})d)}, \quad \kappa(\varepsilon; \mathbf{k}_{||}) = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_B - \varepsilon) + \mathbf{k}_{||}^2}, \quad (3.91)$$

an. Während V_B die Barrierenhöhe bezeichnet, entspricht ε der Energie eines Teilchens in Transportrichtung (hier die z -Richtung). Für eine hinreichend große Dicke $d = z_2 - z_1$ der Barriere ($\kappa d \gg 1$) lässt sich die Transmissionsfunktion durch den Ausdruck

$$\mathcal{T}(\varepsilon; \mathbf{k}_{||}) = 16 \frac{\varepsilon(V_B - \varepsilon)}{V_B^2} e^{-2\kappa(\varepsilon; \mathbf{k}_{||})d} \quad (3.92)$$

nähern. Aus der Definition von $\kappa(\varepsilon; \mathbf{k}_{||})$ wird ersichtlich, dass Zustände mit kleinem $k_{||}$ -Werten hauptsächlich zur Transmission beitragen. Zustände mit großem $k_{||}$ -Werten prägen den Transport dagegen nur marginal. Für kleine Spannungen ist dieses Verhalten ebenfalls charakteristisch, denn die „effektive“ Barrierenhöhe wird durch die elektrische Spannung minimal beeinflusst und verursacht eine kleine Verkipfung der Barriere. Dieses Verhalten ist für alle elektrische Spannungen charakteristisch.

In Abbildung 3.14b ist die Leitwertdichte als Funktion von $k_{||}$ für verschiedene Spannungen abgebildet. Wegen der Ähnlichkeit der Abbildungen für alle elektrischen Spannungen ist davon auszugehen, dass nur die Zahl der stromtragenden Zustände zunimmt. Insbesondere wird wiederum deutlich, dass die Hauptbeiträge aus dem Brillouin-Zonen-Zentrum stammen.

Die Transmission als Funktion der Energie,

$$\mathcal{T}(\varepsilon) = \int d^2k_{||} \mathcal{T}(\varepsilon; \mathbf{k}_{||}), \quad (3.93)$$

ist in Abbildung 3.15 für verschiedene elektrische Spannungen dargestellt. Sie ist für alle Spannungen monoton wachsend und zeigt keine Resonanzen. Auch dieses Verhalten ist für ein freies Elektronengas in einer Tunnelgeometrie charakteristisch.

Der Gesamt-Strom und der Leitwert (Abbildung 3.16) des Kondensators wurden auf die Fläche der Einheitszelle normiert. Da es sich bei einem Plattenkondensator um ein Bauelement

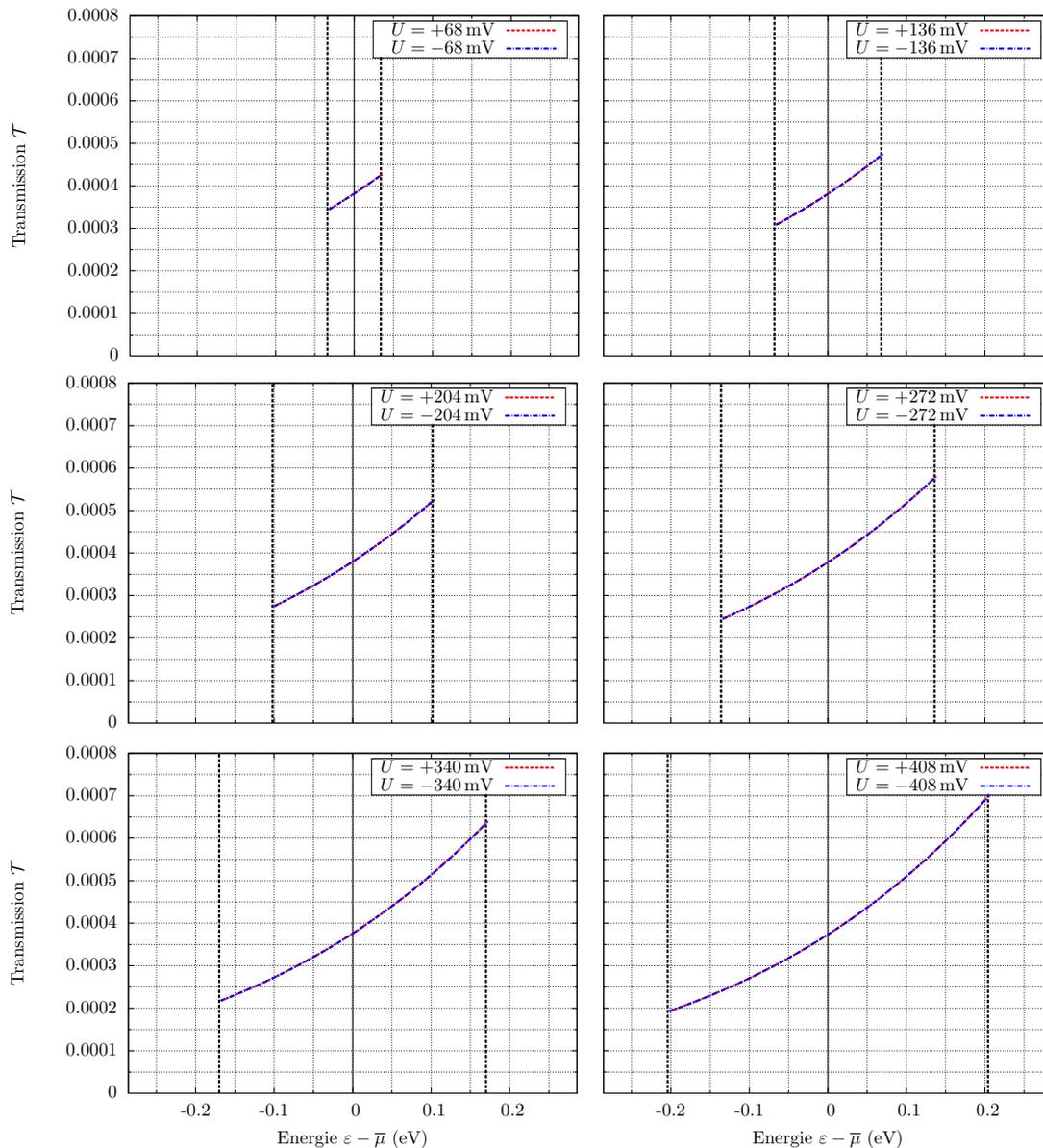


Abbildung 3.15.: Transmission als Funktion der Energie für verschiedene Spannungen.

handelt, das im Idealfall Ladung speichert, wird die Strom-Spannungs-Kennlinie auch „Leck“-Strom-Spannungs-Charakteristik genannt. Der Verlauf der Strom-Spannungs-Charakteristik ist monoton steigend und anhand der positiven Leitwertsdichte für alle Spannungen deutlich zu erkennen. Der Zusammenhang zwischen Flächenstromdichte J und Leitwertsdichte \tilde{G} lautet entsprechend dem Ohm’schen Gesetz

$$\tilde{G}(U) = \frac{J(U)}{U}, \quad (3.94)$$

mit einer spannungsabhängigen Leitwertsdichte. Neben dieser Größe wird meistens auch die differentielle Leitwertsdichte $dJ(U)/dU$ verwendet, welche numerisch unter Verwendung von Splines bestimmt wurde. Beide Größen sind in Abbildung (3.16) dargestellt. Der Verlauf beider Kurven ist in geringem Maß parabolisch. Das quadratische Verhalten zeigt sich für differentiellen Leitwert ausgeprägter, da dieser neben dem Wert der Stromdichte auch deren Trend widerspiegelt.

Um diese Beobachtung zu deuten, wird im Folgenden eine vereinfachte analytische Beschreibung entsprechend der Methode nach Wenzel [94], Kramers [95] und Brillouin [96] (WKB-Näherung)

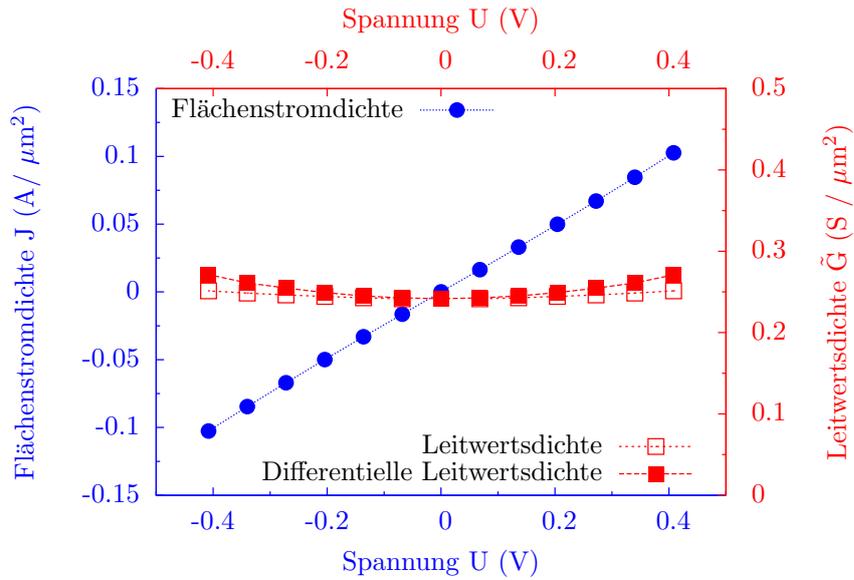


Abbildung 3.16.: „Leck“-Strom-Spannungscharakteristik, Leitwertdichte und differentielle Leitwertdichte des Plattenkondensators aus Lithium.

verwendet. Dazu wird der exakte Potentialverlauf der Tunnelbarriere durch ein Modellpotential ersetzt. Im Rahmen der WKB-Methode ist der Transmissionskoeffizient für Tunnelbarrieren (mit $\varepsilon < \min_{V_z} V_B(z)$) durch den Ausdruck

$$\mathcal{T}(\varepsilon; \mathbf{k}_{||}) = e^{-2\kappa(\varepsilon; \mathbf{k}_{||})d}, \quad \kappa(\varepsilon; \mathbf{k}_{||}) = \frac{1}{d} \int_{z_1}^{z_2} dz \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_B(z) - \varepsilon) + \mathbf{k}_{||}^2}, \quad d = z_2 - z_1, \quad (3.95)$$

gegeben.

Da die Hauptbeiträge zum Transport am $\bar{\Gamma}$ -Punkt ($\mathbf{k}_{||} = 0$) vorhanden sind, wird im Folgenden zur Vereinfachung nur dieser Punkt betrachtet. J. G. Simmons [97,98] berechnete die Transmission an Tunnelbarrieren, indem er als Modellpotential im Falle einer verschwindenden elektrischen Spannung einen Potentialwall annahm. Der Effekt der Spannung wurde durch eine Verkipfung des Potentialwalles und somit eines trapezförmigen Potentialverlaufes beschrieben (vgl. Abbildung 3.17a und b). Das Potential in den beiden Elektroden wird als konstant und wegen der Spannung als energetisch starr verschoben angenommen. Durch weitere Näherungen stellte Sim-

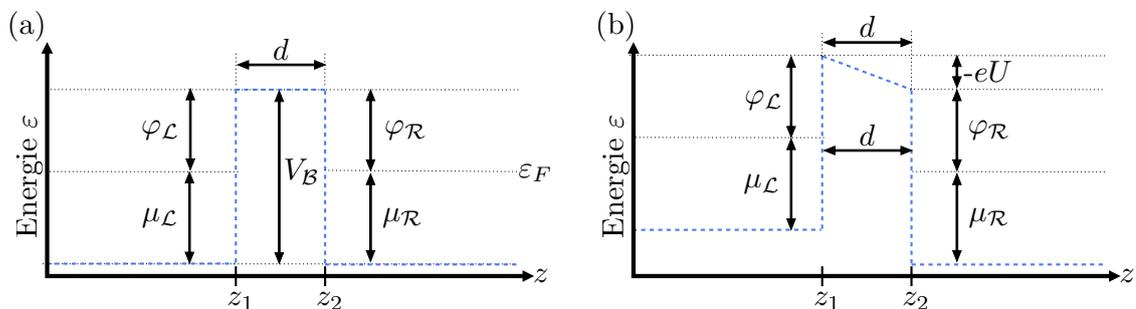


Abbildung 3.17.: Skizzierung der Tunnelbarriere (a) mit verschwindender und (b) mit nichtverschwindender angelegter elektrischer Spannung.

mons fest, dass der differentielle Leitwert für symmetrische Tunnelbarrieren quadratisch von kleinen angelegten elektrischen Spannungen abhängt:

$$\frac{\tilde{G}(U)}{\tilde{G}(0)} = 1 + \left(\frac{A^2 e^2}{32\bar{\varphi}} - \frac{3Ae^2}{32\bar{\varphi}^{3/2}} \right) U^2, \quad \tilde{G}(0) = \frac{\sqrt{2m}}{d} \left(\frac{e}{h} \right)^2 e^{-A\bar{\varphi}^{1/2}d}, \quad A = \sqrt{2m} \frac{4\pi d}{h}, \quad (3.96)$$

mit der mittleren effektiven Barrierenhöhe $\bar{\varphi} = 1/d \int_{z_1}^{z_2} dz V_B(z)$. Neben dem parabolischen Anstieg des Leitwerts zeigt sich ein charakteristischer exponentieller Abfall als Funktion der Barrierendicke d .

Eine Abweichung vom quadratischen Verhalten kann auf geometrische Asymmetrien zurückgeführt werden [99]. Solche Asymmetrien existieren beispielsweise infolge verschiedener Elektrodenmaterialien oder wegen unterschiedlicher Kristallorientierungen der Elektroden. Entsprechend der Modellbetrachtung von Brinkman u.a. [99] verhält sich der differentielle Leitwert für asymmetrische Tunnelbarrieren für kleine Spannungen wie

$$\frac{\tilde{G}(U)}{\tilde{G}(0)} = 1 + \frac{A_0 e \Delta\varphi}{16\bar{\varphi}^{3/2}} U + \frac{9A_0^2 e^2}{28\bar{\varphi}} U^2, \quad \tilde{G}(0) = 3.16 \cdot 10^{10} \frac{\bar{\varphi}^{1/2}}{d} e^{-1.025d\bar{\varphi}^{1/2}}, \quad A_0 = \sqrt{2m} \frac{2d}{3h}. \quad (3.97)$$

Die Asymmetrie wird in diesem Modell über die Differenz der beiden Barrierenhöhen $\Delta\varphi = \varphi_{\mathcal{R}} - \varphi_{\mathcal{L}}$ im Falle einer verschwindenden Spannung ausgedrückt. Für symmetrische Barrieren ($\Delta\varphi = 0$) ergibt sich wiederum ein quadratisches Verhalten, das der Formel von Simmons sehr stark ähnelt. Beide WKB-Näherungen erklären qualitativ den in Abbildung 3.16 beobachteten Kurvenverlauf.

Dickenabhängigkeit der elektronischen Eigenschaften

Die Elektronenstruktur und die Transporteigenschaften hängen sensitiv von dem Material und von der Geometrie des betrachteten Systems ab. Besonders markant ist die exponentielle Dickenabhängigkeit der Transmissionsfunktion für Tunnelbarrieren. Um dieses Verhalten zu verdeutlichen, werden im Folgenden zwei weitere Kondensatoren aus Lithium betrachtet. Für beide Geometrien wurde der Einfluss der Breite der Vakuumbarriere analysiert. Die Dicke der Barriere wurde für ein System auf einen Abstand von 4 Monolagen Lithium verringert, für ein anderes System auf einen Abstand von 7 Monolagen erhöht.

Nach den selbstkonsistenten Rechnungen wurde die Kapazität aus der Umladung bestimmt und der jeweilige effektive Abstand mittels Fit entsprechend Gleichung (3.88) ermittelt. Die gewonnenen effektiven Abstände wurden in Abbildung 3.18 gegen die Dicke, charakterisiert durch die Zahl der Monolagen von Lithium, aufgetragen. Die Änderung des Abstandes skaliert erwartungsgemäß linear. Eine Erhöhung des Abstandes um eine Monolage entspricht laut linearer Kurvenanpassung 1.574 \AA und damit ungefähr der erwarteten halben Gitterkonstanten.

Mit der Erhöhung der Spaltbreite der Vakuumbarriere ändern sich auch die Transmissionseigenschaften sehr stark. Um den exponentiellen Abfall zu überprüfen, wurde für die drei Systeme die Transmission an der Fermi-Energie ohne elektrische Spannung bestimmt. Die Gesamttransmission und die Transmission am $\bar{\Gamma}$ -Punkt ($\mathbf{k}_{\parallel} = 0$) sind in Abbildung 3.19 als Funktion des effektiven Abstandes dargestellt. Der exponentielle Abfall der Transmission ist deutlich ausgeprägt. Aus einer Kurvenanpassung der Transmission am $\bar{\Gamma}$ -Punkt gemäß

$$\mathcal{T}(\varepsilon_F; \mathbf{k}_{\parallel} = 0, d_{\text{eff}}) = a e^{-b d_{\text{eff}}} \quad (3.98)$$

ergaben sich für die Parameter a und b folgende Werte

$$a = 221.469 \pm 0.195 \quad \text{und} \quad b = (1.8507 \pm 0.0002) \text{ \AA}^{-1}. \quad (3.99)$$

Insbesondere wurde aus dem Parameter b die Differenz zwischen Barrierenhöhe V_B und Fermi-Energie ε_F ermittelt. Für $\bar{\varphi} = V_B - \varepsilon_F$ ergab sich ein Wert von 3.26 eV . Dieser Wert ist größer als die experimentelle Austrittsarbeit von Lithium (2.9 eV [100]), jedoch in Übereinstimmung mit anderen berechneten Austrittsarbeiten (3.3 eV [100]).

Wegen des exponentiellen Verhaltens der Transmission als Funktion der Barrierendicke verändert sich die Strom-Spannungs-Kennlinie sehr stark. Für zwei Plattenkondensatoren mit effektiven

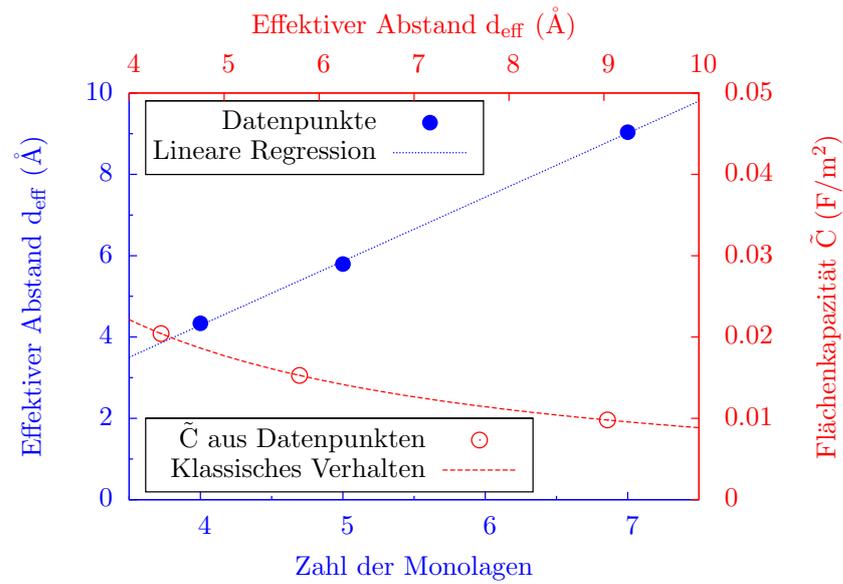


Abbildung 3.18.: Flächenkapazität und die über die Kapazität bestimmten effektiven Abstände der Flächenladungsdichten als Funktion der Dicke der Vakuumschicht.

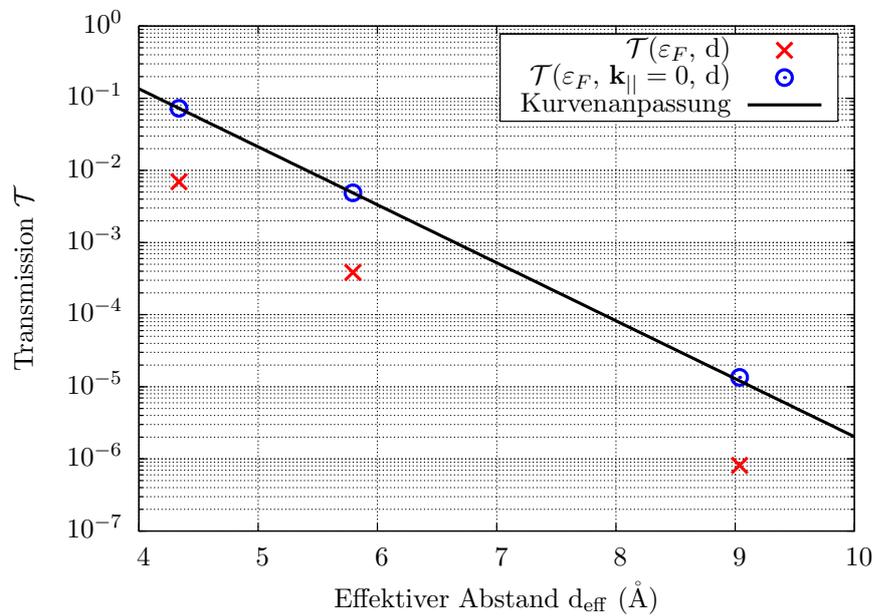


Abbildung 3.19.: Transmissionswerte an der Fermi-Energie für die Kondensatoren ohne angelegte elektrische Spannung als Funktion der Dicke der Vakuumschicht.

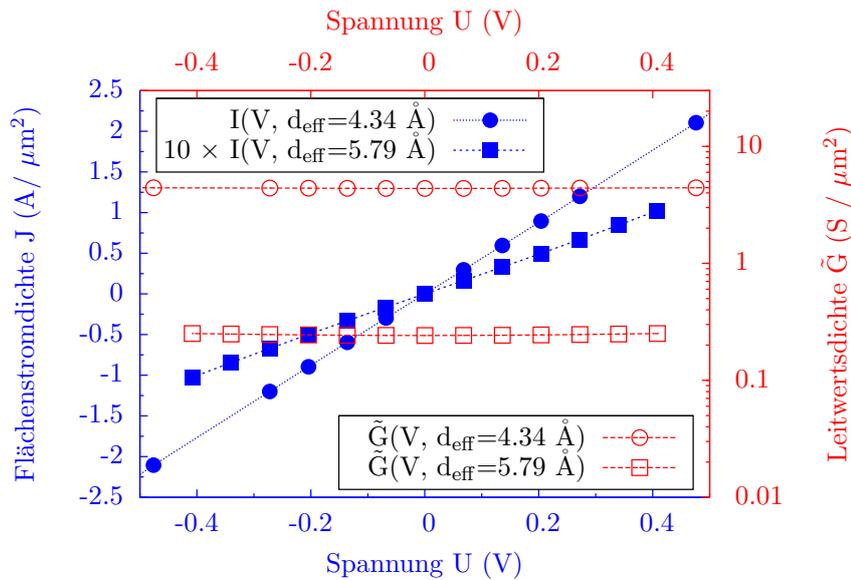


Abbildung 3.20.: Strom-Spannungs-Kennlinien für verschiedene Dicken der Vakuumschicht im Vergleich.

Abständen von $d_{\text{eff}}=4.34 \text{ \AA}$ und $d_{\text{eff}}=5.79 \text{ \AA}$ wurden nach der selbstkonsistenten Bestimmung der Elektronenstruktur die Strom-Spannungs-Charakteristiken und die Leitwertsdichten als Funktion der Spannung berechnet (siehe Abbildung 3.20). Wegen des exponentiellen Verhaltens der Transmissionsfunktion ändern sich die Leitwerte um eine Größenordnung und die Strom-Spannungs-Kennlinie wird daher für größere Barrierendicken erheblich flacher.

Vergleich der selbstkonsistenten Rechnungen und dem Rigid-Band-Verfahren

Abschließend werden die Strom-Spannungskennlinien aus selbstkonsistenter Rechnung und aus einem Rigid-Band-Modell verglichen. Für das Rigid-Band-Modell wurde eine selbstkonsistente Rechnung ohne angelegte elektrische Spannung durchgeführt und der Effekt der Spannung wurde über eine starre Verschiebung der Potentiale entsprechend dem klassischen Potentialverlauf (3.86) realisiert.

Als Testsystem wurde das Plattenkondensatorsystem mit einer effektiven Dicke von $d_{\text{eff}}=4.34 \text{ \AA}$ gewählt. Die Ergebnisse für die Strom-Spannungs-Charakteristiken sind in Abbildung 3.21 gegenübergestellt. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen beiden Kennlinien. Für kleine elektrische Spannungen unterscheiden sich die Kennlinien kaum. Lediglich für größere Spannungen zeigen sich Abweichungen. Die Ursache für die Abweichungen wird ersichtlich, wenn das Potentialprofil aus selbstkonsistenter Rechnung und aus dem Rigid-Band-Modell gegenübergestellt werden (Abbildung 3.22).

Während beide Potentialprofile im Bereich der Elektroden identisch sind, zeigen sich insbesondere an den Oberflächen und im Vakuum sichtbare Unterschiede. Diese Unterschiede resultieren aus der Ortsabhängigkeit der Umladung. Die Abschirmung der Umladungen durch die Elektronen der Elektroden ist auf einen kleinen Bereich um die Oberflächen beschränkt. In diesem Bereich sind auch die Unterschiede zwischen beiden Potentialprofilen am größten.

Angesichts der geringen Abweichungen zwischen beiden Kennlinien könnte fälschlicherweise der Schluss gezogen werden, dass der Keldysh-Formalismus für die Beschreibung von Kondensatoren nicht notwendig ist. Diese Aussage impliziert jedoch, dass der Verlauf des chemischen Potentials im Rigid-Band-Modell richtig „erraten“ wird. Der Vergleich zwischen selbstkonsistenter Rechnung und Rigid-Band-Modell zeigte schon kleine Abweichungen als Funktion der Spannung für „einfache“ Kondensatoren. Insbesondere für komplizierte Kondensatorgeometrien, beispielsweise mit Dielektrikum und/oder unterschiedlichen Grenzflächenstrukturen, ist eine genaue Rechnung mittels Keldysh-Formalismus dennoch unumgänglich.

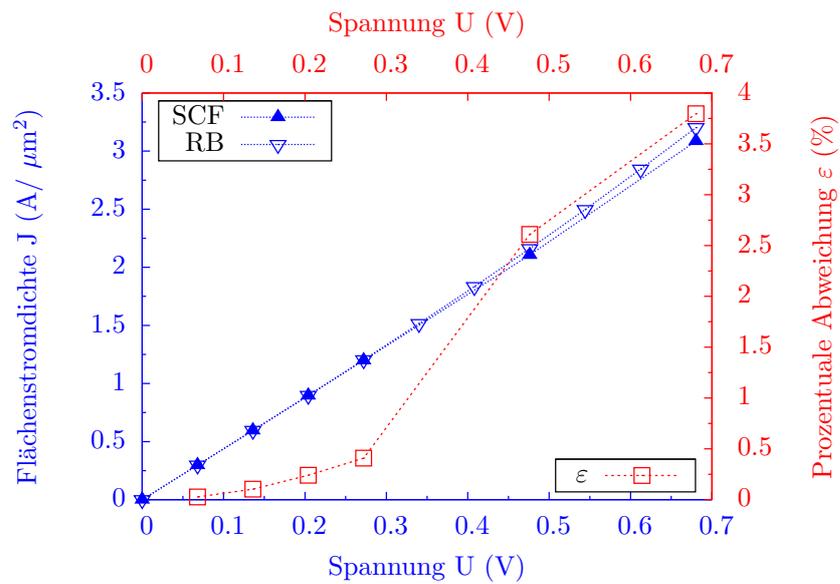


Abbildung 3.21.: Strom-Spannungs-Kennlinien im Vergleich für selbstkonsistente Rechnung (SCF) und Rigid-Band-Verfahren (RB).

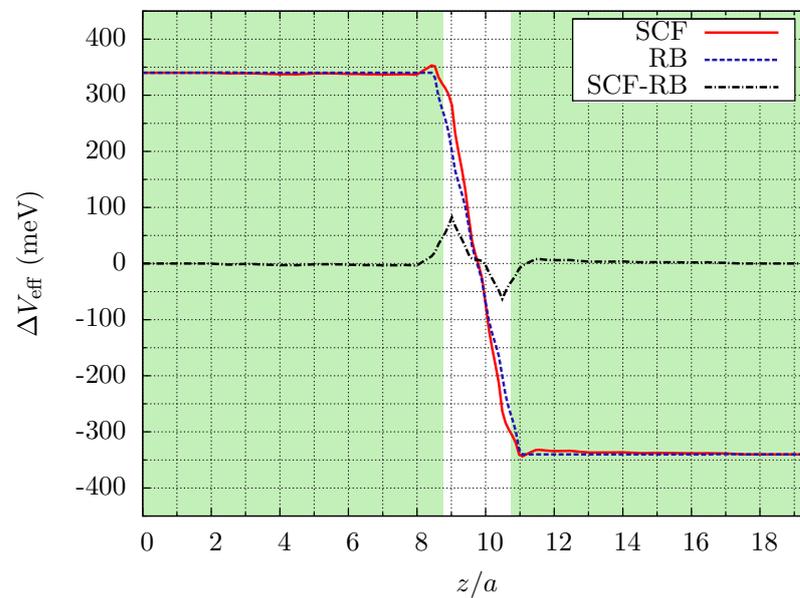


Abbildung 3.22.: Potentialprofil für selbstkonsistente Rechnung (SCF) und Rigid-Band-Verfahren (RB) für eine angelegte elektrische Spannung von $U = 680$ mV.

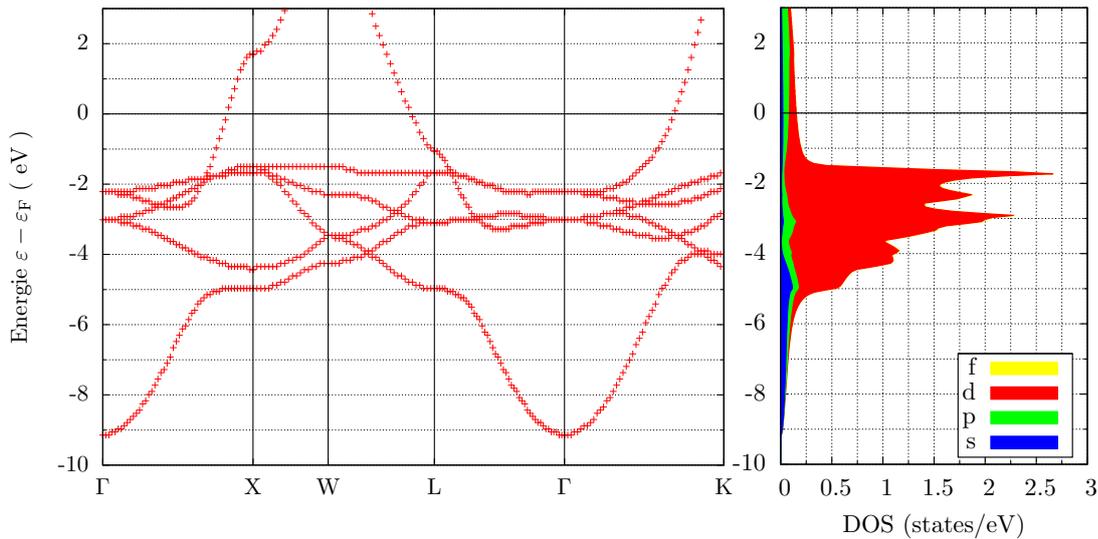


Abbildung 3.23.: Bandstruktur (a) und Zustandsdichte (b) von metallischen Kupfer im Volumensystem (FCC-Struktur).

3.3.2. Anwendung auf Kupfer und Vergleich mit Lithium

Um zu demonstrieren, dass die Umsetzung des Keldysh-Formalismus im Rahmen der KKR-Methode nicht auf Plattenkondensatoren aus Lithium limitiert ist, wird im Folgenden ein Plattenkondensator aus Kupfer betrachtet.

Kupfer ist ein Edelmetall und besitzt die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$. Wegen dem Vorhandensein von $3d$ -Zuständen wurde mit einer maximalen Drehimpulsentwicklung von $l_{\max} = 3$ gerechnet. Die Bandstruktur und Zustandsdichte für Kupfer in FCC-Gitterstruktur mit einer Gitterkonstanten $a = 3.615 \text{ \AA}$ ist in Abbildung 3.23 dargestellt. Aus der Bandstruktur ist zu erkennen, dass es sich bei Kupfer um ein Metall mit stark lokalisierten d -Zuständen handelt. Die d -Bänder liegen ungefähr 1.5 eV unterhalb der Fermi-Energie und haben eine Bandbreite von ca. 3.5 eV . Wegen ihrer energetischen Lage lässt sich bereits abschätzen, dass die d -Zustände zumindest für kleine Spannungen kaum eine Rolle für die Transporteigenschaften spielen können. Im Bereich der Fermi-Energie ist ein parabelförmiges Band zu erkennen. Dieses Band gibt einen Hinweis darauf, dass es sich bei Kupfer ebenfalls um ein Metall mit nahezu freien Valenzelektronen handelt. Aus der Ähnlichkeit von Bandstruktur und Zustandsdichte im Bereich der Fermi-Energie lässt sich insgesamt vermuten, dass sich Plattenkondensatoren aus Kupfer und aus Lithium zumindest für kleine Spannungen sehr ähneln.

Im Folgenden werden die Ergebnisse für einen Plattenkondensator aus Kupfer in FCC (001)-Orientierung kurz vorgestellt und mit den Ergebnissen für die Kondensatoren aus Lithium verglichen. Die Kondensatorplatten wurden mit jeweils 15 Lagen Kupfer modelliert und für die Vakuumbarriere wurde eine Dicke von $d=9.04 \text{ \AA}$ angenommen. Diese Dicke entspricht 5 Monolagen Kupfer.

Nach der selbstkonsistenten Bestimmung der Elektronenstruktur des Plattenkondensators ohne angelegte elektrische Spannung wurde eine Spannungsreihe im Bereich von 0 mV bis 408 mV mit einer Schrittweite von 68 mV simuliert. In Abbildung 3.24 sind die Umladungen als Funktion der angelegten elektrischen Spannung dargestellt. Wie bereits beim Plattenkondensator aus Lithium stammen die Hauptbeiträge der Umladungen aus einer dünnen Schicht vor beiden Elektroden. Bei genauerer Betrachtung von Abbildung 3.24 ist zu erkennen, dass die Umladungen für große Abstände nicht antisymmetrisch im Bezug auf die geometrische Spiegelebene des Kondensators sind. Die Ursache dafür ist eine schlechtere Konvergenz der Dichte bezüglich der Energie- und Brillouin-Zonen-Integration.

Die Flächenladungsdichten und die Flächenkapazität als Funktion der Spannung (Abbildung 3.25) sind in derselben Größenordnung wie bei den Kondensatoren aus Lithium (Abbildung 3.13).

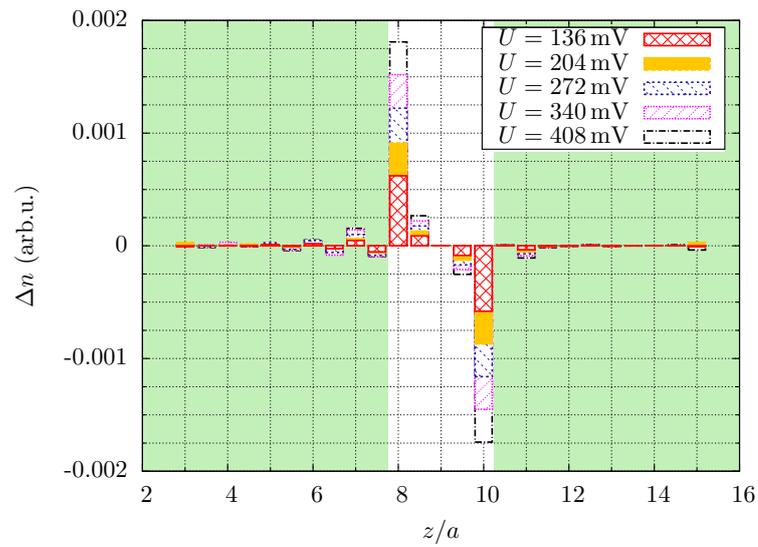


Abbildung 3.24.: Umladung als Funktion der z-Koordinate für positive angelegte Spannungen.

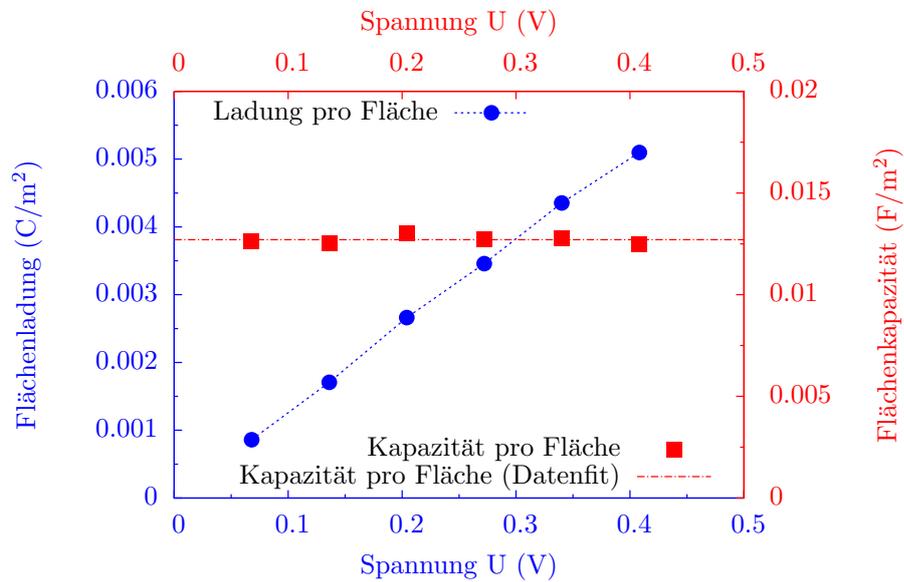


Abbildung 3.25.: Darstellung der Flächenladung und der Flächenkapazität als Funktion der Spannung.

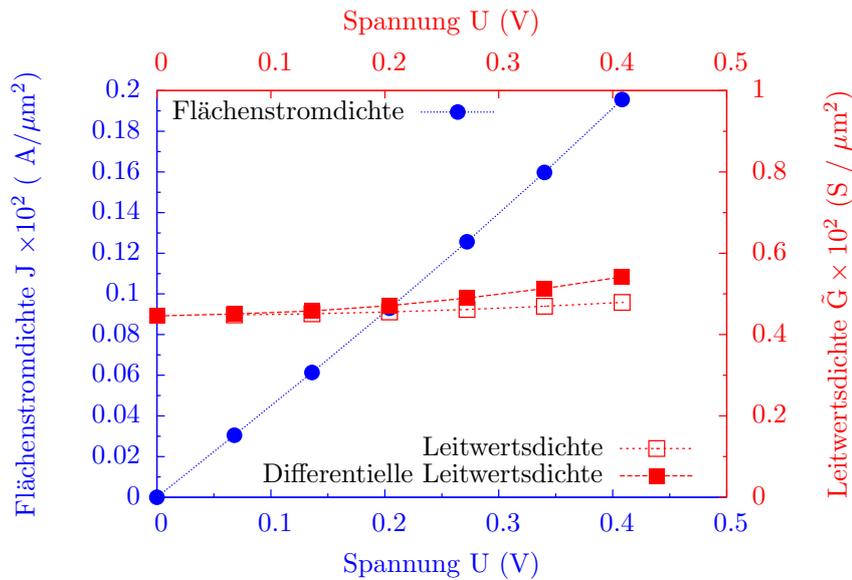


Abbildung 3.26.: „Leck“-Strom-Spannungs-Charakteristik, Leitwertdichte und differentielle Leitwertdichte des Plattenkondensators aus Kupfer in FCC (001)-Orientierung.

Tabelle 3.3.: Vergleich der Austrittsarbeiten für Lithium und Kupfer.

Metall	Austrittsarbeit Φ (eV)	
	[28, S. 464]	[100]
Lithium	2.38	2.90 / 3.30
Kupfer	4.40	4.59 / 4.63

Die Zahlenwerte sind marginal kleiner und demonstrieren die Ähnlichkeit beider Systeme. Wegen der vorhandenen geometrischen Spiegelsymmetrie und den damit verbundenen elektronischen Eigenschaften wurden nur positive elektrische Spannungen in Betracht gezogen. Die kleinen Abweichungen in der Flächenladung und -kapazität sind der leicht unsymmetrischen Umladung geschuldet. Der effektive Abstand aus der Kapazitätsanpassung beträgt $d_{\text{eff}} = (6.969 \pm 0.045) \text{ \AA}$ (Unsicherheit 0.643%) und ist damit wie im Fall von Lithium rund 2-3 \AA kleiner als die modellierte Dicke der Barriere.

Die Strom-Spannungs-Kennlinie des Kondensators (Abbildung 3.26) zeigt ein Ohm'sches Verhalten und der Leitwert ist parabolisch. Dieses Verhalten wurde bereits bei Plattenkondensatoren aus Lithium beobachtet. Der wesentliche Unterschied zwischen den Transporteigenschaften der Kondensatoren aus Lithium und Kupfer besteht darin, dass Kupfer eine deutlich flachere Strom-Spannungs-Kennlinie aufweist. Der Grund dafür sind die um $1/50$ kleineren Leitwerte und die damit einhergehende verringerte Transmissionswahrscheinlichkeit.

Zusammengefasst kann also festgestellt werden, dass der Plattenkondensator aus Lithium und der Plattenkondensator aus Kupfer sehr ähnliche Merkmale aufweisen. Die Flächenladungsdichten und die daraus resultierenden Flächenkapazitäten sind nahezu identisch. Allein wegen dieser Tatsache könnte vermutet werden, dass beide Kondensatoren zur Ladungsspeicherung gleichermaßen geeignet sind. Die Betrachtung der Strom-Spannungs-Charakteristiken beider Systeme zeigt jedoch, dass der vorhandene Leckstrom für den Kondensator aus Lithium ungefähr 50 mal größer ausfällt als der für Kupfer. Der Grund für diesen Unterschied ist die geringfügig größere Dicke und Höhe der Vakuumbarriere für Kupfer im Vergleich zu Lithium (vgl. Austrittsarbeiten in Tabelle 3.3). Da große Leckströme schneller zur Entladung von Kondensatoren führen, eignen sich Kondensatoren aus Kupfer wesentlich besser als solche aus Lithium.

Resümee

Insgesamt zeigt sich, dass die Implementierung des Keldysh-Formalismus in die KKR-Methode im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie für Plattenkondensatoren aus Lithium und Kupfer funktioniert. Nach der selbstkonsistenten Bestimmung der Elektronenstruktur ergaben sich Ladungs- und Potentialprofile, die zum Teil mit der klassischen Erwartung übereinstimmen. Insbesondere konnten Friedel-Oszillation infolge der Störung der Periodizität durch die Oberfläche und deren Änderung als Funktion der Spannung beobachtet werden. Mit Friedel-Oszillationen in der Dichte sind auch kleinere Änderungen im Potentialprofil verbunden, die sich hauptsächlich auf die beiden Elektrodenoberflächen beschränken und in einem klassischen Modell nicht vorhanden sind.

Aus den Daten über die Umladungen (Flächenladungsdichten) konnten die Flächenkapazitäten und die zugrunde liegenden Abstände der Schwerpunkte der Umladungen bestimmt werden. Diese Abstände, als effektive Abstände bezeichnet, konnten im Zusammenhang mit einer Dickenabhängigkeit als effektiv wirkender Abstand zwischen beiden Platten interpretiert werden. Ferner konnten auch die Kapazitäten als Funktion des Abstandes mit der klassischen Erwartung in Übereinstimmung gebracht werden.

Für die Betrachtung der elektronischen Transporteigenschaften wurde die Umsetzung der Fisher-Lee-Formel verwendet. In Vorbetrachtungen konnte sichergestellt werden, dass die Implementierung und die damit ermittelten Transmissionswerte für Volumensysteme überzeugen. Die rasche Konvergenz und die nahezu ganzzahligen Werte für Volumensysteme versprechen eine genauere Bestimmung der Transmission. Bei der Charakterisierung des elektronischen Transportes an Plattenkondensatoren wurde ein Ohm'sches Verhalten der „Leck“-Strom-Spannungs-Kennlinie festgestellt. Der differentielle Leitwert zeigte ein schwach ausgeprägtes parabolisches Verhalten als Funktion der Spannung. Dieses Verhalten konnte über WKB-Näherungen gedeutet werden.

Systeme ohne Translationsinvarianz

Atomare Punktkontakte repräsentieren die ultimative Miniaturisierung elektronischer Schaltkreise. Wegen ihrer geringen Größe sind deren elektrischen Eigenschaften von Quanteneffekten geprägt und weisen daher neuartige und interessante Eigenschaften auf. Die experimentelle Realisierung und die Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften von atomaren Punktkontakten sind vielfältig und zählen zu einem der spannendsten Forschungsbereiche der Festkörperphysik.

Zur Fabrikation von atomaren Punktkontakten werden im Wesentlichen zwei Ansätze verfolgt. Einerseits kommen mechanische und andererseits elektrochemische Verfahren zur Anwendung. Zu den bekanntesten mechanischen Verfahren gehören das mechanisch kontrollierbare Brechen von dünnen Filmen (MCBJ¹) [101] und das Ziehen von dünnen Drähten mit Hilfe eines Rastertunnelmikroskops (STM²) [10]. Ein prominentes elektrochemisches Verfahren ist die kontrollierte Deposition von Atomen mithilfe einer elektrischen Spannung [102, 103]. In der Literatur wird auch über Methoden berichtet, welche mechanische und elektrochemische Verfahren kombinieren [104].

Die meisten dieser Verfahren liefern keinen direkten Einblick in die detaillierte Geometrie des Nanokontaktes. Schematisch betrachtet besitzen alle Kontakte denselben Aufbau. Sie bestehen aus zwei Elektroden, zwischen denen sich eine Anordnung von Atomen befindet. Dennoch ist die genaue Geometrie der atomaren Punktkontakte von entscheidender Bedeutung. Insbesondere können geringfügige Änderungen in der Geometrie von Nanokontakten zu sprunghaften Veränderungen in den elektronischen Eigenschaften führen. Wegen des starken Einflusses der Geometrie können in der Regel nur durch statistische Analysen verlässliche Aussagen aus dem Experiment über die elektronischen Eigenschaften getroffen werden.

Für die theoretische Beschreibung ist die Betrachtung sehr vieler, geometrisch unterschiedlicher Nanokontakte nur im Rahmen spezieller Methoden durchführbar [105, 106]. In der Regel ist deshalb eine Beschränkung auf einige wenige Kontaktgeometrien oder sogar auf nur einen Nanokontakt notwendig.

Als weiteres Ziel dieser Arbeit wurde eine Methode entwickelt, welche es erlaubt, atomare Strukturen zwischen zwei Elektroden unter angelegter elektrischer Spannung zu beschreiben. Insbesondere ist diese Methode unabhängig davon, ob der Punktkontakt beide oder nur eine Elektrode kontaktiert. Daher eignet sich das Verfahren zur Beschreibung der Elektronenstruktur und der elektrischen Transporteigenschaften von atomaren Punktkontakten und STM-artigen Geometrien gleichermaßen.

¹engl. Mechanically Controllable Break Junctions

²engl. Scanning Tunneling Microscope

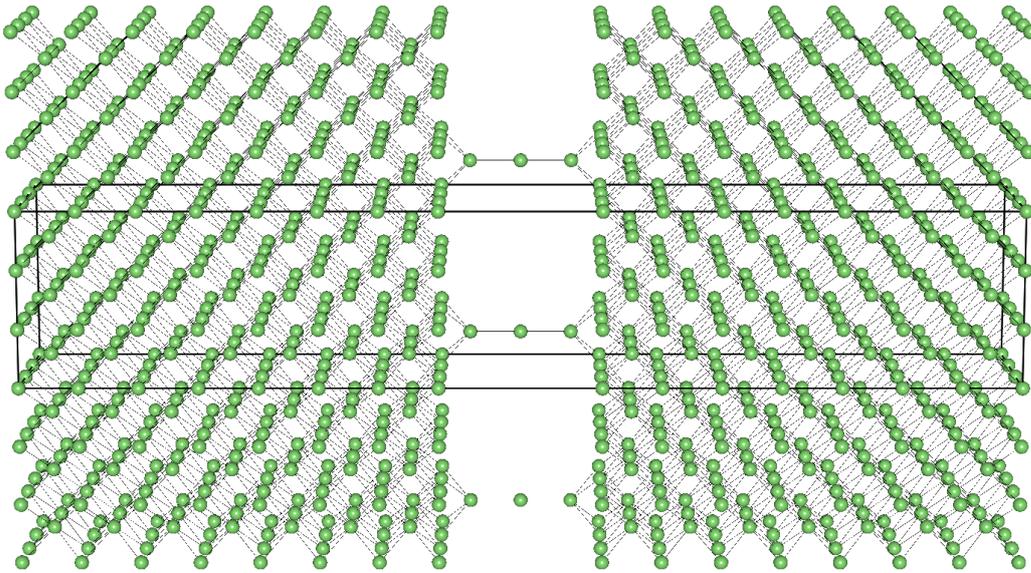


Abbildung 4.1.: Skizzierung eines linearen Nanodrahtes in Superzellengeometrie mit einer Querschnittsfläche von 3×3 Atomen.

4.1. Superzellengeometrien

Zur Beschreibung von Systemen ohne Translationsinvarianz bieten sich verschiedene Möglichkeiten an und ein häufig verwendeter Ansatz verfolgt die Modellierung über Superzellen [51–53]. Dabei wird ein Teil des physikalischen Systems in einer großen Einheitszelle mit mehratomiger Basis beschrieben, die periodisch wiederholt wird.

Damit können prinzipiell atomare Drähte, STM-artige Geometrien oder allgemein Defektanordnungen modelliert werden. Der Nachteil ist, dass nicht *eine* Defektanordnung betrachtet wird, sondern eine *periodische Fortsetzung von (wechselwirkenden) Defektanordnungen*. Die Eigenschaften der periodischen Fortsetzung der Defekte skalieren mit der lateralen Ausdehnung der Superzelle. Mit größer werdenden Superzellen wird die Wechselwirkung zwischen den periodisch fortgesetzten Nanodrähten geringer und die Superzelleffekte verlieren an Bedeutung. In der Praxis kann die Beschreibung eines Systems wegen der zu wählenden Größe der Superzelle nicht mehr durchführbar sein oder wegen der Verwendung von Superzellen zu verfälschten Ergebnissen führen [107].

Um Nanokontakte unter angelegter elektrischer Spannung im Rahmen der KKR-Methode zu modellieren, wurde zunächst der Ansatz zur Modellierung von Superzellen verfolgt. In Abbildung 4.1 ist ein freistehender linearer Draht aus Lithium in einer Superzellengeometrie mit einer Querschnittsfläche von 3×3 Atomen skizziert. Während die Elektroden über ein BCC-Gitter in (001)-Orientierung ($a = 3.51 \text{ \AA}$) modelliert wurden, besitzen die Drahtatome den Nächsten-Nachbar-Abstand des BCC-Gitters ($d_{\text{NN}} = a\sqrt{3}/2$). Diese Vorgehensweise hat eine kleine Stauchung des ansonsten idealen BCC-Gitters im Bereich des Drahtes zur Folge.

Um den Einfluss der Superzellengeometrie auf das Ergebnis einer selbstkonsistenten Rechnung zu verstehen, wurden zwei Superzellen mit unterschiedlichen lateralen Ausdehnungen von 2×2 bzw. 3×3 Atomen und 35 Schichtstapeln modelliert. Wegen der Vergrößerung der Zahl der Atome in der x - y -Ebene konnte die Zahl der k_{\parallel} -Punkte entsprechend reduziert werden. Die Ergebnisse für die selbstkonsistent berechneten Potentialprofile unter dem Einfluss einer elektrischen Spannung von $U = -136 \text{ mV}$ sind in Abbildung 4.2 für beide Superzellengeometrien dargestellt. In den Darstellungen wurde zum einen der Mittelwert über alle Atome im jeweiligen Schichtstapel (Abbildung 4.2a) und zum anderen das Potentialprofil entlang einer Geraden gewählt, die durch die Drahtachse verläuft (Abbildung 4.2b). Die Potentiale in den Pufferregionen, d.h. für $z/a < 2$ und

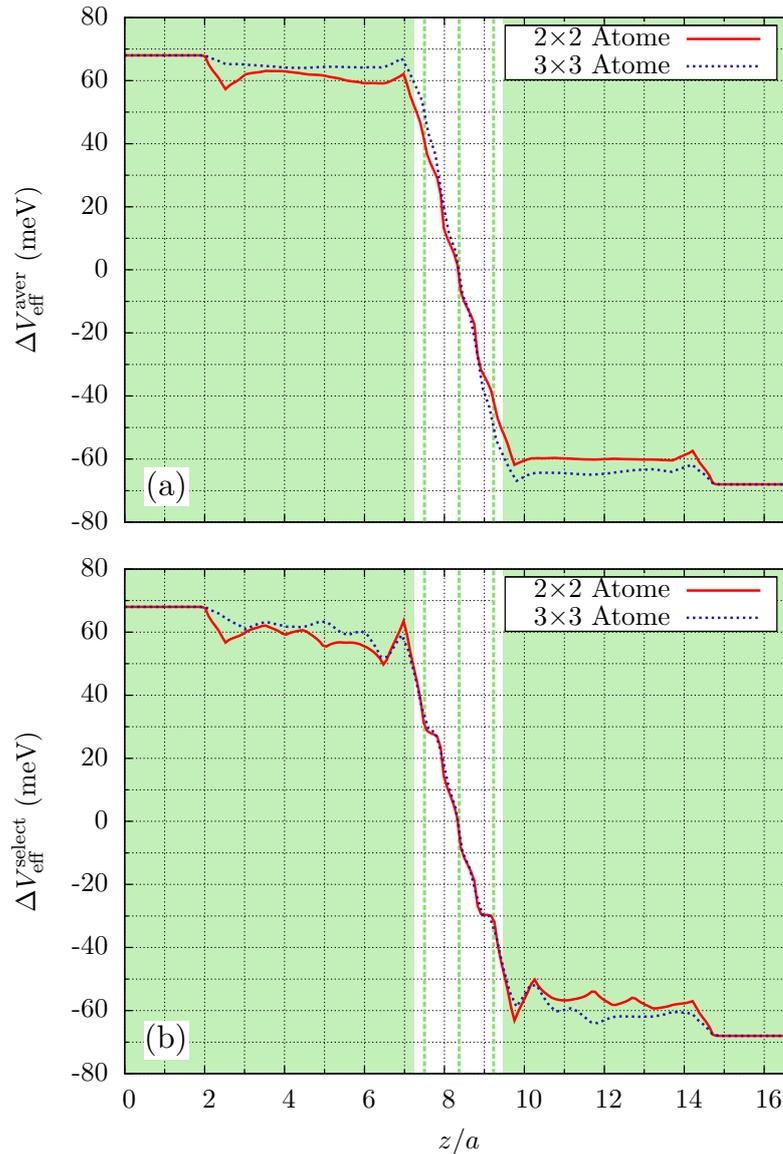


Abbildung 4.2.: Darstellung des Potentialprofils (a) als Mittelwert (über die x - y -Ebene) und (b) entlang einer Geraden durch die Drahtachse des linearen Nanodrahtes in Superzellgeometrie für eine elektrische Spannung von $U = -136$ mV.

für $z/a > 15$ wurden fixiert. Um die nachfolgenden Ergebnisse mit dem Experiment vergleichen zu können, wurde als Referenz nicht wie im letzten Kapitel die linke sondern die rechte Elektrode gewählt.

Im Wesentlichen stimmt das Potentialprofil aus den Superzellechnungen mit dem eines Plattenkondensators überein. In beiden Zuleitungen ist das Potentialprofil konstant und im Gebiet zwischen den Platten ist ein Abfall zu erkennen. An den Rändern ($z/a \approx 2$ und $z/a \approx 14.7$) zeigt sich jedoch ein erster Spannungsabfall zwischen den fixierten Potentialen der Zuleitung ($z/a < 2$ und $z/a > 14.7$) und denen ab der fiktiven Grenzfläche zur Zuleitung ($z/a > 2$ und $z/a < 14.7$). Dieser Effekt ist unphysikalisch und verringert sich mit größer werdender Querschnittsfläche. Somit handelt es sich um einen Superzelleffekt. Anstelle eines Drahtes wird durch die periodische Fortsetzung in den lateralen Dimensionen eine Art poröses Metall beschrieben. Da für planare metallische Kontakte die elektrische Spannung nach dem Ohm'schen Gesetz tendenziell linear mit dem Abstand abfällt, sind die Voraussetzungen für den Keldysh-Formalismus unter der Annahme,

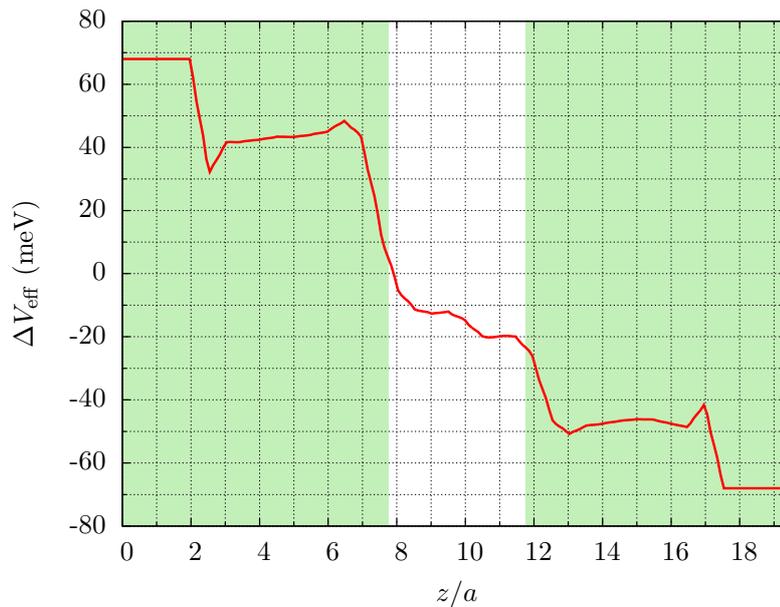


Abbildung 4.3.: Darstellung des Potentialprofils für die Anordnung aus metallischen Lithium-Elektroden, welche 8 Monolagen Beryllium begrenzen.

dass die Umladung und deren Abschirmung innerhalb eines kleinen Bereiches in der Kontaktregion erfolgt, *nicht* erfüllt.

Um sicherzustellen, dass die Modellierung eines Metalles, eingebettet zwischen zwei metallische Elektroden, die beobachteten Spannungsabfälle im Randbereich verursacht, wurde ein System bestehend aus Lithium-Elektroden mit jeweils 16 Monolagen und 8 Monolagen Beryllium modelliert. Das Ergebnis der selbstkonsistenten Rechnung mit angelegter elektrischer Spannung ($U = -136$ mV) ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Neben dem „ungewöhnlichen“ Verlauf des Potentialprofils zeigen sich in den Randbereichen erste Spannungsabfälle. Diese entsprechen den Spannungsabfällen, welche auch bei der Modellierung von Drähten aufgefallen sind.

Zur Beschreibung von metallischen Nanodrähten in einer Superzelle muss eine Querschnittsfläche von mehr als 3×3 Atomen verwendet werden. Wegen der großen Anzahl von atomaren Sphären (mehr als 315 Sphären für 35 Schichten) wird dieses Verfahren unhandlich. Unter Umständen kann die Zahl der Schichten reduziert werden, jedoch stellt sich die Frage, ob die Beschreibung mittels Superzellen generell vermieden werden kann.

4.2. Methode der eingebetteten Cluster

Ein Konzept, welches sich zur Beschreibung von Defekten in ansonsten idealen Wirtssystemen eignet, stellt die so genannte Methode der eingebetteten Cluster dar [61, 108–110]. Unter der Annahme, dass der Defekt eine kleine lokale Störung im Bezug auf das ansonsten ungestörte Wirtssystem darstellt, kann die Dyson-Gleichung im Realraum gelöst werden. Wegen des lokalen Charakters der Störung wird in der Regel anstelle des gesamten Realraumes nur ein kleiner Ausschnitt des Gesamtsystems betrachtet, d.h. ein Cluster von N Atomen.

Bei dieser Methode wird die Green-Funktion innerhalb des Clusters (mit Defekt) in das Wirtssystem eingebettet, welches die Elektrostatik fixiert und den Defekt umgibt. Daher stammt die Bezeichnung „Methode der eingebetteten Cluster“ (ECM³) oder einfach Defektrechnung. Der Vorteil dieser Methode liegt in einer raschen Konvergenz der Dichte als Funktion der Clustergröße [111].

³engl. embedded cluster method

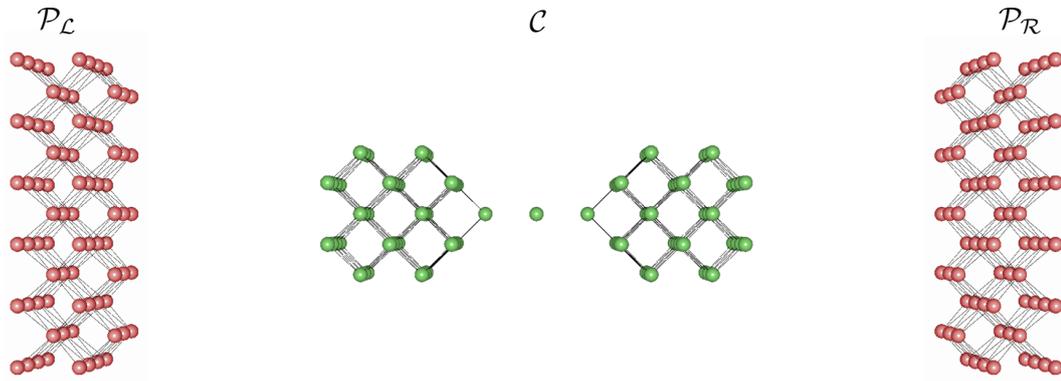


Abbildung 4.4.: Skizzierung der Bereiche zur Berechnung der Elektronenstruktur nach der Methode der eingebetteten Cluster.

Durch die genaue Spezifikation der Defektstruktur ist es möglich, Verunreinigungen in Metallen [108–110], Adatome in und auf Oberflächen [112, 113], STM-Spitzen [114, 115] oder ganze Drähte [116–119] zwischen den Platten von Kondensatoren zu beschreiben.

4.2.1. Nichtgleichgewichts-Green-Funktion

Für die Umsetzung der Keldysh-Formel im Rahmen der Defektbeschreibung ist es notwendig, die elektronischen Selbstenergien der Zuleitungen zu bestimmen. Wie bereits in Abschnitt 3.2.1 erläutert, können diese auf unphysikalischen Pufferbereichen definiert werden, die sich in großer Entfernung zum Defekt befinden. Für die Defektbeschreibung ist es daher denkbar, dass neben dem ursprünglichen Defektcluster \mathcal{C} noch ein oder zwei zusätzliche Gebiete \mathcal{P}_L , \mathcal{P}_R verwendet werden (siehe Abbildung 4.4), welche die Pufferbereiche für die Selbstenergie darstellen.

Bei ersten Tests wurde diese Strategie verfolgt. Dazu wurde zunächst versucht, die Dichte des idealen Wirtssystems *ohne* Defekt und ohne angelegte elektrische Spannung zu reproduzieren. Als Wirt diente die Plattenkondensatorgeometrie aus Lithium (siehe Abschnitt 3.3.1). Während sich die Dichte des Plattenkondensators unter Verwendung der Gleichgewichtsformel reproduzieren ließ, war die Dichte unter Verwendung der Keldysh-Formel (Gleichungen 3.58 und 3.59) fehlerbehaftet. Die Ursache dafür ist eine schlechte Konvergenz der Dichte als Funktion der ASA-Sphären in den Pufferbereichen. Wegen der großen Entfernung der Pufferbereiche \mathcal{P}_L , \mathcal{P}_R zum eingebetteten Cluster \mathcal{C} muss die Zahl der notwendigen Atome in den Pufferbereichen sehr groß gewählt werden. Als Nebeneffekt wachsen bei der Vergrößerung der Zahl der Atome in den Pufferbereichen auch die Dimensionen der zur Beschreibung notwendigen Matrizen an, wie beispielsweise die der Strukturkonstanten der Verbreiterungsfunktionen und die der Green-Funktionen. Damit wird das Verfahren unbrauchbar.

Um dennoch die elektronischen Eigenschaften von Defektgeometrien zu bestimmen, wurde nach einem alternativen Zugang zur Bestimmung der Keldysh-Green-Funktion des Defektsystems gesucht. Die Idee besteht darin, die Selbstenergien mithilfe bekannter Größen zu ersetzen. Dazu werden die Dyson-Gleichung und die Keldysh-Gleichung kombiniert. Die Dyson-Gleichung für die Greensche Resolvente lautet

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(z) &= \hat{\mathcal{G}}(z) + \mathcal{G}(z) \Delta \mathcal{V} \hat{\mathcal{G}}(z) = \hat{\mathcal{G}}(z) \Delta \mathcal{V} \mathcal{G}(z) + \hat{\mathcal{G}}(z) \\ &= \left(1 + \mathcal{G}(z) \Delta \mathcal{V} \right) \hat{\mathcal{G}}(z) = \hat{\mathcal{G}}(z) \left(\Delta \mathcal{V} \mathcal{G}(z) + 1 \right). \end{aligned} \quad (4.1)$$

Die beiden Grenzwerte für den retardierten beziehungsweise für den avancierten Greenschen Operator ergeben sich direkt aus einer Grenzwertbetrachtung. Für die Keldysh-Green-Funktion des Wirtes kann die Gleichung

$$\hat{\mathcal{G}}^<(\varepsilon) = i \hat{\mathcal{G}}(\varepsilon^+) \left(\Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{L}}) + \Gamma_{\mathcal{R}}(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{R}}) \right) \hat{\mathcal{G}}(\varepsilon^-) \quad (4.2)$$

angewendet werden. Die Selbstenergien der Zuleitung bzw. deren antihermiteschen Teile $\Gamma(\varepsilon)$ hängen nicht von der Kontaktregion sondern nur von der Elektronenstruktur der Zuleitungen ab. Insbesondere kann als Wirt ein Plattenkondensator mit angelegter elektrischer Spannung gewählt werden. Dieses Wirtssystem und das System mit der Defektstruktur unterscheiden sich in einem lokalen Potential mit endlicher Reichweite. Die Störung der Elektronenstruktur infolge des Potentials kann deshalb auf einem endlichen Teilgebiet (Cluster) betrachtet werden.

Für das System mit lokalem Störpotential kann die Keldysh-Green-Funktion gemäß

$$\mathcal{G}^<(\varepsilon) = i \mathcal{G}(\varepsilon^+) \left(\Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{L}}) + \Gamma_{\mathcal{R}}(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{R}}) \right) \mathcal{G}(\varepsilon^-) \quad (4.3)$$

bestimmt werden. Wie bereits angemerkt, unterscheiden sich die Verbreiterungsfunktionen $\Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon)$, $\Gamma_{\mathcal{R}}(\varepsilon)$ nicht von denen des Wirtssystems. Sie sind dieselben wie in Gleichung (4.2). Die Greenschen Operatoren unterscheiden sich jedoch wegen der Modifikationen im lokalen Potential. Dieser Unterschied kann mit Hilfe der Dyson-Gleichung (4.1) in Gleichung (4.3) ausgedrückt werden. Es gilt:

$$\begin{aligned} \mathcal{G}^<(\varepsilon) &= \left(1 + \mathcal{G}(\varepsilon^+) \Delta \mathcal{V} \right) \mathring{\mathcal{G}}(\varepsilon^+) \left(i \Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{L}}) + i \Gamma_{\mathcal{R}}(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{R}}) \right) \mathring{\mathcal{G}}(\varepsilon^-) \left(\Delta \mathcal{V} \mathcal{G}(\varepsilon^-) + 1 \right) \\ &= \left(1 + \mathcal{G}(\varepsilon^+) \Delta \mathcal{V} \right) \mathring{\mathcal{G}}^<(\varepsilon) \left(\Delta \mathcal{V} \mathcal{G}(\varepsilon^-) + 1 \right). \end{aligned} \quad (4.4)$$

Im letzten Schritt wurde die Definitionsgleichung der bekannten Keldysh-Green-Funktion des Wirtssystems (4.2) verwendet. Der Vorteil von Gleichung (4.4) im Vergleich zu Gleichung (4.3) besteht darin, dass die Selbstenergien der Zuleitungen nicht verwendet werden müssen. Im Gegenzug muss aber die gesamte Keldysh-Green-Funktion des Wirtssystems im Cluster bestimmt werden. Für die selbstkonsistente Rechnung des Plattenkondensators genügte es, nur die Diagonalelemente der Nichtgleichgewichts-Green-Funktion des Wirts zu bestimmen.

Um die Operatorengleichung (4.4) in die KKR-Methode zu übertragen, kann die Darstellung der Greenschen Funktionen entsprechend Gleichung (3.27),

$$G^{n,n'}(z; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta_{n,n'} G^m(z; \mathbf{r}, \mathbf{r}') + \mathbf{R}^n(z; \mathbf{r}) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{n,n'}(z) \cdot \mathbf{R}^{n'}(z; \mathbf{r}')^\times \quad (4.5)$$

und die Darstellung der Keldysh-Green-Funktion entsprechend Gleichung (3.50)

$$\mathring{G}^{<n,m}(\varepsilon; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mathring{\mathbf{R}}^n(\varepsilon^+; \mathbf{r}) \cdot \mathring{\underline{\mathbf{g}}}^{<n,m}(\varepsilon) \cdot \mathring{\mathbf{R}}^m(\varepsilon^-; \mathbf{r}')^\times \quad (4.6)$$

verwendet werden. Entsprechend Gleichung (4.4) muss ein Ausdruck der Form

$$\begin{aligned} G^{<n,m}(\varepsilon; \mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \mathring{G}^{<n,m}(\varepsilon; \mathbf{r}, \mathbf{r}') \\ &+ \underbrace{\sum_i \int_{\Omega_i} d^3 r_1 G^{n,i}(\varepsilon^+; \mathbf{r}, \mathbf{r}_1) \Delta V^i(\mathbf{r}_1) \mathring{G}^{<i,m}(\varepsilon; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}')}_{\textcircled{1}} \\ &+ \underbrace{\sum_i \int_{\Omega_i} d^3 r_1 \mathring{G}^{<n,i}(\varepsilon; \mathbf{r}, \mathbf{r}_1) \Delta V^i(\mathbf{r}_1) G^{i,m}(\varepsilon^-; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}')}_{\textcircled{2}} \\ &+ \underbrace{\sum_{i,j} \int_{\Omega_i} \int_{\Omega_j} d^3 r_1 d^3 r_2 G^{n,i}(\varepsilon^+; \mathbf{r}, \mathbf{r}_1) \Delta V^i(\mathbf{r}_1) \mathring{G}^{<i,j}(\varepsilon; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Delta V^j(\mathbf{r}_2) G^{j,m}(\varepsilon^-; \mathbf{r}_2, \mathbf{r}')}_{\textcircled{3}} \end{aligned} \quad (4.7)$$

vereinfacht werden. Die Summation über die Indizes i, j erfolgt über alle Atome des Defektclusters. Wegen der analytischen Struktur der Keldysh-Green-Funktion wiederholen sich in der obigen Gleichung Terme der Form

$$\mathbf{I}^{n,i}(\varepsilon^+; \mathbf{r}) = \int_{\Omega_i} d^3 r_1 G^{n,i}(\varepsilon^+; \mathbf{r}, \mathbf{r}_1) \Delta V^i(\mathbf{r}_1) \mathring{\mathbf{R}}^i(\varepsilon^+; \mathbf{r}_1), \quad (4.8)$$

$$\mathbf{J}^{j,m}(\varepsilon^-; \mathbf{r}') = \int_{\Omega_j} d^3 r_1 \mathring{\mathbf{R}}^j(\varepsilon^-; \mathbf{r}_1)^\times \Delta V^j(\mathbf{r}_1) G^{j,m}(\varepsilon^-; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}'), \quad (4.9)$$

welche unter Verwendung der Lippmann-Schwinger-Gleichung des Einzelstreuer-Problems (3.19) und der Definition der T-Matrizen des Einzelstreuers (3.47), (3.48) umformuliert werden können. Unter Ausnutzung der Zerlegung der Green-Funktion in Einzel- und Vielfachstreueranteil ergibt sich

$$\begin{aligned}
 \mathbf{I}^{n,i}(\varepsilon^+; \mathbf{r}) &= \delta_{n,i} \int_{\Omega_i} d^3 r_1 G_S^i(\varepsilon^+; \mathbf{r}, \mathbf{r}_1) \Delta V^i(\mathbf{r}_1) \mathring{\mathbf{R}}^i(\varepsilon^+; \mathbf{r}_1) \\
 &\quad + \int_{\Omega_i} d^3 r_1 \mathbf{R}^n(\varepsilon^+; \mathbf{r}) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{n,i}(\varepsilon^+) \cdot \mathbf{R}^i(\varepsilon^+; \mathbf{r}_1)^\times \Delta V^i(\mathbf{r}_1) \mathring{\mathbf{R}}^i(\varepsilon^+; \mathbf{r}_1) \\
 &= \delta_{n,i} \left(\mathbf{R}^i(\varepsilon^+; \mathbf{r}) - \mathring{\mathbf{R}}^i(\varepsilon^+; \mathbf{r}) \right) + \mathbf{R}^n(\varepsilon^+; \mathbf{r}) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{n,i}(\varepsilon^+) \cdot \Delta \mathbf{t}_1^i(\varepsilon^+, \varepsilon^+) \\
 &= \mathbf{R}^n(\varepsilon^+; \mathbf{r}) \cdot \left(\delta_{n,i} \mathbb{E} + \underline{\mathbf{g}}^{n,i}(\varepsilon^+) \cdot \Delta \mathbf{t}_1^i(\varepsilon^+, \varepsilon^+) \right) - \delta_{n,i} \mathring{\mathbf{R}}^n(\varepsilon^+; \mathbf{r}) \quad (4.10)
 \end{aligned}$$

mit der Einheitsmatrix \mathbb{E} im abstrakten Vektorraum. Analog gilt

$$\mathbf{J}^{j,m}(\varepsilon^-; \mathbf{r}') = \left(\Delta \mathbf{t}_2^j(\varepsilon^-, \varepsilon^-) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{j,m}(\varepsilon^-) + \mathbb{E} \delta_{j,m} \right) \cdot \mathbf{R}^m(\varepsilon^-; \mathbf{r}')^\times - \mathring{\mathbf{R}}^j(\varepsilon^-; \mathbf{r}')^\times \delta_{j,m} . \quad (4.11)$$

Die Auswertung der Integrale ③ ergibt unter Verwendung der Resultate (4.10) und (4.11)

$$\begin{aligned}
 \textcircled{3} &= \sum_{i,j} \mathbf{I}^{n,i}(\varepsilon^+; \mathbf{r}) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{<i,j}(\varepsilon) \cdot \mathbf{J}^{j,m}(\varepsilon^-; \mathbf{r}') \\
 &= \mathbf{R}^n(\varepsilon^+; \mathbf{r}) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{<n,m}(\varepsilon) \cdot \mathbf{R}^m(\varepsilon^-; \mathbf{r}')^\times + \mathring{\mathbf{R}}^n(\varepsilon^+; \mathbf{r}) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{<n,m}(\varepsilon) \cdot \mathring{\mathbf{R}}^m(\varepsilon^-; \mathbf{r}')^\times \\
 &\quad - \sum_i \left\{ \mathbf{R}^n(\varepsilon^+; \mathbf{r}) \cdot \left(\delta_{n,i} \mathbb{E} + \underline{\mathbf{g}}^{n,i}(\varepsilon^+) \cdot \Delta \mathbf{t}_1^i(\varepsilon^+, \varepsilon^+) \right) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{<i,m}(\varepsilon) \cdot \mathring{\mathbf{R}}^m(\varepsilon^-; \mathbf{r}')^\times \right\} \\
 &\quad - \sum_j \left\{ \mathring{\mathbf{R}}^n(\varepsilon^+; \mathbf{r}) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{<n,j}(\varepsilon) \cdot \left(\Delta \mathbf{t}_2^j(\varepsilon^-, \varepsilon^-) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{j,m}(\varepsilon^-) + \mathbb{E} \delta_{j,m} \right) \cdot \mathbf{R}^m(\varepsilon^-; \mathbf{r}')^\times \right\} \quad (4.12)
 \end{aligned}$$

mit den Strukturkonstanten

$$\underline{\mathbf{g}}^{<n,m}(\varepsilon) = \sum_{i,j} \left(\delta_{n,i} \mathbb{E} + \underline{\mathbf{g}}^{n,i}(\varepsilon^+) \cdot \Delta \mathbf{t}_1^i(\varepsilon^+, \varepsilon^+) \right) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{<i,j}(\varepsilon) \cdot \left(\Delta \mathbf{t}_2^j(\varepsilon^-, \varepsilon^-) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{j,m}(\varepsilon^-) + \delta_{j,m} \mathbb{E} \right) . \quad (4.13)$$

Das Integral ① ergibt unter Ausnutzung von (4.10)

$$\begin{aligned}
 \textcircled{1} &= \sum_i \mathbf{I}^{n,i}(\varepsilon^+; \mathbf{r}) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{<i,m}(\varepsilon) \cdot \mathbf{R}^m(\varepsilon^-; \mathbf{r}')^\times \\
 &= -\mathring{\mathbf{R}}^n(\varepsilon^+; \mathbf{r}) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{<n,m}(\varepsilon) \cdot \mathring{\mathbf{R}}^m(\varepsilon^-; \mathbf{r}')^\times \\
 &\quad + \sum_i \mathbf{R}^n(\varepsilon^+; \mathbf{r}) \cdot \left(\delta_{n,i} \mathbb{E} + \underline{\mathbf{g}}^{n,i}(\varepsilon^+) \cdot \Delta \mathbf{t}_1^i(\varepsilon^+, \varepsilon^+) \right) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{<i,m}(\varepsilon) \cdot \mathring{\mathbf{R}}^m(\varepsilon^-; \mathbf{r}')^\times \quad (4.14)
 \end{aligned}$$

und analog folgt für ② durch Verwendung von (4.11)

$$\begin{aligned}
 \textcircled{2} &= \sum_j \mathring{\mathbf{R}}^n(\varepsilon^+; \mathbf{r}) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{<n,j}(\varepsilon) \cdot \mathbf{J}^{j,m}(\varepsilon^-; \mathbf{r}') \\
 &= -\mathring{\mathbf{R}}^n(\varepsilon^+; \mathbf{r}) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{<n,m}(\varepsilon) \cdot \mathring{\mathbf{R}}^m(\varepsilon^-; \mathbf{r}')^\times \\
 &\quad + \sum_j \mathring{\mathbf{R}}^n(\varepsilon^+; \mathbf{r}) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{<n,j}(\varepsilon) \cdot \left(\Delta \mathbf{t}_2^j(\varepsilon^-, \varepsilon^-) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{j,m}(\varepsilon^-) + \mathbb{E} \delta_{j,m} \right) \cdot \mathbf{R}^m(\varepsilon^-; \mathbf{r}')^\times . \quad (4.15)
 \end{aligned}$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (4.12), (4.14) und (4.15) in (4.7) ergibt sich für die Keldysh-Green-Funktion des gestörten Systems schließlich der Ausdruck

$$G^{<n,m}(\varepsilon; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mathbf{R}^n(\varepsilon^+; \mathbf{r}) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{<n,m}(\varepsilon) \cdot \mathbf{R}^m(\varepsilon^-; \mathbf{r}')^\times \quad (4.16)$$

mit den Strukturkonstanten $\underline{\mathbf{g}}^{<n,m}(\varepsilon)$ entsprechend Gleichung (4.13). Zur Bestimmung der Keldysh-Green-Funktion des Wirts werden die zwei Grenzwerte ε^+ und ε^- simultan benötigt. Wegen der Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktionen, der Einzelstreuer-T-Matrizen und der Strukturkonstanten (siehe Anhang A) lässt sich die Keldysh-Green-Funktion unter Verwendung eines Grenzwertes, vorzugsweise ε^+ , darstellen

$$G^{<n,m}(\varepsilon; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mathbf{R}^n(\varepsilon^+; \mathbf{r}) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{<n,m}(\varepsilon^+) \cdot \mathbf{R}^m(\varepsilon^+; \mathbf{r}')^* , \quad (4.17)$$

mit

$$\underline{\mathbf{g}}^{<n,m}(\varepsilon^+) = \sum_{i,j} \left(\delta_{n,i} \mathbb{E} + \underline{\mathbf{g}}^{n,i}(\varepsilon^+) \cdot \Delta \underline{\mathbf{t}}^i(\varepsilon^+) \right) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{<i,j}(\varepsilon^+) \cdot \left(\Delta \underline{\mathbf{t}}^j(\varepsilon^+)^\dagger \cdot \underline{\mathbf{g}}^{m,j}(\varepsilon^+)^\dagger + \delta_{j,m} \mathbb{E} \right) \quad (4.18)$$

und $\underline{\mathbf{g}}^{<i,j}(\varepsilon^+)$ den transformierten Strukturkonstanten des Wirtssystems entsprechend Gleichung (3.59). Die Wahl des Grenzwertes ε^+ ist willkürlich. Der Vorteil dieser Wahl liegt darin, dass alle Größen für die Berechnung an Plattenkondensatoren (siehe Abschnitt 3.2.2) direkt verwendet werden können. Bei der Berechnung der Elektronenstruktur von Nanokontakten wird nur die Dichte im Rahmen des selbstkonsistenten Zyklus verwendet. Deshalb beschränkt sich die Berechnung auf die Diagonalelemente der Strukturkonstanten der Keldysh-Green-Funktion (4.13), das heißt auf $n = m$.

Da mit der Einführung der Keldysh-Green-Funktion des Wirtssystems die elektronischen Selbstenergien der Zuleitung ersetzt wurden und diese wegen der angesprochenen Konvergenzprobleme nicht verwendet werden können, wird für die Berechnung der Transmissionsfunktion auf die Methode nach Baranger und Stone (siehe Abschnitt 2.3.2) zurückgegriffen. Als Alternative könnte die Berechnung der Strom-Spannungs-Kennlinie entsprechend

$$I_{\mathcal{L}} = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \int_{A_{\mathcal{L}}} ds_{\mathcal{L}} \cdot \mathbf{j}(\varepsilon; \mathbf{r}) \quad (4.19)$$

mit der energieabhängigen Stromdichte

$$\mathbf{j}(\varepsilon; \mathbf{r}) = \frac{\hbar^2}{2m} \lim_{\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}} (\nabla_{\mathbf{r}} - \nabla_{\mathbf{r}'}) G^{<}(\varepsilon; \mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (4.20)$$

erfolgen [20, 120]. Da die Berechnung der Keldysh-Green-Funktion numerisch sehr aufwändig ist, wurde diese Variante nicht verwendet.

Die Gleichungen (4.17), (4.18) und (2.84) bilden die Grundlage für die Berechnung der Dichte und die Methode nach Baranger und Stone (siehe Abschnitt 2.3.2) die Basis für die Beschreibung des elektrischen Transports unter angelegter elektrischer Spannung. Entsprechend den Überlegungen aus Abschnitt 2.2.4 wird die Dichte bezüglich der Integration über die Energie in einen gleichgewichtsartigen und einen nichtgleichgewichtsartigen Beitrag zerlegt und es werden die jeweiligen Formeln bei der Berechnung der Dichte verwendet.

4.2.2. Anwendung auf Nanokontakte aus metallischem Lithium

Im Folgenden werden Nanokontakte genauer untersucht, die keine Translationsinvarianz aufweisen. Dazu wird die Methode zur Berechnung der Keldysh-Green-Funktion entsprechend dem letzten Abschnitt verwendet. Bei allen folgenden Rechnungen wurden pro angelegter elektrischer Spannung selbstkonsistente Elektronenstrukturechnungen für das Wirtssystem durchgeführt. Als Wirt dient für die nachfolgenden Systeme ein idealer Plattenkondensator aus Lithium in BCC-Gitterstruktur mit (001)-Orientierung und einem Plattenabstand, welcher fünf Monolagen Lithium entspricht. Die Eigenschaften dieses Wirtssystems wurden bereits in Kapitel 3 untersucht.

Als Defektsysteme werden zwei atomare Punktkontakte (siehe Abbildung 4.5) vereinbart. Der erste Punktkontakt (Abbildung 4.5a) entspricht einem symmetrischen, linearen atomaren Draht, dessen äußeren Drahtatome sich auf den Nächsten-Nachbar-Positionen des BCC-Gitters befinden. Der Abstand zwischen dem äußeren und dem mittleren Drahtatom entspricht der Gitterkonstanten des BCC-Gitters. Der zweite Kontakt entspricht bis auf ein fehlendes Außenatom dem atomaren

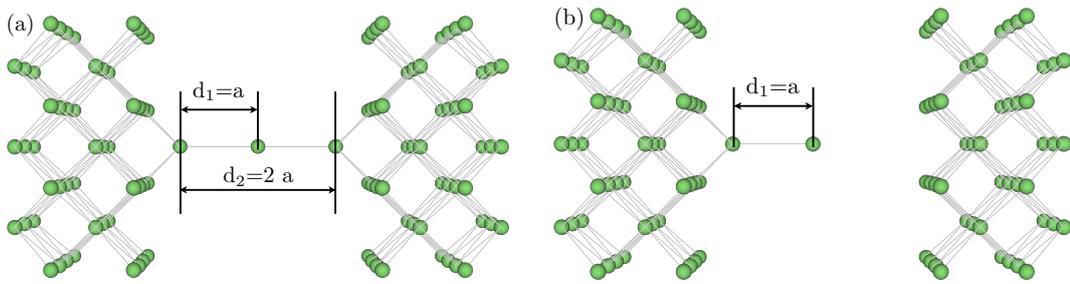


Abbildung 4.5.: Skizzierung eines (a) linearen Nanodrahtes zwischen zwei Elektroden (Plattenkondensator) und (b) einer „STM-Spitze“ vor einer der beiden Elektroden.

Draht (Abbildung 4.5b). Im Folgenden wird dieser Kontakt als asymmetrischer Kontakt, oder einfacher, als STM-Geometrie bezeichnet.

Während der Nanodraht eine symmetrische Anordnung von Atomen darstellt, ist die Symmetrie für die STM-Geometrie im besonderen Maße reduziert. Aus der vorhandenen geometrischen Symmetrie lässt sich auch die Symmetrie der elektronischen Eigenschaften ableiten, wie beispielsweise die der Dichte oder die des Potentialprofils. Insbesondere hat die geometrische Struktur einen Einfluss auf die Strom-Spannungs-Charakteristik.

Die Betrachtung eines asymmetrischen Kontaktes hat den Vorteil, dass die implementierte Methode hinsichtlich der Asymmetrie in den elektronischen Eigenschaften sowohl allgemein als auch speziell vor dem Hintergrund der Symmetrie der elektronischen Eigenschaften des Wirtssystems eingehender überprüft werden kann.

Potentialprofile

Der Verlauf der selbstkonsistent bestimmten Potentialprofile ist in Abbildung 4.6 für (a) den Plattenkondensator, (b) den symmetrischen und (c) den asymmetrischen Nanokontakt für $U = -136$ mV im Defektcluster dargestellt. Zum Vergleich ist die geometrische Struktur des jeweiligen Nanokontaktes ebenfalls abgebildet. Für die Darstellung der Potentialprofile wurden Ebenenschnitte der jeweiligen effektiven Potentiale mit angelegter elektrischer Spannung und ohne angelegte elektrische Spannung überlagert gemäß

$$\Delta V_{\text{eff}}(x, y = y_0, z) = \frac{1}{d} \int_{y_0-d/2}^{y_0+d/2} \left(V_{\text{eff}}^{U \neq 0}(\mathbf{r}) - V_{\text{eff}}^{U=0}(\mathbf{r}) \right) dy \quad (4.21)$$

mit $y_0 = 0$ und $d = a$. Durch dieses Vorgehen ergibt sich ein nahezu kontinuierlicher Verlauf des Potentialprofils, welches die Symmetrieachse des jeweiligen Kontaktes schneidet. Ein einzelner Ebenenschnitt ist möglich, jedoch weist dieser infolge der ASA-Näherung ausgeprägte Zwischenbereiche auf.

Die Potentialprofile der atomaren Punktkontakte (AP) und das Potentialprofil des Plattenkondensators (PK) unterscheiden sich nur in kleinen Details. Die größten Unterschiede treten im Bereich des Nanokontaktes, das heißt an den Positionen der Drahtatome, auf. Um diese Feinheiten besser herauszuarbeiten, sind in Abbildung 4.6d und e die Veränderungen der Profile der Kontakte $\Delta V_{\text{eff}}^{\text{AP}}(\mathbf{r})$ im Vergleich zum Plattenkondensator $\Delta V_{\text{eff}}^{\text{PK}}(\mathbf{r})$,

$$\delta V_{\text{eff}}(x, y = 0, z) = \Delta V_{\text{eff}}^{\text{AP}}(x, y = 0, z) - \Delta V_{\text{eff}}^{\text{PK}}(x, y = 0, z), \quad (4.22)$$

dargestellt. Wie bereits angemerkt, sind die Veränderungen im Potentialprofil stark ortsabhängig und insbesondere an den Positionen der Drahtatome am stärksten ausgeprägt. Weiterhin ist der Spannungsabfall entlang der Punktkontakte entgegengesetzt zu dem Verlauf im Kondensator. An den Rändern, das heißt für $|x|/a > 0.5$, sind nur noch geringfügige Abweichungen vom Potentialprofil des umgebenden Kondensators zu erkennen.

Für den Draht (Abbildung 4.6b und d) lassen sich die Modifikationen im Potentialprofil im Vergleich zum Kondensator damit erklären, dass für makroskopische Drähte der Spannungsabfall

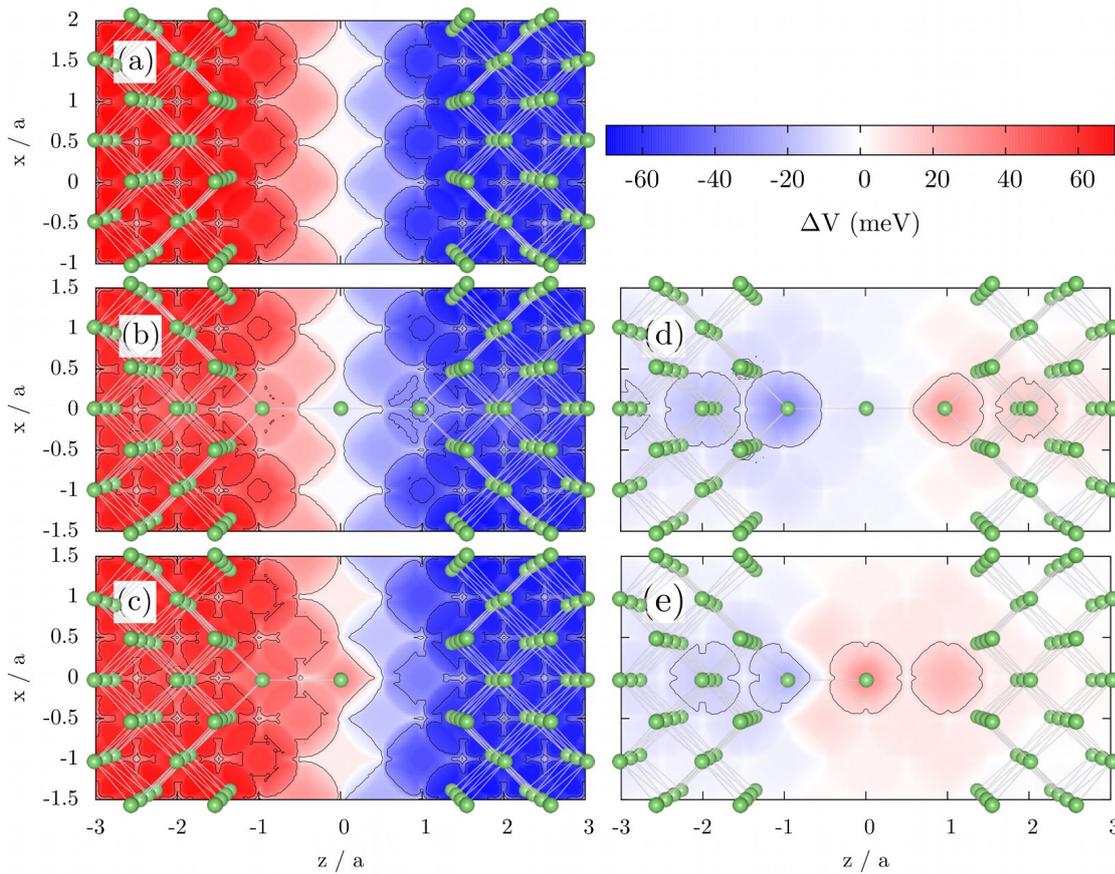


Abbildung 4.6.: Darstellung des Potentialprofils als Funktion der x - und z -Koordinate für eine angelegte Spannung von $U = -136$ mV für (a) den Plattenkondensator, (b) den symmetrischen und (c) den asymmetrischen Nanokontakt. In (d) und (e) sind die Änderungen der Potentialprofile des symmetrischen und asymmetrischen Kontaktes gegenüber dem Plattenkondensator dargestellt.

linear über die Länge eines Drahtes erfolgt. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zum Potentialprofil an Plattenkondensatoren, für die der Spannungsabfall auf den Bereich zwischen den Oberflächen beschränkt ist. Für kleine, atomare Drähte ergibt sich das totale Potentialprofil aus dem Zusammenspiel der Potentialprofile von Draht und umgebendem Kondensator.

Für den asymmetrischen Kontakt bleibt festzuhalten, dass die Änderung im Potentialprofil erwartungsgemäß asymmetrisch ist (Abbildung 4.6c) und sich eine keilförmige Struktur im Bereich des Drahtes erkennen lässt. Die Asymmetrie ist in der Darstellung der Änderung des Profils zwischen STM-Geometrie und Plattenkondensator (Abbildung 4.6e) deutlich sichtbar. Entlang der z -Richtung zeigen sich für $x/a = 0$ deutliche Unterschiede zum Potentialprofil des Kondensators, die jedoch sehr schnell abklingen. Für $|x|/a > 0.5$ sind die Unterschiede nur noch marginal.

Für beide Nanokontakte ist zu beobachten, dass die Abweichungen zwischen dem Potentialprofil des Kondensators und dem des jeweiligen Nanokontaktes für $x/a = 0$ als Funktion der z -Koordinate sehr weit in die Oberfläche hineinreichen. Die zuvor bei der Modellierung mithilfe von Superzellen aufgetretenen ersten Spannungsabfälle in den Randbereichen wurden hier nicht beobachtet. Dennoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass kleinere Nebeneffekte infolge der endlichen Größe des betrachteten Defektclusters auftreten (Finite-Size-Effekt). Speziell die kleineren Abweichungen zwischen dem Potentialprofil des Kondensators und dem des jeweiligen Nanokontaktes für die äußeren Atome ($|z|/a > 2.0$) könnten ein Indiz für einen Effekt liefern, welcher mit der endlichen Größe des eingebetteten Clusters zu begründen ist. Da die Potentialprofile keine weiteren Auffälligkeiten aufweisen und die Abweichungen am Rand im Vergleich

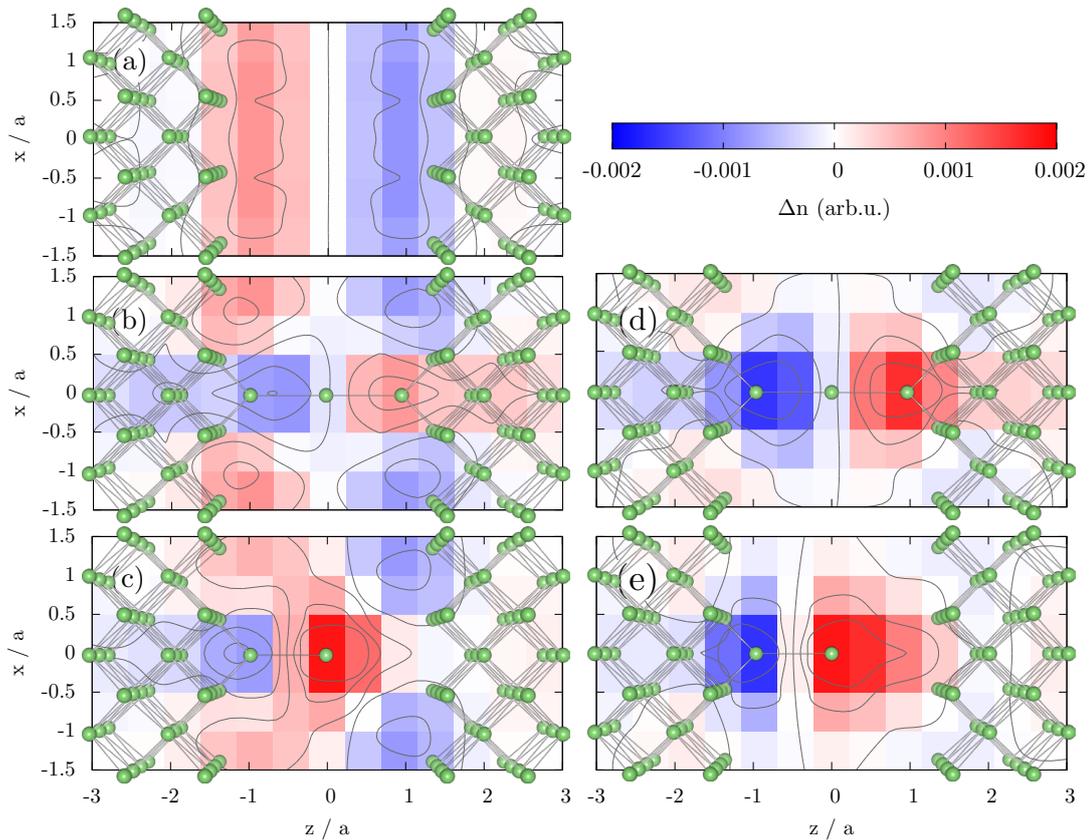


Abbildung 4.7.: Darstellung der Umladung als Funktion der x - und z -Koordinate für eine angelegte Spannung von $U = -136$ mV für (a) den Plattenkondensator, (b) den symmetrischen und (c) den asymmetrischen Nanokontakt. In (d) und (e) sind die Änderungen in der Umladung für den symmetrischen und asymmetrischen Kontakt gegenüber dem Plattenkondensator dargestellt.

zur Änderung des Potentialprofils des Kondensators eher gering sind, können die selbstkonsistent bestimmten Potentiale als sehr gute Näherung aufgefasst werden. Insbesondere zeigt sich, dass die Abweichungen in den Randbereichen des Potentialprofils für die STM-Geometrie deutlich reduziert sind.

Umladungsprofil

In Abbildung 4.7 ist für die beiden Nanokontakte und den Kondensator die Änderung in der Teilchenzahldichte als Funktion der x - und z -Koordinaten für $y = 0$ und eine Spannung von $U = -136$ mV mit dem jeweiligen Mittelwert für die ASA-Sphären dargestellt.

Die Änderung in der Teilchenzahldichte ist für den Draht (Abbildung 4.7b) nahezu antisymmetrisch im Bezug auf die Spiegelebene ($z/a = 0$) der Anordnung. Entlang der Drahtachse ($x/a = 0$) unterscheidet sich die Änderung der Teilchenzahldichte von der an Kondensatoren. In einiger Entfernung ($|x|/a > 1$) parallel zur Drahtachse zeigt sich der Übergang zum Umladungsprofil des Kondensators. Der lokale Charakter der Umladung für den Nanodraht ist in Abbildung 4.7d, in der die Differenz der Änderungen der Teilchenzahldichte zwischen Draht und Kondensator dargestellt ist, deutlicher zu erkennen. Es zeigt sich, dass die Umladung an den Atomen vor den beiden Oberflächen stark ausgeprägt ist und im Gegensatz zum Verhalten des Kondensators steht. Durch die dem Kondensator entgegengesetzte Umladung wird das Potentialprofil abgeflacht, wodurch der Spannungsabfall entlang der Drahtachse mehr dem eines makroskopischen Drahtes ähnelt. Für $|x|/a \approx 1$ zeigen sich kaum Änderungen zum Kondensatorprofil. Die Ladungsdichte am zentralen Kontaktatom ändert sich kaum.

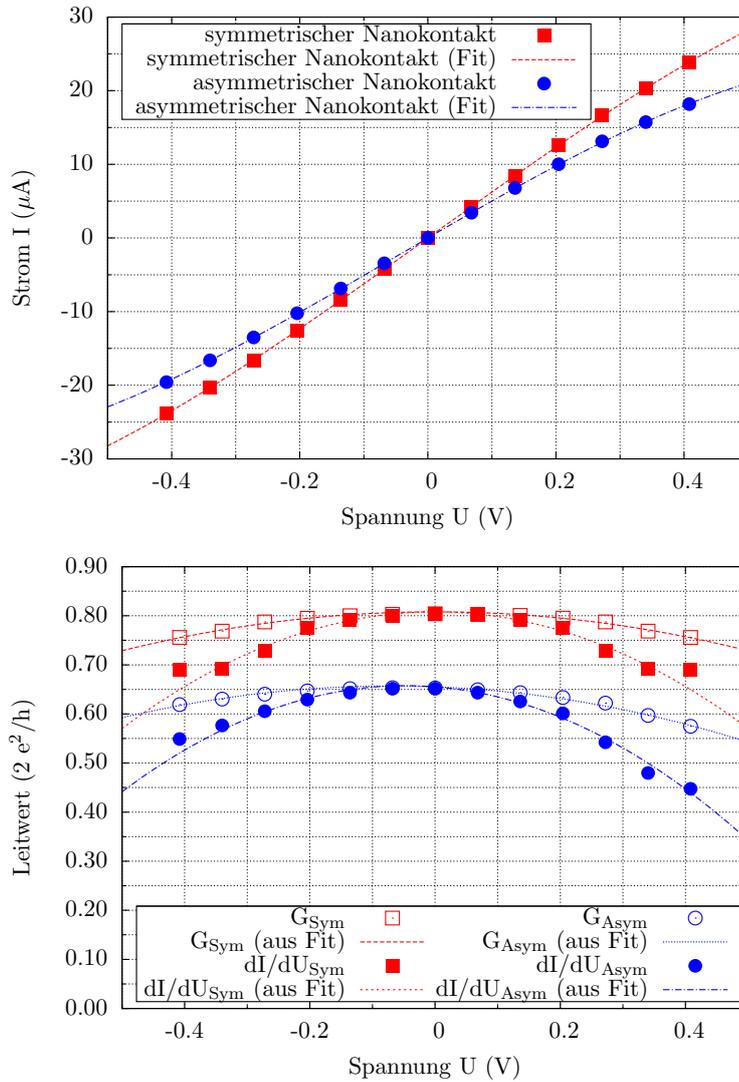


Abbildung 4.8.: Strom-Spannungs-Kennlinie (a) sowie Leitwert und differentieller Leitwert (b) für den symmetrischen und den asymmetrischen Nanokontakt als Funktion der Spannung.

Für den asymmetrischen Kontakt ergibt sich ein asymmetrisches Umladungsprofil (Abbildung 4.7c). Wie bereits in der Darstellung des Potentialprofils (Abbildung 4.6c) lässt sich die Keilform einer Spitze erkennen. Entlang der Symmetrieachse der Spitze ($x/a = 0$) zeigt sich, dass die größte Umladung am Apex-Atom stattfindet. Am Atom vor der Oberfläche zeigt sich eine tendenziell entgegengesetzte Ladungsrelaxation. In der Darstellung der Differenz der Umladung an der STM-artigen Geometrie und dem Kondensator zeigt sich im Wesentlichen das gleiche Verhalten wie bei dem Draht. Der Unterschied ist eine Asymmetrie, die infolge der Geometrie der Anordnung auftritt.

Da sowohl die Ladungsrelaxation als auch das Potentialprofil am Draht und an der Geometrie mit Spitze im Grunde die gleichen Merkmale aufweisen, lässt sich vermuten, dass auch die Transporteigenschaften beider Anordnungen ähnlich sind. Insbesondere wird für die STM-Geometrie wegen des fehlenden Atoms und der damit potentiell verringerten Leitfähigkeit die Strom-Spannungskennlinie flacher ausfallen.

Strom-Spannungs-Kennlinien und Leitwerte

Um die Transporteigenschaften der unterschiedlichen Geometrien genauer zu charakterisieren, wurden die Strom-Spannungs-Kennlinien berechnet. Dazu war es notwendig, den für die selbst-konsistente Berechnung verwendeten Cluster um zusätzliche Ebenen zur Integration für den Leitwert zu erweitern. Dadurch wird gewährleistet, dass die Integrationsebenen „tiefer“ in den Zuleitungen liegen, womit der Effekt des elektrischen Feldes vernachlässigt werden kann. Für praktische Belange können beide Integrationsebenen aber nicht beliebig tief in den Zuleitungen positioniert werden: Denn je weiter der Abstand der Integrationsebenen vom Defektcluster ist, desto größer müssen die Querschnittsflächen der Ebenen sein, um alle Beiträge der gestörten Blochwellen zur Transmissionsfunktion zu berechnen. Die Kernproblematik, das heißt das Konvergenzverhalten für größere Abstände zwischen den Integrationsebenen und dem Defektcluster, ist im Prinzip identisch mit dem Konvergenzverhalten der Dichte unter Berücksichtigung der weit entfernten Pufferbereiche (siehe Abschnitt 4.2.1). Die Integrationsebenen wurden deshalb direkt vor bzw. nach dem Defektcluster positioniert und entsprechen zwei parallelen Ebenen mit jeweils 51 Atomen (siehe auch Anhang D.2).

Die Strom-Spannungs-Kennlinien sind in Abbildung 4.8a dargestellt. Für den symmetrischen Nanokontakt ist die Strom-Spannungs-Charakteristik punktsymmetrisch und ihr Verlauf monoton steigend. Die Strom-Spannungs-Charakteristik für den asymmetrischen Kontakt ist ebenfalls monoton steigend, weist aber eine leichte Asymmetrie auf.

Um die I - U -Kennlinie näher zu charakterisieren, kann der spannungsabhängige Leitwert $G(U)$ in eine Potenzfunktion entwickelt werden. Die dadurch erhaltene Modellfunktion

$$I(U) = G(U)U = \left(g^{(1)} + g^{(2)}U + g^{(3)}U^2 \right) U \quad (4.23)$$

kann für eine Kurvenanpassung (Fit) verwendet werden. Der erste Koeffizient $g^{(1)}$ beschreibt in Abwesenheit der anderen Koeffizienten das Ohm'sche Gesetz, der zweite Koeffizient $g^{(2)}$ den Einfluss von geometrischen Asymmetrien. Wie bereits bei der Diskussion des Leitwerts von Plattenkondensatoren als Funktion der Spannung (siehe Abschnitt 3.3.1) verdeutlicht wurde, tritt letzterer für spiegelsymmetrische Systeme nicht auf. Der Koeffizient $g^{(3)}$ wird in der Literatur [121] als Maß für Asymmetrien interpretiert.

Die Parameter für die entsprechenden Fits sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Es zeigt sich, dass der Parameter $g^{(2)}$ für den symmetrischen Kontakt vernachlässigbar klein ist und für den asymmetrischen Kontakt einen nichtverschwindenden Wert besitzt. Die Parameter $g^{(1)}$ und $g^{(3)}$ sind in der gleichen Größenordnung. Während die Werte für die Koeffizienten $g^{(1)}$ sämtlich positiv sind, sind alle Werte für $g^{(3)}$ negativ. Damit beschreiben sie die Abweichung vom linearen Verhalten für größere Spannungen und sind ein Maß für die Abnahme der Strom-Spannungs-Kennlinie für große Spannungen. Die entsprechenden Fit-Parabeln sind in Abbildung 4.8a und b eingezeichnet und reproduzieren die entsprechenden Kurvenverläufe sehr genau.

Die Asymmetrien der Strom-Spannungs-Kennlinien (Abbildung 4.8a) sind in der Darstellung der Leitwerte (Abbildung 4.8b) deutlicher zu erkennen. Die differentiellen Leitwerte wurden einerseits mittels numerischer Differentiation der Strom-Spannungs-Kennlinie, andererseits durch Differentiation der Modellfunktion (4.23) bestimmt und reagieren sensitiv auf kleinste Veränderungen. Daher ist auch die Asymmetrie für diese Größen ausgeprägter. Über die Modellfunktion (4.23) kann der Verlauf des Leitwertes und des differentiellen Leitwertes als Funktion der Spannung sehr genau reproduziert werden. Lediglich die direkt mittels numerischer Differentiation erhaltenen differentiellen Leitwerte weisen kleinere Abweichungen für die betragsmäßig größten Spannungen auf.

Tabelle 4.1.: Aus Kurvenanpassung gewonnene Parameter (Zahlenwerte gerundet) für die Strom-Spannungs-Kennlinien. Die Werte in Klammern geben die Unsicherheit der jeweiligen Koeffizienten an.

Leitwertkoeffizient	symmetrischer Kontakt	asymmetrischer Kontakt
$g^{(1)}$ (G_0)	0.808 ± 0.002 (0.199 %)	0.655 ± 0.002 (0.339 %)
$g^{(2)}$ ($G_0 V^{-1}$)	≤ 0.00001	-0.050 ± 0.003 (5.164 %)
$g^{(3)}$ ($G_0 V^{-2}$)	-0.317 ± 0.013 (4.026 %)	-0.351 ± 0.018 (5.036 %)

Die Leitwerte beider Anordnungen sind in der Größenordnung von einem Leitwertquantum, wobei der Leitwert für den Draht größer ausfällt als der für die STM-Geometrie. Die Ursache dafür liegt im „Fehlen“ eines Atoms in der asymmetrischen Anordnung. Wegen der damit einhergehenden Abstandsvergrößerung zwischen den restlichen Drahtatomen und den Atomen in der rechten Oberfläche ist der Leitwert verringert. Weitere Abstandsvergrößerungen zwischen den Drahtatomen und der rechten Platte würden zum Tunneln der Elektronen führen. Für beide Anordnungen fällt der Leitwert als Funktion des Absolutbetrages der Spannung. Im Gegensatz dazu wurde für die Plattenkondensatoren ein schwaches parabolisches Ansteigen des Leitwertes mit größer werdender Spannung beobachtet.

Transmissionsanalyse und -zerlegung

Um einen Einblick in den Ursprung der Abnahme des Leitwertes und deren generellen Trend zu erhalten, wurde die Transmission als Funktion der Energie im Spannungsfenster für verschiedene elektrische Spannungen genauer untersucht (siehe Abbildung 4.9). Die Bezugsenergie $\bar{\mu}$ entspricht dem Mittelwert der chemischen Potentiale der Zuleitungen.

Für den Draht ist zu erkennen, dass die Transmissionsfunktionen für positive und negative Spannungen als Funktion der Energie identisch sind. Ferner ist sichtbar, dass die Transmissionsfunktionen nicht monoton mit der Energie wachsen, sondern für Spannungen $|U| > 272$ mV eine Schulter aufweisen. Das nichtmonotone Verhalten der Transmissionsfunktion ist die Ursache für die leichte Abnahme des Leitwertes für Spannungen $|U| > 200$ mV.

Für die STM-artige Geometrie sind die Werte für die Transmissionsfunktion geringer als für den Draht und die Transmissionskurven für positive und negative Spannungen unterscheiden sich deutlich. Für positive Spannungen ist der Anstieg der Transmissionskurve flacher als für negative Spannungen. Ferner ist die Schulter in der Transmissionskurve für $U > 272$ mV ausgeprägt wie im Fall des Drahtes. Dies steht im Gegensatz zur Transmissionskurve für negative Spannungen. Hier lässt sich keine Schulter im Spannungsfenster erkennen. Der Verlauf der Transmissionskurven und das Vorhandensein einer Schulter in nur einer Spannungsrichtung erklären die höheren Leitwerte für negative Spannungen gemessen an denen für positive.

Um den Transport eingehender zu charakterisieren, wurde die Transmissionsfunktion in so genannte Transportkanäle zerlegt. Entsprechend einem Modell von Büttiker [122] können die stromtragenden Zustände in Kanäle zusammengefasst werden, deren Eigenfunktionen orthogonal zueinander sind. Dieses Konzept ist sehr hilfreich, jedoch gestaltet sich die Bestimmung der Transmissionseigenkanäle sehr schwierig. In Arbeiten von Cuevas u.a. [123] und Brandbyge u.a. [124, 125] wurde dieses Konzept erfolgreich auf Methoden angewendet, bei welchen die Wellenfunktion durch die Linearkombination von atomaren Orbitalen beschrieben wird.

Im Rahmen der KKR-Methode gibt es einen ähnlichen Ansatz von Bagrets u.a. [118]. Im Wesentlichen werden dabei die Symmetrieeigenschaften der Stromdichte senkrecht zur Transportrichtung ausgenutzt. Da die Symmetrieeigenschaften der Stromdichte durch die Punktsymmetrie des Kontaktes induziert werden, kann die Raumsymmetrie ausgenutzt werden, um die Beiträge in der Stromdichte zu klassifizieren und entsprechend zu zerlegen. Während die Beschreibung nach Bagrets u.a. [118] die Symmetrie direkt ausnutzt und daher bekannt sein muss, können die Kanäle nach Cuevas u.a. [123] und Brandbyge u.a. [124, 125] für beliebige Anordnungen definiert werden.

Das zunächst theoretische Konzept der Transportkanäle ist nicht nur hilfreich für das Verständnis von äußerst komplexen Zusammenhängen zwischen der Transmission, den Valenzelektronen und der zugrundeliegenden Geometrie, sondern diese Transportkanäle konnten auch experimentell adressiert werden [126].

Alle modellierten Nanokontakte aus Lithium besitzen eine vierzählige Symmetrieachse senkrecht zur Transportrichtung (siehe Abbildung 4.10), die unter Ausnutzung der Eigenschaften der Punktgruppe C_{4v} beschrieben werden kann. Entsprechend der Gruppe C_{4v} lassen Rotationen von Vielfachen von $\frac{\pi}{2}$ und Spiegelungen an der Horizontalen (σ_v), der Vertikalen ($\sigma_{v'}$) und den Diagonalen ($\sigma_d, \sigma_{d'}$) den Nanokontakt invariant. Die Kanäle können daher durch die irreduziblen Darstellungen Δ_1, Δ_5 (zweifach entartet), Δ_2 und $\Delta_{2'}$ klassifiziert werden [127]. Die Projektion der irreduziblen Darstellungen auf die Drehimpulsentwicklung ist in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Das Ergebnis für die Zerlegung der Transmissionsfunktion entsprechend [118] ist in den Abbildungen 4.11a und d für den asymmetrischen Nanokontakt unter dem Einfluss einer Spannung von

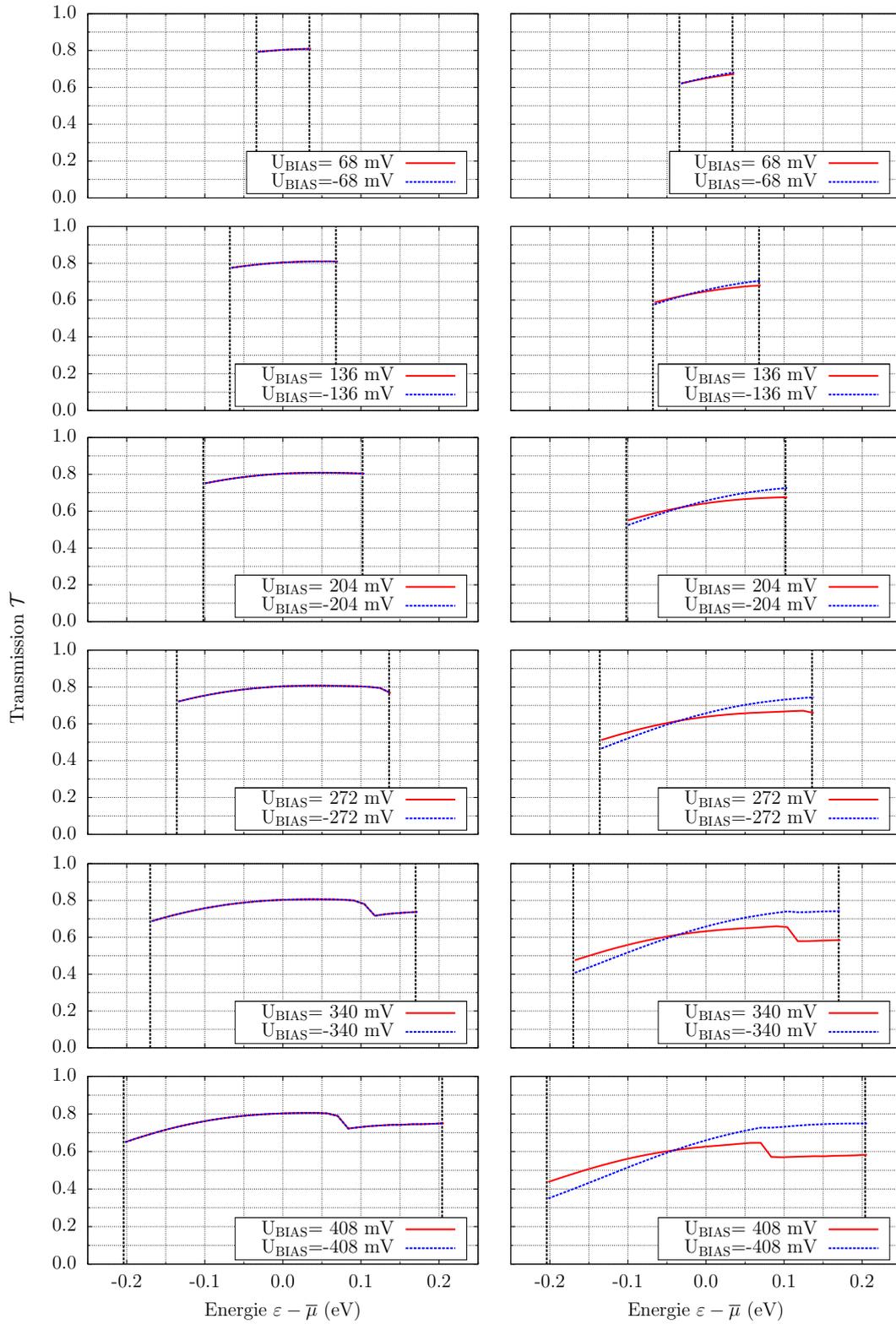


Abbildung 4.9.: Transmission als Funktion der Energie für verschiedene Spannungen für (links) den symmetrischen und (rechts) den asymmetrischen Nanokontakt.

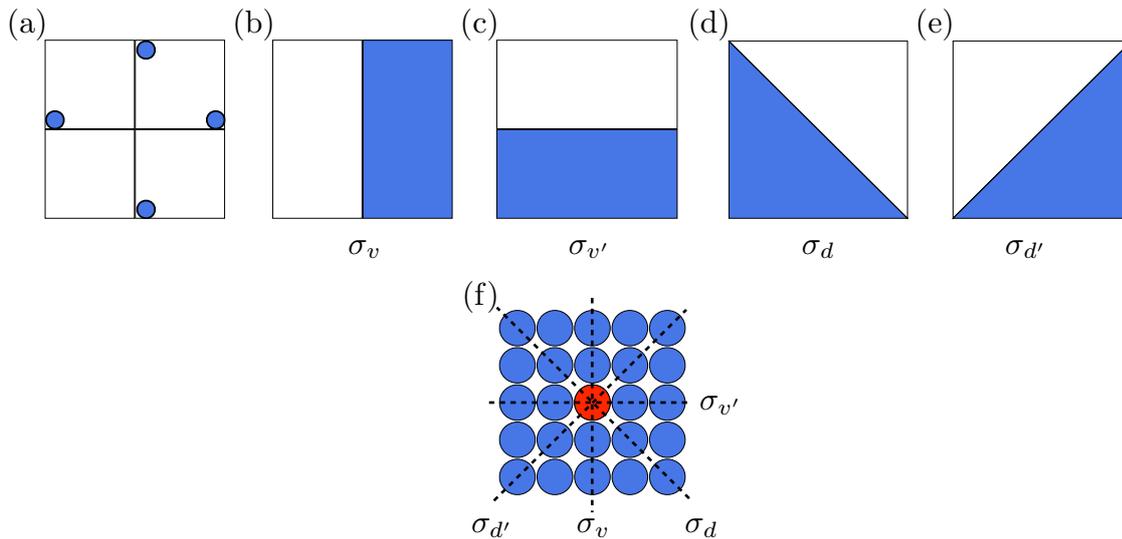


Abbildung 4.10.: Skizzierung der Wirkung der Symmetrieeoperationen entsprechend der Gruppe C_{4v} . In (a) sind die Rotationen um Vielfache von $\frac{\pi}{2}$, die Spiegelungen entlang (b) der Vertikalen, (c) der Horizontalen und (d),(e) entlang der Diagonalen dargestellt. Die entsprechenden Spiegelebenen für einen schematisch angedeuteten Nanokontakt in der x - y -Ebene sind in (f) dargestellt.

$|U| = 408 \text{ mV}$ dargestellt. Durch die Zerlegung der Transmissionsfunktion in symmetrieaufgelöste Anteile ist zu erkennen, dass nur ein Kanal (Δ_1 -artig) die Transmissionsfunktion entscheidend prägt. Die restlichen Beiträge sind für beide elektrische Spannungen vernachlässigbar. Dieses Ergebnis war zu erwarten und kann allein aus den Transporteigenschaften eines idealen, unendlich ausgedehnten Nanodrahtes verstanden werden. Für eindimensionale Drähte kann ein Zusammenhang zwischen den Transportkanälen und der Zahl der Valenzzustände hergestellt werden. Da es sich bei Lithium um ein monovalentes Metall handelt, ist die Zahl der Transportmoden gleich eins. Die modellierten Nanodrähte sind jedoch nicht strikt eindimensional, weshalb die Abschätzung der Transportmoden über die Zahl der Valenzzustände nicht in jedem Fall gültig ist. Insbesondere kann die Zahl der Transmissionskanäle wegen der umgebenden Kondensatorgeometrie und dem damit verbundenen Tunneln von Zuständen auch leicht erhöht sein.

Die Berechnung der Transmissionsfunktion auf einem größeren Energieintervall, das heißt auch für Energien außerhalb des Spannungsfensters, verdeutlicht, dass die beobachtete Schulter für positive Spannungen innerhalb des Spannungsfensters liegt. Für negative Spannungen ist diese Schulter außerhalb des Spannungsfensters sichtbar. Wegen ihrer energetischen Position hat sie keinen Einfluss auf den elektrischen Transport.

Um einen Einblick in den Ursprung der Schulter in der Transmissionskurve zu erhalten, sind in 4.11 die Zustandsdichten in einem energetischen Bereich um das Spannungsfenster für das Apex-Atom und für die ihm nächsten Atome in der rechten Zuleitung abgebildet. In allen Zustandsdichten kann eine van-Hove-Singularität beobachtet werden. Dieses Merkmal der Zustandsdichten wurde bereits bei den Plattenkondensatoren aus Lithium in Abschnitt 3.3.1 festgestellt. Je nach Spannungsrichtung verändert sich die energetische Lage der van-Hove-Singularitäten. Durch

Tabelle 4.2.: Irreduzible Darstellungen der Gruppe C_{4v} und die entsprechenden Drehimpulscharaktere für $l_{max} \leq 2$.

Irreduzible Darstellung	Drehimpulscharakter
Δ_1	$s, p_z, d_{3z^2-r^2}$
Δ_2	$d_{x^2-y^2}$
$\Delta_{2'}$	d_{xy}
$2 \times \Delta_5$	$\{p_x, d_{xz}\}, \{p_y, d_{yz}\}$

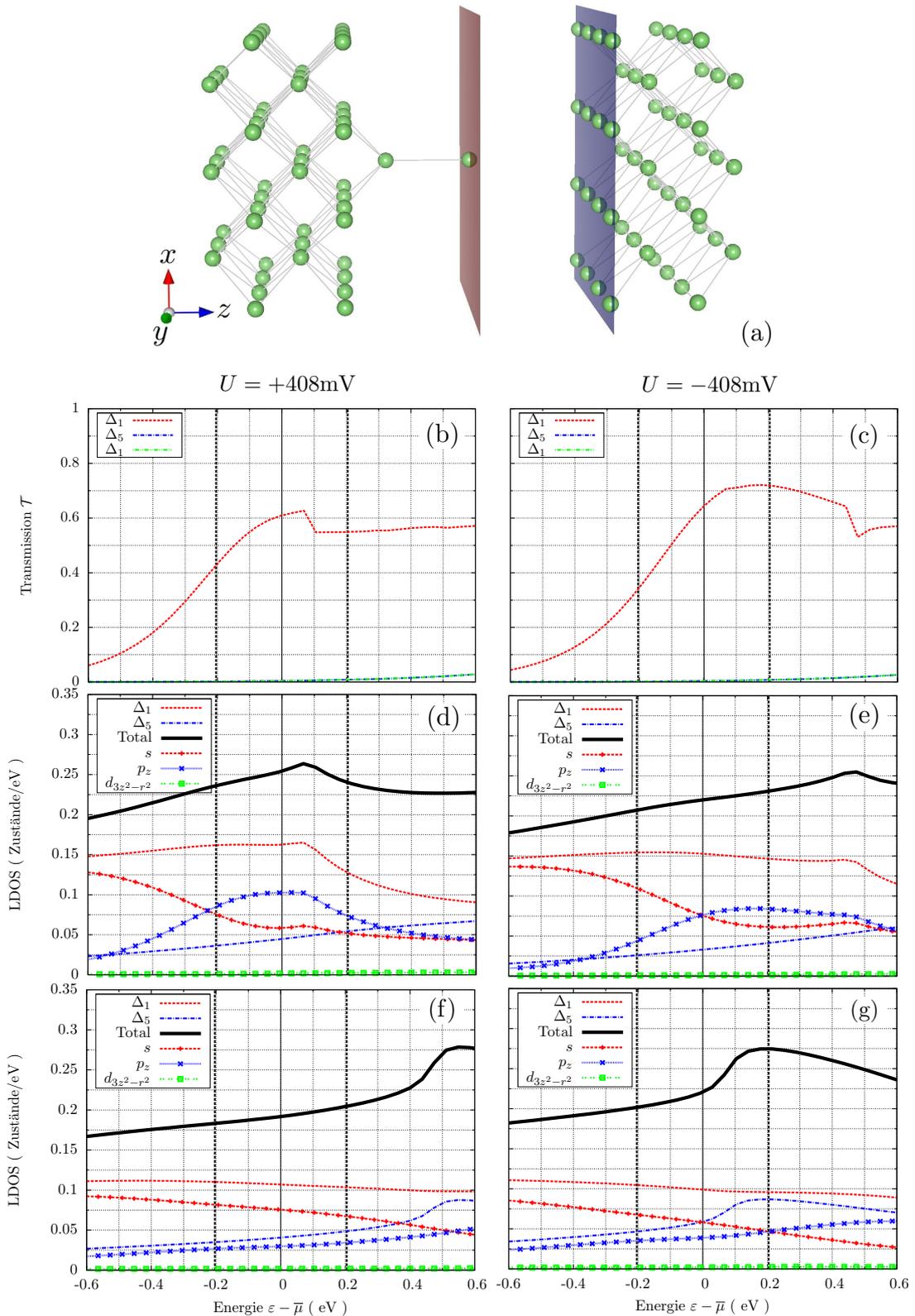


Abbildung 4.11.: Skizzierung des asymmetrischen Kontakts (a), symmetrieaufgelöste Transmissionsfunktionen (b),(c), sowie symmetrie- und drehimpuls aufgelöste lokale Zustandsdichten direkt an der Spitze ((d),(e)) und in der Oberfläche ((f),(g)) für positive ((b),(d),(f)) und negative elektrische Spannung ((c),(e),(g)) ($|U| = 408\text{ mV}$).

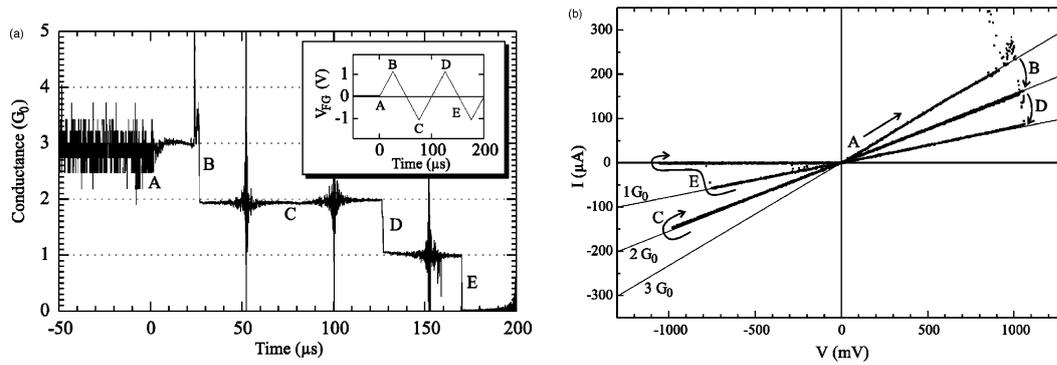


Abbildung 4.12.: (a) Experimenteller Leitwert als Funktion des Abstandes zwischen linker und rechter Elektrode und (b) experimentell gemessene Strom-Spannungs-Kennlinien für verschiedene Leitwertsplateaus (aus [130]).

den Vergleich mit drehimpuls aufgelösten Anteilen der lokalen Zustandsdichten an der Position der Spitze ist zu erkennen, dass die s - und p_z -Anteile ähnliche Merkmale aufweisen. Aus der Darstellung der symmetrie aufgelösten Zustandsdichte entsprechend der Linearkombinationen aus Tabelle 4.2 ist sofort erkenntlich, dass die Δ_1 -artigen Beiträge ebenfalls eine Schulter bilden und daher für die Schulter in der Transmissionskurve verantwortlich sind. Interessant ist, dass die Transmissionsfunktion hauptsächlich durch die Spitze geprägt wird.

In der Betrachtung für Plattenkondensatoren konnte der Effekt der elektrischen Spannung mit einer starren energetischen Verschiebung der Zustandsdichten (Rigid-Band-Modell) verglichen werden. Aus der Darstellung der Potentialprofile wird deutlich, dass für das mittlere Drahtatom in der symmetrischen Drahtgeometrie keine Änderung in der Potentiallandschaft vorhanden ist. Damit wird auch die van-Hove-Singularität energetisch fixiert. Die Singularität prägt zwar den Transport, jedoch ist sie für beide Spannungsrichtungen identisch und es ist kein Unterschied in den Transmissionseigenschaften für betragsmäßig gleiche Spannungen zu erkennen. Mit dem Weglassen eines äußeren Drahtatoms, das heißt für die STM-Geometrie, ist die Elektronenstruktur der Spitze stärker an eine der beiden Elektroden gekoppelt. Als Konsequenz verschiebt sich die lokale Zustandsdichte entsprechend der Verschiebung der Elektronenstruktur der linken Elektrode. Daher ist auch die Verschiebung der Zustandsdichten der Drahtatome spannungsabhängig und Unterschiede in den Transmissionseigenschaften für positive und negative Spannungen werden sichtbar. Die Schulter in der Transmissionsfunktion ist daher mit der van-Hove-Singularität des mittleren Kontaktatoms für den Draht bzw. mit der des Apex-Atoms gekoppelt.

Dass die Transporteigenschaften für die hier betrachtete Spitze hauptsächlich vom Apex-Atom geprägt sind, steht im Gegensatz zu einem häufig verwendeten Modell aus der Vielteilchentheorie [128], dem Tersoff-Hamann-Modell [129]. Im Rahmen dieser Betrachtung wird die lokale Zustandsdichte der Spitze meist als konstant angenommen. Daher werden jegliche Details der Transporteigenschaften der zu untersuchenden Probenoberfläche zugeordnet. Für den hier betrachteten Nanodraht ist die zu untersuchende Probe die Oberfläche selbst, so dass die Besonderheiten in der Transmissionsfunktion nicht von der Oberfläche, sondern von der Spitze selbst stammen.

Dennoch sollte angemerkt werden, dass das Tersoff-Hamann-Modell einen Krümmungsradius der Spitze R voraussetzt und auch einen sehr großen Abstand zwischen Spitze und Probe postuliert. Der Krümmungsradius der Spitze am vorliegenden asymmetrischen Draht ist atomar und damit sehr klein. Auch der Abstand zwischen Apex-Atom und Oberfläche ist sehr klein, weshalb auch kein Tunneln, sondern ballistischer Transport vorliegt. Um das Bild nach Tersoff und Hamann verwenden zu können, müsste die rechte Elektrode als Spitze eines STMs und die Spitzenatome auf der linken Seite als zu untersuchende Anordnung von Atomen, deponiert auf einer Oberfläche, gedeutet werden.

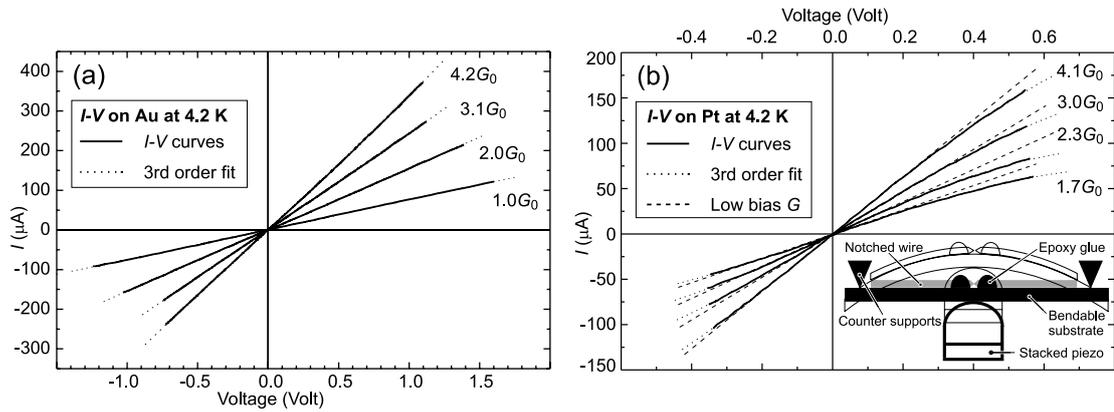


Abbildung 4.13.: Experimentell aufgenommene Strom-Spannungs-Kennlinien für atomare Drähte aus (a) Gold und (b) Platin (aus [131]).

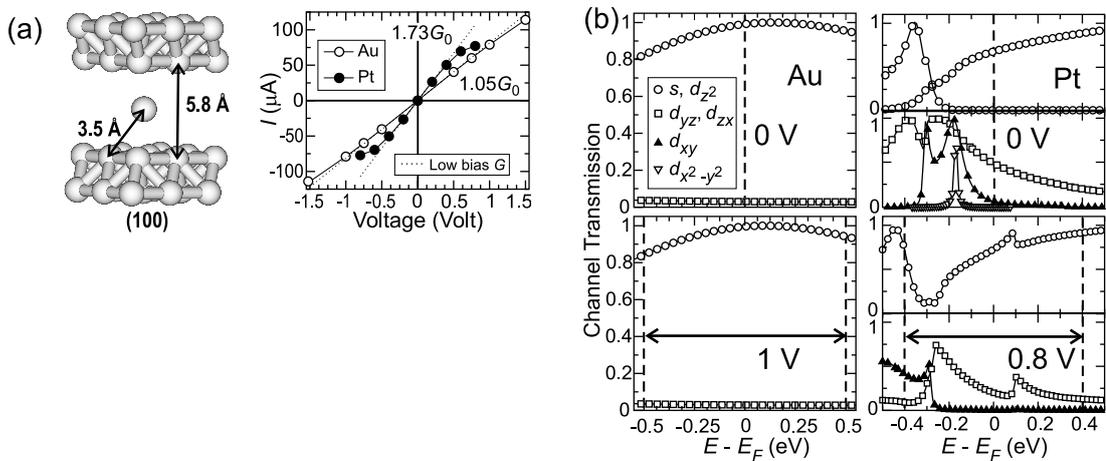


Abbildung 4.14.: Theoretische Strom-Spannungs-Kennlinien für atomare Drähte aus Gold und Platin. Die Struktur und die berechneten Strom-Spannungs-Kennlinien sind für beide Systeme in (a) abgebildet. In (b) sind die Beiträge der einzelnen Transmissionskanäle ohne und mit Spannung dargestellt (aus [131]).

Vergleich mit dem Experiment

Die Ergebnisse des letzten Abschnitts können nicht direkt mit Experimenten verglichen werden, da Nanodrähte aus Lithium bisher nicht untersucht wurden. Da die Transporteigenschaften von Nanokontakten über fast freie Valenzelektronen gedeutet werden können, welche ungeachtet der chemischen Valenz und der speziellen Geometrie des Kontaktes für viele metallische Nanokontakte ähnlich sind, werden im Folgenden die Strom-Spannungs-Kennlinien und die Leitwerte mit experimentellen Befunden für Nanodrähte anderer Metalle verglichen.

Strom-Spannungs-Charakteristiken für lineare Nanodrähte aus Gold finden sich bei Hansen u.a. [130], welche mit hochpräzisen Messapparaturen zeigten, dass die Strom-Spannungs-Kennlinien für die untersuchten Drähte mit einem oder mehreren Atomen Durchmesser nahezu linear sind. Die experimentell gewonnenen Daten für die Leitwerte beim mechanischen Brechen von monoatomaren Drähten sind in Abbildung 4.12a dargestellt. Für verschiedene Leitwert-Plateaus, deren Position durch Großbuchstaben markiert sind, wurden simultan die $I-U$ -Kennlinien (Abbildung 4.12b) aufgenommen. Es zeigt sich ein strikt ohmsches Verhalten. Die Größenordnung der experimentell gewonnen $I-U$ -Kennlinien stimmt prinzipiell mit den berechneten Strom-Spannungs-Kennlinien für Lithium überein (Abbildung 4.8a), jedoch sind die Charakteristiken für Lithium nichtlinear.

Kleine Nichtlinearitäten wurden experimentell in den Strom-Spannungs-Kennlinien für Nanokontakte aus Platin beobachtet [131], welche für Nanodrähte aus Gold nicht vorhanden sind (siehe Abbildung 4.13a und b). Dieses Problem wurde theoretisch adressiert [131] und es zeigte sich, dass für Nanokontakte aus Gold keine Auffälligkeiten im Transmissionsspektrum zu finden sind (Abbildung 4.14a). Für Drähte aus Platin zeigen sich jedoch Transmissionsresonanzen, welche Abweichungen vom strikten ohmschen Verhalten verursachen (Abbildung 4.14b). Insbesondere weist der dominierende, Δ_1 -artige Transmissionskanal im Platin-System einen ähnlichen Verlauf wie der von Lithium auf. Ferner konnte in der Arbeit von Nielsen u.a. [131] gezeigt werden, dass der Leitwertkoeffizient $g^{(3)}$ für Gold sehr klein, für Platin negativ und ungefähr halb so groß wie der Koeffizient $g^{(1)}$ ist. Die Leitwertkoeffizienten $g^{(3)}$ für beide Systeme konnten wegen sehr starker Streuung der experimentellen Daten nur aus statistischen Betrachtungen qualitativ bestätigt werden. Interessant ist jedoch, dass das Verhältnis $g^{(1)}/g^{(3)}$ der Leitwerte für Platin ungefähr -2.10 V^2 und für Lithium je nach Kontakt -1.86 V^2 bzw. -2.55 V^2 ergibt. Der nichtlineare Anteil zum Strom wächst also beim Platin-System und bei den Lithium-Drähten gleichermaßen. Der Trend, das heißt die Abnahme des Stromes für größere Spannungen, stimmt qualitativ mit den experimentellen Befunden für Drähte aus Platin überein.

Resümee

Im Rahmen dieses Kapitels wurde verdeutlicht, dass speziell die Beschreibung von Nanokontakten unter dem Einfluss elektrischer Spannungen mithilfe einer Umformulierung der „üblichen“ Vorgehensweise im Keldysh-Formalismus durchgeführt werden kann. Die vorgestellte Prozedur ist eine Weiterentwicklung der Methode der eingebetteten Cluster. Während die Charakterisierung der Eigenschaften des Wirtssystems unabhängig vom Nanokontakt erfolgt, unterliegt die vorgestellte Methode zur Untersuchung von beliebigen Nanokontakten *keinen* Superzell-Effekten. Sie besitzt jedoch den Nachteil, dass das Wirtssystem sehr genau beschrieben und der für die Einbettung notwendige endliche Cluster groß genug gewählt werden muss, um Finite-Size-Effekte zu vermeiden. Beide Anforderungen sind nicht trivial und stellen immense Anforderungen an die verwendeten numerischen Methoden und die Rechentechnik. Mit der Vermeidung der elektronischen Selbstenergie der Zuleitungen konnten die Konvergenzprobleme der Dichte umgangen werden. Dieses Vorgehen hat jedoch den Nachteil, dass die Verbesserungen in der Beschreibung des elektronischen Transports mithilfe der Fisher-Lee-Formel nicht genutzt werden können. Daher muss auf die Methode nach Baranger und Stone zurückgegriffen werden.

Die Methode der eingebetteten Cluster wurde an zwei ausgewählten Beispielen demonstriert. Insbesondere konnte gezeigt werden, dass sowohl die Elektronenstruktur als auch der elektronische Transport sensitiv auf geometrische Veränderungen reagieren. Anhand eines Nanodrahtes konnte verdeutlicht werden, dass symmetrische Geometrien auch antisymmetrische Potentialprofile, Umladungen und Strom-Spannungs-Kennlinien zur Folge haben. Für einen asymmetrischen Draht konnte das Auftreten von Asymmetrien im Potentialprofil, der Umladung und in den Transporteigenschaften demonstriert werden. Durch eine weitergehende Transmissionsanalyse und den Vergleich mit den lokalen Zustandsdichten konnte eine Korrelation zwischen der Transmissionsfunktion und der lokalen Zustandsdichte der Spitze aufgezeigt werden. Die für Lithium beobachteten Transporteigenschaften konnten ferner mit Experimenten und deren theoretischer Charakterisierung für Nanokontakte aus Gold und Platin verglichen werden. Die Transporteigenschaften von Lithium-Nanokontakten stimmen je nach Geometrie und Größe der angelegten elektrischen Spannung teils mit denen von Gold-Kontakten und teils mit denen von Platin-Kontakten überein.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass die vorliegende Implementierung der Methode der eingebetteten Cluster erfolgreich war und ungeachtet der Konvergenzprobleme in der Beschreibung des Wirtssystems eine detaillierte Charakterisierung von Experimenten auf der Nanometerskala zulässt.

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Kombination des Keldysh-Formalismus mit der Green-Funktions-Methode nach Koringa, Kohn und Rostoker. Im Mittelpunkt der Implementierung stand die Beschreibung von extern angelegter elektrischer Spannung und deren Effekt auf die Elektronenstruktur.

Dabei entstanden zwei neue Implementierungen, um plattenkondensatorähnliche Systeme und Defektsysteme zu beschreiben. Defektsysteme bestanden aus Plattenkondensatoren mit beliebig angeordneten Atomen, welche überbrückende atomare Drähte bzw. Adatome auf den Elektrodenoberflächen darstellten. Die entstandenen Umsetzungen des Keldysh-Formalismus ermöglichen eine detaillierte Beschreibung in sehr vielen grundlegenden physikalischen Fragestellungen und Geometrien.

Nachdem im zweiten Kapitel die theoretischen Grundlagen dargelegt wurden, wurde im dritten Kapitel die Implementierung für planare Systeme vorgestellt und exemplarisch an verschiedenen Anordnungen von Plattenkondensatoren aus Lithium und Kupfer getestet. Ferner wurde mit der Definition der so genannten Selbstenergie der Zuleitung eine Methode vorgestellt, die eine vielfach genauere Beschreibung des elektronischen Transportes als die übliche Beschreibung nach Baranger und Stone erlaubt.

Am Anfang des dritten Kapitels wurde neben einer Einführung in die KKR-Methode die Implementierung der elektronischen Selbstenergien der Zuleitungen, der Transmissionsformel nach Fisher und Lee und der Keldysh-Formel vorgestellt. Die Transmission und die Dichte unter Zuhilfenahme der Keldysh-Gleichung wurden zunächst an Volumensystemen getestet und deren Vor- bzw. Nachteile diskutiert: Die Nutzung der Transmissionsformel nach Fisher und Lee besitzt Vorteile hinsichtlich der Genauigkeit der erhaltenen Resultate gegenüber der Prozedur nach Baranger und Stone. Die Berechnung der Dichte besitzt wegen der Nichtanalytizität der Keldysh-Green-Funktion den Nachteil, dass sehr nahe der reellen Energieachse gerechnet werden muss. Dieser Umstand erhöht die notwendige Rechenzeit zur Berechnung der Dichte um ein Vielfaches im Vergleich zur Berechnung der Dichte entsprechend dem KKR-Verfahren ohne angelegte elektrische Spannung.

Alle Berechnungen erfolgten *ab initio* unter Verwendung der lokalen Dichtenäherung (LDA) im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT). Die aus den selbstkonsistenten Rechnungen erhaltenen Ergebnisse für ideale Plattenkondensatoren aus Lithium und Kupfer sind in sehr guter Übereinstimmung mit der klassischen Erwartung. Dennoch sind kleinere Abweichungen vom klassischen Verhalten sichtbar, die auf quantenmechanische Effekte wie beispielsweise die Ladungsabschirmung und die damit verbundenen Friedel-Oszillationen zurückgeführt werden konnten.

Am Beispiel von Plattenkondensatoren aus Lithium wurde eine Dickenabhängigkeit der Kapazität und der Transporteigenschaften diskutiert. Das für klassische Kapazitäten gültige Abstandsgesetz konnte qualitativ bestätigt werden. Die exponentielle Abhängigkeit der Transmissionsfunktion vom Abstand konnte ebenfalls bestätigt werden und der Einfluss auf die Strom-Spannungs-

Charakteristiken wurde demonstriert. Im Speziellen wurde gezeigt, dass für Kondensatorgeometrien der Leitwert nicht konstant ist, sondern für symmetrische Anordnungen schwach parabolisch mit der Spannung anwächst. Dieses Verhalten ist universell und konnte mit Hilfe von WKB-Näherungen erklärt werden.

Um den Wert der selbstkonsistent berechneten Strom-Spannungs-Kennlinien einzuordnen, wurden die Strom-Spannungs-Kennlinien im Rigid-Band-Modell für ein Plattenkondensatorsystem aus Lithium berechnet. Der Vergleich zwischen den Kennlinien aus selbstkonsistenter und nicht selbstkonsistenter Rechnung zeigte, dass sehr kleine Differenzen (max. 4%) zwischen beiden Methoden existieren. Diese Differenzen sind der starren Verschiebung der effektiven Potentiale geschuldet, welche nur näherungsweise der Potentiallandschaft der selbstkonsistenten Rechnung ähnelt. Da die Zustandsdichte von Lithium im Bereich der Fermi-Energie wenig strukturiert ist, kann im Allgemeinen nicht davon ausgegangen werden, dass dieser Befund auch für Kondensatoren aus anderen Metallen gültig ist. Eine genaue Rechnung im Rahmen der vorgestellten Methode ist daher unumgänglich.

Im vierten Kapitel wurde verdeutlicht, dass Defektsysteme speziell von atomaren Punktkontakten und STM-artigen Geometrien prinzipiell unter Ausnutzung von lateralen Superzellen beschrieben werden können. Jedoch treten Superzelleffekte infolge der periodischen Fortsetzungen der Nanokontakte auf, die eine genaue Beschreibung der elektronischen Eigenschaften verfälschen können. Eine verbesserte Vorgehensweise, d.h. eine Weiterentwicklung der Methode von eingebetteten Clustern, ermöglichte eine Beschreibung von Systemen ohne Translationsinvarianz. Für solche Systeme ist die Methode der Nichtgleichgewichts-Green-Funktion ein wertvolles Hilfsmittel. Insbesondere wurden verschiedene monoatomare Kontakte betrachtet und das Zusammenspiel zwischen geometrischer Konfiguration, Ladungsdichte bzw. Potentialprofil und angelegter Spannung demonstriert.

Während für Plattenkondensatoren aus Lithium gezeigt werden konnte, dass die Umladungseffekte als kleine Störung vom klassischen Verhalten aufgefasst werden können, und daher in sehr guter Näherung das Rigid-Band-Modell angenommen werden kann, lieferte der Keldysh-Formalismus für die atomaren Punktkontakte einen Einblick in den genauen Ortsverlauf des chemischen Potentials und ermöglichte die Berechnung von selbstkonsistent bestimmten Strom-Spannungs-Charakteristiken.

Die Strom-Spannungs-Kennlinien und die Leitwerte der betrachteten Nanokontakte folgten *nicht* dem Ohm'schen Gesetz und wiesen kleine Nichtlinearitäten auf. Die Nichtlinearitäten konnten mit kleinen Schultern in der Transmission als Funktion der Energie und als Folge der elektrischen Spannung in Verbindung gebracht werden. Über eine Symmetrieanalyse und der damit verbundenen Einteilung des Gesamtstromes in symmetrieaufgelöste Beiträge war es möglich, so genannte Transporteigenkanäle zu definieren. Der Vergleich der symmetrieaufgelösten Transmissionsbeiträge mit den lokalen Zustandsdichten verdeutlichte, dass die Schultern in der Transmission mit einer Schulter in der lokalen Zustandsdichte in der Mitte der Anordnung korrespondieren. Die Transmissionsanalyse erwies sich als sehr hilfreiches Werkzeug zur Charakterisierung von Transportvorgängen auf der Nanometerskala.

Der Vergleich mit ähnlichen, experimentell realisierten Systemen zeigte, dass die Beschreibung von externen elektrischen Spannungen mithilfe des Keldysh-Formalismus funktioniert. Für die Beschreibung von weiteren experimentell realisierten Systemen sind jedoch zusätzliche Entwicklungen notwendig.

Ausblick

Die Methode der Nichtgleichgewichts-Green-Funktion stellt ein wertvolles Werkzeug zur *ab initio* Beschreibung des Effektes von externer elektrischer Spannung auf die Elektronenstruktur von Festkörpern, z.B. für plattenkondensatorähnliche Systeme oder Nanokontakte, dar. Jedoch bereitet die Beschreibung mithilfe der Nichtgleichgewichts-Green-Funktion massive Probleme in der numerischen Behandlung. Auch die Beschreibung im Rahmen des Konzeptes der KKR-Green-Funktion ist nicht unproblematisch, so dass zusätzlich konzeptionelle Probleme im KKR-Verfahren gelöst werden müssen.

Um diese Methode besser und effektiver nutzen zu können, müssen Verfeinerungen in der numerischen Behandlung erfolgen. So setzt die verwendete Entkopplung der Subsysteme gegenwärtig eine vorherige Berechnung der Green-Funktion des Gesamtsystems voraus. Die Selbstenergien der Zuleitungen werden anschließend aus der Green-Funktion des Gesamtsystems berechnet [88,89]. In anderen Methoden kann die Selbstenergie separat berechnet werden. Eine „künstliche“ Entkopplung des Gesamtsystems in die drei Subsysteme kann im Rahmen der Embedding-Methode nach Inglesfield [75–81] analytisch exakt formuliert werden. Prinzipiell sollte es möglich sein, die Selbstenergien separat zu berechnen. Unklar ist derzeit, in welchem Maß sich eine analytische Behandlung im Programmcode realisieren lässt bzw. ob die Genauigkeit bei der numerischen Bestimmung der elektronischen Selbstenergien verbessert werden kann.

Einen Nachteil stellt die notwendige, sehr große Zahl von Stützstellen für die Energie- und Brillouin-Zonen-Integration dar. In einem ersten Test wurde eine adaptive Methode für die Brillouin-Zonen-Integration zur Berechnung der Transmissionsfunktion entsprechend Henk [132] implementiert und erfolgreich getestet. Für die Anwendung adaptiver Integrationstechniken ist jedoch die genaue Kenntnis des Integrationsfehlers erforderlich. Eine Restfehlerabschätzung, die auf numerisch einfache und verlässliche Weise arbeitet, ist daher zwingend notwendig. Dieses Problem wurde noch nicht gelöst und stellt eine weitere Herausforderung dar. Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte Methode kann unter Verwendung adaptiver Methoden deutlich verbessert und effizienter gestaltet werden. Im Hinblick auf die Energieintegration gilt dieselbe Überlegung. Unter Umständen können die adaptiven Methoden für die Brillouin-Zonen-Integration und die für die Energieintegration so miteinander kombiniert werden, dass sich etwaige Fehler beider Integrationen gegenseitig aufheben.

Ein konzeptionelles Problem in der KKR-Methode stellt die Simulation der Spannung dar. Diese wird durch die Verschiebung der Potentiale entsprechend der elektrischen Spannung in den Pufferbereichen gegenüber der elektrostatischen Null (Muffin-Tin-Zero) realisiert. In Volumensystemen verändert sich dadurch die Ladungsdichte. Nach der selbstkonsistenten Rechnung an Plattenkondensatoren wird zwar die Gesamtdichte der Sphären nahe den Pufferbereichen fast perfekt wiedergegeben, jedoch treten kleine Umladungen in den drehimpuls aufgelösten Beiträgen auf. Speziell in magnetischen Systemen modifizieren diese Umladungen die Magnetisierungsdichte. Ein systematischer Drift der Gesamtenergie wird als Funktion des Muffin-Tin-Zero-Parameters

beobachtet. Obwohl gezeigt werden konnte, dass dieser systematische Drift als Funktion der maximalen Drehimpulsentwicklung geringer wird [133], bleibt die Lösung dieses Problems zunächst offen.

Für eine realistische Beschreibung von Nanokontakten im Rahmen der KKR-Methode fehlt gegenwärtig die Möglichkeit, den Einfluss von strukturellen Relaxationen ohne als auch mit angelegter elektrischer Spannung zu verwirklichen. Die Beschreibung von strukturellen Relaxationen ohne angelegte elektrische Spannung im KKR-Verfahren wurde bereits in Arbeiten von P. Dederichs u.a. [134, 135] eindrucksvoll demonstriert und kann auch mit der Methode der Nichtgleichgewichts-Green-Funktion kombiniert werden. So könnte ein *ab initio* Verfahren konstruiert werden, welches die Beschreibung von metallischen Nanokontakten oder STM-artigen Geometrien deutlich verfeinern würde. Für die Beschreibung von strukturellen Relaxationen muss jedoch die implementierte Version des Keldysh-Formalismus um eine Beschreibung mit vollem Zellpotential (Full-Potential-Modus) erweitert werden. Auch für dieses Vorhaben muss wiederum an der Numerik gearbeitet werden, denn diese Rechnungen stellen große Ansprüche an die erforderliche Computer- und Rechentechnik.

Die volle Stärke des Keldysh-Formalismus wird noch deutlicher, wenn bedacht wird, dass die Beschreibung von inelastischen Transportprozessen über eine weitere Selbstenergie im Kontext verschiedener Näherungen diskutiert werden kann. Experimentell wurde gezeigt, dass der Transport durch monoatomare Drähte wegen der Joule'schen Wärme zu Vibrationen des Drahtes führt [136]. Um solche Effekte modellieren zu können, muss die vorliegende Methode erweitert werden. Inelastische Transportprozesse [137–139] und die Simulation von strominduzierter Elektromigration von einzelnen Atomen in Nanokontakten [140] wurden bereits im Rahmen von LCAO-Methoden demonstriert.

Insgesamt stellt der gegenwärtige Entwicklungsstand der KKR-Keldysh-Implementierung einen guten Ausgangspunkt für weitere Möglichkeiten zur Beschreibung und Charakterisierung mesoskopischer Systemen dar.

Zur Betrachtung der (Vielfach-)Streugrößen bei komplexen Energien

Im Rahmen der KKR-Methode wird üblicherweise nicht mit avancierter und retardierter Green-Funktion simultan gearbeitet. Da avancierte und retardierte Green-Funktion über den Zusammenhang

$$G(\varepsilon^+; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = G(\varepsilon^-; \mathbf{r}', \mathbf{r})^* \quad (\text{A.1})$$

miteinander verbunden sind [14], wird üblicherweise nur die retardierte oder die avancierte Green-Funktion verwendet. Im Rahmen des Keldysh-Formalismus werden im Gegensatz dazu beide Green-Funktion simultan in Produkten benötigt. Daher ist eine Betrachtung der Vielfachstreugrößen für die beiden Grenzwerte für reelle Energien notwendig, denn wegen der Eigenschaft (A.1) der Green-Funktionen gibt es Transformationen für alle Streugrößen [141], die hilfreich sind und im Folgenden genauer untersucht werden.

Definitionsgemäß lassen sich die retardierte und avancierte Green-Funktion jeweils als ein spezieller Grenzwert der Resolvente darstellen. Beide Green-Funktionen besitzen Polstellen erster Ordnung auf der reellen Energieachse und entsprechen den Energieeigenwerten des hermiteschen

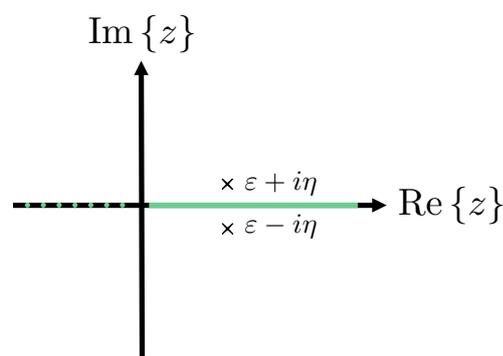


Abbildung A.1.: Schematische Darstellung der diskreten Polstellen (Punkte) und des kontinuierlichen Verzweigungsschnittes (durchgezogene Linie) des Greenschen Operators in der komplexen Energieebene.

Hamiltonoperators. Sie können diskret oder kontinuierlich auf der reellen Energieachse verteilt sein und sind daher entweder isoliert oder bilden einen kontinuierlichen Verzweigungsschnitt (siehe Abbildung A.1).

Prinzipiell kann im Hinblick auf die Greensche Resolvente in der KKR-Methode immer ein Pfad in der komplexen Energieebene gefunden werden, welcher einerseits die untere mit der oberen komplexen Energiehalbebene verbindet und andererseits keine Polstellen schneidet. Ein Punkt in der oberen Halbebene ($\varepsilon^+ = \varepsilon + i\eta$, $\eta > 0$) kann im Grenzwert für einen verschwindenden Imaginärteil in einen entsprechenden Punkt in der unteren Energiehalbebene gemäß

$$\varepsilon_+ = e^{2\pi i} \varepsilon_- \quad (\text{A.2})$$

transformiert werden. Im Speziellen gilt

$$\kappa(\varepsilon^+) = \kappa_+ = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \varepsilon^+} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} e^{2\pi i} \varepsilon^-} = -\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \varepsilon^-} = -\kappa(\varepsilon^-) = -\kappa_- . \quad (\text{A.3})$$

Diese Relation hat weitreichende Folgen. Ferner besitzt die T-Matrix des Einzelstreuers aus Gleichung (2.55) die Eigenschaft

$$\underline{\mathbf{t}}(\varepsilon^+) = \underline{\mathbf{t}}(\varepsilon^-)^\dagger . \quad (\text{A.4})$$

Im Rahmen der Muffin-Tin- oder ASA-Beschreibung des Zellpotentials haben die T-Matrix-Elemente des Einzelstreuers folgende analytische Struktur:

$$t_{L,L'}(\varepsilon^+) = -\frac{1}{\kappa_+} \sin [\delta_l(\varepsilon^+)] e^{i\delta_l(\varepsilon^+)} \delta_{L,L'} . \quad (\text{A.5})$$

Für die Streuphasen $\delta_l(\varepsilon^+)$ und $\delta_l(\varepsilon^-)$ gilt daher

$$\cot [\delta_l(\varepsilon^+)] = -\cot [\delta_l(\varepsilon^-)] = \cot [-\delta_l(\varepsilon^-)] . \quad (\text{A.6})$$

und für die Einzelstreuer-T-Matrizen gelten folgende Zusammenhänge

$$t_{L,L'}(\varepsilon^+) = t_{L',L}(\varepsilon^+) = t_{L,L'}(\varepsilon^-)^* = t_{L',L}(\varepsilon^-)^* . \quad (\text{A.7})$$

Unter Verwendung der analytischen Eigenschaften der Bessel-, Neumann- und Hankelfunktionen (siehe [62]),

$$j_l(-\kappa r) = (-1)^l j_l(\kappa r) , \quad (\text{A.8})$$

$$n_l(-\kappa r) = (-1)^{l+1} n_l(\kappa r) , \quad (\text{A.9})$$

$$h_l^\pm(-\kappa r) = j_l(-\kappa r) \pm i n_l(-\kappa r) = (-1)^l h_l^\mp(\kappa r) , \quad (\text{A.10})$$

und der Darstellung der regulären radialen Wellenfunktion des Einzelstreuers,

$$R_l(\varepsilon^+; r) = j_l(\kappa_+ r) - i \frac{2m}{\hbar^2} \kappa_+ t_l(\varepsilon^+) h_l^+(\kappa_+ r) , \quad (\text{A.11})$$

ergeben sich folgende Zusammenhänge

$$R_L(\varepsilon^-; r) = j_L(\kappa_- r) - i \frac{2m}{\hbar^2} (\kappa_-) t_L(\varepsilon^-) h_L^+(\kappa_- r) \quad (\text{A.12})$$

$$= j_l(-\kappa_+ r) - i \frac{2m}{\hbar^2} (-\kappa_+) t_l(\varepsilon^+)^* h_l^+(-\kappa_+ r) \quad (\text{A.13})$$

$$= (-1)^l j_l(\kappa_+ r) + i \frac{2m}{\hbar^2} \kappa_+ t_l(\varepsilon^+)^* (-1)^l h_l^-(\kappa_+ r) \quad (\text{A.14})$$

$$= (-1)^l \left(j_l(\kappa_+ r) - i \frac{2m}{\hbar^2} \kappa_+ t_l(\varepsilon^+) h_l^+(\kappa_+ r) \right)^* \quad (\text{A.15})$$

$$= (-1)^l R_l(\varepsilon^+; r)^* . \quad (\text{A.16})$$

Unter Verwendung der Darstellung der regulären Streulösungen folgt

$$Z_l(\varepsilon^+; r) = R_l(\varepsilon^+; r) t_l(\varepsilon^+)^{-1} \quad (\text{A.17})$$

$$= \frac{2m}{\hbar^2} \kappa_+ \left(n_l(\kappa_+ r) - \cot [\delta_l(\varepsilon^+)] j_l(\kappa_+ r) \right) \quad (\text{A.18})$$

$$Z_l(\varepsilon^-; r) = \frac{2m}{\hbar^2} \kappa_- \left(n_l(\kappa_- r) - \cot [\delta_l(\varepsilon^-)] j_l(\kappa_- r) \right) \quad (\text{A.19})$$

$$= (-1)^l \frac{2m}{\hbar^2} \kappa_+ \left(n_l(\kappa_+ r) - \cot [\delta_l(\varepsilon^+)] j_l(\kappa_+ r) \right) \quad (\text{A.20})$$

$$= (-1)^l Z_l(\varepsilon^+; r) . \quad (\text{A.21})$$

Die Kombination der Eigenschaften der Wellenfunktionen ergibt letztlich

$$Z_l(\varepsilon^-; r) = (-1)^l Z_l(\varepsilon^+; r) \quad (\text{A.22})$$

$$R_l(\varepsilon^-; r) t_l(\varepsilon^-)^{-1} = (-1)^l R_l(\varepsilon^+; r) t_l(\varepsilon^+)^{-1} \quad (\text{A.23})$$

$$R_l(\varepsilon^-; r) = (-1)^l R_l(\varepsilon^+; r) t_l(\varepsilon^+)^{-1} t_l(\varepsilon^-) = (-1)^l R_l(\varepsilon^+; r) t_l(\varepsilon^+)^{-1} t_l(\varepsilon^+)^* \quad (\text{A.24})$$

$$= (-1)^l R_l(\varepsilon^+; r) e^{-2i\delta_l(\varepsilon^+)} \quad (\text{A.25})$$

$$= (-1)^l R_l(\varepsilon^+; r)^* \quad (\text{A.26})$$

$$R_l(\varepsilon^+; r)^* = R_l(\varepsilon^+; r) e^{-2i\delta_l(\varepsilon^+)} . \quad (\text{A.27})$$

Diese Relationen können unter Verwendung einer kompakten Matrix-Vektor-Darstellung bezüglich des Kombinationsindex L in folgender Weise dargestellt werden:

$$(-1)^l \delta_{L,L'} = [\underline{\boldsymbol{\mu}}]_{L,L'} , \quad (\text{A.28})$$

$$e^{-2i\delta_l(\varepsilon^+)} \delta_{L,L'} = [\underline{\boldsymbol{\phi}}(\varepsilon^+)]_{L,L'} , \quad (\text{A.29})$$

$$R_l(\varepsilon^-; r) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) = [\mathbf{R}(\varepsilon^-; \mathbf{r})]_L = [\mathbf{R}(\varepsilon^+; \mathbf{r}) \cdot \underline{\boldsymbol{\phi}}(\varepsilon^+) \cdot \underline{\boldsymbol{\mu}}]_L = [\underline{\boldsymbol{\mu}} \cdot \underline{\boldsymbol{\phi}}(\varepsilon^+) \cdot \mathbf{R}(\varepsilon^+; \mathbf{r})]_L , \quad (\text{A.30})$$

$$R_l(\varepsilon^-; r) Y_L(\hat{\mathbf{r}})^* = [\mathbf{R}(\varepsilon^-; \mathbf{r})^\times]_L = [\mathbf{R}(\varepsilon^+; \mathbf{r})^\times \cdot \underline{\boldsymbol{\phi}}(\varepsilon^+) \cdot \underline{\boldsymbol{\mu}}]_L = [\underline{\boldsymbol{\mu}} \cdot \underline{\boldsymbol{\phi}}(\varepsilon^+) \cdot \mathbf{R}(\varepsilon^+; \mathbf{r})^\times]_L , \quad (\text{A.31})$$

$$= [\mathbf{R}(\varepsilon^+; \mathbf{r})^* \cdot \underline{\boldsymbol{\mu}}]_L = [\underline{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{R}(\varepsilon^+; \mathbf{r})^*]_L .$$

Die Bestimmung der Phasenfaktoren $\phi_{L,L'}(\varepsilon^+) = e^{-2i\delta_l(\varepsilon^+)} \delta_{L,L'}$ kann wahlweise aus dem Verhältnis der radialen Wellenfunktionen des Einzelstreuers oder aus dem Verhältnis der Einzelstreuer-T-Matrizen erfolgen.

Die Green-Funktion in zellzentrierten Koordinaten,

$$G^{n,m}(z; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta_{n,m} g^n(z; \mathbf{r}, \mathbf{r}') + \mathbf{R}^n(z; \mathbf{r}) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{n,m}(z) \cdot \mathbf{R}^n(z; \mathbf{r}')^\times , \quad (\text{A.32})$$

erfüllt wegen (A.1) im Falle $n \neq m$ die Symmetriebedingung

$$\mathbf{R}^n(\varepsilon^-; \mathbf{r}) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{n,m}(\varepsilon^-) \cdot \mathbf{R}^m(\varepsilon^-; \mathbf{r}')^\times = (\mathbf{R}^m(\varepsilon^+; \mathbf{r}') \cdot \underline{\mathbf{g}}^{m,n}(\varepsilon^+) \cdot \mathbf{R}^n(\varepsilon^+; \mathbf{r})^\times)^\dagger . \quad (\text{A.33})$$

Unter Verwendung der Eigenschaften der Wellenfunktionen gilt

$$\mathbf{R}^n(\varepsilon^-; \mathbf{r}) \cdot \underline{\mathbf{g}}^{n,m}(\varepsilon^-) \cdot \mathbf{R}^m(\varepsilon^-; \mathbf{r}')^\times = \mathbf{R}^n(\varepsilon^+; \mathbf{r}) \cdot \underline{\boldsymbol{\mu}} \cdot \underline{\mathbf{g}}^{m,n}(\varepsilon^+)^\dagger \cdot \underline{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{R}^m(\varepsilon^-; \mathbf{r}')^\times . \quad (\text{A.34})$$

Aus dem Vergleich folgt damit eine Verknüpfung zwischen den Strukturkonstanten der avancierten und retardierten Green-Funktion:

$$\underline{\mathbf{g}}^{n,m}(\varepsilon^-) = \underline{\boldsymbol{\mu}} \cdot \underline{\mathbf{g}}^{m,n}(\varepsilon^+)^\dagger \cdot \underline{\boldsymbol{\mu}} \quad \text{bzw.} \quad \underline{\mathbf{g}}_{L,L'}^{n,m}(\varepsilon^-) = (-1)^{l'} \underline{\mathbf{g}}_{L',L}^{m,n}(\varepsilon^+)^* (-1)^l . \quad (\text{A.35})$$

Diese Symmetrietransformation gilt auch für die Strukturkonstanten des freien Raumes und kann aus deren Definition gewonnen werden.

Eine ähnliche Diskussion wird für die relativistische Beschreibung im Rahmen der KKR-Methode in einer Arbeit von E. Tamura [142] geführt, in welcher die linksseitige und rechtsseitige Lösung der Kohn-Sham-Dirac-Gleichung über spezielle Transformationen miteinander verbunden sind.

Zur Darstellung der Dichte

Um die Ortsabhängigkeit des chemischen Potentials beschreiben zu können, werden nur Randbedingungen an den Ortsverlauf des chemischen Potentials verwendet. Dieses ist in den beiden Zuleitungen konstant und geht stetig in der Kontaktregion von $\mu_{\mathcal{L}}$ in $\mu_{\mathcal{R}}$ über. Da die Zuleitungen nach Voraussetzung im thermodynamischen Gleichgewicht sind, erfolgt in diesen die Besetzung der Elektronenzustände entsprechend der Fermi-Dirac-Verteilung. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit gilt für die folgende Betrachtung $\mu_{\mathcal{L}} > \mu_{\mathcal{R}}$ und $T = 0$ K.

Betrachtung eines Elektronenreservoirs

Bevor der Fall von zwei Zuleitungen mit unterschiedlichen chemischen Potentials betrachtet wird, soll die prinzipielle Vorgehensweise anhand einer Zuleitung und wenigen Energieniveaus, die an sie ankoppeln, diskutiert werden. In diesem Fall handelt es sich um ein Gleichgewichtsproblem und die Besetzung von Zuständen erfolgt bei $T = 0$ K bis zum chemischen Potential $\mu_{\mathcal{L}}$ (siehe Abbildung B.1). Die Gleichungssysteme (2.67) und (2.69) nehmen folgende Gestalt an:

$$\begin{pmatrix} (\varepsilon - \mathcal{H}_{\mathcal{L}}) & 0 \\ 0 & (\varepsilon - \mathcal{H}_{\mathcal{C}}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\varphi_{\mathcal{L}}\rangle \\ |\varphi_{\mathcal{C}}\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{bzw.} \quad \begin{pmatrix} (\varepsilon - \mathcal{H}_{\mathcal{L}}) & -\mathcal{V}_{\mathcal{L}\mathcal{C}} \\ -\mathcal{V}_{\mathcal{C}\mathcal{L}} & (\varepsilon - \mathcal{H}_{\mathcal{C}}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\phi_{\mathcal{L}}\rangle \\ |\psi\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.1})$$

Die Gesamtlösung $|\psi\rangle$ kann mit Hilfe des Ansatzes (2.70) für die gekoppelte Wellenfunktion der Zuleitung, der Definition der Greenschen Resolvente der ungekoppelten Zuleitung (2.68), des Quellterms (2.74) und der elektronischen Selbstenergie der linken Zuleitung (2.75) konstruiert werden:

$$|\psi\rangle = (z - \mathcal{H}_{\mathcal{C}} - \Sigma_{\mathcal{L}}(z))^{-1} |S_{\mathcal{L}}(z)\rangle = \mathcal{G}(z) |S_{\mathcal{L}}\rangle \quad (\text{B.2})$$

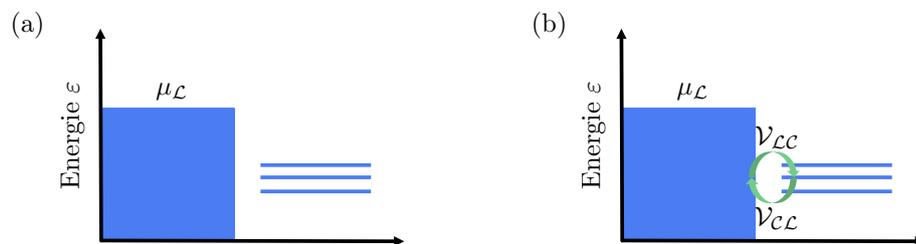


Abbildung B.1.: Schematische Darstellung des Energieniveauschemas für ein System bestehend aus einer Zuleitung mit chemischen Potential $\mu_{\mathcal{L}}$ und isolierten Energieniveaus. In (a) ist ein ungekoppeltes, in (b) ein gekoppeltes Gesamtsystem dargestellt.

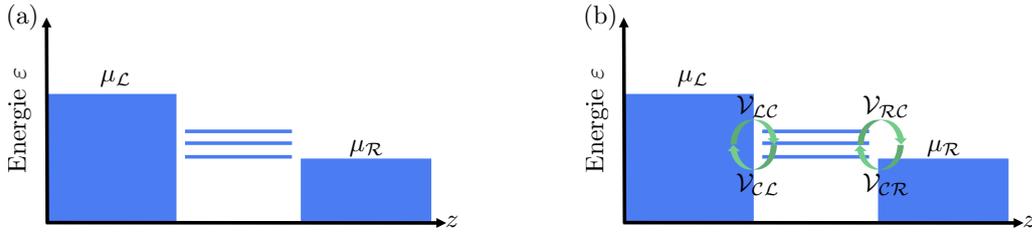


Abbildung B.2.: Schematische Darstellung des Energieniveauschemas für ein System bestehend aus zwei Zuleitungen mit chemischen Potentials $\mu_{\mathcal{L}}, \mu_{\mathcal{R}}$ und isolierten Energieniveaus. In (a) ist ein ungekoppeltes und in (b) ein gekoppeltes Gesamtsystem dargestellt.

Die Berechnung der Dichtematrix (2.78) vereinfacht sich wegen des konstanten chemischen Potentials und die Summation über alle besetzten Zustände (Index α) liefert:

$$\begin{aligned} \underline{n} &= \sum_{\alpha} f(\varepsilon_{\alpha} - \mu_{\mathcal{L}}) |\psi^{\alpha}\rangle \langle \psi^{\alpha}| = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{L}}) \sum_{\alpha} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha}) \mathcal{G}(\varepsilon^{+}) |S_{\mathcal{L}}^{\alpha}\rangle \langle S_{\mathcal{L}}^{\alpha}| \mathcal{G}(\varepsilon^{-}) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{L}}) \mathcal{G}(\varepsilon^{+}) \left(\sum_{\alpha} \mathcal{V}_{\mathcal{C}\mathcal{L}} |\varphi_{\mathcal{L}}^{\alpha}\rangle \langle \varphi_{\mathcal{L}}^{\alpha}| \mathcal{V}_{\mathcal{L}\mathcal{C}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha}) \right) \mathcal{G}(\varepsilon^{-}) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi} f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{L}}) \mathcal{G}(\varepsilon^{+}) \Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^{-}) . \end{aligned}$$

Bei der Umformulierung wurden die Definition der Spektralfunktion der linken Zuleitung

$$\mathcal{A}_{\mathcal{L}}(\varepsilon) = 2\pi \sum_{\alpha} |\varphi_{\mathcal{L}}^{\alpha}\rangle \langle \varphi_{\mathcal{L}}^{\alpha}| \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha}) = i \left(g_{\mathcal{L}}(\varepsilon^{+}) - g_{\mathcal{L}}(\varepsilon^{-}) \right) \quad (\text{B.3})$$

und die Definition der Verbreiterungsfunktion der linken Zuleitung

$$\Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) = \mathcal{V}_{\mathcal{C}\mathcal{L}} \mathcal{A}_{\mathcal{L}}(\varepsilon) \mathcal{V}_{\mathcal{L}\mathcal{C}} = i \left(\Sigma_{\mathcal{L}}(\varepsilon^{+}) - \Sigma_{\mathcal{L}}(\varepsilon^{-}) \right) \quad (\text{B.4})$$

verwendet.

Betrachtung zweier Elektronenreservoirs

Für den Fall von zwei Zuleitungen mit unterschiedlichen chemischen Potentials (siehe Abbildung B.2) kann analog vorgegangen werden. Jedoch muss beachtet werden, dass bei $T = 0 \text{ K}$ einerseits die Besetzung der Zustände in den Zuleitungen nur bis zum jeweiligen chemischen Potential erfolgt und andererseits das dyadische Produkt der Quellterme wegen der Orthogonalität der Wellenfunktionen der Zuleitungen in zwei separate dyadische Produkte zerfällt, d.h. es gilt

$$|S\rangle \langle S| = |S_{\mathcal{L}}\rangle \langle S_{\mathcal{L}}| + |S_{\mathcal{R}}\rangle \langle S_{\mathcal{R}}| . \quad (\text{B.5})$$

Die Summe über die Zustände in Gleichung (2.78) kann in zwei Anteile bezüglich der Energie zerlegt werden: einen Anteil, in dem die Fermi-Dirac-Verteilung mit dem kleinsten chemischen Potential die Besetzung aller Zustände bestimmt

$$\underline{n}_1 = \sum_{\alpha} f(\varepsilon_{\alpha} - \mu_{\mathcal{R}}) |\psi^{\alpha}\rangle \langle \psi^{\alpha}| , \quad (\text{B.6})$$

und in einen Anteil, der die Besetzung der noch nicht beachteten Zustände beschreibt

$$\underline{n}_2 = \sum_{\alpha} \left(f(\varepsilon_{\alpha} - \mu_{\mathcal{L}}) - f(\varepsilon_{\alpha} - \mu_{\mathcal{R}}) \right) |\psi^{\alpha}\rangle \langle \psi^{\alpha}| . \quad (\text{B.7})$$

Für beide Gleichungen (B.6) und (B.7) kann separat wie im Fall der Betrachtung eines Elektronenreservoirs verfahren werden. Wegen (B.5) gilt

$$\begin{aligned}
\underline{n}_1 &= \sum_{\alpha} f(\varepsilon_{\alpha} - \mu_{\mathcal{R}}) |\psi^{\alpha}\rangle \langle \psi^{\alpha}| \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{R}}) \sum_{\alpha} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha}) \mathcal{G}(\varepsilon^+) \left(|S_{\mathcal{L}}^{\alpha}\rangle \langle S_{\mathcal{L}}^{\alpha}| + |S_{\mathcal{L}}^{\alpha}\rangle \langle S_{\mathcal{L}}^{\alpha}| \right) \mathcal{G}(\varepsilon^-) \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{R}}) \mathcal{G}(\varepsilon^+) \left(\sum_{\alpha} \left\{ \mathcal{V}_{\mathcal{C}\mathcal{L}} |\varphi_{\mathcal{L}}^{\alpha}\rangle \langle \varphi_{\mathcal{L}}^{\alpha}| \mathcal{V}_{\mathcal{L}\mathcal{C}} + \mathcal{V}_{\mathcal{C}\mathcal{R}} |\varphi_{\mathcal{R}}^{\alpha}\rangle \langle \varphi_{\mathcal{R}}^{\alpha}| \mathcal{V}_{\mathcal{R}\mathcal{C}} \right\} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha}) \right) \mathcal{G}(\varepsilon^-) \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi} f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{R}}) \mathcal{G}(\varepsilon^+) \left(\Gamma_{\mathcal{R}}(\varepsilon) + \Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) \right) \mathcal{G}(\varepsilon^-). \tag{B.8}
\end{aligned}$$

Gleichung (B.7) lässt sich gleichermaßen umformen, jedoch muss beachtet werden, dass anstelle einer Fermi-Dirac-Verteilung die Differenz der Fermi-Dirac-Verteilungen der beiden Zuleitungen auftritt und die Besetzung von Zuständen bei $T = 0$ K nur in der linken Zuleitung erfolgt

$$\underline{n}_2 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi} \left(f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{L}}) - f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{R}}) \right) \mathcal{G}(\varepsilon^+) \Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^-). \tag{B.9}$$

Die Einschränkung auf den absoluten Temperaturnullpunkt ist nicht notwendig und die Vorgehensweise kann für endliche Temperaturen wiederholt werden. Für endliche Temperaturen ändern sich die Gleichungen (B.8) und (B.9) bis auf das Auftreten der Temperatur, die nur in die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktionen der Zuleitungen eingeht, nicht. Im Speziellen können auch die Temperaturen der linken und der rechten Zuleitung unterschiedlich sein. Die Summe aus beiden Dichteanteilen, \underline{n}_1 und \underline{n}_2 ergibt die Dichtematrix und deren Spur die Teilchenzahldichte nach (2.79).

Zur Darstellung der Transmissionsfunktion

C.1. Formel nach Meir und Wingreen

Bei der Ableitung der Formel nach Meir und Wingreen wird zumeist die zweite Quantisierung und eine explizite Zeitabhängigkeit verwendet [46]. Da eine zeitliche Behandlung sehr kompliziert ist und die Beschreibung der Dichtematrix, der Green-Funktionen und der Wellenfunktionen auf einer Zeitkontur voraussetzt, wird im Folgenden ein zeitlich unabhängiger Dauerzustand vereinbart. Im Dauerzustand kann der Strom in der linken Zuleitung entsprechend der von-Neumann-Gleichung (2.86) beschrieben werden:

$$I_{\mathcal{L}} = \frac{2ie}{\hbar} \text{Tr} \left\{ \sum_{\alpha} f(\varepsilon_{\alpha} - \mu_{\mathcal{L}}) \left[\mathcal{H}, |\phi_{\mathcal{L}}^{\alpha}\rangle \langle \phi_{\mathcal{L}}^{\alpha}| \right]_{-} \right\} \quad (\text{C.1})$$

Unter Ausnutzung des Gleichungssystems (2.69) und des Ansatzes für die Wellenfunktion in der linken Zuleitung (2.70) lässt sich der Kommutator in der letzten Gleichung durch Größen des entkoppelten Gleichungssystems ausdrücken. Es gilt:

$$\begin{aligned} \left[\mathcal{H}, |\phi_{\mathcal{L}}^{\alpha}\rangle \langle \phi_{\mathcal{L}}^{\alpha}| \right]_{-} &= \left[\mathcal{H}_{\mathcal{L}}, |\varphi_{\mathcal{L}}^{\alpha}\rangle \langle \varphi_{\mathcal{L}}^{\alpha}| \right]_{-} + \left[\mathcal{H}_{\mathcal{L}}, |\chi_{\mathcal{L}}^{\alpha}\rangle \langle \chi_{\mathcal{L}}^{\alpha}| \right]_{-} + \left[\mathcal{H}_{\mathcal{L}}, |\chi_{\mathcal{L}}^{\alpha}\rangle \langle \varphi_{\mathcal{L}}^{\alpha}| \right]_{-} + \left[\mathcal{H}_{\mathcal{L}}, |\varphi_{\mathcal{L}}^{\alpha}\rangle \langle \chi_{\mathcal{L}}^{\alpha}| \right]_{-} \\ &+ \mathcal{V}_{\mathcal{L}\mathcal{C}} \left(|\psi^{\alpha}\rangle \langle \varphi_{\mathcal{L}}^{\alpha}| + |\psi^{\alpha}\rangle \langle \chi_{\mathcal{L}}^{\alpha}| \right) - \left(|\varphi_{\mathcal{L}}^{\alpha}\rangle \langle \psi^{\alpha}| + |\chi_{\mathcal{L}}^{\alpha}\rangle \langle \psi^{\alpha}| \right) \mathcal{V}_{\mathcal{C}\mathcal{L}}. \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

Die Kommutatoren in der letzten Formel verschwinden oder heben sich gegenseitig auf, weshalb nur Terme in denen die Kopplungsmatrixelemente $\mathcal{V}_{\alpha\beta}$ vorhanden sind weiter vereinfacht werden müssen,

$$\begin{aligned} I_{\mathcal{L}} &= \frac{2ie}{\hbar} \text{Tr} \left\{ \sum_{\alpha} f(\varepsilon_{\alpha} - \mu_{\mathcal{L}}) \left[\mathcal{H}, |\phi_{\mathcal{L}}^{\alpha}\rangle \langle \phi_{\mathcal{L}}^{\alpha}| \right]_{-} \right\} \\ &= \frac{2ie}{\hbar} \text{Tr} \left\{ \sum_{\alpha} f(\varepsilon_{\alpha} - \mu_{\mathcal{L}}) \left(\mathcal{V}_{\mathcal{L}\mathcal{C}} \left(|\psi^{\alpha}\rangle \langle \varphi_{\mathcal{L}}^{\alpha}| + |\psi^{\alpha}\rangle \langle \chi_{\mathcal{L}}^{\alpha}| \right) - \left(|\varphi_{\mathcal{L}}^{\alpha}\rangle \langle \psi^{\alpha}| + |\chi_{\mathcal{L}}^{\alpha}\rangle \langle \psi^{\alpha}| \right) \mathcal{V}_{\mathcal{C}\mathcal{L}} \right) \right\} \\ &= \frac{2ie}{\hbar} \text{Tr} \left\{ \sum_{\alpha} f(\varepsilon_{\alpha} - \mu_{\mathcal{L}}) \left(|\psi^{\alpha}\rangle \langle \varphi_{\mathcal{L}}^{\alpha}| \mathcal{V}_{\mathcal{L}\mathcal{C}} + |\psi^{\alpha}\rangle \langle \chi_{\mathcal{L}}^{\alpha}| \mathcal{V}_{\mathcal{L}\mathcal{C}} - \mathcal{V}_{\mathcal{C}\mathcal{L}} |\varphi_{\mathcal{L}}^{\alpha}\rangle \langle \psi^{\alpha}| - \mathcal{V}_{\mathcal{C}\mathcal{L}} |\chi_{\mathcal{L}}^{\alpha}\rangle \langle \psi^{\alpha}| \right) \right\}, \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

wobei zyklische Vertauschungen innerhalb der Spur vorgenommen wurden. Beim Übergang von der Summation über alle Zustände zur Integration über die Energie und unter Ausnutzung der Definitionsgleichungen (2.72) und (2.73) folgt

$$\begin{aligned}
 I_{\mathcal{L}} &= \frac{2ie}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{L}}) \\
 &\quad \left(-\text{Tr} \left\{ \sum_{\alpha} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha}) |\psi^{\alpha}\rangle \langle \psi^{\alpha}| \mathcal{V}_{\mathcal{L}\mathcal{L}} (g_{\mathcal{L}}(\varepsilon^{+}) - g_{\mathcal{L}}(\varepsilon^{-})) \mathcal{V}_{\mathcal{L}\mathcal{L}} \right\} \right. \\
 &\quad + \text{Tr} \left\{ \sum_{\alpha} \mathcal{G}(\varepsilon^{+}) \left(\mathcal{V}_{\mathcal{L}\mathcal{L}} |\varphi_{\mathcal{L}}^{\alpha}\rangle \langle \varphi_{\mathcal{L}}^{\alpha}| \mathcal{V}_{\mathcal{L}\mathcal{L}} + \mathcal{V}_{\mathcal{R}\mathcal{L}} |\varphi_{\mathcal{R}}^{\alpha}\rangle \langle \varphi_{\mathcal{L}}^{\alpha}| \mathcal{V}_{\mathcal{L}\mathcal{L}} \right) \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha}) \right\} \\
 &\quad \left. - \text{Tr} \left\{ \sum_{\alpha} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha}) \left(\mathcal{V}_{\mathcal{L}\mathcal{L}} |\varphi_{\mathcal{L}}^{\alpha}\rangle \langle \varphi_{\mathcal{L}}^{\alpha}| \mathcal{V}_{\mathcal{L}\mathcal{L}} + \mathcal{V}_{\mathcal{L}\mathcal{L}} |\varphi_{\mathcal{L}}^{\alpha}\rangle \langle \varphi_{\mathcal{R}}^{\alpha}| \mathcal{V}_{\mathcal{R}\mathcal{L}} \right) \mathcal{G}(\varepsilon^{-}) \right\} \right). \quad (\text{C.4})
 \end{aligned}$$

Wegen der Orthogonalität der Wellenfunktionen der entkoppelten Zuleitungen (B.5), der Definitionsgleichung für die Spektralfunktion (B.3) und dem antihermiteschen Teil der Selbstenergie (B.4) der linken Zuleitung reduziert sich der letzte Ausdruck zu

$$\begin{aligned}
 I_{\mathcal{L}} &= \frac{2ie}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{L}}) \text{Tr} \left\{ \Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) \left(\mathcal{G}(\varepsilon^{+}) - \mathcal{G}(\varepsilon^{-}) \right) - i \sum_{\alpha} \Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) |\psi^{\alpha}\rangle \langle \psi^{\alpha}| \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha}) \right\} \\
 &= \frac{2ie}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \text{Tr} \left\{ f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{L}}) \Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) \left(\mathcal{G}(\varepsilon^{+}) - \mathcal{G}(\varepsilon^{-}) \right) - \Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) \mathcal{G}^{<}(\varepsilon) \right\}. \quad (\text{C.5})
 \end{aligned}$$

Dabei wurde ausgenutzt, dass die besetzten Zustände an der Grenzfläche zum linken Reservoir proportional zur Fermi-Dirac-Verteilung mit dem chemischen Potential $\mu_{\mathcal{L}}$ und der Spektralfunktion sind, die durch die $|\psi^{\alpha}\rangle$ gebildet wird. Das Produkt der Besetzungsfunktion an der Grenzfläche zum Reservoir mit der Spektralfunktion entspricht bis auf einen Vorfaktor der Keldysh-Green-Funktion (2.82).

C.2. Formel nach Fischer und Lee

In diesem Abschnitt wird die Äquivalenz der Stromformel nach Meir und Wingreen (2.87) und der Darstellung nach Fisher und Lee (2.88) gezeigt. Den Ausgangspunkt stellen folgende Identitäten dar:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{G}^{<}(\varepsilon) &= i f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{L}}) \mathcal{G}(\varepsilon^{+}) \Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^{-}) + i f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{R}}) \mathcal{G}(\varepsilon^{+}) \Gamma_{\mathcal{R}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^{-}), \\
 \mathcal{G}(\varepsilon^{+}) - \mathcal{G}(\varepsilon^{-}) &= -i \mathcal{A}(\varepsilon) = -i \mathcal{G}(\varepsilon^{+}) \Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^{-}) - i \mathcal{G}(\varepsilon^{+}) \Gamma_{\mathcal{R}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^{-}).
 \end{aligned}$$

Das Einsetzen dieser Ausdrücke in der Spur in Gleichung (2.87) ergibt:

$$\begin{aligned}
 &\left(\Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{L}}) - \Gamma_{\mathcal{R}}(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{R}}) \right) \left(\mathcal{G}(\varepsilon^{+}) - \mathcal{G}(\varepsilon^{-}) \right) + \left(\Gamma_{\mathcal{R}}(\varepsilon) - \Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) \right) \mathcal{G}^{<}(\varepsilon) \\
 &= -i f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{L}}) \Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^{+}) \Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^{-}) - i f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{L}}) \Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^{+}) \Gamma_{\mathcal{R}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^{-}) \\
 &\quad + i f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{R}}) \Gamma_{\mathcal{R}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^{+}) \Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^{-}) + \underline{i f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{R}}) \Gamma_{\mathcal{R}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^{+}) \Gamma_{\mathcal{R}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^{-})} \\
 &\quad + \underline{i f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{L}}) \Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^{+}) \Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^{-})} + i f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{R}}) \Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^{+}) \Gamma_{\mathcal{R}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^{-}) \\
 &\quad - i f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{L}}) \Gamma_{\mathcal{R}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^{+}) \Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^{-}) - \underline{i f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{R}}) \Gamma_{\mathcal{R}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^{+}) \Gamma_{\mathcal{R}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^{-})}
 \end{aligned}$$

Die unterstrichenen Terme heben sich gegenseitig auf und es ergibt sich nach Zusammenfassen der übrigen Summanden folgende Gleichheit:

$$\begin{aligned}
 & \text{Tr} \left\{ \left(\Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{L}}) - \Gamma_{\mathcal{R}}(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{R}}) \right) \left(\mathcal{G}(\varepsilon^+) - \mathcal{G}(\varepsilon^-) \right) + \left(\Gamma_{\mathcal{R}}(\varepsilon) - \Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) \right) \mathcal{G}^<(\varepsilon) \right\} \\
 &= -i \text{Tr} \left\{ \Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^+) \Gamma_{\mathcal{R}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^-) + \Gamma_{\mathcal{R}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^+) \Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^-) \right\} \left(f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{L}}) - f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{R}}) \right) \\
 &= -2i \text{Tr} \left\{ \Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^+) \Gamma_{\mathcal{R}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^-) \right\} \left(f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{L}}) - f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{R}}) \right). \tag{C.6}
 \end{aligned}$$

Im letzten Schritt wurden die zyklische Vertauschung der Spur und die spezielle Symmetrieeigenschaft des Spektraloperators,

$$\begin{aligned}
 \mathcal{A}(\varepsilon) &= i \mathcal{G}(\varepsilon^+) \Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^-) + i \mathcal{G}(\varepsilon^+) \Gamma_{\mathcal{R}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^-) \\
 &= i \mathcal{G}(\varepsilon^-) \Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^+) + i \mathcal{G}(\varepsilon^-) \Gamma_{\mathcal{R}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^+),
 \end{aligned}$$

ausgenutzt.

Durch Einsetzen von Gleichung (C.6) in (2.87) ergibt sich die Stromformel in der Darstellung nach Fisher und Lee:

$$I = \frac{2e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Tr} \left\{ \Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^+) \Gamma_{\mathcal{R}}(\varepsilon) \mathcal{G}(\varepsilon^-) \right\} \left(f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{L}}) - f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{R}}) \right) d\varepsilon.$$

Damit ist die Äquivalenz beider Darstellungen im Fall von nichtwechselwirkenden Elektronen gezeigt.

Bestimmung numerischer Parameter

D.1. Numerische Parameter für die k-Raum-Methode

In die Berechnung der Teilchenzahldichte und der zugehörigen Green-Funktionen gehen verschiedene Parameter ein, deren Werte im Rahmen von Konvergenztests bestimmt wurden. Wesentliche Parameter zur Berechnung der Teilchenzahldichte sind die Grenze für die maximale Drehimpulsentwicklung, die Zahl der Stützstellen zur Integration über die Brillouin-Zone und das Netz zur Integration über die Energie. Die Konvergenz bezüglich der Integrationen ist wegen der unter Umständen sehr starken Strukturierung der Green-Funktionen sehr sensitiv hinsichtlich der Wahl des Imaginärteils der Energie. Beim Verfahren mit abgeschirmten Strukturkonstanten (SKKR-Methode) ist der Clusterradius für das Referenzsystem ein weiterer wichtiger Parameter.

Zwischen vielen Parametern gibt es zum Teil Abhängigkeiten, so dass eine ausführliche Konvergenzanalyse sehr schwierig ist. Für die folgenden Betrachtungen wird die Drehimpulsentwicklung bis zu einem Wert von $l_{\max} = 2$ verwendet. Das Vorgehen ist analog für Drehimpulsentwicklungen mit höherem l_{\max} .

In Abschnitt 3.2.2 wurde bereits die Abhängigkeit der lokalen Zustandsdichte (LDOS) vom Imaginärteil der Energie für ein Volumensystem aus Lithium mit (001)-Orientierung unter Verwendung der Dezimationstechnik dargestellt. In Abbildung 3.6 wurde gezeigt, dass die Berechnung der Teilchenzahldichte nach der Keldysh-Formel sensitiv auf den Imaginärteil der Energie reagiert. Um einen genaueren Vergleich durchzuführen, sind in Abbildung D.1a die Werte der lokalen Zustandsdichten bei der Fermi-Energie ε_F entsprechend der Keldysh-Formel (NE) und der Gleichgewichtsformel (EQ) am linken Rand (L06) und in der Mitte der Schichtgeometrie (L20) als Funktion des Imaginärteils der Energie dargestellt. Es wurde ein Clusterradius von $R_{C1} = 3.46 \text{ \AA}$ (339 ASA-Sphären) und ein k_{\parallel} -Netz von 200×200 Punkten (200 Punkte entlang $\bar{X} - \bar{\Gamma} - \bar{X}$) in der ersten Brillouin-Zone verwendet.

Die deutliche Abnahme der lokalen Zustandsdichte ist für beide Positionen, (L06) und (L20), zu erkennen. Während die Gleichgewichtsformel keine Ortsabhängigkeit aufweist, zeigt die lokale Zustandsdichte, berechnet entsprechend der Keldysh-Formel, für größere Imaginärteile eine deutliche Abhängigkeit von der Position innerhalb der Schichtgeometrie. Um die Unsicherheit bei der Berechnung der lokalen Zustandsdichte gering zu halten, wurde eine maximale Abweichung von rund einem Prozent vereinbart. Aus dieser Forderung ergibt sich ein Imaginärteil der Energie von $\eta \leq 54.1 \mu\text{eV}$. Für die selbstkonsistenten Rechnungen wurde ein Wert von $\eta = 5.41 \mu\text{eV}$ benutzt.

Die Wahl des Clusterradius für das SKKR-Verfahren wurde nicht außer Acht gelassen. Um den Einfluss des geringen Imaginärteils der Energie auf den Clusterradius im Referenzsystem zur Bestimmung der Green-Funktion mit abgeschirmten Strukturkonstanten zur verdeutlichen, wurde die lokale Zustandsdichte für einen Plattenkondensator aus Lithium mit einer Vakuumbarriere von

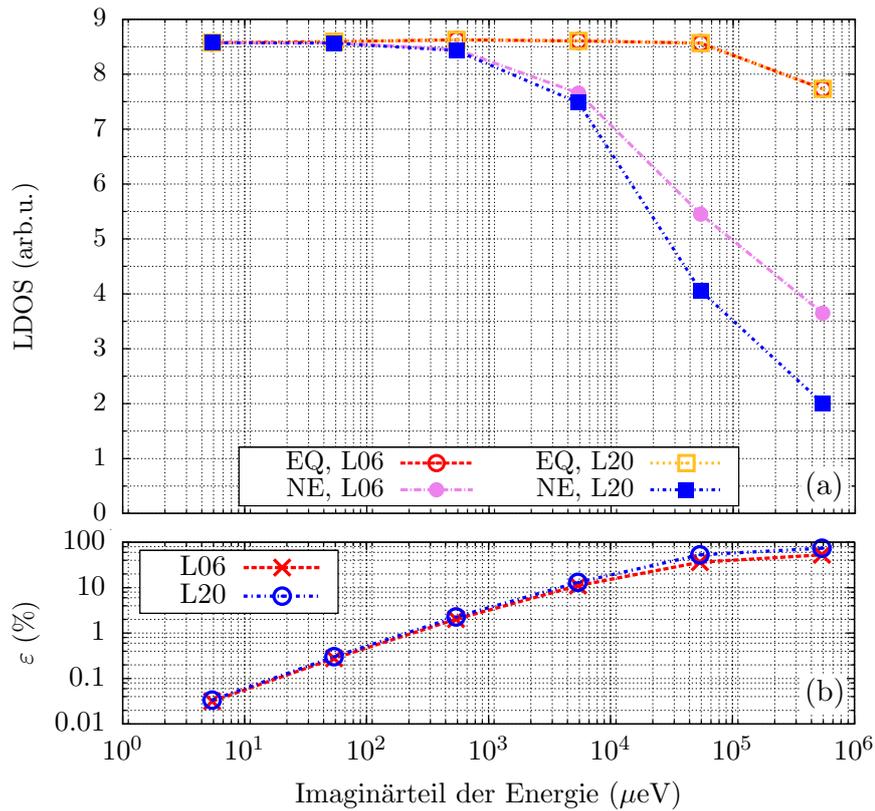


Abbildung D.1.: Lokale Zustandsdichten in der linken Zuleitung (L06) und in der Mitte einer Schichtgeometrie (L20) für einen fixierten Realteil der Energie (Fermi-Energie) und ein fixiertes $k_{||}$ -Netz (200×200 Punkte) als Funktion des Imaginärteils der Energie in (a) absoluten Werten und (b) als relative Änderung zwischen Nichtgleichgewichts- und Gleichgewichtsformel.

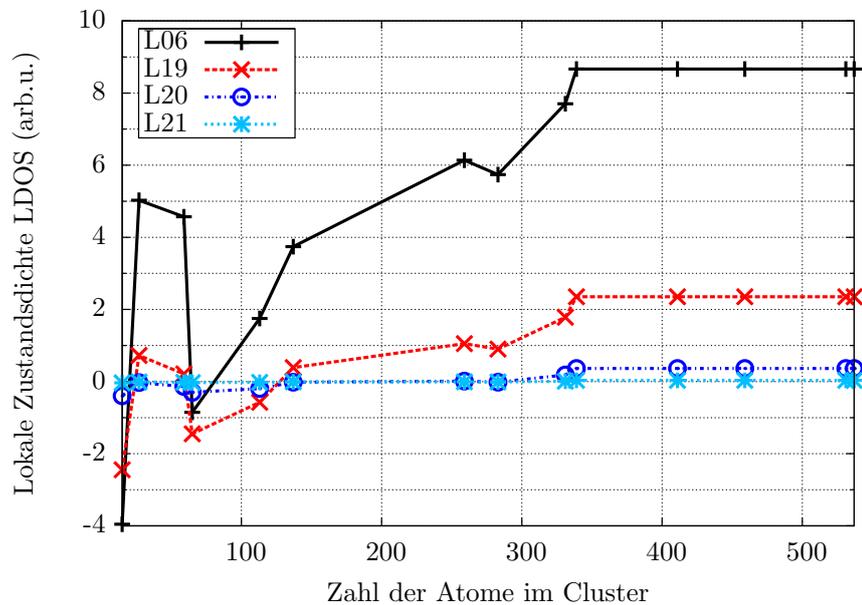


Abbildung D.2.: Lokale Zustandsdichte an verschiedenen Positionen in einer Plattenkondensatorgeometrie für eine fixierte komplexe Energie und ein fixiertes $k_{||}$ -Netz (200×200 Punkte) als Funktion des Clusterradius.

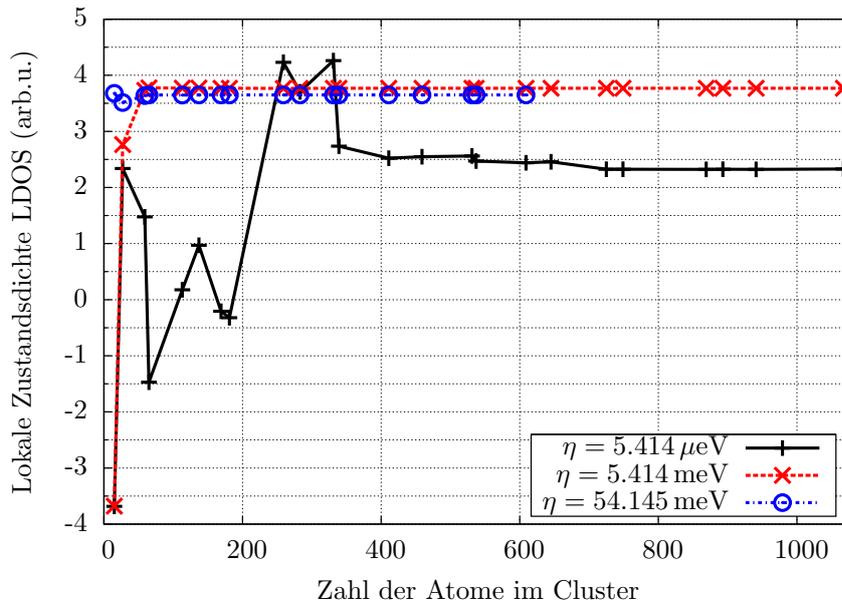


Abbildung D.3.: Lokale Zustandsdichte für ein Lithium-Volumensystem für einen fixierten Realteil der Energie (Fermi-Energie) und ein fixiertes k-Netz ($200 \times 200 \times 200$ Punkte) als Funktion des Clusterradius für verschiedene Imaginärteile in der Energie.

fünf Monolagen Lithium in Abhängigkeit des Clusterradius an verschiedenen Positionen untersucht (Abbildung D.2). Es zeigt sich, dass ein kritischer Wert für den Clusterradius existiert, ab dem die lokale Zustandsdichte nur noch minimal beeinflusst wird. Wird dieser kritische Wert des Radius unterschritten, können negative Werte in der LDOS auftreten, die zu unphysikalischen Ergebnissen führen. Um einen Fehler in der Behandlung von planaren Systemen mit offenen Randbedingungen auszuschließen, wurde dieselbe Abhängigkeit der Zustandsdichte vom Clusterradius für ein (dreidimensionales) Volumensystem wiederholt. Das Ergebnis ist in Abbildung D.3 dargestellt. Es zeigt sich, dass der kritische Wert für den Clusterradius vom verwendeten Imaginärteil der Energie abhängt und für größere Imaginärteile ($\eta > 54 \text{ meV}$) sehr klein wird. Mit kleiner werdenden Imaginärteil zeichnet sich ab, dass die Unterschreitung eines kritischen Wertes für den Clusterradius zu negativen Zustandsdichten und deutlichen Oszillationen als Funktion des Radius führen kann.

Das Konvergenzverhalten der LDOS für das Volumensystem und der LDOS für den Plattenkondensator sind tief in der Zuleitung nahezu identisch. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Behandlung von zweidimensionalen Systemen *nicht* fehlerbehaftet ist. Als Ursache für das Auftreten eines kritischen Wertes für den Clusterradius wird die Konvergenzeigenschaften der Dyson-Gleichung zur Berechnung der Green-Funktion mit abgeschirmten Strukturkonstanten vermutet. Ein Indiz dafür liefert der „gezackte“ Verlauf der LDOS als Funktion des Clusterradius, der auf der sprunghaften Veränderung der Zahl der Atome im Cluster des Referenzsystems beruht.

Es bleibt festzuhalten, dass eine gewisse Größe des Clusters für das Referenzsystem gewählt werden muss, um physikalische Ergebnisse für die Zustandsdichte zu erhalten. Dieser Cluster hängt vom Imaginärteil der Energie und von der Gitterstruktur ab. Für BCC-Systeme und für Imaginärteile in der Größenordnung von $\eta \approx 5 \mu\text{eV}$ muss der Cluster mindestens 339 Atome umfassen ($R_{\text{Cl}} \geq 3.46 \text{ a}$).

Nach der Wahl des Imaginärteils der Energie und des Clusterradius muss das erforderliche Stützstellennetz zur Integration über die Brillouin-Zone ermittelt werden. In Abbildung D.4 ist die Abhängigkeit der lokalen Zustandsdichte berechnet nach der Keldysh-Formel an verschiedenen Positionen im Plattenkondensator als Funktion der Zahl der k_{\parallel} -Punkte dargestellt. Für die Position tief in der Zuleitung (Abbildung D.4a) zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der LDOS von der Zahl der k_{\parallel} -Punkte, welche zudem einen oszillierenden Charakter besitzt. Für die Verwendung von mehr als 160×160 -Punkten in der Brillouin-Zone ändert sich die Zustandsdichte nur noch

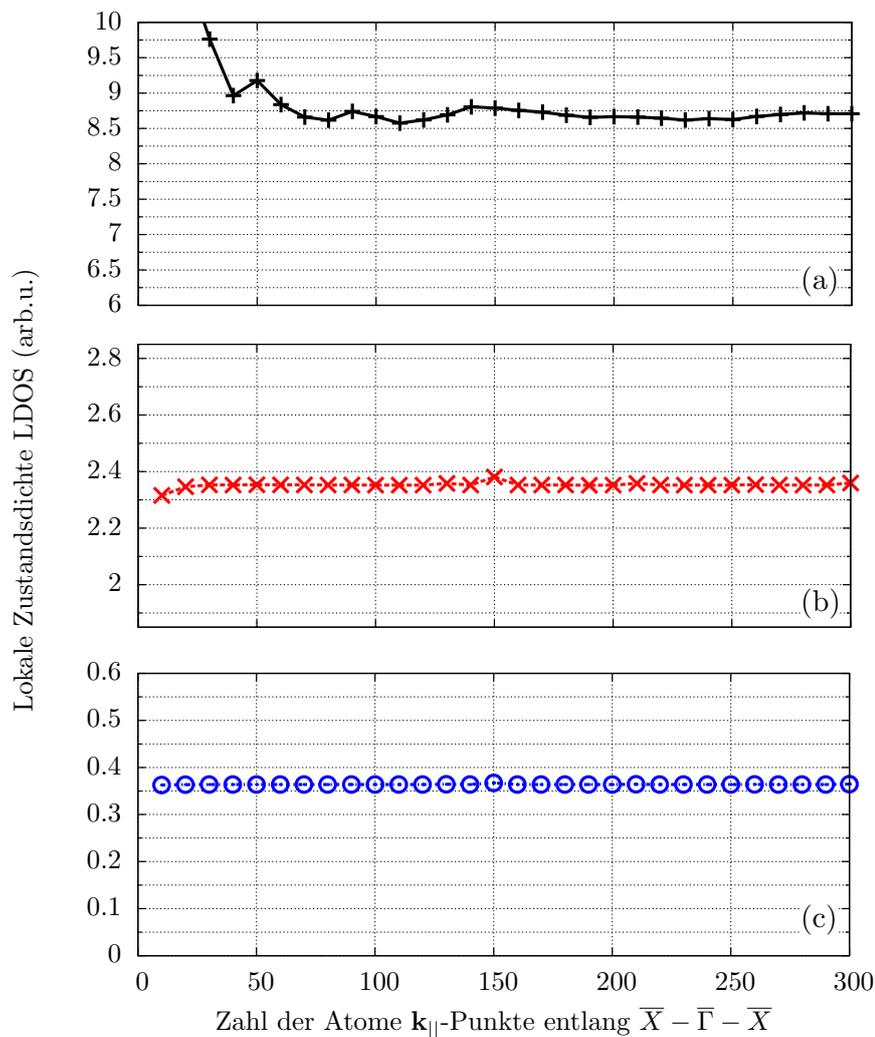


Abbildung D.4.: Lokale Zustandsdichten an verschiedenen Positionen im Plattenkondensator aus Lithium als Funktion der Zahl der Stützstellen in der Brillouin-Zone (repräsentiert durch die Zahl der Stützstellen entlang der Linie $\bar{X} - \bar{\Gamma} - \bar{X}$).

minimal. Die Zustandsdichten an der Oberfläche des Kondensators und auch in der Vakuumbarriere (Abbildung D.4b und c) zeigen ebenfalls Oszillationen, welche aber nur marginal ausgeprägt sind.

Für die selbstkonsistente Berechnung der Teilchenzahldichte für Systeme unter angelegter Spannung muss die erforderliche Zahl von Energiestützstellen für die Integration über die Energie bestimmt werden. In Anlehnung an die Zerlegung der Gesamtdichte in einen gleichgewichtsartigen und einen nichtgleichgewichtsartigen Beitrag kann die Konvergenz der Dichte entsprechend separiert werden. Da die Beschreibung des gleichgewichtsartigen Beitrags keine Probleme darstellt, wird im Folgenden nur der nichtgleichgewichtsartige Beitrag betrachtet, d.h. der die Verwendung der Keldysh-Formel einschließende Beitrag. Unter der Vereinbarung, dass die Teilladungsdichten für den gleichgewichtsartigen Anteil nicht oder nur kaum fehlerbehaftet sind, kann der Fehler in der Beschreibung der Gesamtladungsdichte hauptsächlich über die Konvergenz der Teilladungsdichten des nichtgleichgewichtsartigen Anteils abgeschätzt werden. Mit fixiertem Imaginärteil der Energie, Clusterradius und Stützstellennetz für die Brillouin-Zonen-Integration kann die Konvergenz der Teilladungsdichten als Funktion der Zahl der Stützstellen des Energienetzes untersucht werden.

Die Teilladungsdichten als Funktion der Position im Plattenkondensator unter dem Einfluss einer angelegten elektrischen Spannung von 136 mV für unterschiedlich dichte Energienetze sind in Abbildung D.5a dargestellt. Um die Konvergenz der Teilladungsdichten beurteilen zu können,

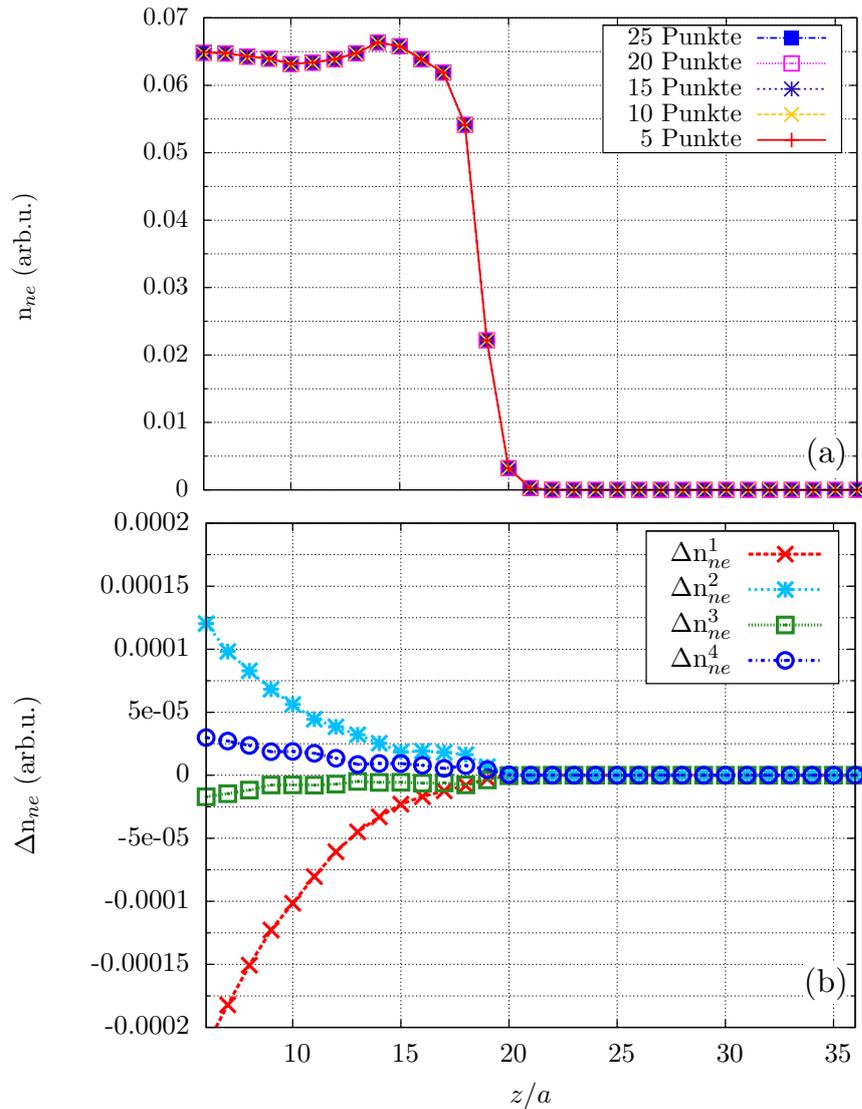


Abbildung D.5.: Partielle Ladungsdichten für unterschiedliche Stützstellendichten und als Funktion der Position im Plattenkondensator (a). Differenz der Teilladungsdichten zweier aufeinanderfolgender Rechnungen (b).

wurden die Differenzen von Teilladungsdichten gebildet, die durch sukzessive Vergrößerung der Zahl der Energiestützstellen erhalten wurden. Es zeigen sich Unterschiede in winzigen Details (Abbildung D.5b).

Um genauer beurteilen zu können, ob die Güte der berechneten Größen ausreichend ist, kann die Größe der Umladung über den klassischen Zusammenhang zwischen (Um-)Ladung und elektrischer Spannung, der genauen Kenntnis der Querschnittsfläche und des Abstandes der beiden Kondensatorplattenoberflächen bereits im Vorfeld abgeschätzt werden. Speziell für Lithium ergibt sich mit einer Querschnittsfläche der Einheitszelle von $A = (351 \text{ pm})^2$, einem Abstand $d = 877 \text{ pm}$ zwischen beiden Platten und einer angelegten Spannung $U = 136 \text{ mV}$ eine Umladung von rund $10^{-3} e$. Diese Genauigkeit muss erreicht werden, um die Umladung im Rahmen selbstkonsistenter Rechnungen an Plattenkondensatoren zu erreichen. Da die Umladungen betragsmäßig gleich groß an linker und rechter Kondensatorplatte sind, kann die Genauigkeit von $10^{-3} e$ als Abschätzung für die erforderliche Güte der Teilladungsdichten verwendet werden. Für eine maximale Abweichung von $10^{-4} e$ pro ASA-Sphäre muss mit ungefähr zehn Stützstellen auf der Energiekontur im Spannungsfenster für eine angelegte Spannung von $U = 136 \text{ mV}$ gerechnet

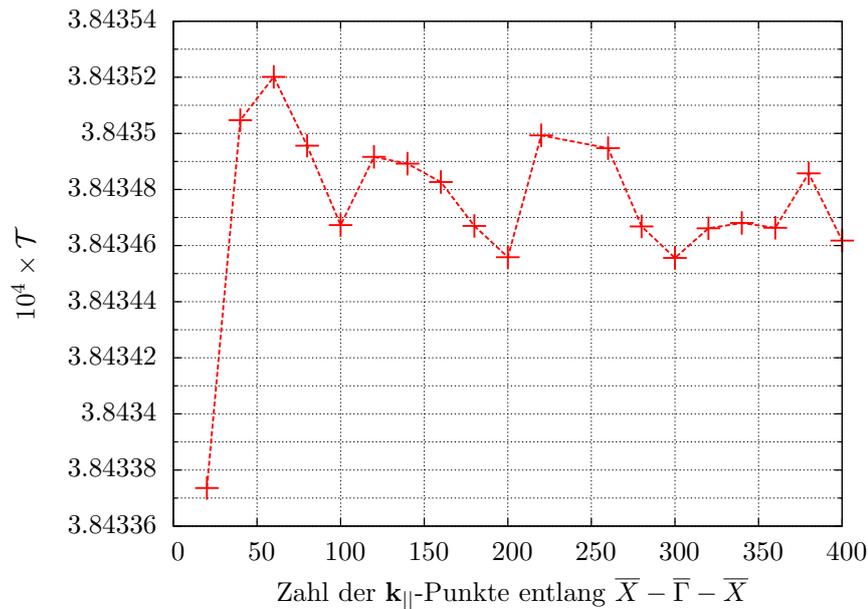


Abbildung D.6.: Prozentuale Änderung der Transmission als Funktion der Stützstellen in der zweidimensionalen Brillouin-Zone (repräsentiert durch die Zahl der Stützstellen entlang der Linie $\bar{X} - \bar{\Gamma} - \bar{X}$).

werden. Damit ergibt sich eine Stützstellendichte von rund einem Energiepunkt pro mRy im Spannungsfenster.

Es soll an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen werden, dass die hier dargelegten Konvergenzanalysen weder vollständig noch allgemein gültig sind. Generell sind die für die Konvergenzbetrachtung erforderlichen Parameter von vielen Faktoren abhängig. Insbesondere die Gitterstruktur und die damit einhergehende Packungsdichte der Systeme, die Breite des Valenzbandes, die Höhe und die Form der repulsiven Referenzpotentiale für die Bestimmung der Green-Funktion mit abgeschirmten Strukturkonstanten, die maximale Drehimpulsentwicklung und viele andere Faktoren können einen sehr großen Einfluss auf die Konvergenz nehmen und müssen daher ständig überprüft werden.

In Abschnitt 3.3.1 wurde die Transmissionsfunktion für die Berechnung der Strom-Spannungskennlinie benötigt. Die Transmissionsfunktion wurde nach Gleichung 3.74 als Funktion vom $k_{||}$ innerhalb der ersten Brillouinzone berechnet. Für diese Berechnung wurde für den Plattenkondensator ohne angelegte elektrische Spannung die Transmissionsfunktion an der Fermi-Energie berechnet und auf Konvergenz überprüft, d.h. bezüglich der Zahl der Stützstellen in der ersten Brillouin-Zone. Das Ergebnis dieser Betrachtung ist in Abbildung D.6 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Konvergenz sehr schnell eintritt und ein konvergiertes Resultat mit sehr wenigen $k_{||}$ -Punkten erreicht werden kann. Dieses Verhalten ist plausibel, denn in der Darstellung der Transmissionskoeffizienten innerhalb der ersten Brillouin-Zone (Abbildung 3.14) ist deutlich zu erkennen, dass der Bereich um die Brillouin-Zonen-Mitte (um den $\bar{\Gamma}$ -Punkt) hauptsächlich zum Wert des Transmissionskoeffizienten beiträgt. Da dieser Punkt in allen Stützstellennetzen vorhanden ist, hängt das Ergebnis weniger von der Stützstellendichte ab.

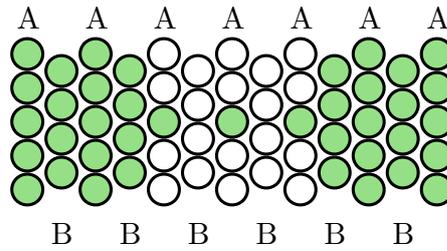


Abbildung D.7.: Skizzierung eines linearen Nanodrahtes entlang der z -Achse der Geometrie.

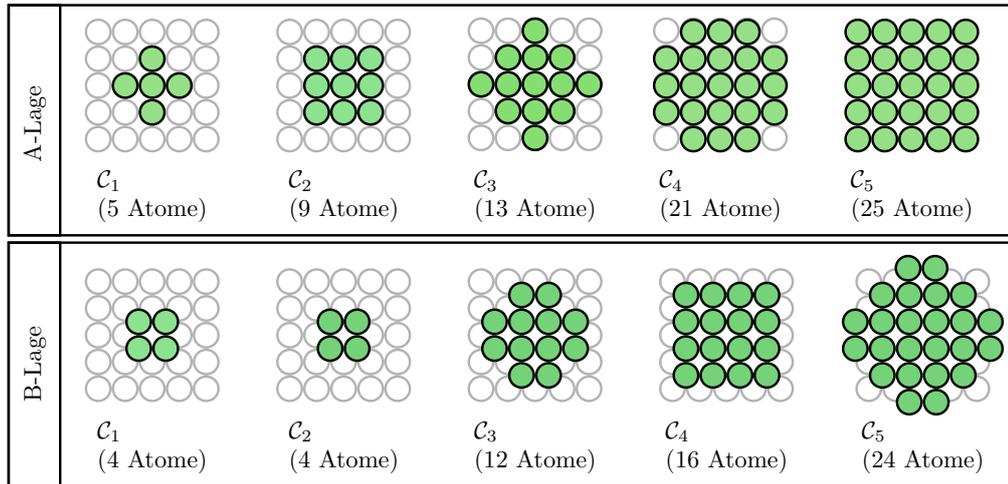


Abbildung D.8.: Darstellung der verschiedenen Cluster in Abhängigkeit der Ausdehnung des Clusters in der x - y -Ebene für die A- und B-Lagen. Die gefüllten Kreise entsprechen atomaren Positionen, die während der selbstkonsistenten Berechnung explizit verwendet wurden.

D.2. Numerische Parameter für die Embedded-Cluster-Methode

Für die Methode der eingebetteten Cluster (ECM) wurden ebenfalls Konvergenzuntersuchungen durchgeführt. Ein Teil dieser Betrachtungen soll am Fall des linearen Nanodrahtes (siehe Kapitel) skizziert werden. Um die Konvergenz der Dichte charakterisieren zu können, wird die Geometrie als BCC-Gitter mit (001)-Orientierung betrachtet. Entsprechend der zugrundeliegenden Stapelfolge von A- und B-Schichten (siehe Abbildung D.7) kann der Cluster durch die Zahl der Schichten entlang der z -Richtung und durch die Größe in der x - y -Ebene charakterisiert werden (siehe Abbildung D.8). Für die folgende Betrachtung wurde die Zahl der Stapel in z -Richtung fixiert, denn wie in den Abbildungen 3.10 und 3.11a zu erkennen ist, beschränkt sich die Ladungsrelaxation an Plattenkondensatoren auf wenige Lagen in der Nähe der Oberfläche. Die Ausdehnung des Clusters in der x - y -Ebene wurde systematisch variiert. Dazu wurden für die verschiedenen Cluster C_1 bis C_5 selbstkonsistente Rechnungen im Gleichgewicht durchgeführt.

Für die so festgelegten Einbettungscluster wurden selbstkonsistente Rechnungen zur Bestimmung der Ladungsdichte durchgeführt. Um Aussagen über die Konvergenz der Ladungsdichte treffen zu können, muss ein Referenzsystem definiert werden, welches für alle Systeme identisch sein sollte. Die einfachste Wahl stellt das Wirtssystem dar, das heißt der Plattenkondensator. Während die Größe des eingebetteten Clusters variiert werden kann und sich dadurch verschiedene selbstkonsistent bestimmte Ladungsverteilungen einstellen, ist die Ladung des Plattenkondensators fixiert. Um die selbstkonsistenten Lösungen für die verschiedenen Clustergrößen miteinander vergleichen zu können, wurde ein Cluster als Referenzgeometrie gewählt, welche in dieser Betrachtung den Cluster mit der größten Ausdehnung in den lateralen Dimensionen darstellt. Diese Referenzgeometrie erlaubt es, dass alle selbstkonsistent bestimmten Ladungsdichten und deren

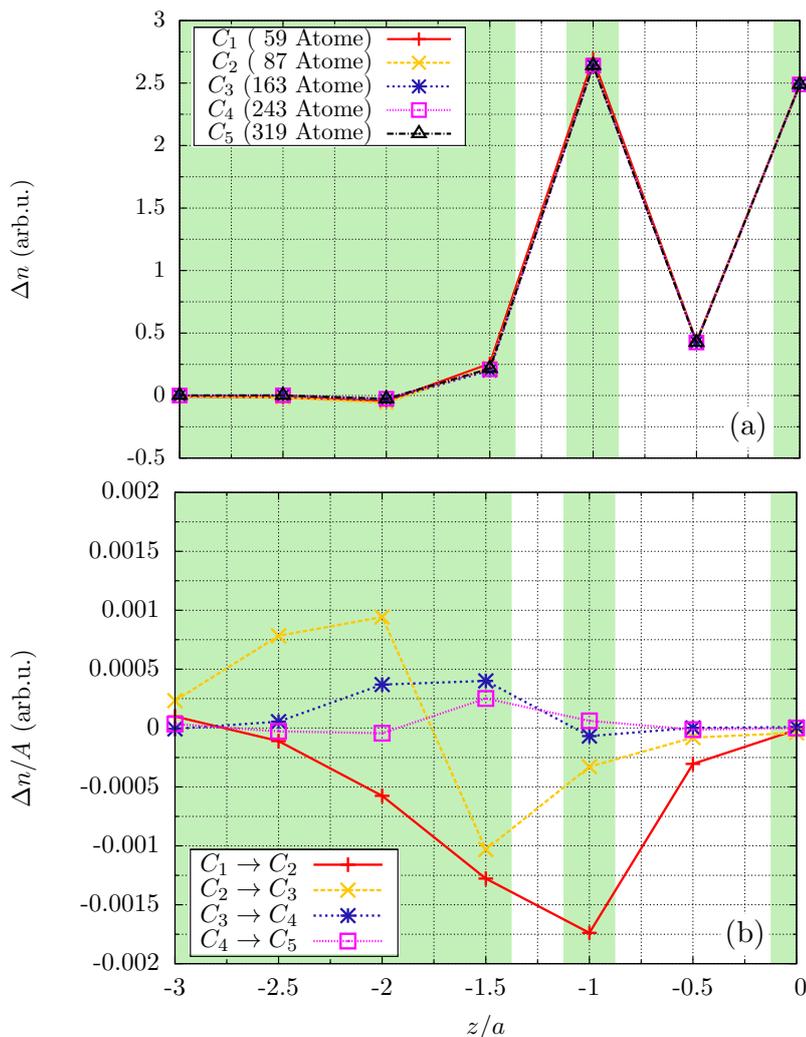


Abbildung D.9.: (a) Ladungsdichte pro Ebene (Lage) als Funktion der Clustergröße und (b) mittlere Ladungsdichteänderung bei Vergrößerung der lateralen Ausdehnung der Cluster.

gehörigen Potentiale in die Referenzgeometrie eingebettet werden und daher keiner weiteren Zwangsbedingung unterliegt.

Für die Durchführung der Konvergenzanalyse wurden daher zunächst für alle Clustergrößen die Ladungsdichteverteilungen und deren Potentiale selbstkonsistent bestimmt und in den Referenzcluster eingebettet. Die unter Umständen fehlenden Potentiale für die Einbettung wurden durch die jeweiligen Potentiale des Plattenkondensators ergänzt. In einer anschließenden nicht-selbstkonsistenten Rechnung wurden die daraus resultierenden Ladungsdichteverteilungen berechnet und dienen als Vergleichsgrößen.

In Abbildung D.9a sind die Differenzen zwischen der jeweiligen Ladungsdichteverteilung und dem Wirtssystem pro Schicht als Funktion der z Koordinate für die verschiedenen Clustergrößen abgebildet. Die Werte für $z/a = 0$ und $z/a = -1$ sind vergleichsweise sehr groß, da sie den Drahtatomen entsprechen und im Wirtssystem nicht vorhanden sind. Es zeigen sich nur minimale Unterschiede.

Um die Konvergenz genauer analysieren zu können, wurden die Differenz der Ladungsdichteverteilungen pro Stapel für die durch sukzessive Vergrößerung des Clusters entstandenen benachbarten Ladungsdichten gebildet und auf die Querschnittsfläche des jeweiligen Stapels bezogen (Abbildung D.9b). Es zeigt sich, dass durch Vergrößerung des Clusters sehr schnell Konvergenz in der Nähe der Drahtatome einstellt. Dieser Befund ist plausibel, da das umgebende Vakuum

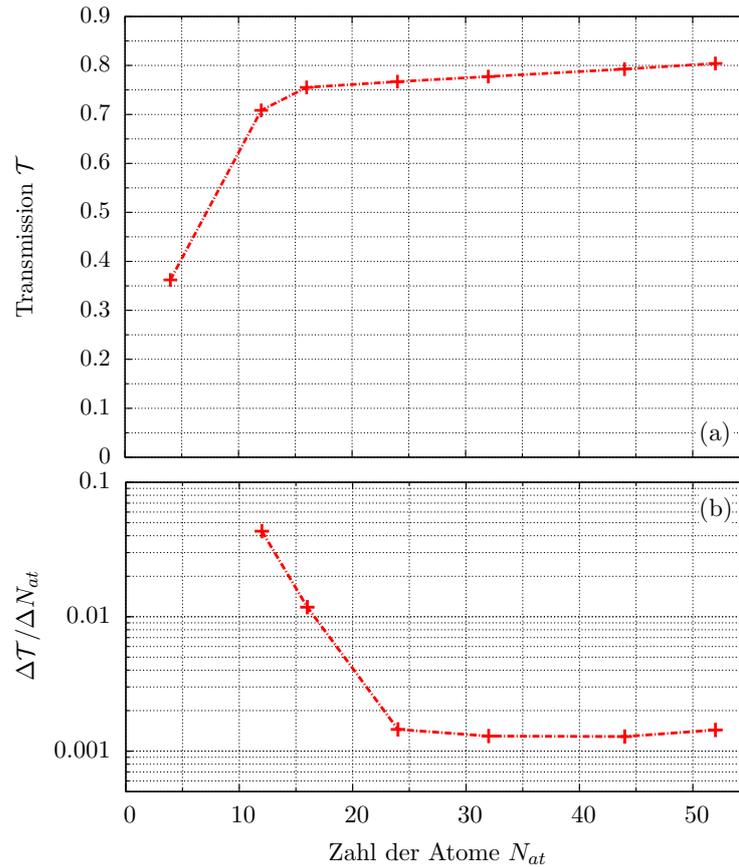


Abbildung D.10.: Transmissionfunktion (a) und Änderung der Transmissionfunktion mit dem Zuwachs der Atome (b) in Abhängigkeit der Zahl der Atome in der Integrationsebene.

eine Art Einschnürungspotential, eine Barriere darstellt, welche die Ladung der Drahtatome stark lokalisiert. Andererseits zeigen sich die größten Abweichungen in der Nähe der Oberfläche der Elektrode. Dieses Verhalten ist ebenfalls verständlich, denn durch die Beschränkung des Clusters werden auftretende Friedel-Oszillationen abgeschnitten, welche im Elektronengas eine große Ausdehnung haben. Dennoch bleibt festzuhalten, dass die Änderungen pro Atom nur wenige tausendstel Elektronen betragen und daher mit einem Cluster mit 163 ASA-Sphären (Cluster \mathcal{C}_3) nahezu konvergierte Resultate vorliegen.

Die Konvergenz der Transmissionfunktion hängt sensitiv von der Größe der Integrationsebene, das heißt deren Querschnittsfläche ab. Die Querschnittsfläche wird im Folgenden durch die Zahl der Atome in den Integrationsebenen charakterisiert. Da zur Integration zwei Ebene verwendet werden und der Nanokontakt eine Spiegelsymmetrie besitzt, wurden die Zahl der Atome in der linken und der rechten Integrationsebene identisch gewählt.

In Abbildung D.10a ist die Transmissionfunktion als Funktion der Zahl der Atome in einer der beiden Integrationsebenen dargestellt. Es zeigt sich ein rascher Anstieg, welcher in ein nahezu lineares Wachstum mündet. Aus dem Übergang zwischen dem steilen Anstieg in ein lineares Verhalten lässt sich schlussfolgern, dass der Hauptbeitrag zum Transport über den Draht korrekt beschrieben wird und eine sukzessive Vergrößerung der Querschnittsfläche zusätzliche Tunnelbeiträge integriert. Wegen der Tunnelbeiträge ist keine Sättigung dieser Kurve zu erwarten. Der Anstieg der Kurve, das heißt der Zuwachs der Transmission bezogen auf die Änderung der Zahl der Atome (Abbildung D.10b) verdeutlicht den Übergang. Es zeigt sich, dass mit mehr als 24 Atomen in der linken und rechten Integrationsebene der Stromzuwachs nahezu konstant ist. Für die Berechnung der Strom-Spannungs-Kennlinien wurden 52 Atome in beiden Integrationsebenen verwendet.

Einfluss der Energiekontur

Für die Berechnung der Teilchenzahldichte bei einer „technischen“ Temperatur $T = 0$ K entsprechend Gleichung (2.84),

$$n^{(1)}(\mathbf{r}) = \underbrace{-\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\mu_{\min}} \operatorname{Im} \{G(\varepsilon^+; \mathbf{r}, \mathbf{r})\} f(\varepsilon - \mu_{\min}) d\varepsilon}_{n_{eq}^{(1)}(\mathbf{r})} + \underbrace{\frac{1}{2\pi i} \int_{\mu_{\min}}^{\mu_{\max}} G^<(\varepsilon; \mathbf{r}, \mathbf{r}) d\varepsilon}_{n_{ne}^{(1)}(\mathbf{r})}, \quad (\text{E.1})$$

müssen zwei Integrale numerisch gelöst werden. Das erste Integral $n_{eq}^{(1)}(\mathbf{r})$ entspricht von der Struktur her der Formel für die Dichte ohne angelegte elektrische Spannung und wird deshalb als gleichgewichtsartiger Dichteanteil bezeichnet. Der zweite Ausdruck $n_{ne}^{(1)}(\mathbf{r})$ beschreibt die Anteile der Dichte, welche ihren Ursprung ausschließlich in einer der beiden Zuleitungen haben (siehe auch Abschnitt B). Ohne Beschränkung der Allgemeinheit sei im Folgenden $\mu_{\mathcal{L}} > \mu_{\mathcal{R}}$ vorausgesetzt und mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned} n_{eq}^{(1)}(\varepsilon; \mathbf{r}) &= -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \{G(\varepsilon^+; \mathbf{r}, \mathbf{r})\}, \\ n_{ne}^{(1)}(\varepsilon; \mathbf{r}) &= \frac{1}{2\pi i} \int d^3 r_1 d^3 r_2 G(\varepsilon^+; \mathbf{r}, \mathbf{r}_1) \Gamma_{\mathcal{L}}(\varepsilon; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) G(\varepsilon^+; \mathbf{r}_2, \mathbf{r}), \end{aligned}$$

kann Gleichung (E.1) in den Ausdruck

$$n^{(1)}(\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} n_{eq}^{(1)}(\varepsilon; \mathbf{r}) f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{R}}) d\varepsilon + \int_{-\infty}^{\infty} n_{ne}^{(1)}(\varepsilon; \mathbf{r}) \left(f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{L}}) - f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{R}}) \right) d\varepsilon \quad (\text{E.2})$$

überführt werden, der auch für $T \neq 0$ K Gültigkeit besitzt (siehe auch Anhang B). Für die weitere Vorgehensweise ist es entscheidend, wie die Temperaturen der linken und der rechten Zuleitung gewählt werden. Im Folgenden wird nur der Fall gleicher Temperatur in den beiden Zuleitungen betrachtet und die Durchführung der Integration wird für den Fall $T \neq 0$ K und $T = 0$ K skizziert.

Energiekonturen mit und ohne Verwendung der Matsubara-Technik

Für $T \neq 0$ K kann der gleichgewichtsartige Anteil der Dichte unter Ausnutzung der analytischen Eigenschaften der retardierten Green-Funktion und unter Verwendung der Matsubara-Methode erfolgen. Dazu kann die Integration entlang der reellen Energieachse durch ein Kurvenintegral in der komplexen Energieebene und die Summation der Residuen erfolgen, die durch die Polstellen der Fermi-Dirac-Verteilung ($z_n = \mu_{\mathcal{L}} + i\pi k_B T$) gegeben sind. Der Cauchyschen Integralformel folgend kann der gleichgewichtsartige Anteil in der Dichte durch den Ausdruck

$$n_{eq}^{(1)}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ \int_{\mathcal{C}} G(z; \mathbf{r}, \mathbf{r}) f(z - \mu_{\mathcal{R}}) dz - 2\pi i k_B T \sum_{n=1}^{N_{Pol}} G(z_n; \mathbf{r}, \mathbf{r}) \right\} \quad (\text{E.3})$$

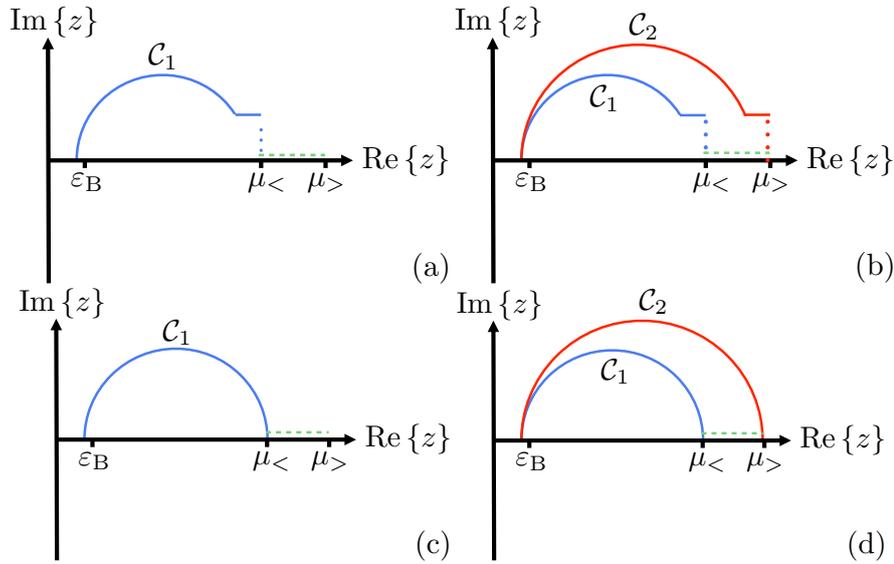


Abbildung E.1.: Mögliche Energiekonturen zur Berechnung der Dichte. In (a) und (c) wird nur jeweils eine Energiekontur für den gleichgewichtsartigen (unter Verwendung der Matsubara-Methode bzw. des Energiehalbkreises) und nichtgleichgewichtsartigen Anteil der Dichte verwendet. In (b) und (d) sind die entsprechenden Energiekonturen mit doppelter Konturtechnik skizziert.

berechnet werden [143, 144]. Die Integration erfolgt dabei entlang einer Kurve \mathcal{C} (siehe Abbildung E.1a) in der oberen komplexen Halbebene und die Zahl der mit der reellen Energieachse eingeschlossenen Polstellen der Fermi-Dirac-Verteilung ist durch N_{Pol} gegeben. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, dass die Greensche Resolvente nur in der komplexen Energieebene betrachtet werden muss, d.h. fernab von deren Polstellen. Zusätzlich bewirkt eine komplexe Energievariable eine energetische Verbreiterung, weshalb die numerische Behandlung besonders einfach wird. Der Nachteil dieser Vorgehensweise besteht darin, dass die Integration für den nichtgleichgewichtsartigen Anteil,

$$n_{ne}^{(1)}(\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} n_{ne}^{(1)}(\varepsilon; \mathbf{r}) \left(f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{L}}) - f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{R}}) \right) d\varepsilon, \quad (\text{E.4})$$

auf einem unbeschränkten Energieintervall entlang der reellen Energieachse erfolgen muss, welches zwar nur durch die Differenz der beiden Fermi-Dirac-Verteilungen der beiden Zuleitungen begrenzt wird, diese aber zusätzlich von der elektrischen Spannung abhängt. Unter Verwendung spezieller Integrationsmethoden, wie beispielsweise der Gauss-Christoffel-Integrationsvorschriften, ist dies zwar möglich, jedoch ist die Konstruktion der Integrationsformeln äußerst aufwändig.

Die Betrachtung am absoluten Temperaturnullpunkt vereinfacht die Integration dahingehend, dass die Intervallgrenzen genau definiert sind. Daher fand die folgende Methode in dieser Arbeit hauptsächlich Anwendung. Unter Verwendung des Cauchyschen Integralsatzes kann der gleichgewichtsartige Dichteanteil nach

$$n_{eq}^{(1)}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \int_{\mathcal{C}_1} G(z; \mathbf{r}, \mathbf{r}) dz \right\} \quad (\text{E.5})$$

berechnet werden. Die Kurve \mathcal{C} in der komplexen Energieebene kann als Halbkreisbogen gewählt werden, der das chemische Potential $\mu_{\mathcal{R}}$ schneidet (siehe Abbildung E.1c). Der nichtgleichgewichtsartige Dichtebeitrag muss nun zwischen den beiden chemischen Potentialen entlang der reellen Energieachse,

$$n_{ne}^{(1)}(\mathbf{r}) = \int_{\mu_{\mathcal{R}}}^{\mu_{\mathcal{L}}} n_{ne}^{(1)}(\varepsilon; \mathbf{r}) d\varepsilon, \quad (\text{E.6})$$

berechnet werden. Da der Integrand dort Polstellen besitzt, kann das Integral nur parallel zur reellen Energieachse berechnet werden, d.h. unter Verwendung eines kleinen Imaginärteils. Wegen

der geringen Entfernung zur reellen Energieachse kann dieser Beitrag zur Dichte nur unter großem numerischen Aufwand bestimmt werden.

Gewichtungsmethode zur Berechnung der Gesamtdichte

In der Literatur wird eine Vorgehensweise empfohlen, welcher für die Berechnung der Dichte hilfreich sein kann. Die Idee besteht darin, die Dichte über zwei äquivalente Formulierungen zu bestimmen und die eigentliche Beschreibung durch die Kombination der so erhaltenen Dichten zu verbessern. Einerseits kann die Ladungsdichte nach (E.2) und andererseits kann eine äquivalente Dichte entsprechend der Vorschrift

$$n^{(2)}(\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} n_{eq}^{(2)}(\varepsilon; \mathbf{r}) f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{L}}) d\varepsilon - \int_{-\infty}^{\infty} n_{ne}^{(2)}(\varepsilon; \mathbf{r}) \left(f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{L}}) - f(\varepsilon - \mu_{\mathcal{R}}) \right) d\varepsilon \quad (\text{E.7})$$

berechnet werden. Es ist zu beachten, dass erstens die Besetzung aller Zustände bis zu $\mu_{\mathcal{L}}$ erfolgt und daher auch die unbesetzten Zustände besetzt werden und zweitens der nichtgleichgewichtsartige Anteil $n_{ne}^{(2)}(\varepsilon; \mathbf{r})$ die unbesetzten Zustände beschreibt, die über die Greater-Green-Funktion berechnet werden können. Explizit lautet die Formel für die unbesetzten Zustände

$$n_{ne}^{(2)}(\varepsilon; \mathbf{r}) = \frac{1}{2\pi i} \int d^3r_1 d^3r_2 G(\varepsilon^+; \mathbf{r}, \mathbf{r}_1) \Gamma_{\mathcal{R}}(\varepsilon; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) G(\varepsilon^+; \mathbf{r}_2, \mathbf{r}) . \quad (\text{E.8})$$

Diese zusätzlich beschriebenen unbesetzten Zustände werden vom gleichgewichtsartigen Anteil subtrahiert. Die Formeln (E.2) und (E.7) sind daher äquivalent und in Abbildung E.1b und d sind die zugehörigen Energiekonturen skizziert. Für den Fall, dass die nichtgleichgewichtsartigen Anteile zur Dichte hinreichend genau ausgewertet werden können, sind die berechneten Ladungsdichten $n^{(1)}(\mathbf{r})$ und $n^{(2)}(\mathbf{r})$ identisch. Dieser Fall wird in der Praxis wegen der schlechten Konvergenz der Teilladungsdichten $n_{ne}^{(1)}(\mathbf{r})$ und $n_{ne}^{(2)}(\mathbf{r})$ nicht eintreten.

M. Brandbyge u.a. [51] empfehlen daher, eine Kombination beider Teilchenzahldichten in der Form

$$n(\mathbf{r}) = c(\mathbf{r}) n^{(1)}(\mathbf{r}) + \left(1 - c(\mathbf{r}) \right) n^{(2)}(\mathbf{r}) \quad (\text{E.9})$$

mit ortsabhängigen (und im Allgemeinen auch dreimpuls aufgelösten) Gewichtungsfaktoren $c(\mathbf{r})$. Für die Gewichtungsfaktoren wird eine Vorschrift entsprechend

$$c(\mathbf{r}) = \frac{n_{ne}^{(2)}(\mathbf{r})^2}{n_{ne}^{(1)}(\mathbf{r})^2 + n_{ne}^{(2)}(\mathbf{r})^2} \quad (\text{E.10})$$

empfohlen. In [51] wird argumentiert, dass diese willkürliche Form des Gewichtungsfaktors die Varianz des als statistisch verteilt angenommenen Fehlers der Integrale für die nichtgleichgewichtsartigen Anteile minimiert. Dieses Vorgehen findet auch in den Arbeiten von Zhang u.a. [145] Anwendung. Auf ähnliche Weise beschreiben Li u.a. [146] eine Prozedur zur Gewichtung der beiden Dichteanteile, welche zum einen an eine Art von geometrischem Mittel der Dichten erinnert und zum anderen für die Beschreibung von Molekülen hilfreich sein soll.

Es finden sich auch Vorschläge, nach denen Taylorreihenentwicklungen bezüglich der Energie für energetisch verbreiterte Greensche Resolventen eine Verbesserung der Güte der numerischen Ergebnisse erzielen sollen. Diese ähneln einem Verfahren, bei welchem die Greensche Resolvente in der komplexen Energieebene auf die reelle Energieachse „zurückgefaltet“ wird [147–150].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige dieser Ideen getestet. Jedoch erwies sich keine der vorgeschlagenen Methoden als zuverlässig und wurden daher *nicht* verwendet. Die Methode der doppelten Energiekontur und der anschließenden Gewichtung der Teildichten nach M. Brandbyge wird sehr häufig verwendet. Dieses Verfahren reagiert dennoch sehr sensitiv auf die Güte der Energie- und Brillouin-Zonen-Integration. Im Folgenden wird demonstriert, dass dieses Verfahren in der vorhandenen Implementierung unter Umständen zu falschen Ergebnissen führen kann.

Dualer Plattenkondensator

Als Testsystem für die Gewichtungszprozedur nach M. Brandbyge [51] wurde eine Reihenschaltung von zwei Plattenkondensatoren aus Lithium vereinbart. Die beiden äußeren Elektroden wurden jeweils durch eine Vakuumbarrriere mit einer Dicke von vier Lagen Lithium separiert. Die „inneren“ metallischen Schichten bestehen aus vier Lagen Lithium. In diesem dualen Plattenkondensator bilden sich in den „inneren“ metallischen Schichten lokalisierte Zustände aus, welche nur sehr schwach an die beiden metallischen Zuleitungen gekoppelt sind. Dieses System ist wegen der starken Lokalisierung der Zustände in gewisser Weise ein sehr schwer zu beschreibendes Testsystem und daher prädestiniert für den Test der Gewichtungszprozedur.

Die Berechnung der Dichte mit Hilfe von nur einer Energiekontur entsprechend Gleichung (E.2) (bei $T = 0$ K) konnte nicht konvergiert werden und kann daher nicht als Referenz zur Beurteilung der Güte der Prozedur verwendet werden. Das Ergebnis, d.h. die Umladungen und das Potentialprofil, nach der selbstkonsistenten Rechnung unter Verwendung der Gewichtungszprozedur mit einer angelegten elektrischen Spannung von $U = 136$ mV ist in Abbildung E.2a dargestellt. Bei diesem dualen Plattenkondensator handelt es sich um eine symmetrische Anordnung, weshalb zu erwarten ist, dass das Potentialprofil und die Umladungen antisymmetrisch zur geometrischen Spiegelebene sein müssen. Das Potentialprofil zeigt kleinere Abweichungen von dieser Symmetrie, welche im besonderen Maß für die Umladung sichtbar sind. In den beiden Vakuumregionen ist zu erkennen, dass sich die Umladungen für $6.75 < z/a < 8.75$ und $10.75 < z/a < 12.75$ unterscheiden. Auch die Antisymmetrie der Umladung in den „inneren“ metallischen Schichten ist gebrochen.

Wird der duale Plattenkondensator beispielsweise durch Vergrößerung der rechten Vakuumbarrriere von vier auf sechs Monolagen Lithium ein klein wenig verändert, so ergibt sich nach der selbstkonsistenten Rechnung ein Potential- und Umladungsprofil (Abbildung E.2b), das *nicht* der klassischen Erwartung entspricht. Aus klassischer Sicht gelten für Kapazitäten in Reihenschaltung folgende Beziehungen:

$$U_{Ges} = U_{\mathcal{L}} + U_{\mathcal{R}} \quad \text{und} \quad Q_{Ges} = Q_{\mathcal{L}} = Q_{\mathcal{R}} ,$$

wobei $U_{\mathcal{L}}$ und $U_{\mathcal{R}}$ die Spannungsabfälle und $Q_{\mathcal{L}}$ und $Q_{\mathcal{R}}$ die Umladungen am linken bzw. rechten Kondensator bezeichnen. Mit $Q_{\alpha} = C_{\alpha}U_{\alpha}$ und $C_{\alpha} = \varepsilon_0\varepsilon_r/d_{eff,\alpha}$, $\alpha = \mathcal{L}, \mathcal{R}, Ges$, folgt, dass eine Reihenschaltung von Kapazitäten ein kapazitiver Spannungsteiler mit

$$\frac{U_{\mathcal{L}}}{U_{\mathcal{R}}} = \frac{C_{\mathcal{R}}}{C_{\mathcal{L}}} = \frac{d_{eff,\mathcal{L}}}{d_{eff,\mathcal{R}}} = \lambda$$

ist. Aus der Betrachtung der Dickenabhängigkeit von Plattenkondensatoren aus Lithium kann der Abstand für einen Plattenkondensator mit einer Barrierendicke von 6 Monolagen Lithium abgeschätzt werden (siehe Kapitel 3.3.1). Die effektiven Abstände für die beiden einzelnen Kondensatoren mit den jeweiligen Unsicherheiten lauten

$$d_{eff,\mathcal{L}} = (4.2890 \pm 0.3811) \text{ \AA} \quad \text{und} \quad d_{eff,\mathcal{R}} = (7.3485 \pm 0.4625) \text{ \AA}$$

und für das Verhältnis der effektiven Abstände λ gilt

$$\lambda = 0.5766 \pm 0.0872 \approx 2/3 . \tag{E.11}$$

Bei einer angelegten elektrischen Spannung von $U = -136$ mV müssten demnach die Spannungsabfälle $U_{\mathcal{L}} \approx -54.4$ mV und $U_{\mathcal{R}} \approx -81.6$ mV betragen. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zum berechneten Potentialprofil (Abbildung E.2b), bei dem die gesamte Spannung am rechten Kondensator abfällt. Wegen dieses Befundes wurde die doppelte Energiekontur *nicht* verwendet.

Da das Gewichtungszverfahren letztlich von beiden nichtgleichgewichtsartigen Beiträgen zur Dichte abhängt, wird daher empfohlen, zunächst die Güte in der Beschreibung dieser Anteile zu erhöhen. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist jedoch unklar, wie die numerischen Schwierigkeiten gelöst werden können.

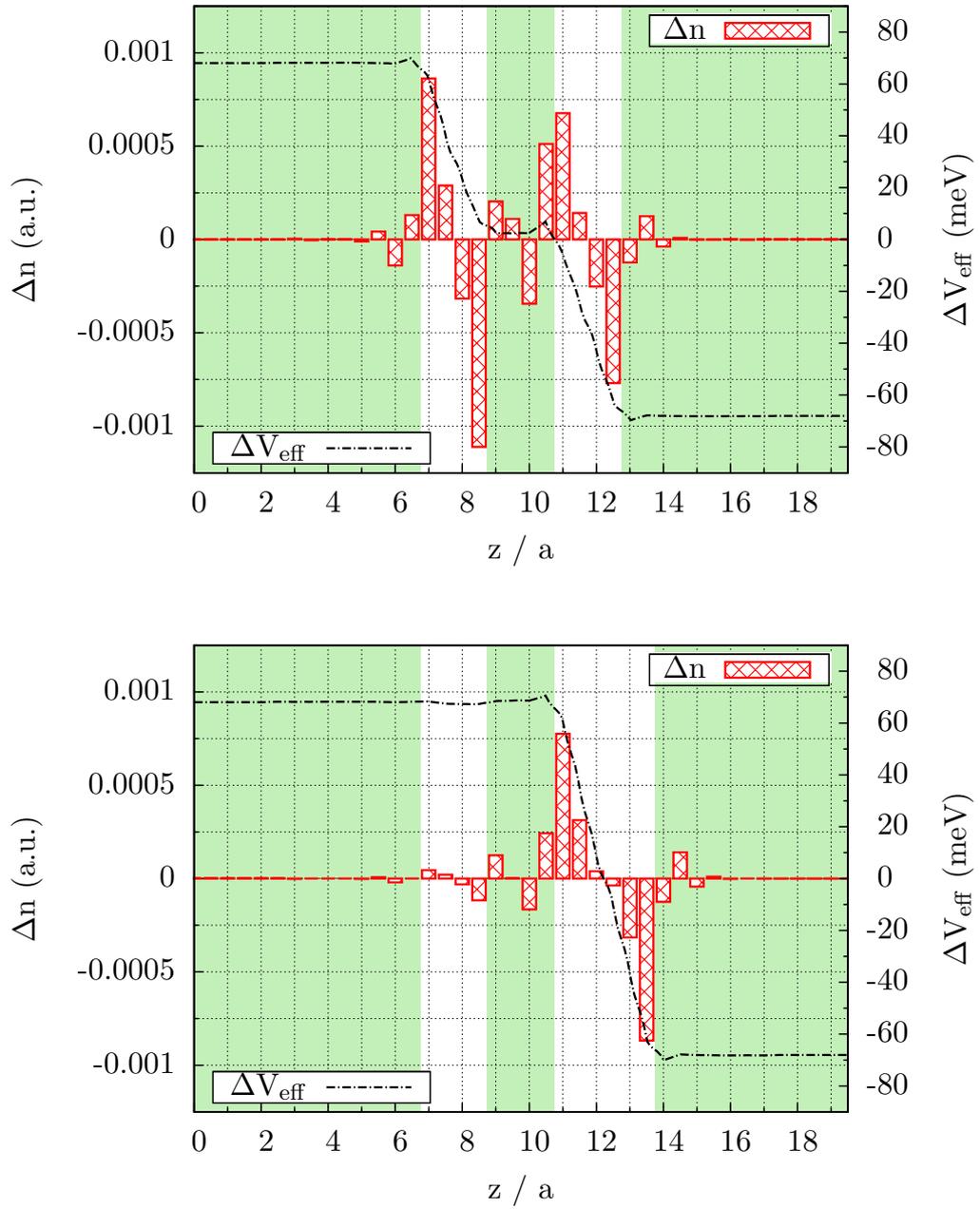


Abbildung E.2.: Umladung und Potentialprofil als Funktion der z-Koordinate für eine angelegte elektrische Spannung $U = -136 \text{ mV}$.

Literaturverzeichnis

- [1] *Moore's Law: Made real by Intel Innovations*, <http://www.intel.com/technology/mooreslaw/> (Abrufdatum: 25. Juli 2011).
- [2] *Moore's Law 40th Anniversary*, http://www.intel.com/pressroom/kits/events/moores_law_40th/ (Abrufdatum: 25. Juli 2011).
- [3] *IDF: Intel says Moore's Law holds until 2029*, <http://www.h-online.com/newsticker/news/item/IDF-Intel-says-Moore-s-Law-holds-until-2029-734779.html> (Abrufdatum: 25. Juli 2011).
- [4] *Kryders Law*, <http://www.scientificamerican.com/article.cfm?id=kryders-law> (Abrufdatum: 25. Juli 2011).
- [5] Zyga, L., *What Comes After Hard Drives?*, <http://www.physorg.com/news175505861.html> (Abrufdatum: 25. Juli 2011).
- [6] Oka, H., P. A. Ignatiev, S. Wedekind, G. Rodary, L. Niebergall, V. S. Stepanyuk, D. Sander und J. Kirschner, *Spin-Dependent Quantum Interference Within a Single Magnetic Nanostructure*, *Science* **327(5967)**, 843 (2010).
- [7] Weismann, A., M. Wenderoth, S. Lounis, P. Zahn, N. Quaas, R. G. Ulbrich, P. H. Dederichs und S. Blügel, *Seeing the Fermi Surface in Real Space by Nanoscale Electron Focusing*, *Science* **323(5918)**, 1190 (2009).
- [8] Binnig, G., H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, *Tunneling through a controllable vacuum gap*, *Appl. Phys. Lett.* **40(2)**, 178 (1982).
- [9] Bode, M., *Spin-polarized scanning tunnelling microscopy*, *Rep. Prog. Phys.* **66(4)**, 523 (2003).
- [10] Ohnishi, H., Y. Kondo und K. Takayanagi, *Quantized conductance through individual rows of suspended gold atoms*, *Nature* **395(6704)**, 780 (1998).
- [11] Yan, H., H. S. Choe, S. Nam, Y. Hu, S. Das, J. F. Klemic, J. C. Ellenbogen und C. M. Lieber, *Programmable nanowire circuits for nanoprocessors*, *Nature* **470**, 240 (2011).
- [12] Reddy, P., S.-Y. Jang, R. A. Segalman und A. Majumdar, *Thermoelectricity in molecular junctions*, *Science* **315(5818)**, 1568 (2007).
- [13] Paulsson, M. und S. Datta, *Thermoelectric effect in molecular electronics*, *Phys. Rev. B* **67(24)**, 241403 (2003).
- [14] Economou, E. N., *Green's Functions in Quantum Physics*, 3. Aufl., Springer Series in Solid-State Sciences, Springer Verlag, 2005.

- [15] Datta, S., *Electronic transport in mesoscopic systems*, Cambridge University Press, 1995.
- [16] Datta, S., *Quantum Transport: Atom to Transistor*, Cambridge University Press, 2005.
- [17] Keldysh, L. V., *Diagram technique for nonequilibrium processes*, Sov. Phys. JETP **20(4)**, 1018 (1965).
- [18] Kadanoff, L. P. und G. Baym, *Quantum Statistical Mechanics*, Benjamin, 1962.
- [19] Rammer, J. und H. Smith, *Quantum field-theoretical methods in transport theory of metals*, Rev. Mod. Phys. **58(2)**, 323 (1986).
- [20] Haug, H. und A.-P. Jauho, *Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors*, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [21] Büttiker, M., Y. Imry, R. Landauer und S. Pinhas, *Generalized many-channel conductance formula with application to small rings*, Phys. Rev. B **31(10)**, 6207 (1985).
- [22] Imry, Y. und R. Landauer, *Conductance viewed as transmission*, Rev. Mod. Phys. **71(2)**, S306 (1999).
- [23] Kubo, R., *Statistical-mechanical theory of irreversible processes. I*, Journal of the Physical Society of Japan **12(6)**, 570 (1957).
- [24] Baranger, H. U. und A. D. Stone, *Electrical linear-response theory in arbitrary magnetic field: A new Fermi-surface formation*, Phys. Rev. B **40(12)**, 8169 (1989).
- [25] Born, M. und R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln*, Ann. Phys. **84(20)**, 457 (1927).
- [26] Kohn, W., *Density Functional Theory: Fundamentals and Applications*, 1985.
- [27] Czycholl, G., *Theoretische Festkörperphysik*, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2004.
- [28] Ashcroft, N. W. und N. D. Mermin, *Festkörperphysik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, 2001.
- [29] Hohenberg, P. und W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. **136(3B)**, 864 (1964).
- [30] Kohn, W. und L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [31] Mermin, N. D., *Thermal properties of the inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. **137(5A)**, A1441 (1965).
- [32] Perdew, J. P., R. G. Parr, M. Levy und J. L. Balduz, *Density-functional theory for fractional particle number: Derivative discontinuities of the energy*, Phys. Rev. Lett. **49(23)**, 1691 (1982).
- [33] Levy, M., J. P. Perdew und V. Sahni, *Exact differential equation for the density and ionization energy of a many-particle system*, Phys. Rev. A **30(5)**, 2745 (1984).
- [34] Jones, R. O. und O. Gunnarsson, *The density functional formalism, its applications and prospects*, Rev. Mod. Phys. **61(3)**, 689 (1989).
- [35] Gerlach, W. und O. Stern, *Der experimentelle nachweis der richtungsquantelung im magnetfeld*, Zeits. f. Physik **9(1)**, 349 (1922).
- [36] Gerlach, W. und O. Stern, *Das magnetische moment des silberatoms*, Zeits. f. Physik **9(1)**, 353 (1922).
- [37] von Barth, U. und L. Hedin, *A local exchange-correlation potential for the spin polarized case: I*, J Phys C: Solid State Phys **5(13)**, 1629 (1972).
- [38] Wigner, E., *On the Interaction of Electrons in Metals*, Phys. Rev. **46**, 1002 (1934).

- [39] Ceperley, D. M. und B. J. Alder, *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*, Phys. Rev. Lett. **45(7)**, 566 (1980).
- [40] Vosko, S. H., L. Wilk und N. Nusair, *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*, Can. J. Phys. **58(8)**, 1200 (1980).
- [41] Lippmann, B. A. und J. Schwinger, *Variational Principles for Scattering Processes. I*, Phys. Rev. **79(3)**, 469 (1950).
- [42] Gell-Mann, M. und M. L. Goldberger, *The Formal Theory of Scattering*, Phys. Rev. **91(2)**, 398 (1953).
- [43] Runge, E. und E. K. U. Gross, *Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems*, Phys. Rev. Lett. **52(12)**, 997 (1984).
- [44] Kurth, S., G. Stefanucci, C.-O. Almbladh, A. Rubio und E. K. U. Gross, *Time-dependent quantum transport: A practical scheme using density functional theory*, Phys. Rev. B **72**, 035308 (2005).
- [45] Stefanucci, G. und C.-O. Almbladh, *An exact ab initio theory of quantum transport using TDDFT and nonequilibrium Green's functions*, Journal of Physics: Conference Series **35(1)**, 17 (2006).
- [46] Meir, Y. und N. Wingreen, *Landauer formula for the current through an interacting electron region*, Phys. Rev. Lett. **68(16)**, 2512 (1992).
- [47] Caroli, C., R. Combescot, P. Nozieres und D. Saint-James, *Direct calculation of the tunneling current*, Journal of Physics C: Solid State Physics **4(8)**, 916 (1971).
- [48] Fisher, D. S. und P. A. Lee, *Relation between conductivity and transmission matrix*, Phys. Rev. B **23(12)**, 6851 (1981).
- [49] Landauer, R., *Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction*, IBM Journal of Research and Development **1(3)**, 223 (1957).
- [50] Mavropoulos, P., N. Papanikolaou und P. H. Dederichs, *Korringa-Kohn-Rostoker Green-function formalism for ballistic transport*, Phys. Rev. B **69**, 125104 (2004).
- [51] Brandbyge, M., J.-L. Mozos, P. Ordejón und J. Taylor, *Density-functional method for nonequilibrium electron transport*, Phys. Rev. B **65**, 165401 (2002).
- [52] Bailey, S., C. J. Lambert, J. Ferrer und S. Sanvito, *Spin and molecular electronics in atomically generated orbital landscapes*, Phys. Rev. B **73**, 085414 (2006).
- [53] Louis, E., J. Vergés, J. J. Palacios, A. J. Pérez-Jiménez und E. SanFabián, *Implementing the Keldysh formalism into ab initio methods for the calculation of quantum transport: Application to metallic nanocontacts*, Phys. Rev. B **67(15)**, 155321 (2003).
- [54] Korringa, J., *On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal*, Physica **13(6-7)**, 392 (1947).
- [55] Kohn, W. und N. Rostoker, *Solution of the Schrödinger Equation in Periodic Lattices with an Application to Metallic Lithium*, Phys. Rev. **64(5)**, 1111 (1954).
- [56] Slater, J. C., *Wave functions in a periodic potential*, Phys. Rev. **51(10)**, 846 (1937).
- [57] Andersen, O. K., *Simple approach to the band-structure problem*, Solid State Commun. **13(2)**, 133 (1973).
- [58] Wang, Y., G. M. Stocks und J. Faulkner, *General method for evaluating shape truncation functions of Voronoi polyhedra*, Phys. Rev. B **49(7)**, 5028 (1994).
- [59] Zeller, R., P. Lang, B. Drittler und P. H. Dederichs, *A full-potential KKR Green's function method to calculate the electronic structure of surfaces*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc **253**, 357 (1992).

- [60] Zabloudil, J., *The full-potential screened KKR method*, Dissertation, Technische Universität Wien (2000).
- [61] Zabloudil, J., R. Hammerling, L. Szunyogh und P. Weinberger, *Electron Scattering in Solid Matter*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2005.
- [62] Abramowitz, M. und I. A. Stegun (Hg.), *Handbook of Mathematical Functions*, Dover Publ., New York, 1972.
- [63] Varshalovic, D. A., A. N. Moskalev und V. K. Kheronskii, *Quantum Theory of Angular Momentum*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2008.
- [64] Huhne, T. und H. Ebert, *Symmetry properties of the scattering path operator for arbitrary translationally invariant systems*, Phys. Rev. B **65(20)**, 205125 (2002).
- [65] Ewald, P. P., *Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale*, Ann. Phys. **369(3)**, 253 (1921).
- [66] Andersen, O. K. und O. Jepsen, *Explicit, First-Principles Tight-Binding Theory*, Phys. Rev. Lett. **53(27)**, 2571 (1984).
- [67] Szunyogh, L., B. Ujfalussy, P. Weinberger und J. Kollar, *Self-consistent localized KKR scheme for surfaces and interfaces*, Phys. Rev. B **49(4)**, 2721 (1994).
- [68] Zeller, R., P. H. Dederichs, B. Újfalussy, L. Szunyogh und P. Weinberger, *Theory and convergence properties of the screened Korringa-Kohn-Rostoker method*, Phys. Rev. B **52(12)**, 8807 (1995).
- [69] Wildberger, K., *Tight-Binding-Korringa-Kohn-Rostoker Methode und Grenzflächenreflektivität in magnetischen Schichtsystemen*, Dissertation, RWTH Aachen (1997).
- [70] Zahn, P., *Screened Korringa-Kohn-Rostoker-Methode für Vielfachschichten*, Dissertation, Technische Universität Dresden (1998).
- [71] Moghadam, N. Y., G. M. Stocks, B. Ujfalussy, W. A. Shelton, A. Gonis und J. S. Faulkner, *Application of the screened Korringa-Kohn-Rostoker method*, Journal of Physics: Condensed Matter **11(28)**, 5505 (1999).
- [72] López Sancho, M. P., J. M. López Sancho und J. Rubio, *Highly convergent schemes for the calculation of bulk and surface Green functions*, Journal of Physics F: Metal Physics **15**, 851 (1985).
- [73] Havu, P., V. Havu, M. J. Puska und R. M. Nieminen, *Nonequilibrium electron transport in two-dimensional nanostructures modeled using Green's functions and the finite-element method*, Phys. Rev. B **69(11)**, 115325 (2004).
- [74] Havu, P., M. J. Puska, R. M. Nieminen und V. Havu, *Electron transport through quantum wires and point contacts*, Phys. Rev. B **70(23)**, 233308 (2004).
- [75] Inglesfield, J. E., *Green functions, surfaces, and impurities*, Journal of Physics C: Solid State Physics **4(1)**, L14 (1971).
- [76] Inglesfield, J. E., *Calculation of Green functions in crystals with the matching Green function method*, Journal of Physics C: Solid State Physics **10**, 3141 (1977).
- [77] Inglesfield, J. E., *A method of embedding*, Journal of Physics C: Solid State Physics **14(26)**, 3795 (1981).
- [78] Benesh, G. A. und J. E. Inglesfield, *An embedding approach for surface calculations*, Journal of Physics C: Solid State Physics **17(9)**, 1595 (1984).
- [79] Farquhar, C. P. und J. E. Inglesfield, *An embedding method for interface electronic structure calculations*, Journal of Physics: Condensed Matter **1(3)**, 599 (1989).

- [80] Crampin, S., M. Nekovee und J. E. Inglesfield, *Embedding method for confined quantum systems*, Phys. Rev. B **51(11)**, 7318 (1995).
- [81] Inglesfield, J. E., *Embedding at surfaces*, Computer Physics Communications **137(1)**, 89 (2001).
- [82] Baraff, G. A. und M. Schlüter, *The LCAO approach to the embedding problem*, Journal of Physics C: Solid State Physics **19(22)**, 4383 (1986).
- [83] Jiang, H., S. Shao, W. Cai und P. Zhang, *Boundary treatments in non-equilibrium Green's function (NEGF) methods for quantum transport in nano-MOSFETs*, Journal of Computational Physics **227**, 6553 (2008).
- [84] Wortmann, D., H. Ishida und S. Blügel, *Ab initio Green-function formulation of the transfer matrix: Application to complex band structures*, Phys. Rev. B **65**, 165103 (2002).
- [85] Wortmann, D., H. Ishida und S. Blügel, *Embedded Green-function approach to the ballistic electron transport through an interface*, Phys. Rev. B **66(7)**, 075113 (2002).
- [86] Wortmann, D., H. Ishida und S. Blügel, *Embedded Green-function formulation of tunneling conductance: Bardeen versus Landauer approaches*, Phys. Rev. B **72(23)**, 235113 (2005).
- [87] Fisher, A. J., *A modified form for the real-space embedding potential*, Journal of Physics: Condensed Matter **2(27)**, 6079 (1990).
- [88] Henk, J., A. Ernst, K. K. Saha und P. Bruno, *Computing conductances of tunnel junctions by the Korringa–Kohn–Rostoker method: formulation and test of a Green function approach*, Journal of Physics: Condensed Matter **18**, 2601 (2006).
- [89] Heiliger, C., M. Czerner, B. Y. Yavorsky und I. Mertig, *Implementation of a nonequilibrium Green's function method to calculate spin-transfer torque*, J. Appl. Phys. **103**, 07A709 (2008).
- [90] Van Hove, L., *The occurrence of singularities in the elastic frequency distribution of a crystal*, Phys. Rev. **89(6)**, 1189 (1953).
- [91] Simion, G. E. und G. F. Giuliani, *Friedel oscillations in a Fermi liquid*, Phys. Rev. B **72(4)**, 045127 (2005).
- [92] Dederichs, P. H., *24. IFF Ferienkurs*, Kap. 27. Friedeloszillationen, RKKY Wechselwirkung und Zwischenlagenkopplung, Forschungszentrum Jülich GmbH, 1993.
- [93] Heiliger, C., P. Zahn und I. Mertig, *Influence of interface oxidation on the TMR ratio of Fe/MgO/Fe tunnel junctions*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **316(2)**, 478 (2007).
- [94] Wentzel, G., *Eine Verallgemeinerung der Quantenbedingungen für die Zwecke der Wellenmechanik*, Zeits. f. Physik **38(6-7)**, 518 (1926).
- [95] Kramers, H. A., *Wellenmechanik und halbzahlige Quantisierung*, Zeits. f. Physik **39(10-11)**, 828 (1926).
- [96] Brillouin, L., *La mécanique ondulatoire de Schrödinger: une méthode générale de résolution par approximations successives*, Comptes Rendus de l'Academie des Sciences **183**, 24 (1926).
- [97] Simmons, J. G., *Low-Voltage Current-Voltage Relationship of Tunnel Junctions*, J. Appl. Phys. **34(1)**, 238 (1963).
- [98] Simmons, J. G., *Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film*, J. Appl. Phys. **34(6)**, 1793 (1963).
- [99] Brinkman, W. F., R. C. Dynes und J. M. Rowell, *Tunneling conductance of asymmetrical barriers*, J. Appl. Phys. **41(5)**, 1915 (1970).

- [100] Calandra, C., G. Chiarotti, U. Gradmann, K. Jacobi, F. Manghi, A. A. Maradudin, S. Y. Tong und R. F. Wallis, *Physics of Solid Surfaces: Electronic and Vibrational Properties*, in: *Landolt-Börnstein, New Series*, herausgegeben von Chiarotti, G., Bd. III/24b, Springer Verlag, 1994.
- [101] Agraït, N., A. Levy Yeyati und J. M. van van Ruitenbeek, *Quantum properties of atomic-sized conductors*, *Physics Reports* **377**, 81 (2003).
- [102] Li, C. Z. und N. J. Tao, *Quantum transport in metallic nanowires fabricated by electrochemical deposition/dissolution*, *Appl. Phys. Lett.* **72(8)**, 894 (1998).
- [103] Calvo, M. R., A. I. Mares, V. Climent, J. M. van van Ruitenbeek und C. Untiedt, *Formation of Atomic-Sized Contacts Controlled by Electrochemical Methods* (2007).
- [104] Snow, E. S., D. Park und P. M. Campbell, *Single-atom point contact devices fabricated with an atomic force microscope*, *Appl. Phys. Lett.* **69(2)**, 269 (1996).
- [105] García-Mochales, P., R. Paredes, S. Peláez und P. A. Serena, *Statistical analysis of the breaking processes of Ni nanowires*, *Nanotechnology* **19(22)**, 225704 (2008).
- [106] Amorim, E. P. M. und E. Z. da Silva, *Ab initio study of linear atomic chains in copper nanowires*, *Phys. Rev. B* **81(11)**, 115463 (2010).
- [107] Thygesen, K. S. und K. W. Jacobsen, *Interference and k-point sampling in the supercell approach to phase-coherent transport*, *Phys. Rev. B* **72(3)**, 033401 (2005).
- [108] Zeller, R. und P. H. Dederichs, *Electronic structure of impurities in Cu, calculated self-consistently by Korringa-Kohn-Rostoker Green's-Function Method*, *Phys. Rev. Lett.* **42(25)**, 1713 (1979).
- [109] Podloucky, R., R. Zeller und P. H. Dederichs, *Electronic structure of magnetic impurities calculated from first principles*, *Phys. Rev. B* **22(12)**, 5777 (1980).
- [110] Braspenning, P. J., R. Zeller, A. Lodder und P. H. Dederichs, *Self-consistent cluster calculations with correct embedding for 3d, 4d, and some sp impurities in copper*, *Phys. Rev. B* **29(2)**, 703 (1984).
- [111] Stefanou, N., A. Oswald und R. Zeller, *Charge and magnetization perturbations around impurities in nickel*, *Phys. Rev. B* **35(13)**, 6911 (1987).
- [112] Wildberger, K., V. S. Stepanyuk, P. Lang und R. Zeller, *Magnetic Nanostructures: 4 d Clusters on Ag (001)*, *Phys. Rev. Lett.* **75(3)**, 509 (1995).
- [113] Popescu, V., H. Ebert, B. Nonas und P. H. Dederichs, *Spin and Orbital Magnetic Moments of 3d and 4d Impurities in and on the (001) Surface of bcc Fe*, *Phys. Rev. B* **64(18)**, 184407 (2001).
- [114] Saha, K. K., J. Henk, A. Ernst und P. Bruno, *Multiple-scattering theoretical approach to scanning tunneling microscopy*, *Phys. Rev. B* **77**, 085427 (2008).
- [115] Polok, M., D. Fedorov, A. Bagrets, P. Zahn und I. Mertig, *Evaluation of conduction eigenchannels of an adatom probed by an STM tip*, *Phys. Rev. B* **83(24)**, 245426 (2011).
- [116] Bagrets, A., N. Papanikolaou und I. Mertig, *Magnetoresistance of atomic-sized contacts: An ab initio study*, *Phys. Rev. B* **70**, 064410 (2004).
- [117] Czerner, M., A. Bagrets, V. S. Stepanyuk, A. L. Klavskyuk und I. Mertig, *Parity oscillation and relaxation in monatomic copper wires*, *Phys. Rev. B* **74(11)**, 115108 (2006).
- [118] Bagrets, A., N. Papanikolaou und I. Mertig, *Conduction eigenchannels of atomic-sized contacts: Ab initio KKR Green's function formalism*, *Phys. Rev. B* **75(23)**, 235448 (2007).
- [119] Czerner, M., B. Y. Yavorsky und I. Mertig, *Magnetic order in geometrically constrained domain walls*, *J. Appl. Phys.* **103(7)**, 07F304 (2008).

- [120] Di Ventra, M., *Electrical Transport in Nanoscale Systems*, Cambridge University Press, 2008.
- [121] Kizuka, T. und K. Monna, *Atomic configuration, conductance, and tensile force of platinum wires of single-atom width*, Phys. Rev. B **80(20)**, 205406 (2009).
- [122] Büttiker, M., *Coherent and sequential tunneling in series barriers*, IBM Journal of Research and Development **32(1)**, 63 (1988).
- [123] Cuevas, J. C., A. Levy Yeyati und A. Martín-Rodero, *Microscopic origin of conducting channels in metallic atomic-size contacts*, Phys. Rev. Lett. **80(5)**, 1066 (1998).
- [124] Brandbyge, M., M. R. Sørensen und K. W. Jacobsen, *Conductance eigenchannels in nanocontacts*, Phys. Rev. B **56**, 14956 (1997).
- [125] Paulsson, M. und M. Brandbyge, *Transmission eigenchannels from nonequilibrium Green's functions*, Phys. Rev. B **76**, 115117 (2007).
- [126] Scheer, E., N. Agraït, J. C. Cuevas, A. Levy Yeyati, B. Ludoph, A. Martín-Rodero, G. Rubio-Bollinger, J. M. van van Ruitenbeek und C. Urbina, *The signature of chemical valence in the electrical conduction through a single-atom contact*, Nature **394(6689)**, 154 (1998).
- [127] Bouckaert, L. P., R. Smoluchowski und E. Wigner, *Theory of Brillouin zones and symmetry properties of wave functions in crystals*, Phys. Rev. **50(1)**, 1936 (1936).
- [128] Bardeen, J., *Tunnelling from a many-particle point of view*, Phys. Rev. Lett. **6(2)**, 57 (1961).
- [129] Tersoff, J. und D. R. Hamann, *Theory of the scanning tunneling microscope*, Phys. Rev. B **31(2)**, 805 (1985).
- [130] Hansen, K., S. K. Nielsen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard und F. Besenbacher, *Fast and accurate current-voltage curves of metallic quantum point contacts*, Rev. Sci. Instrum. **71(4)**, 1793 (2000).
- [131] Nielsen, S. K., M. Brandbyge, K. Hansen, K. Stokbro, J. M. van van Ruitenbeek und F. Besenbacher, *Current-voltage curves of atomic-sized transition metal contacts: an explanation of why Au is ohmic and Pt is not*, Phys. Rev. Lett. **89(7)**, 066804 (2002).
- [132] Henk, J., *Integration over two-dimensional Brillouin zones by adaptive mesh refinement*, Phys. Rev. B **64(3)**, 035412 (2001).
- [133] Zeller, R., *Projection potentials. Lloyd's formula and the angular momentum convergence of total energies in the full potential KKR Green function method*, Psi-k Workshop on KKR and Related Greens Function Methods (Juli 2011).
- [134] Stefanou, N., P. J. Braspenning, R. Zeller und P. H. Dederichs, *Treatment of lattice relaxations in dilute alloys within the Korringa-Kohn-Rostoker Green's-function method*, Phys. Rev. B **36(12)**, 6372 (1987).
- [135] Korhonen, T., A. Settels, N. Papanikolaou, R. Zeller und P. H. Dederichs, *Lattice relaxations and hyperfine fields of heavy impurities in Fe*, Phys. Rev. B **62(1)**, 452 (2000).
- [136] Agraït, N., C. Untiedt, G. Rubio-Bollinger und S. Vieira, *Onset of energy dissipation in ballistic atomic wires*, Phys. Rev. Lett. **88(21)**, 216803 (2002).
- [137] Frederiksen, T., M. Brandbyge, N. Lorente und A.-P. Jauho, *Inelastic Scattering and Local Heating in Atomic Gold Wires*, Phys. Rev. Lett. **93(25)**, 256601 (2004).
- [138] Frederiksen, T., M. Paulsson, M. Brandbyge und A.-P. Jauho, *Inelastic transport theory from first principles: Methodology and application to nanoscale devices*, Phys. Rev. B **75(20)**, 205413 (2007).
- [139] Frederiksen, T., N. Lorente, M. Paulsson und M. Brandbyge, *From tunneling to contact: Inelastic signals in an atomic gold junction from first principles*, Phys. Rev. B **75(23)**, 235441 (2007).

- [140] Zhang, R., I. Rungger, S. Sanvito und S. Hou, *Current-induced energy barrier suppression for electromigration from first principles*, Phys. Rev. B **84(8)**, 085445 (2011).
- [141] Banhart, J., *Transporteigenschaften komplexer metallischer Systeme*, Habilitation, Universität Bremen (1997).
- [142] Tamura, E., *Relativistic single-site Green function for general potentials*, Phys. Rev. B **45(7)**, 3271 (1992).
- [143] Zeller, R., J. Deutz und P. H. Dederichs, *Application of complex energy integration to selfconsistent electronic structure calculations*, Solid State Commun. **44(7)**, 993 (1982).
- [144] Wildberger, K., P. Lang, R. Zeller und P. H. Dederichs, *Fermi-Dirac distribution in ab initio Green's-function calculations*, Phys. Rev. B **52(15)**, 11502 (1995).
- [145] Zhang, X.-G., P. S. Krstić, H. ping Cheng und W. H. Butler, *Electronic structure and spin-dependent tunneling conductance under a finite bias*, Phys. Rev. B **69**, 134406 (2004).
- [146] Li, R., J. Zhang, S. Hou, Z. Qian, Z. Shen, X. Zhao und Z. Xue, *A corrected NEGF+ DFT approach for calculating electronic transport through molecular devices: Filling bound states and patching the non-equilibrium integration*, Chemical Physics **336(2-3)**, 127 (2007).
- [147] Hass, K. C., B. Velicky und H. Ehrenreich, *Simplification of Green's-function calculations through analytic continuation*, Phys. Rev. B **29(6)**, 3697 (1984).
- [148] Gray, L. J. und T. Kaplan, *Analytic continuation and Green function calculations*, Journal of Physics A: Mathematical and General **19(9)**, 1555 (1986).
- [149] Eschrig, H., R. Richter und B. Velicky, *A numerical method of analytical continuation of Green-function-like expressions*, Journal of Physics C: Solid State Physics **19**, 7173 (1986).
- [150] Natoli, V. D., M. H. Cohen und B. Fornberg, *A New Numerical Algorithm for the Analytic Continuation of Green's Functions*, Journal of Computational Physics **126(1)**, 99 (1996).

Eigene Veröffentlichungen

- [E1] Müller, E., S. Walczak und W. Seifert, *Optimization strategies for segmented Peltier coolers*, Phys. Stat. Sol. (a) **203(8)**, 2128 (2006).
- [E2] Seifert, W., E. Müller, G. J. Snyder und S. Walczak, *Compatibility factor for the power output of a thermogenerator*, Phys. Stat. Sol. (RRL) **1(6)**, 250 (2007).
- [E3] Seifert, W., E. Müller und S. Walczak, *Local optimization strategy based on first principles of thermoelectrics*, Phys. Stat. Sol. (a) **205(12)**, 2908 (2008).
- [E4] Maslyuk, V. V., S. Achilles und I. Mertig, *Spin-polarized transport and thermopower of organometallic nanocontacts*, Solid State Commun. **150(11-12)**, 505 (2010).
- [E5] Achilles, S., M. Czerner und I. Mertig, *Tailoring magnetoresistance through rotating Ni particles*, Phys. Rev. B **84(5)**, 054418 (2011).
- [E6] Achilles, S., W. Seifert und S. Trimper, *Green's function approach in the classical theory of thermoelectricity*, Phys. Stat. Sol. (b) **248(12)**, 2821 (2011).

Danksagung

Allem voran danke ich meiner Doktormutter Frau Ingrid Mertig für die Betreuung dieser Arbeit. Insbesondere für die vielen fachlichen und privaten Diskussionen und ihre Ratschläge bin ich ihr dankbar. Außerdem möchte ich mich für die Möglichkeit bedanken, an vielen Konferenzen, Workshops und Ferienschulen teilzunehmen und für ihr Vertrauen in mich bei der Betreuung von Studenten und der Gestaltung von Seminaren.

Meinen Dank möchte ich auch der Max-Planck-Gesellschaft für die finanzielle Unterstützung in Form eines Stipendiums aussprechen. Im Speziellen möchte ich dem Kollegium des Max-Planck-Instituts für Mikrostrukturphysik und den Mitgliedern der International Max Planck Research School (IMPRS) in Halle danken.

Mein ganz besonderer Dank gilt Jürgen Henk für die vielen Diskussionen, kritischen Anmerkungen und Anregungen.

Bei Christian Heiliger und Michael Czerner möchte ich mich für die Einführung in den SKKR-Programm-Code und der Hilfe bei den „ersten Schritten“ mit der Nichtgleichgewichts-Green-Funktion zu Beginn meiner Dissertation bedanken.

Ich danke auch den Freunden, Kollegen und Mitarbeitern am Institut für Physik für die angenehme Atmosphäre. Stellvertretend für alle seien hier nur kurz Micheal Strauch, Bogdan Yavorsky, Peter Zahn, Dimitry Fedorov, Martin Gradhand, Michael Fechner, N. Frank Hinsche und Stephan Borek erwähnt.

Den „drei Jungs von der Mensa“ alias Albrecht Petzold, Thomas Henze und Sebastian Wedekind bin ich für die vielen Diskussionen und Anregungen zu großem Dank verpflichtet. Ihnen und deren Mitstreiterinnen möchte ich zusätzlich für die vielen angenehmen Sonntagabende danken.

Ich danke auch den Gutachtern, die sich bis hierher „durchgekämpft“ haben.

Auch für die Unterstützung und Geduld meiner Eltern, Groß- und Schwiegereltern während der letzten Jahre möchte ich danken. Vor allem möchte ich meiner Frau Anja danken, die mir den Rücken in schwierigen Situationen freigehalten hat und mich geduldig unterstützt hat. Nicht zuletzt möchte ich meiner Tochter Emma für ihre kritischen Anmerkungen in meinen Büchern und in diversen Notizen danken.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Steven Achilles geb. Walczak
Geburtsdatum: 25. September 1980
Geburtsort: Naumburg (Saale)
Familienstand: verheiratet, ein Kind (3 Jahre)
Anschrift: Carl-Robert-Straße 35, 06114 Halle (Saale)

Schulbildung:

1987 - 1997 Grund- und Sekundarschulen in Naumburg (Erweiterter Realschulabschluss)
1997 - 2000 Fachgymnasium Technik in Zeitz (Allgemeine Hochschulreife)

Wehrdienst:

2000/2001 Grundwehrdienst

Studium:

04/2001 - 06/2006 Studium der Physik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (Diplomarbeit zum Thema „Theorie des Transports durch magnetische Nanokontakte“; Abschluss: Diplom-Physiker)

Promotionsstudium:

07/2006 Beginn der Promotion unter der Betreuung von Prof. Dr. Ingrid Mertig

Berufstätigkeiten:

07/2006 - 12/2006 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
01/2007 - 12/2009 Stipendiat des Max-Planck Instituts für Mikrostrukturphysik in Halle
seit 01/2010 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Sonstiges:

10/2006 Verleihung des Anton-Wilhelm-Amo-Preises der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Halle, 28. Februar 2012

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich gemäß §5 Abs. 2 der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg vom 03.02.2004, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

Nichtgleichgewichts-Green-Funktion zur Beschreibung mesoskopischer Systeme

selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht.

Die vorliegende Arbeit habe ich zu keinem Zeitpunkt weder in gleicher noch in anderer Form einer anderen wissenschaftlichen Einrichtung zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Halle, 28. Februar 2012

Steven Achilles