

**Elektronentheoretische Untersuchungen
zum
Magnetismus amorpher und flüssiger
CoPd-Legierungen**

von

Nils Börnsen

Diplomarbeit in Physik

angefertigt im

Max-Planck-Institut für Metallforschung,
Institut für Physik, Stuttgart

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

Bonn

im Februar 1996

**Elektronentheoretische Untersuchungen
zum
Magnetismus amorpher und flüssiger
CoPd-Legierungen**

von

Nils Börnsen

Diplomarbeit in Physik

angefertigt im

Max-Planck-Institut für Metallforschung,
Institut für Physik, Stuttgart

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

Bonn

im Februar 1996

Referent : Prof. Dr. M. Fähnle
Korreferent : Prof. Dr. H. R. Petry

Für Dagmar

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Magnetismus in kondensierter Materie	3
2.1	Magnetische Momente von Atomen	3
2.2	Das Heisenbergmodell	4
2.3	Itinerante Modelle des Magnetismus	7
2.3.1	Das Hubbardmodell	7
2.3.2	Das Stonermodell	9
3	Theoretische Grundlagen	13
3.1	Behandlung des flüssigen Ferromagneten als amorphen Ferromagneten	13
3.2	Die Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie	15
3.3	Die Lokale Spindichte-Näherung	17
3.4	Periodische Potentiale und Strukturmodelle für amorphe Strukturen	19
4	Die Linear-Muffin-Tin-Orbital Methode	25
4.1	Die Muffin-Tin-Geometrie	25
4.2	Atomkugelnäherung (ASA = atomic spheres approximation)	27
4.3	Das KKR-Entwicklungstheorem	28
4.4	Die Linearisierung des Problems durch Augmentierung	29
4.5	Lineare Muffin-Tin-Orbitale	30
4.6	Bildung von Blochfunktionen	30
4.7	Über die Atomkugelnäherung hinaus: Die Combined Correction	31
5	Ergebnisse	35
5.1	Magnetismus in 3d- und 4d-Übergangsmetallen	35
5.2	Palladium	36
5.2.1	Kristallines, kubisch-flächenzentriertes Pd	37
5.2.1.1	Kohäsionseigenschaften	37
5.2.1.2	Magnetische Eigenschaften	42
5.2.2	Amorphes Palladium	51

5.3	Kobalt	54
5.3.1	Kristallines, kubisch-flächenzentriertes Kobalt	54
5.3.2	Amorphes Kobalt	56
5.4	3d-Übergangsmetalle gelöst in Palladium	57
5.5	Co _{1-x} Pd _x -Legierungen	63
6	Zusammenfassung	71
A	Die mittleren magnetischen Momente als Funktionen der Dichte ρ und der Zusammensetzung x	73
A.1	Mittleres magnetisches Moment pro Atom	74
A.2	Mittleres magnetisches Moment pro Palladiumatom	76
A.3	Mittleres magnetisches Moment pro Kobaltatom	78
B	Gitterkonstanten und Dichten von Co_{1-x}Pd_x-Legierungen bei den in der 16-Atomzelle auftretenden Zusammensetzungen x	80
	Literatur	81

Abbildungsverzeichnis

2.1	Zustandsdichten in der Stonertheorie	11
3.1	Die Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ für Kristalle, Flüssigkeiten, amorphe Metalle und Gase (schematisch)	19
3.2	Modellierung einer amorphen Struktur durch periodische Fortsetzung einer amorphen Superzelle.	22
3.3	Paarkorrelationsfunktion einer periodisch fortgesetzten amorphen Superzelle mit 16 Atomen.	23
5.1	Ergebnisse für kubisch flächenzentriertes Pd	38
5.2	Zustandsdichte von kubisch-flächenzentriertem Palladium	41
5.3	Kubisch-flächenzentriertes Palladium: Zustandsdichte an der Fermikante	43
5.4	Berechnete spinpolarisierte Elektronenbesetzung	45
5.5	Beiträge zur Magnetisierung von Palladium von den Elektronen in den Bändern: 5s, 5p und 4f	46
5.6	Magnetisches Moment und Energieunterschied ΔE als Funktion der Dichte für kubisch-flächenzentriertes Palladium	48
5.7	Zustandsdichten von kubisch-flächenzentriertem Palladium bei unterschiedlichen Dichten	49
5.8	Magnetisches Moment und Energieunterschied ΔE als Funktion der Dichte für amorphes Palladium	52
5.9	Berechnete Gesamtenergien und magnetisches Moment für kubisch-flächenzentriertes Kobalt	55
5.10	Der Einfluß der strukturellen Unordnung auf die magnetischen Momente in reinem Kobalt	57
5.11	Zustandsdichte von kristallinem und amorphem Kobalt	58
5.12	Mittlere magnetische Momente pro Atom in verdünnten $\text{TM}_{1-x}\text{Pd}_x$ -Legierungen	60
5.13	Gitterkonstante und Dichte von $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x$ -Legierungen als Funktion der Zusammensetzung x	65
5.14	Magnetische Momente in $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x$ -Legierungen als Funktion der Zusammensetzung	66

5.15	Zustandsdichten an den Palladium- und den Kobaltatomen bei verschiedenen Zusammensetzungen. Es sind jeweils alle lokalen Zustandsdichten der einzelnen Atome in der 16-Atom-Zelle dargestellt.	68
A.1	Co _{1-x} Pd _x -Legierungen: Mittleres magnetisches Moment pro Atom als Funktion der Dichte ρ und der Zusammensetzung x .	74
A.2	Co _{1-x} Pd _x -Legierungen: Mittleres magnetisches Moment pro Atom als Funktion der Zusammensetzung x bei verschiedenen konstanten Dichten ρ .	75
A.3	Co _{1-x} Pd _x -Legierungen: Mittleres magnetisches Moment pro Palladiumatom als Funktion der Dichte ρ und der Zusammensetzung x .	76
A.4	Co _{1-x} Pd _x -Legierungen: Mittleres magnetisches Moment pro Palladiumatom als Funktion der Zusammensetzung x bei verschiedenen konstanten Dichten ρ .	77
A.5	Co _{1-x} Pd _x -Legierungen: Mittleres magnetisches Moment pro Kobaltatom als Funktion der Dichte ρ und der Zusammensetzung x .	78
A.6	Co _{1-x} Pd _x -Legierungen: Mittleres magnetisches Moment pro Kobaltatom als Funktion der Zusammensetzung x bei verschiedenen konstanten Dichten ρ .	79

Tabellenverzeichnis

5.1	Gleichgewichtsgitterkonstanten von kubisch-flächenzentriertem Palladium	39
5.2	Dichtebereiche mit unterschiedlichem magnetischen Verhalten für kubisch-flächenzentriertes Palladium	50
5.3	Magnetische Momente von 3d-Übergangsmetallen in verdünnten $\text{TM}_{1-x}\text{Pd}_x$ -Legierungen.	61
B.1	Gitterkonstanten und Dichten von kubisch-flächenzentrierten $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x$ -Legierungen für die Zusammensetzungen, die mit der 16-Atomzelle gerechnet wurden	80

1 Einleitung

Lange Zeit bestand die Frage, inwieweit die Existenz einer magnetischen Ordnung, wie man sie beim Ferromagnetismus vorliegen hat, an eine strukturelle Ordnung eines Kristalls gebunden ist. Die theoretische Kontroverse, ob es amorphe Ferromagnete gibt oder nicht, dauerte an, bis man sie in den 60iger Jahren entdeckte. Erst da war es möglich, die nötigen Abschreckraten zu erzielen, die zur Herstellung amorpher Metalle nötig sind. Gubanov (Gubanov, 1965) hatte die richtige Vorhersage getroffen. Er kam bei seinen Überlegungen über den Charakter der d-Elektronen in Übergangsmetallen zu dem Schluß, daß es amorphe Ferromagnete geben sollte. K. Handrich (Handrich, 1969) behandelte amorphe Ferromagnete mit einem einfachen Heisenbergmodell und kam zu dem Schluß, daß auch flüssige Metalle und Legierungen aufgrund ihrer Struktur ferromagnetisches Verhalten aufweisen können. Wegen der unterschiedlichen Zeitskalen der elektronischen Prozesse und der Atombewegungen gibt es keinen prinziellen Grund dafür, daß Metallschmelzen nicht ferromagnetisch sein sollten. Die größte Schwierigkeit, magnetische Fernordnung zu beobachten, besteht in den zu hohen Temperaturen, bei denen Schmelzen existieren, im Vergleich zur Curie-Temperatur T_C .

Erste experimentelle Hinweise auf ferromagnetische Flüssigkeiten fanden Chen *et al.* (Chen *et al.*, 1977). Sie bestimmten für eine Reihe von amorphen $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{100-y}\text{B}_6\text{Al}_3\text{P}_{y-9}$ -Legierungen die Curie-Temperatur T_C und die Glasübergangstemperatur T_g . Sie fanden, daß bei bestimmten Zusammensetzungen die Curie-Temperatur T_C oberhalb der Glastemperatur T_g lag. Bei Messungen des magnetischen Beitrags zur spezifischen Wärmekapazität beobachteten sie bei der Curie-Temperatur T_C einen Phasenübergang zweiter Ordnung, wie er beim Übergang vom ferromagnetischen in den paramagnetischen Zustand auftritt. Kurz oberhalb der Curie-Temperatur setzte die Kristallisation ein. Hier wurde also eine ferromagnetische Phase in einer unterkühlten Flüssigkeit beobachtet. Damit war die prinzipielle Möglichkeit der Existenz flüssiger Ferromagnete bewiesen.

1993 fand man nun einen weiteren experimentellen Hinweis auf deren Existenz (Reske *et al.*, 1995). Man beobachtete an einer unterkühlten $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Legierung ein Curie-Weiss-Gesetz der Suszeptibilität. Die Curie-Temperatur der Schmelze

lag bei 1550 K und damit 20 K unterhalb der Curie-Temperatur der festen Legierung. Ein Unterkühlen unter die Curie-Temperatur gelang bisher noch nicht.

Diese Ergebnisse gaben den Anlaß zu der vorliegenden Arbeit. Ein Curie-Weiss Gesetz kann man in einem Modell ableiten, das davon ausgeht, das die Länge der magnetischen Momente von Atomen mit steigender Temperatur konstant bleibt und sie nur eine thermische Richtungsentordnung erfahren. Für ein solches Modell muß man die Größe der magnetischen Momente kennen. Diese können sehr gut im Rahmen der spinpolarisierten Dichtefunktionaltheorie berechnet werden. Insbesondere kann der Einfluß der strukturellen Unordnung und der chemischen Zusammensetzung untersucht werden. Speziell interessierte das magnetische Verhalten von Palladium. Dieses waren die Fragestellungen, die im Rahmen der vorliegenden Diplomarbeit untersucht werden sollten.

Bevor die Ergebnisse im fünften Kapitel vorgestellt und diskutiert werden, werden im nächsten Abschnitt Grundzüge der Theorie des Magnetismus besprochen, um die spinpolarisierte Dichtefunktionaltheorie (DFT) methodisch einzuordnen. Diese wird dann im dritten Kapitel dargestellt. Als Methode zur Lösung der Einteilchengleichungen wurde die Linear-Muffin-Tin-Orbital-Methode ausgewählt, die im vierten Kapitel vorgestellt wird.

2 Magnetismus in kondensierter Materie

Der Magnetismus hat schon immer die Wissenschaftler beschäftigt. Doch erst die theoretischen Untersuchungen, die man nach Entwicklung der Grundlagen der Quantenmechanik begann, waren in der Lage, das Verständnis von Magnetismus voranzubringen.

Lagern sich Atome zu Molekülen oder Kristallen zusammen und tauschen Elektronen aus, so findet in vielen Materialien eine Absättigung der Spin- und Bahnmomente der Valenzelektronen dergestalt statt, daß die Schalen der einzelnen Atome abgeschlossen werden. Dann tragen die Gitterionen keine magnetischen Momente mehr. Nur Ionenkristalle, deren atomare Bausteine nicht abgeschlossene innere Schalen haben, sind paramagnetisch (Beispiele sind die Salze der seltenen Erden und der Eisenreihe). Isolatoren sind daher in der Regel diamagnetisch. Bei Metallen findet diese Absättigung nicht statt, und man benötigt deshalb einen ganz anderen Zugang.

Modelle zur Beschreibung des Magnetismus von Festkörpern lassen sich grob einteilen in Modelle, die die Elektronen als lokalisiert betrachten, und solche, in denen ihr Charakter als Blochwellen berücksichtigt wird. Die lokalisierten Modelle passen besser zu den nicht-metallischen Materialien als zu den Metallen.

Dieses Kapitel faßt einige Ergebnisse der Forschungen zusammen und legt dar, warum wir uns dem Problem des Magnetismus der flüssigen CoPd-Legierungen mit den Methoden der spinpolarisierten Dichtefunktionaltheorie genähert haben, einer Methode mit der man nur Grundzustandseigenschaften berechnen kann.

2.1 Magnetische Momente von Atomen

Freie Atome aller Elemente mit teilbesetzten Elektronenschalen besitzen im Grundzustand ein magnetisches Moment. Abgeschlossene Schalen liefern dabei keinen Beitrag, da sie einen relativ fest gebundenen kugelsymmetrischen Rumpf der Elektronenhülle bilden. Die magnetischen Momente der nicht abgeschlossenen Schalen bilden sich durch die Kopplung der Drehimpulse der einzelnen Elektronen. Bis auf einige schwere Atome sind die Voraussetzungen für LS-Kopplung erfüllt. Die Kopplung der Elektronen einer Unterschale wird dann durch die Hundschen Regeln bestimmt:

1. Unter Berücksichtigung des Pauliprinzips setzt sich der Gesamtspin eines Atoms aus den Spins der einzelnen Elektronen so zusammen, daß man den größtmöglichen Wert für die Spinquantenzahl S erhält.
2. Unter Beachtung des Pauliprinzips und der ersten Hundschen Regel nimmt der gesamte Bahndrehimpuls L den größtmöglichen Wert an.
3. Die so erhaltenen Spin- und Bahnmomente des Atoms koppeln zum Gesamtdrehimpuls J so, daß für die z -Komponente J_z gilt:
 - (a) $J_z = |L_z - S_z|$: für eine weniger als halbgefüllte Schale
 - (b) $J_z = S$: für eine halbgefüllte Schale
 - (c) $J_z = L_z + S_z$: für eine mehr als halbgefüllte Schale.

Für Atome mit kleiner Spin-Bahn-Energie koppeln die Bahndrehimpulse und die Spins entsprechend diesem Schema der LS-Kopplung. Dies ist bis auf einige schwere Atome gut erfüllt.

Im Fall der LS-Kopplung ist der Landésche g -Faktor gegeben durch

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.1)$$

Der g -Faktor hat den Zahlenwert 1 für reinen Bahnmagnetismus ($S=0$) und 2 für reinen Spinmagnetismus. Bei einer Mischung beider Arten, weicht g_J von diesen Werten ab.

2.2 Das Heisenbergmodell

Die Tatsache, daß Atome magnetische Dipole aufweisen können, war schon vor Entwicklung der Quantenmechanik bekannt. Langevin (Langevin, 1905) konnte mit der Annahme der Existenz von lokalen magnetischen Momenten mit den Methoden der klassischen statistischen Physik das Curie Gesetz der magnetischen Suszeptibilität ableiten. Weiss konnte das Curie-Weiss Gesetz der magnetischen Suszeptibilität von ferromagnetischen Substanzen oberhalb der Curie-Temperatur in einem erweiterten Modell erklären, indem er zu dem äußeren Feld, das auf ein Atom wirkt, ein Wechselwirkungsfeld addierte, das von den magnetischen Dipolen der das Atom umgebenden Atome herrühren sollte. Weiss

setzte das Feld proportional dem Erwartungswert der z-Komponente der Magnetisierung. Das Modell enthielt Schwächen, da die Existenz eines konstanten magnetischen Dipolmomentes klassisch nicht verstanden werden konnte. Gemäß dem Bohr-van Leewen Theorem (Vleck, 1932) gibt es in der klassischen Physik keinen Magnetismus. Außerdem sind die Weisschen Molekularkräfte viel zu groß, als daß sie in magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ihre Ursache haben könnten. Andere Erklärungsversuche z. B. durch elektrische Wechselwirkungen scheiterten ebenfalls. Heisenbergs (Heisenberg, 1928) Idee war es nun, den Ferromagnetismus allein durch den Spin der Elektronen zu erklären, und er führte die richtenden Kräfte auf quantenmechanischen Austausch zurück. Der diesem Konzept entsprechende Hamiltonoperator ist der Heisenbergoperator

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ j \neq i}} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j. \quad (2.2)$$

Die Wechselwirkung zwischen dem Spin $\hat{\mathbf{S}}_i$ an Atom i und dem Spin $\hat{\mathbf{S}}_j$ an Atom j wird durch das „Austauschintegral“ J_{ij} beschrieben. Heisenberg legte zunächst atomare Wellenfunktionen zu Grunde und berechnete ihre Austauschwechselwirkung, so wie Heitler und London es für Moleküle taten. Da Elektronen im Festkörper nicht lokalisierte Bandzustände besetzen, erwartet man, daß diese Beschreibung des Austausches eine grobe Näherung ist. Aufbauend auf dem Modell von Heisenberg gelang es, das Curie-Weiss Gesetz abzuleiten, indem die Wechselwirkung des Spins $\hat{\mathbf{S}}_i$ mit allen anderen Spins $\propto \sum_{j \neq i} \hat{\mathbf{S}}_j \cdot \hat{\mathbf{S}}_i$ durch $\sum_{j \neq i} \langle \hat{\mathbf{S}}_j \rangle \cdot \hat{\mathbf{S}}_i$ ersetzt wird, wobei $\langle \cdot \rangle$ den zeitlichen Mittelwert bedeutet. Damit ergibt sich für das Molekularfeld

$$\mathcal{H}_{\text{MF}} = \frac{1}{g\mu_{\text{B}}} \sum_{j \neq i} J_{ij} \langle \mathbf{S}_j \rangle. \quad (2.3)$$

Für die Curie-Temperatur T_C und die magnetische Suszeptibilität χ ergibt sich

$$T_C = J_0 S(S+1)/3k_{\text{B}}, \quad (2.4)$$

$$\chi = \frac{1}{2} N_0 g^2 \mu_{\text{B}}^2 S(S+1)/3k_{\text{B}}(T - T_C) \quad (2.5)$$

wobei $J_0 = \sum_j J_{ij}$ und $g = 2$. Man erhält also ein Curie-Weiss Gesetz, bei dem die paramagnetische Curie-Temperatur Θ mit der ferromagnetischen Curie-Temperatur T_C zusammenfällt.

Heisenberg nahm an, daß J_0 oder die Austauschkonstante J zwischen benachbarten Atomen positiv sei und eine adäquate Größe hat, um die Stärke der Weisschen Molekularfelder zu erklären. Versuche, J für ferromagnetische Übergangsmetalle mit realistischen Atomorbitalen zu berechnen, konnten allerdings weder Größe noch Vorzeichen von J erklären.

Dennoch ist das Heisenbergmodell als phänomenologisches Modell, wenn man die Kopplungskonstanten J_{ij} als Modellparameter auffaßt, in der Lage, viele verschiedene Eigenschaften magnetischer Materialien zu erklären. Es läßt sich auf den Antiferro- und Ferrimagnetismus und auch auf Phänomene verkippter Spinstrukturen wie z.B. Helimagnetismus erweitern.

Das Heisenbergmodell führte zur Entdeckung der Spinwellen. Mit diesen kollektiven Anregungen konnte Bloch (Bloch, 1930) das bekannte $T^{\frac{3}{2}}$ -Gesetz der ferromagnetischen Magnetisierung bei tiefen Temperaturen ableiten, das experimentell sehr gut bei vielen Materialien bestätigt wurde.

$$\frac{\Delta M}{M(0)} = \frac{M(0) - M(T)}{M(0)} \propto \left(\frac{T}{D}\right)^{\frac{3}{2}}. \quad (2.6)$$

Hierbei ist D die Steifigkeit der Spinwellen, und man erhält die einfache Beziehung $D \propto J$.

Während bei der Behandlung des Paramagnetismus die thermischen Anregungen sich dadurch auswirken, daß einzelne Spins umklappen, wird in der Spinwellentheorie die Anregungsenergie auf das gesamte Spinsystem übertragen.

Das Heisenbergmodell hat zwei schwerwiegende Nachteile bei seiner Anwendung auf Metalle. Erstens geht es von vornherein von lokalisierten Elektronen aus, was schon prinzipiell der falsche Zugang zum Magnetismus der Metalle ist. Zweitens kann man in diesem Modell nicht verstehen, weshalb die experimentell gemessenen magnetischen Momente pro Atom in Einheiten des Bohrschen Magnetons μ_B keine ganzzahligen Werte annehmen. Um diese Schwierigkeiten zu beseitigen, wird im nächsten Kapitel das Modell itineranter Elektronen vorgestellt.

2.3 Itinerante Modelle des Magnetismus

Der große Erfolg der lokalisierten Modelle bei der Erklärung des metallischen Magnetismus beeinflusste die weitere Entwicklung stark. Erst sehr viel später beschäftigte man sich intensiv mit Modellen, die den itineranten Charakter der Elektronen betonten. Slater erkannte, daß es auch in itineranten Systemen Spinwellen gibt (Slater, 1937). Doch erst Anfang der 50iger Jahre wurde diese Idee von Kittel und Herring wieder aufgegriffen (Herring und Kittel, 1951; Herring, 1952a; Herring, 1952b; Herring, 1980).

2.3.1 Das Hubbardmodell

Eines der einfachsten itineranten Modelle ist das Hubbardmodell (Hubbard, 1963). Hubbard versuchte damit, die wesentlichen Korrelationseffekte der Elektronen in schmalen d- und f-Bändern in den Griff zu bekommen. In solchen Bändern sind die Elektronen stark lokalisiert, d. h. sie verweilen jeweils über eine beträchtliche Zeitspanne an einzelnen Atomen, bevor sie sich zum Nachbaratom bewegen. Abgesehen von ihrer Bewegung durch den Kristall sind die d-Elektronen eines Atoms stark korreliert miteinander, aber nur schwach mit Elektronen anderer Atome. Hubbard vernachlässigte die Wechselwirkungen zwischen Elektronen an verschiedenen Atomen und berücksichtigte nur die intraatomaren Wechselwirkungen zwischen Elektronen eines Atoms.

Im folgenden wollen wir kurz den Weg vom Vielteilchen-Hamiltonoperator in 2. Quantisierung zum Hubbardoperator skizzieren. Anwendung der Hartree-Fock-Näherung auf den Wechselwirkungsoperator führt zu Ausdrücken, die der Stonerschen Theorie des Bandmagnetismus entsprechen.

Um den Hamiltonoperator in 2. Quantisierung angeben zu können, brauchen wir noch ein vollständiges System von Einteilchenwellenfunktionen. Ein solches System stellen die Blochfunktionen $\Psi_{\mu,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ dar. Sie sind gekennzeichnet durch einen Bandindex μ und einen Wellenvektor \mathbf{k} (s. auch Abschnitt 3.4). Wir bezeichnen mit $\epsilon_{\mu}(\mathbf{k})$ die Dispersionsrelation für das Band mit dem Index μ . Die Blochfunktionen sind über den ganzen Kristall ausgedehnte Wellenfunktionen. In manchen Anwendungen ist es allerdings praktisch, einen anderen Satz von vollständigen, orthonormierten Basisfunktionen zu verwenden, nämlich die Wan-

nierfunktionen $W_m(\mathbf{r} - \mathbf{T}_j)$. Sie sind gekennzeichnet durch einen Gittervektor T_j , an dem sie lokalisiert sind, und ebenfalls durch einen Bandindex m . Sie fallen im Unendlichen schneller als $|\mathbf{r} - \mathbf{T}_j|^{-\frac{3}{2}}$ ab. Die Transformationsgleichungen von einem Basissatz in den anderen lauten, wenn N_0 die Zahl der Atome im Kristall ist:

$$\Psi_{\mu,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = N_0^{-\frac{1}{2}} \sum_j \sum_m \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j) C_{\mu m} W_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j), \quad (2.7)$$

$$W_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = N_0^{-\frac{1}{2}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mu} \exp(-i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j) C_{m\mu} \Psi_{\mu,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.8)$$

$$\text{mit } \sum_{\mu} C_{m\mu} C_{\mu m'} = \delta_{mm'}. \quad (2.9)$$

In den folgenden Formeln tauchen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Bloch- bzw. Wannierzustände auf. Sie werden immer mit $\hat{a}_{\sigma}^{\dagger}$ bzw. \hat{a}_{σ} bezeichnet. Der Index σ steht dabei für Zustände mit Spin-auf ($\sigma = \uparrow$) bzw. Spin-ab ($\sigma = \downarrow$). Neben dem Index σ haben die Operatoren zwei weitere Indizes. Handelt es sich dabei um einen griechischen Buchstaben und einen Vektor, so stellen sie Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren von Blochzuständen dar. Haben sie zwei kleine, lateinische Buchstaben als Indizes, so werden damit Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren von Wannierzustände bezeichnet.

Der Hamiltonoperator des Viel-Elektronensystems läßt sich mit Hilfe von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Bloch- bzw. Wannierzuständen schreiben als

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_0 + \hat{V} \\ \hat{H}_0 &= \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{k}, \mu} \epsilon_{\mu}(\mathbf{k}) a_{\mu\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} a_{\mu\mathbf{k}\sigma} \\ &= \sum_{\sigma} \sum_{j,l} \sum_{m,m'} t_{jl}^{mm'} a_{jm\sigma}^{\dagger} a_{lm'\sigma}, \text{ wobei} \\ t_{jl}^{mm'} &= \frac{1}{N_0} \sum_{\mu} \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mu}(\mathbf{k}) C_{m\mu}^* C_{m'\mu} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l)) \end{aligned} \quad (2.10)$$

das sogenannte Transferintegral zwischen dem m -ten Wannierorbital am Platz j , $W_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ und dem m' -ten Wannierorbital am Platz l , $W_{m'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)$ darstellt. Der Wechselwirkungsoperator \hat{V} lautet im Wannierbild

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \sum_{jl} \sum_{j'l'} \sum_{mm'} \sum_{nn'} V_{jl,l'j'}^{mnn'm'} \hat{a}_{jm\sigma}^{\dagger} \hat{a}_{ln\sigma'}^{\dagger} \hat{a}_{l'n'\sigma'} \hat{a}_{j'm'\sigma}, \text{ mit} \quad (2.11)$$

$$V_{jl,l'j'}^{mnm'm'} = e^2 \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ \times W_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) W_n(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_l) W_{n'}(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_{l'}) W_{m'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{j'}). \quad (2.12)$$

Wie schon erwähnt, werden beim Hubbardoperator wegen der starken Lokalisierung der d-Elektronen die interatomaren Wechselwirkungen vernachlässigt. Von den intraatomaren Matrixelementen $V_{jj,jj}^{mnm'm'}$ werden auch nur die wichtigsten berücksichtigt. Der Wechselwirkungsoperator reduziert sich dann auf

$$\hat{V}_{intra} = \frac{1}{2} \sum_j \sum_\sigma \left\{ \sum_{mm'} U_{mm'} \hat{n}_{jm\sigma} \hat{n}_{jm'-\sigma} \right. \\ \left. + \sum_{\substack{mm' \\ m \neq m'}} \left[(U_{mm'} - J_{mm'}) \hat{n}_{jm\sigma} \hat{n}_{jm'\sigma} - J_{mm'} \hat{a}_{jm\sigma}^\dagger \hat{a}_{jm'-\sigma} \hat{a}_{jm'-\sigma}^\dagger \hat{a}_{jm\sigma} \right] \right\}, \quad (2.13)$$

wobei $U_{mm'} = V_{jj,jj}^{m'm'm'm}$ und $J_{mm'} = V_{jj,jj}^{m'm'm'm'}$ das Coulomb- und das Austauschintegral sind.

Hubbard ging bei seiner Arbeit (Hubbard, 1963) von einem ein-s-Band-Modell aus. Alle Elektronen sollten also das gleiche Band μ besetzen. Mit dieser weiteren Näherung erhält man den Hubbardoperator, angegeben sowohl in der Wannierbasis als auch in der Blochbasis

$$\hat{H} = \sum_{jl} \sum_\sigma t_{jl} \hat{a}_{j\sigma}^\dagger \hat{a}_{l\sigma} + U \sum_j \hat{n}_{j\uparrow} \hat{n}_{j\downarrow}, \\ = \sum_{\mathbf{k}} \sum_\sigma \epsilon(\mathbf{k}) \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma} + I \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \hat{a}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\downarrow}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}'\downarrow} \hat{a}_{\mathbf{k}\uparrow} \quad (2.14)$$

mit $I = U/N_0$.

2.3.2 Das Stonermodell

Um zur Stonertheorie zu gelangen, ersetzt man die Wechselwirkung der einzelnen Elektronen durch eine effektive Wechselwirkung im Sinne einer Hartree-Fock-Näherung, was dadurch geschieht, daß man den Term $\hat{n}_{j\uparrow} \hat{n}_{j\downarrow}$ durch $\hat{n}_{j\uparrow} \langle \hat{n}_{j\downarrow} \rangle + \langle \hat{n}_{j\uparrow} \rangle \hat{n}_{j\downarrow}$ ersetzt. Wir beschränken uns der Einfachheit halber auf Systeme, bei denen an jedem Atomplatz die gleiche Elektronendichte herrscht ($\langle \hat{n}_{j\sigma} \rangle = n_\sigma$ für alle j). Der Hartree-Fock-Hamiltonoperator ergibt sich dann zu

$$\hat{H}_{\text{HF}} = \sum_{jl} \sum_\sigma t_{jl} \hat{a}_{j\sigma}^\dagger \hat{a}_{l\sigma} + U \sum_j \sum_\sigma n_{-\sigma} \hat{n}_{j\sigma},$$

$$= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma} \underbrace{[\epsilon(\mathbf{k}) + In_{-\sigma}]}_{E_{\mathbf{k}\sigma}} \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma}. \quad (2.15)$$

Der so erhaltene Operator beschreibt ein System von nicht wechselwirkenden Elektronen, deren Bandenergie $E_{\mathbf{k}\sigma}$ durch die mittlere Coulomb-Wechselwirkung mit Elektronen entgegengesetzter Spinorientierung erhöht wird. Man bezeichnet $E_{\mathbf{k}\sigma}$ auch als renormierte Bandenergie. Führt man die Zahl $n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$ der Elektronen pro Atom und das magnetische Moment $m = n_{\uparrow} - n_{\downarrow}$ pro Atom in Einheiten von μ_B ein, ergibt sich die Bandaufspaltung zwischen Spin-auf- und Spin-ab-Band zu

$$\Delta E = E_{\uparrow} - E_{\downarrow} = -I \cdot m =: 2\mu_B \mathcal{H}_{\text{MF}}.$$

Die letzte Gleichung wurde als Definitionsgleichung für das Molekularfeld benutzt, das man aus dem Hubbardoperator in Hartree-Fock-Näherung erhält. Stoner ging ursprünglich vom freien Elektronengas aus, für das gilt $n_{\sigma}(E) \propto \sqrt{E}$. In Abbildung 2.1 sind die Ergebnisse der Stonertheorie noch einmal graphisch dargestellt. Nach oben ist die Zustandsdichte für Elektronen mit Spin-auf als Funktion der Energie aufgetragen, nach unten die Zustandsdichte für Spin-ab. Es sind die Verhältnisse für $T = 0$ dargestellt. Beide Bänder sind aufgrund der Wechselwirkung der Elektronen mit entgegengesetztem Spin um $\frac{1}{2}In \mp \frac{1}{2}Im$ gegenüber dem freien Elektronengas auf der Energieachse angehoben. Sie sind bis zur Fermienergie E_F gefüllt. Dadurch, daß das Spin-Majoritätsband (in diesem Fall Spin-auf) auf der Energieachse gegenüber dem Spin-Minoritätsband um Um abgesenkt ist, besteht ein Überschuß an Elektronen mit Spin-auf, woraus eine Magnetisierung des Elektronengases resultiert.

Mit diesen Ergebnissen kann auch die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Momentes pro Atom angegeben werden:

$$\left. \begin{array}{l} n \\ m \end{array} \right\} = \int dE D(E) [f(E + \frac{1}{2}In - \frac{1}{2}Im) \pm f(E + \frac{1}{2}In + \frac{1}{2}Im)], \quad (2.16)$$

mit $f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right) + 1},$

wobei $D(E)$ die Zustandsdichte pro Atom ist, $f(E)$ die Fermifunktion und μ das elektrochemische Potential darstellen. Um das magnetische Moment m pro Atom

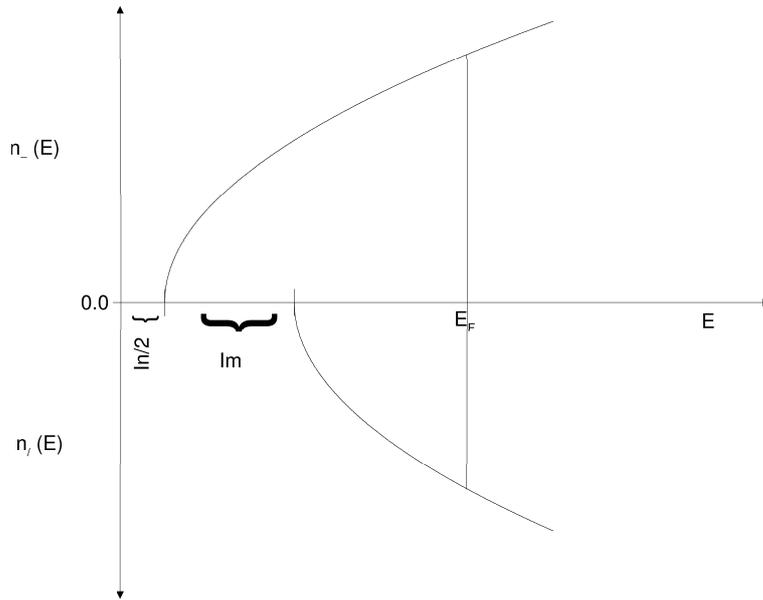


Abbildung 2.1: Zustandsdichten für Elektronen mit Spin-auf bzw. Spin-ab in der Stonertheorie

und $\mu(T)$ zu bestimmen, müssen die beiden Gleichungen von (2.16) selbstkonsistent gelöst werden. Für das magnetische Moment pro Atom bei 0 K ergeben sich dabei beliebige, nichtganzzahlige Vielfache der Bohrmagnetonenzahl, was in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund ist und die in Abschnitt (2.2) diskutierte Schwierigkeit des Heisenbergmodelles beseitigt. Näherungslösungen für den Temperaturbereich knapp über der kritischen Temperatur T_C ergeben für die paramagnetische Suszeptibilität

$$\chi(T) = \alpha(T) \chi_0(T), \quad (2.17)$$

wobei

$$\chi_0(T) = \mu_B^2 \tilde{D}(\mu(T=0)) \left[1 - \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right] \quad (2.18)$$

die Pauli-suszeptibilität von Leitungselektronen ist und

$$\alpha(T) = \left[1 - \frac{I}{2\mu_B^2} \chi_0(T) \right]^{-1} \quad (2.19)$$

der sogenannte Stoner-enhancement-Faktor. \tilde{D} ist dabei die Zustandsdichte des wechselwirkenden ($U \neq 0$) aber unmagnetischen ($m = 0$) Systems, und T_F ist die

Fermitemperatur, gegeben durch $k_{\text{B}}T_F = E_F$. Im Falle eines negativen Stoner-enhancement-Faktors wird der ferromagnetische Zustand stabil. Daraus leitet man das *Stoner-Kriterium* ab:

$$\frac{1}{2}I\tilde{D}(\mu(T=0)) \left[1 - \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right] \left\{ \begin{array}{l} < 1 \text{ paramagnetischer} \\ > 1 \text{ ferromagnetischer} \end{array} \right\} \text{ Zustand stabil.}$$

Anhand dieses Kriteriums ist zu erkennen, daß der ferromagnetische Zustand nur dann bei einer Temperatur ungleich 0 K stabil sein kann, wenn gilt

$$\frac{1}{2}I\tilde{D}(\mu(T=0)) > 1.$$

Die kritische Temperatur ergibt sich dann für

$$\frac{1}{2}I\tilde{D}(\mu(T=0)) \left[1 - \left(\frac{T_C}{T_F} \right)^2 \right] = 1.$$

Das Hubbardmodell ist also das einfachste Modell itineranter Elektronen, das den Magnetismus der Metalle qualitativ erklären kann und dabei realistische Werte für die Größe des magnetischen Momentes pro Atom liefert. Der Modellcharakter besteht darin, daß nur die wichtigsten Wechselwirkungsmatrixelemente von Gleichung (2.12) mitgenommen werden und dabei eine Beschränkung der eigentlich weitreichenden Coulombwechselwirkung auf intraatomare Wechselwirkungen vorgenommen wird. Eine realistischere Beschreibung der Grundzustandseigenschaften eines itineranten Systems liefert die in Kapitel 3.2 vorgestellte Dichtefunktionaltheorie für spinpolarisierte Systeme in lokaler Spin-Dichte-Näherung, die man als eine Verbesserung der Stonertheorie betrachten kann.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Behandlung des flüssigen Ferromagneten als amorphen Ferromagneten

Viele Eigenschaften von Festkörpern und Flüssigkeiten werden von den in ihnen vorhandenen Elektronen bestimmt. Die Kohäsionseigenschaften von Kristallen wie Volumen, Kompressionsmodul und Kohäsionsenergie sind Beispiele dafür. Ebenso werden die Strukturen von Kristallen und Flüssigkeiten durch die interatomaren Kräfte bestimmt, die auf den durch die Elektronen vermittelten Bindungen beruhen. Die optischen Eigenschaften und auch das magnetische Verhalten wie Dia-, Para- oder Ferromagnetismus lassen sich durch die elektronische Struktur erklären.

Die physikalisch richtige Beschreibung der elektronischen Struktur von kondensierter Materie wird von der Quantenmechanik geleistet. Eine Flüssigkeit oder ein Kristall stellt natürlich ein Vielteilchenproblem mit 10^{23} Atomkernen und noch mehr Elektronen dar. Die Schrödingergleichung eines solchen Systems läßt sich zwar formulieren, dennoch besteht keine Möglichkeit, sie numerisch zu lösen. Um einen flüssigen Ferromagneten dennoch hinsichtlich einiger wichtiger (wenn auch nicht aller) Gesichtspunkte vernünftig beschreiben zu können, müssen wir uns zunächst einmal die relevanten Zeitskalen klarmachen.

1. Die Zeitskala für die Atombewegung:

Die Zeitskala, auf der die Atomkerne in einem Kristall schwingen, kann nach unten durch die inverse Debyefrequenz $t_D = 2\pi/\omega_D$ abgeschätzt werden. Eine typische Größe für t_D ist $t_D \simeq 10^{-12}$ s. Bei metallischen Flüssigkeiten treten ähnliche Dichten und damit ähnliche interatomare Abstände wie in Festkörpern auf. Die interatomaren Kräfte liegen deshalb in der gleichen Größenordnung wie im Kristall, und deshalb kann man annehmen, daß die Zeitskala, auf der sich Atome in Flüssigkeiten bewegen, ebenfalls von der gleichen Größenordnung ist wie in Festkörpern.

2. Die Zeitskala für die Elektronenbewegung:

Wegen ihrer um einen Faktor $10^3 \cdot 10^5$ kleineren Masse bewegen sich die Elektronen viel schneller als die Atomkerne. Ihre typische Zeitskala kann

über die Heisenbergsche Unschärferelation mit einer typischen Bandbreite W von d-Bändern wie folgt abgeschätzt werden: $t_0 = h/W \simeq 10^{-15} \dots 10^{-16}$ s, wobei t_0 die charakteristische Verweildauer von d-Elektronen an einem Atom angibt. Wegen $t_0 \ll t_D$ kann das Elektronensystem gewissermaßen instantan der Bewegung der Atome folgen. Dieser Tatsache trägt die Born-Oppenheimer Näherung Rechnung. In ihr werden die Positionen der Atome als äußere Parameter betrachtet, die Atome geben ein äußeres Potential vor, in dem sich die Elektronen bewegen. Auf der Zeitskala der Elektronen betrachtet bedeutet dies, daß eine metallische Flüssigkeit praktisch das gleiche ist wie ein amorpher Festkörper. Entscheidend wird die elektronische Struktur durch die durch die Positionen der Atome vorgegebene Struktur bestimmt.

3. Die Zeitskala der Magnetisierungsfluktuationen:

In einem itineranten System bewegen sich also die Elektronen auf einer Zeitskala von $10^{-15} \dots 10^{-16}$ s durch den Kristall. Bereits im Grundzustand ($T = 0K$) entstehen dadurch Fluktuationen der Anzahl der Elektronen und des magnetischen Moments pro Atom. Koppelt man ein Wärmebad an das System an, so werden die Vielteilchenzustände mit höherer Energie thermisch angeregt. Dadurch entstehen zusätzliche Fluktuationsmoden für die magnetischen Momente auf einer Zeitskala, die durch die inverse Spinwellenfrequenz gegeben ist, typischerweise ca. 10^{-13} s. Diese langsamen thermischen Spinfluktuationsmoden koppeln nur ganz wenig an die schnellen Quantenfluktuationen an. Man kann deshalb auf der langen Zeitskala die schnellen Freiheitsgrade ausintegrieren. Da mit steigender Temperatur immer mehr thermische Fluktuationen angeregt werden entstehen für die Bewegung der Elektronen veränderte Bedingungen. Dies führt i. a. dazu, daß die Größe der durch Ausintegrieren der schnellen Freiheitsgrade entstandenen magnetischen Momente pro Atom temperaturabhängig werden kann.

Insgesamt ergibt sich also, daß sich die Elektronen gewissermaßen instantan auf die Atompositionen und auf die langsamen thermischen Spinfluktuationsmoden einstellen können und so von diesen langsamen Atom- und Spinfrei-

heitsgraden abgekoppelt sind. Da aber Debyefrequenz und Spinwellenfrequenz von derselben Größenordnung sind, ist nicht auszuschließen, daß die langsamen thermischen Spinfluktuationen an die Atombewegungen ankoppeln („Magnon-Phonon-Kopplung“).

Für die Behandlung von flüssigen Ferromagneten gehen wir im folgenden von zwei Annahmen aus:

1. Die Magnon-Phonon-Kopplung soll für die in dieser Arbeit zu untersuchenden Phänomene keine große Rolle spielen, d. h. die Bewegung der Atomkerne soll irrelevant sein. Aus elektronischer und magnetischer Sicht verhält sich dann der flüssige Ferromagnet wie ein amorpher Ferromagnet.
2. Wir gehen davon aus, daß das von uns untersuchte System höchstens eine schwache Temperaturabhängigkeit der Größe der atomaren magnetischen Momente aufweist. Wir können dann die Größe der magnetischen Momente mit einer geeigneten Theorie für den Grundzustand, nämlich mit der Dichtefunktionaltheorie (siehe Abschnitt 3.2), beschreiben. Mit den so berechneten magnetischen Momenten kann man dann das System durch das in Abschnitt 2.2 diskutierte Heisenbergmodell beschreiben.

3.2 Die Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie basiert auf dem Theorem von Hohenberg und Kohn (Hohenberg und Kohn, 1964), das das quantenmechanische Vielteilchenproblem vereinfacht, wenn es darum geht, Grundzustandseigenschaften zu bestimmen. In der Quantenmechanik sind Grundzustandseigenschaften Erwartungswerte von Observablen \hat{O} bezüglich der Grundzustandswellenfunktion $|\Psi\rangle$:

$$\langle O \rangle = \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle .$$

Das Theorem von Hohenberg und Kohn besagt nun, daß es einen eindeutigen Zusammenhang $|\Psi[n]\rangle$ zwischen der Grundzustandswellenfunktion $|\Psi\rangle$ und der Grundzustandsteilchendichte $n(\mathbf{r})$ gibt. Das bedeutet, daß es für den Grundzustandserwartungswert jeder Observablen ebenfalls ein eindeutiges Funktional der Grundzustandsteilchendichte $n(\mathbf{r})$ gibt, das lautet

$$O[n] = \langle \Psi[n] | \hat{O} | \Psi[n] \rangle . \quad (3.1)$$

Die Grundzustandsenergie ist der Erwartungswert des Hamiltonoperators

$$E[n] = \langle \Psi[n] | \hat{H} | \Psi[n] \rangle . \quad (3.2)$$

Damit hat man das Problem, eine N-Teilchenwellenfunktion des Grundzustands eines Hamiltonoperators \hat{H}_0 zu finden, die von $3N$ Orts- und N Spinkoordinaten abhängt, darauf reduziert, die dazugehörige Grundzustandsteildichte $n_0(\mathbf{r})$ zu finden, die nur noch von drei Ortskoordinaten abhängt. Sie ist gerade die Teilchendichte, die das Energiefunktional (3.2) minimiert. Dies ist die zweite Aussage des Theorems, die wir wie folgt formulieren: Sei E_0 die Grundzustandsenergie des Hamiltonoperators \hat{H}_0 . Dann gilt

$$E_0 < E[n] \text{ für } n \neq n_0;$$

$$E_0 = E[n] \text{ für } n = n_0.$$

Hohenberg und Kohn leiteten ihr Theorem für nicht entartete Grundzustände und nicht spinpolarisierte Systeme ab. Später folgte die Verallgemeinerung auf spinpolarisierte Systeme, in denen man eine Elektronendichte n_\uparrow für Elektronen mit Spin-auf und eine Elektronendichte n_\downarrow für Elektronen mit Spin-ab hat. Die Gesamtelektronendichte $n(\mathbf{r})$ ist dann die Summe der beiden Dichten: $n(\mathbf{r}) = n_\uparrow(\mathbf{r}) + n_\downarrow(\mathbf{r})$. Man schreibt das Energiefunktional gewöhnlich in der Form

$$E[n_\uparrow, n_\downarrow] = F[n_\uparrow, n_\downarrow] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}), \quad (3.3)$$

wobei

$$F[n_\uparrow, n_\downarrow] = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + G[n_\uparrow, n_\downarrow] \quad (3.4)$$

mit

$$G[n_\uparrow, n_\downarrow] = T_s[n] + E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow]. \quad (3.5)$$

In $F[n_\uparrow, n_\downarrow]$ steckt die kinetische Energie und die Wechselwirkungsenergie der Elektronen. Man zieht die Hartree-Energie einer Ladungsdichte $n(\mathbf{r})$ heraus und schreibt den Rest $G[n_\uparrow, n_\downarrow]$ als Summe von zwei Termen. Der erste ist die kinetische Energie T_s eines hypothetischen Systems nicht wechselwirkender Teilchen, das die gleiche Grundzustandsladungsdichte liefern soll wie das reale System. Im zweiten Term steckt die ganze Austausch- und Korrelationsenergie sowie die Differenz der kinetischen Energie für das wechselwirkende und das nichtwechselwirkende System, also die gesamte Unkenntnis des Vielteilchensystems. Im Prinzip

könnte man den ursprünglichen Formalismus von Hohenberg und Kohn auch auf Systeme anwenden, deren Grundzustand spinpolarisiert ist, denn wegen des Theorems von Hohenberg und Kohn ist die Magnetisierung $\mathbf{m}(\mathbf{r}) = (n_{\uparrow}(\mathbf{r}) - n_{\downarrow}(\mathbf{r})) \mathbf{n}$ ein Funktional $\mathbf{m}[n]$ (\mathbf{n} sei ein auf eins normierter Vektor in Richtung der Quantisierungsachse des Spins). In der Praxis ist der Spindichteformalismus allerdings vorteilhaft, da eine lokale Näherung des Funktionals $F[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]$ die Austausch- und Korrelationseffekte recht gut beschreibt. Eine Beschreibung der Effekte mit einem Funktional $F[n]$, das nur von der Gesamtelektronendichte abhängt, würde ein in hohem Grade nichtlokales Funktional erfordern.

Eine Variation nach n_{\uparrow} und n_{\downarrow} mit der Nebenbedingung der Teilchenzahlerhaltung führt auf die sogenannten Kohn-Sham-Gleichungen (Kohn und Sham, 1965)

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{xc}^{\sigma}([n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]; \mathbf{r}) \right] \Phi_{\sigma,i}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\sigma,i} \Phi_{\sigma,i}(\mathbf{r}). \quad (3.6)$$

Dies sind effektive Einteilchengleichungen, da dies die Schrödingergleichung für ein Elektron ist, das sich in einem Potential bewegt, das sich zusammen setzt aus dem äußeren Potential und einem effektiven Potential, das von allen anderen Teilchen erzeugt wird. Das Austauschkorrelationspotential $V_{xc}^{\sigma}([n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]; \mathbf{r})$ erhält man dabei als die Variationsableitung des Austauschkorrelationsfunktionals $E_{xc}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]$ durch

$$V_{xc}^{\sigma}([n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]; \mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})} E_{xc}^{\sigma}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]. \quad (3.7)$$

Die Teilchendichten sind gegeben durch

$$n_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\Phi_{\sigma,i}(\mathbf{r})|^2, \quad (3.8)$$

wobei f_i die Besetzungszahlen der Kohn-Sham-Orbitale sind. Die Größe f_i ist eins für Orbitale, deren Einteilchenenergie $\epsilon_{\sigma,i}$ kleiner ist als das elektrochemische Potential μ , und null für Zustände mit höherer Energie. Für Zustände, für deren Energie gilt $\epsilon_{\sigma,i} = \mu$, kann sie auch nicht ganzzahlige Werte annehmen.

3.3 Die Lokale Spindichte-Näherung

Wie schon erwähnt, ist die Austauschkorrelationsenergie als Funktional der Spindichten n_{σ} nicht bekannt. Will man nun Rechnungen mit den Kohn-Sham-Gleichungen

anstellen, so ist man an dieser Stelle auf Näherungen angewiesen. Kohn und Sham (Kohn und Sham, 1965) ersetzen das Austauschkorrelationspotential des realen, inhomogenen Elektronengases durch das Austauschkorrelationspotential $V_{xc,0}^\sigma(n_\uparrow(\mathbf{r}), n_\downarrow(\mathbf{r}))$ eines homogenen Elektronengases mit den Spindichten n_\uparrow und n_\downarrow

$$V_{xc}^\sigma([n_\uparrow, n_\downarrow]; \mathbf{r}) = V_{xc,0}^\sigma(n_\uparrow(\mathbf{r}), n_\downarrow(\mathbf{r})). \quad (3.9)$$

Dieses ist sehr genau berechenbar. Im hier benutzten Programm wurde die Parametrisierung von v. Barth und Hedin (v. Barth und Hedin, 1972) mit Parameterwerten von Moruzzi, Janak und Williams (Moruzzi *et al.*, 1978a) verwendet. Die Kohn-Sham-Gleichungen, wie wir sie in Gleichung (3.6) angegeben haben, sind formuliert in einem Koordinatensystem, in dem die Spindichtematrix $\underline{\rho}(\mathbf{r})$ diagonal ist. In nicht diagonalen Form lautet sie

$$\underline{\rho}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \rho_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{r}) & \rho_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r}) \\ \rho_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{r}) & \rho_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}. \quad (3.10)$$

Da sie unitär ist, kann sie immer diagonalisiert werden. Dann stehen auf der Diagonalen die beiden Spindichten $n_\sigma(\mathbf{r}) = \rho_{\sigma\sigma}(\mathbf{r})$. Rechnet man mit den Kohn-Sham-Gleichungen in der Form (3.6), so bedeutet dies, daß man eine Quantisierungsachse für den Spin der Elektronen im gesamte Raum vorgibt. Somit kann man auf diese Weise nur kollineare Spinstrukturen beschreiben. Um auch nicht-kollineare Strukturen behandeln zu können, muß man zulassen, daß die Quantisierungsachse in jedem Raumpunkt eine andere sein kann. Dies realisiert man dadurch, daß man die Spindichtematrix $\underline{\rho}(\mathbf{r})$ in jedem Raumpunkt mittels einer unitären Transformation $\underline{U}(\mathbf{r})$ diagonalisiert,

$$\underline{U}(\mathbf{r}) \underline{\rho}(\mathbf{r}) \underline{U}^\dagger(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} n_\uparrow(\mathbf{r}) & 0 \\ 0 & n_\downarrow(\mathbf{r}) \end{pmatrix}. \quad (3.11)$$

Man macht dies, weil das Austauschkorrelationspotential $V_{xc}^\sigma([n_\uparrow, n_\downarrow]; \mathbf{r})$ für die diagonale Form der Spindichtematrix parametrisiert ist. Eine genauere Darstellung findet sich in der Doktorarbeit, in deren Rahmen das hier verwendete Programm zur Behandlung verkippter Spinstrukturen erstellt wurde (Liebs, 1995).

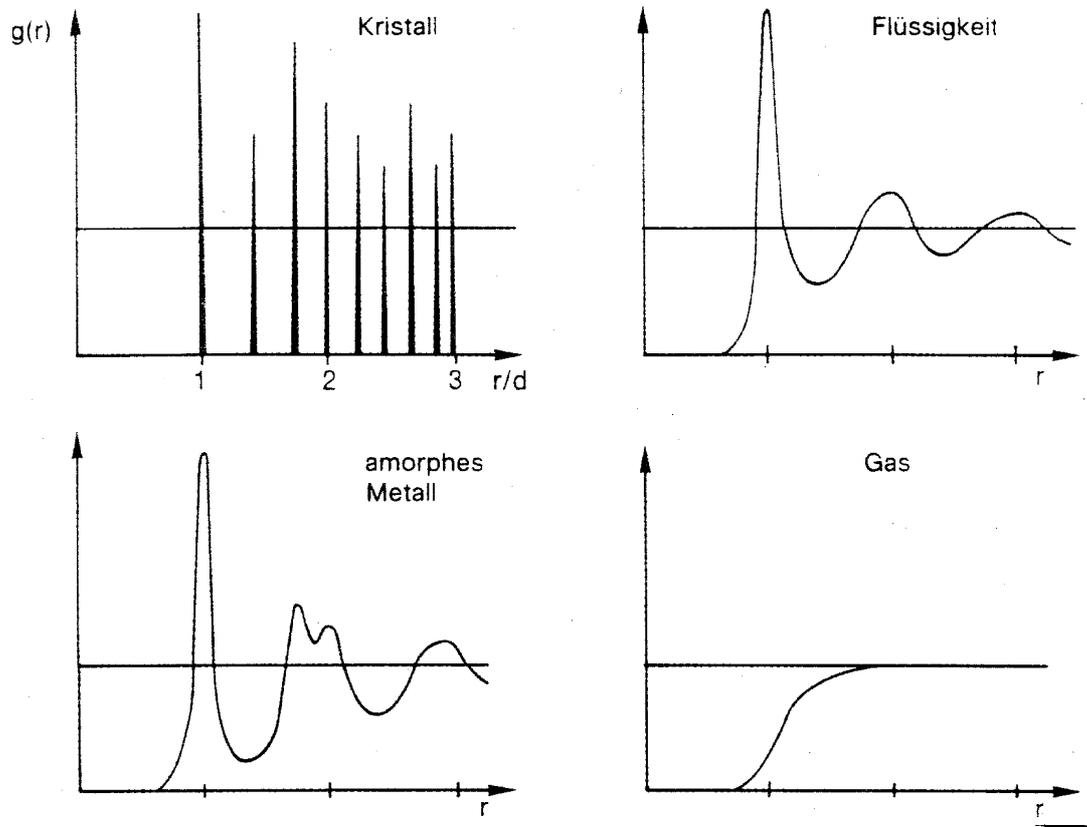


Abbildung 3.1: Die Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ für Kristalle, amorphe Metalle, Flüssigkeiten und Gase (schematisch). Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß zwei beliebig herausgegriffene Atome den Abstand r haben. Die erste scharfe Spitze in $g(r)$ tritt beim Abstand nächster Nachbarn, d , auf.

3.4 Periodische Potentiale und Strukturmodelle für amorphe Strukturen

Gemäß den Ausführungen von Abschnitt 3.1 beschreiben wir die flüssige CoPd-Legierung wie eine amorphe, starre Struktur, die ganz ähnlich einer Flüssigkeit ist.

Strukturen können durch ihre Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ charakterisiert werden, die die Wahrscheinlichkeit angibt, zwei beliebig herausgegriffene Atome im Abstand r zu finden. Abbildung 3.1 zeigt schematisch $g(r)$ für einen Kristall, ein amorphes Metall, eine Flüssigkeit und ein Gas. In einem Kristall besteht $g(r)$ aus einer Summe von Deltafunktionen, die um die Abstände der Nachbarn in den

einzelnen Schalen verschoben sind. In einem amorphen Metall bildet sich noch recht klar eine Schalenstruktur bei den nahen Nachbarn aus. Insbesondere die erste Schale kommt der eines Kristalls noch recht nahe. Ein amorphes Metall kann durch ein Hartkugelmodell beschrieben werden. In diesem Modell kann man die Aufspaltung des Peaks der zweiten Schale verstehen. Der größte Unterschied bei einer Paarverteilungsfunktion einer Flüssigkeit besteht in der Verschmierung dieser Feinstruktur aufgrund der Dynamik der Atome. Eine Flüssigkeit wird nicht mehr gut durch ein Hartkugelmodell beschrieben. Hier durchdringen die Atome einander. Ein Gas unterscheidet sich am stärksten von den drei anderen Strukturen. Hier gibt es einen minimalen Abstand, der von der Größenordnung der Größe der Gaspartikel ist und der nicht unterschritten werden kann. Mit wachsendem r steigt $g(r)$ schnell an auf einen konstanten Wert. Nach Erreichen dieses Wertes sind bei größeren Abständen keine Korrelationen zwischen den Positionen der Gaspartikel mehr vorhanden. Sei n_0 die mittlere Teilchendichte. Dann definiert man über die Gleichung

$$\rho(r) = \frac{4\pi r^2}{n_0} g(r) \quad (3.12)$$

die radiale Verteilungsfunktion $\rho(r)$, die die Anzahl der Atome in einer Kugelschale zwischen r und $r + dr$ angibt. Mit Hilfe von $\rho(r)$ definiert man eine weitere Größe, die sich gut zur Klassifizierung von Strukturen eignet, die Koordinationszahl z ,

$$z = \int_0^{r_1} \rho(r) dr, \quad (3.13)$$

wobei der Radius r_1 so gewählt wird, daß man über den ersten Peak von $\rho(r)$ integriert. Die Koordinationszahl gibt also die Anzahl der nächsten Nachbarn einer Struktur an. Sie ist eine ganz entscheidende Größe für die elektronischen Eigenschaften kondensierter Materie. Die Leitfähigkeit ist z. B. eine Eigenschaft, die von der Bandstruktur der Elektronen abhängt. Bei Messungen dieser Größe von Materialien im festen und im flüssigen Zustand ergibt sich folgende "Faustregel": Wenn sich beim Schmelzen die Struktur in der Art stark ändert, daß sich die Anzahl der nächsten Nachbarn z stark verändert, dann ändert sich auch die elektronische Struktur in den Materialien stark. Die meisten Übergangsmetalle haben im kristallinen Zustand dichtgepackte Strukturen mit einer Koordinationszahl von 12. Beim Schmelzen ändert sich z nicht stark, die amorphen Strukturen von

Metallen bleiben dichtgepackt, und so bleiben viele Metalle im flüssigen Zustand metallisch, mit Leitfähigkeiten von der gleichen Größenordnung wie in Kristallen. Germanium dagegen verwandelt sich beim Schmelzen von einem Halbleiter zu einem Metall. Die Koordinationszahl im Germaniumkristall mit Diamantstruktur ($z = 4$) verdoppelt sich auf 8 in der Flüssigkeit. Wegen der identischen Koordinationszahl von 12 in flüssigen und dicht gepackten, kristallinen Strukturen sind Untersuchungen an diesen Strukturen ein erster Anhaltspunkt für die Verhältnisse in einer Flüssigkeit.

Es soll jetzt noch kurz erläutert werden, wie man mit den in Abschnitt 3.2 vorgestellten Kohn-Sham-Gleichungen amorphe Strukturen behandeln kann. Bei Kristallen kommt einem die Symmetrie, sowohl Translations- als auch Punktsymmetrie, zu gute. Aus der Translationsinvarianz folgt das Blochsche Theorem, das die Gestalt von Wellenfunktionen in einem periodischen Potential wie folgt vorhersagt:

$$\begin{aligned}\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \text{ mit} \\ u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) &= u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}),\end{aligned}$$

wenn \mathbf{T} ein Gittervektor des Kristalls ist. Eine Blochwelle besteht also aus einer ebenen Welle mit Wellenvektor \mathbf{k} , die gitterperiodisch durch $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ moduliert ist. Aus dem Blochschen Theorem folgt nun, daß die Kristallwellenfunktionen nicht nur im Ortsraum periodisch sind, sondern auch im \mathbf{k} -Raum. Das periodische Gitter ist hier das reziproke Gitter mit seinen reziproken Gittervektoren \mathbf{G} . Das bedeutet für Bandstrukturrechnungen, daß man sich bei der Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen auf Wellenvektoren \mathbf{k} in der ersten Brillouinzone beschränken kann - dem auf den \mathbf{k} -Raum übertragenen Analogon zur Wigner-Seitz-Zelle im Ortsraum. Besitzt ein periodischer Kristall zusätzlich noch Punktsymmetrie, so kann die erste Brillouinzone auf die sogenannte irreduzible Brillouinzone reduziert werden. Für Bandstrukturrechnungen bedeutet dies, daß sich die Anzahl der zu berechnenden Matrixelemente aufgrund der Symmetrie erheblich reduziert. Eine reale amorphe Struktur weist nun überhaupt keine räumliche Symmetrie mehr auf. Eine solche Struktur numerisch zu behandeln, ist auch heute noch mit den leistungsstärksten Rechnern nicht möglich. Wir müssen also hier ein Modell einer amorphen Struktur entwickeln. Ein solches Modell stellen die so-

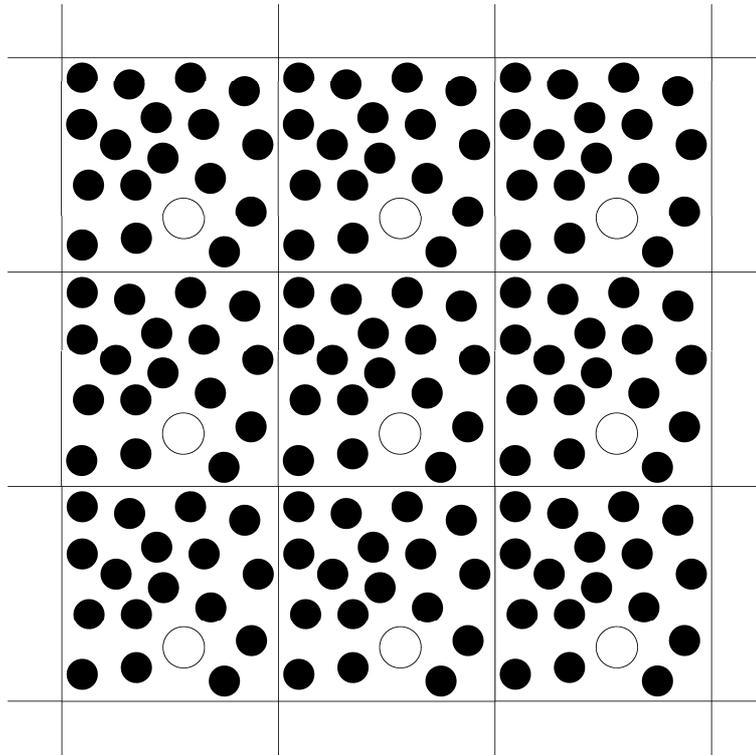


Abbildung 3.2: Modellierung einer amorphen Struktur durch periodische Fortsetzung einer amorphen Superzelle. Die schwarzen und weißen Kreise sollen die zwei unterschiedlichen Atomsorten der Legierung kennzeichnen.

nannten Superzellen dar, die man in Bandstrukturechnungen benutzt, wenn die Symmetrie in Kristallen z. B. durch Fehlstellen verringert wird. Um einen Kristall mit Leerstellen zu beschreiben, konstruiert man eine Superzelle, die mehrere Elementarzellen des Kristalls umfaßt, um dann an einer Stelle ein Atom zu entfernen. Wie man eine amorphe Struktur mit Superzellen modelliert, zeigt Abbildung 3.2. Amorphe Strukturen konnten in numerischen Simulationen in kubischen Superzellen mittels statischer Relaxation erzeugt werden. Ein Beispiel ist die Methode von Brandt und Kronmüller (Brandt und Kronmüller, 1987). Bei ihrer Methode wird zunächst eine fest vorgegebene Anzahl von Atomen in einem Würfel verteilt. Dabei wird darauf geachtet, daß der Abstand zwischen zwei Atomen einen bestimmten minimalen Wert nicht unterschreitet. Man nimmt bestimmte, geschickt gewählte Paarpotentiale zwischen zwei Atomen an, und relaxiert die

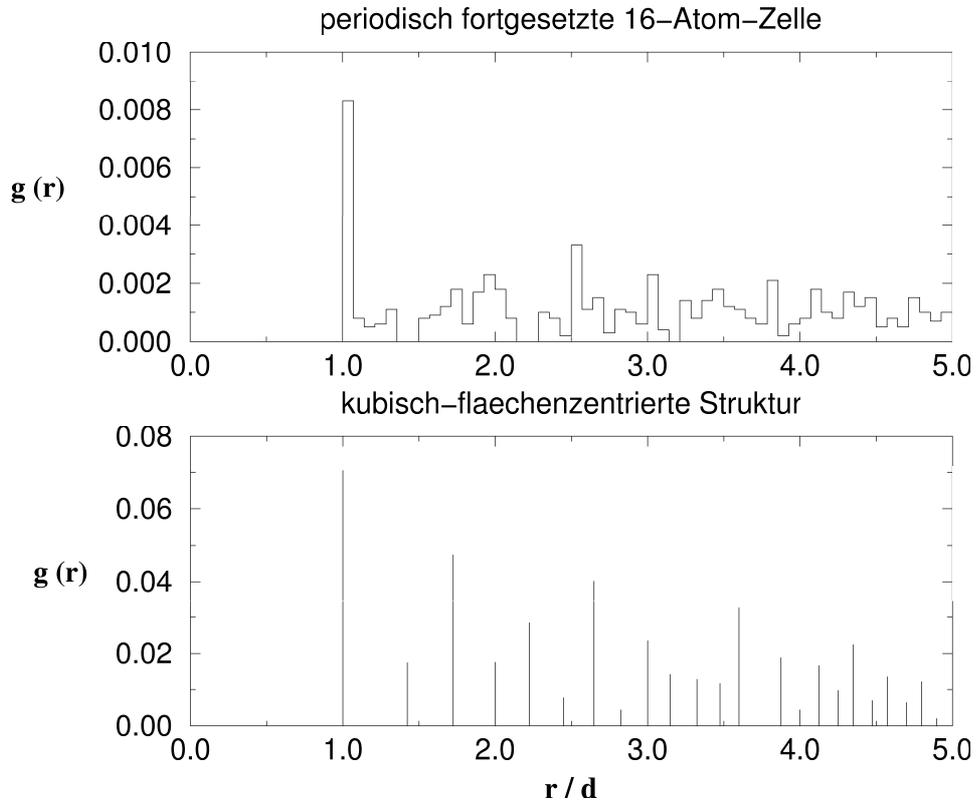


Abbildung 3.3: Paarkorrelationsfunktion einer periodisch fortgesetzten amorphen Superzelle mit 16 Atomen.

Struktur statisch, bis sich alle Atome im Kräftegleichgewicht befinden. Dies geschieht dadurch, daß man die auf ein einzelnes Atom wirkenden Kräfte aus den Paarpotentialen berechnet und die Atome dann entlang dieser Kräfte verschiebt, dabei allerdings immer wieder die kinetische Energie vernachlässigt, die sie bei der Minimierung der potentiellen Energie gewinnen würden. Dabei sollen periodische Randbedingungen gelten. Mit dieser Methode wurden amorphe Superzellen erzeugt, mit denen dann die Bandstrukturechnungen durchgeführt wurden. Für einen Großteil der Rechnungen wurde eine Superzelle mit 16 Atomen benutzt. Abbildung 3.3 zeigt die Paarkorrelationsfunktion dieser Struktur. Zum Vergleich ist $g(r)$ auch für eine kubisch-flächenzentrierte Struktur dargestellt. Die Modellstruktur weist einen hohen Peak bei den nächsten Nachbarn auf. Aufgrund

der periodischen Fortsetzung gibt es bei großen Abständen immer wieder recht hohe Peaks. Aus Abbildung 3.3 wird klar, daß das von uns verwendete Superzellenmodell der amorphen Struktur noch keine genaue Beschreibung einer realen amorphen Struktur (vergleiche Abbildung 3.1) für beliebige Abstände r darstellt. Man muß allerdings bedenken, daß die elektronischen Effekte dominant durch die in der Nähe liegenden Atome bestimmt werden und daß das Strukturmodell für solch kleine Abstände (erste und zweite Nachbaratome) in der Tat eine zumindest qualitativ korrekte Paarkorrelationsfunktion liefert.

4 Die Linear-Muffin-Tin-Orbital Methode

Um die Kohn-Sham-Gleichungen zu lösen, braucht man eine dem zu behandelnden Problem angepaßte Methode. Eine große Anzahl von Methoden ist inzwischen entwickelt worden, um Bandstrukturechnungen durchzuführen. Sie lassen sich grob einteilen in Methoden, die feste Basissätze benutzen, z. B. ebene Wellen oder Atomorbitale, und solche die mit Partialwellen rechnen, die Bedingungen angepaßt werden müssen, die durch die Kristallgeometrie und durch die gegebenen Materialien vorgegeben sind. Lineare Methoden, die auf ein lineares Eigenwertproblem führen, beherrscht man heutzutage sehr gut und kann sie mit vertretbarem Aufwand mit heutigen Rechnern lösen. Die Linear-Muffin-Tin-Orbital-Methode in Atomkugelnäherung (LMTO-ASA-Methode), die sich besonders für die dichten Metalle eignet und die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, soll in diesem Abschnitt vorgestellt werden.

4.1 Die Muffin-Tin-Geometrie

Unter der Muffin-Tin-Geometrie versteht man eine Näherung des Kristallpotentials, mit deren Hilfe man "gute" Basisfunktionen konstruiert. "Gut" heißt dabei, daß sie möglichst viele Eigenschaften der realen Wellenfunktionen schon beinhalten sollten. Die Muffin-Tin-Näherung besteht nun darin, daß man an jedem Atom eine Kugel plaziert - die sogenannte Muffin-Tin-Kugel (MT-Kugel) -, deren Volumen soweit ausgedehnt wird, daß der Kugelrand die Wände der Wigner-Seitz-Zelle gerade berührt. Ihren Radius bezeichnet man mit S_{MT} . Dann setzt man das Potential innerhalb der MT-Kugel als radialsymmetrisch an, und außerhalb im zwischen den Kugeln verbleibenden Bereich wird es auf das konstante Muffin-Tin-Zero-Potential V_{MTZ} gesetzt. Die Lösungen innerhalb und außerhalb der Kugel müssen dann noch stetig und stetig differenzierbar angeschlossen werden. Innerhalb einer MT-Kugel gilt die radiale Schrödingergleichung, in die das effektive Potential $V_{eff}(r)$ eingeht, das eben näherungsweise als radialsymmetrisch angesetzt wird:

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V_{eff}(r) - E \right) r\phi_l(E, r) = 0, \quad r \leq S_{MT}. \quad (4.1)$$

Die Lösung $\phi_l(E, r)$ hängt vom Drehimpuls l ab. Als Zusatzbedingung fordert man, daß die Lösung für $r \rightarrow 0$ das richtige asymptotische Verhalten ($\propto r^{l+1}$) aufweist und zur Energie E gehört. Diese Zusatzbedingungen sind also anders als die Randbedingungen, die man für ein freies Atom fordert, nämlich richtiges asymptotisches Verhalten und Normierbarkeit der Wellenfunktion, die zur Auswahl ganz bestimmter diskreter Energien führt. Im vorliegenden Fall ist dagegen E ein noch freier Parameter, der so ausgewählt wird, daß er in der Nähe der noch zu bestimmenden Eigenenergie der Kristallwellenfunktion liegt. Die Lösung der dreidimensionalen Kohn-Sham-Gleichung in einer Kugel, die bei \mathbf{R} zentriert ist, schreiben wir als

$$\Phi_{\mathbf{R}L}(E, \mathbf{r}) = \Phi_L(E, \mathbf{r}_{\mathbf{R}}) = \phi_l(E, r_{\mathbf{R}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_{\mathbf{R}}) \quad \text{mit } \mathbf{r}_{\mathbf{R}} = \mathbf{r} - \mathbf{R}. \quad (4.2)$$

Hierbei haben wir einige in der LMTO-Literatur übliche Notationen benutzt, die wir noch erklären müssen. Eine Funktion mit einem Index \mathbf{R} ist eine gegenüber dem Ursprung um \mathbf{R} verschobene Funktion. Für die beiden Drehimpulsquantenzahlen (l, m) schreiben wir abkürzend L . Der Hut über einem Vektor steht für seinen Winkelanteil (θ, ϕ) in Kugelkoordinaten. Darüber hinaus wollen wir vereinbaren, daß die $\Phi_{\mathbf{R}L}(E, \mathbf{r})$ normiert sind.

Im Zwischenbereich gilt die Schrödingergleichung für konstantes Potential

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} - \kappa^2 \right) r y_l(\kappa r) = 0, \quad r > S_{MT}, \quad (4.3)$$

wobei

$$\kappa = \sqrt{E - V_{MTZ}} \quad (4.4)$$

die Wellenzahl der Lösung ist. Diese Gleichung ist äquivalent zur Besselschen Differentialgleichung, deren Lösung eine Linarkombination von sphärischen Bessel- und Neumannfunktionen $j_l(\kappa r)$ und $n_l(\kappa r)$ ist. In der Literatur zur LMTO-Methode werden die sphärischen Neumannfunktionen oft als sphärische Hankelfunktionen K_l bezeichnet. Wir vereinbaren für die vollständigen Lösungen folgende zu Gleichung (4.2) analoge Schreibweise

$$\begin{aligned} |J_{\mathbf{R}L}\rangle^\infty &\equiv J_{\mathbf{R}L}^\infty(\mathbf{r}) = J_L^\infty(\mathbf{r}_{\mathbf{R}}) = j_l^\infty(\kappa r_{\mathbf{R}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_{\mathbf{R}}), \quad \text{und} \\ |K_{\mathbf{R}L}\rangle^\infty &\equiv K_{\mathbf{R}L}^\infty(\mathbf{r}) = K_L^\infty(\mathbf{r}_{\mathbf{R}}) = n_l^\infty(\kappa r_{\mathbf{R}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_{\mathbf{R}}). \end{aligned} \quad (4.5)$$

Mit dem Index ∞ wollen wir Funktionen bezeichnen, die sich über den ganzen Raum erstrecken. Bei Anteilen, die sich nur auf die MT-Kugel beziehen, in der das Orbital zentriert ist, werden wir ihn weglassen.

4.2 Atomkugelnäherung (ASA = atomic spheres approximation)

Wie am Anfang des Kapitels bereits erwähnt wurde, haben wir die LMTO-Methode in der Atomkugelnäherung benutzt. Sie wird an dieser Stelle bereits eingeführt, um die folgende Diskussion zu vereinfachen und in ihrem Umfang zu beschränken. Hinter dem, was man unter Atomkugelnäherung versteht, verbergen sich eigentlich zwei Näherungen. Die erste besteht darin, die MT-Kugeln soweit auszudehnen, daß ihr Volumen dem Volumen der Wigner-Seitz-Zelle entspricht. Den Radius, den diese Kugeln dann haben, bezeichnet man auch als Wigner-Seitz-Radius ω , der über folgende Gleichung gegeben ist

$$\frac{4\pi}{3}\omega^3 = \frac{\Omega}{N}, \quad (4.6)$$

wenn Ω das Volumen der Einheitszelle und N die Anzahl der in ihr enthaltenen Atome ist. Die zweite Näherung besteht darin, daß man bei der Konstruktion der Basisfunktionen die kinetische Energie im Zwischenbereich κ^2 gleich Null setzt. In der Atomkugelnäherung sind deshalb nur die Formen von $j_l(\kappa r)$ und $n_l(\kappa r)$ für $\kappa r = \rho \rightarrow 0$ interessant,

$$\begin{aligned} j_l(\rho) &\stackrel{\rho \rightarrow 0}{\sim} (\rho^l) + \dots, \\ n_l(\rho) &\stackrel{\rho \rightarrow 0}{\sim} (\rho^{l+1}) + \dots \end{aligned} \quad (4.7)$$

In diesem Grenzfall divergieren die Besselfunktionen $j_l(\kappa r)$ für $r \rightarrow \infty$. Deshalb sind sie als unphysikalisch für die Lösung im Zwischenbereich, die auch Einhüllfunktion genannt wird, zu verwerfen. Die Einhüllfunktion, die also nur aus der Hankelfunktion $|K_{\mathbf{R}L}\rangle^\infty$ besteht, muß nun an die Lösungen $\phi_l(E, r)$ der radialen Schrödingergleichung (4.1) in allen MT-Kugeln stetig und stetig differenzierbar angeschlossen werden. Bei der Formulierung der Anschlußbedingungen kommt einem das KKR-Entwicklungstheorem zu Hilfe (Korringa, 1947; Kohn und Rostoker, 1954).

4.3 Das KKR-Entwicklungstheorem

Das KKR-Entwicklungstheorem besagt, daß man eine am Ort \mathbf{R} zentrierte Hankelfunktion $|K_{\mathbf{R}L}\rangle^\infty$ innerhalb aller MT-Kugeln an beliebigen Orten $\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}$ nach Besselfunktionen $|J_{\mathbf{R}L}\rangle^\infty$ entwickeln kann. Deshalb läßt sich die Einhüllfunktion folgenderweise darstellen:

$$|K_{\mathbf{R}L}\rangle^\infty = |K_{\mathbf{R}L}\rangle - \sum_{\substack{\mathbf{R}'L' \\ \mathbf{R}' \neq \mathbf{R}}} |J_{\mathbf{R}'L'}\rangle S_{\mathbf{R}'L',\mathbf{R}L}(\kappa) \quad (4.8)$$

Die Entwicklung von $|K_{\mathbf{R}L}\rangle^\infty$ bei \mathbf{R}' konvergiert innerhalb einer Kugel um \mathbf{R}' mit dem Radius $|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|$. Die Matrix $S(\kappa)$ mit den Matrixelementen $S_{\mathbf{R}'L',\mathbf{R}L}(\kappa)$ heißt KKR-Strukturmatrix, ihre Elemente Strukturkonstanten.

Ein Problem der Einhüllfunktion $|K_{\mathbf{R}L}\rangle^\infty$ in dieser Darstellung - der sogenannten konventionellen Darstellung - ist, daß sie nur wie r^{-l-1} für $r \rightarrow \infty$ abfällt. Das erfordert es, daß die Entwicklung (4.8) bis zu weit entfernten Nachbarn ausgedehnt werden muß. Es ist aber möglich, eine andere Darstellung zu wählen, die sogenannte stark lokalisierte oder Tight-Binding-Darstellung, in der die Einhüllfunktionen schneller abklingen. In dieser Darstellung kann man die Entwicklung der Einhüllfunktion bald nach einem Abschneideradius r_{max} von wenigen Wigner-Seitz-Radien ω abbrechen. Konvergenztests bezüglich von r_{max} haben gezeigt, daß es reicht, ihn zu 3.2ω zu wählen. Mit diesem Wert wurden die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit erzielt. Das schnellere Abfallen in der stark lokalisierten Darstellung, die man auch die α -Darstellung nennt, erreicht man dadurch, daß man einer konventionellen Hankelfunktion $|K_{\mathbf{R}L}\rangle^\infty$ weitere konventionelle Hankelfunktionen überlagert. Die Einhüllfunktionen in beiden Darstellungen lassen sich durch eine lineare Transformation ineinander überführen. Man fordert, daß in der α -Darstellung ebenfalls ein Entwicklungstheorem gilt, das die formale Gestalt von Gleichung (4.8) hat. Über diese Forderung erhält man dann verallgemeinerte Besselfunktionen $|J_{\mathbf{R}L}^\alpha\rangle^\infty$ und eine verallgemeinerte Strukturmatrix $S^\alpha(\kappa)$.

Die Entwicklung in Gleichung (4.8) läßt sich in der Praxis natürlich auch nicht bis zu unendlich hohen Drehimpulsanteilen durchführen. Hier geht ein weiterer Parameter in die Rechnung ein, bezüglich dessen man Konvergenztests durchführen muß, nämlich ein maximaler Drehimpuls l_{max} , der bei der Entwicklung berücksichtigt wird. Dieses l_{max} wird in der Regel dem maximalen l gleich-

gesetzt, das bei der Wahl der lokalisierten Basisfunktionen auftritt, aus denen dann die Valenzbänder gebildet werden.

4.4 Die Linearisierung des Problems durch Augmentierung

Die LMTO-Methode ist, wie der Name schon sagt, eine lineare Methode. Die Linearität erreicht man dadurch, daß die bisher energieabhängigen Wellenfunktionen ϕ_l und Einhüllfunktionen $|K_{\mathbf{RL}}\rangle^\infty$ energieunabhängig gemacht werden. Dies erreicht man einerseits dadurch, daß die Lösungen der radialen Kohn-Sham-Gleichung (4.1) bis zur 1. Ordnung um eine geschickt gewählte Energie E_ν entwickelt werden

$$\Phi(E, \mathbf{r}) = \Phi(E_\nu, \mathbf{r}) + (E - E_\nu) \cdot \left. \frac{\partial}{\partial E} \Phi(E, \mathbf{r}) \right|_{E=E_\nu} + \dots \quad (4.9)$$

wobei $E - E_\nu$ ebenfalls fest vorgegeben wird; andererseits ersetzt man die Einhüllfunktion $|K_{\mathbf{RL}}\rangle^\infty$ durch Linearkombinationen von $\Phi_l(E_\nu, \mathbf{r})$ und ihrer Energieableitung $\dot{\Phi}_l(E_\nu, \mathbf{r})$, um die Anschlußbedingungen am Kugelrand zu erfüllen. Die Energieableitung kennzeichnet man dabei mit einem Punkt. Die Funktion $\Phi_l(E_\nu, \mathbf{r})$ allein reicht nicht aus, die Anschlußbedingungen zu erfüllen. Die Funktion, mit der man erweitert, muß im Ursprung regulär sein und eine andere logarithmische Ableitung am Kugelrand als $\Phi_l(E_\nu, \mathbf{r})$ (im folgenden bezeichnet durch $\Phi_{\nu l}(\mathbf{r})$) besitzen. Es gibt eine ganze Anzahl von wählbaren Funktionen. Die Wahl von $\dot{\Phi}_l(E_\nu, \mathbf{r})$ (im folgenden bezeichnet durch $\dot{\Phi}_{\nu l}(\mathbf{r})$) als Augmentierfunktion erweist sich aber als geschickt. Einerseits hat man sie durch die lineare Näherung (4.9) bei der Rechnung sowieso zur Verfügung, andererseits ist sie orthogonal zu $\Phi_{\nu l}(\mathbf{r})$ wegen der Normierung. Mit Hilfe der Augmentierfunktion kann man auch ein Kriterium formulieren, um zu überprüfen, ob die Energie E_ν , um die entwickelt wird, geschickt gewählt wurde. Braucht man einen großen Anteil der Energieableitung, um die Anschlußbedingungen zu erfüllen, so war E_ν keine geschickte Wahl. In der Regel wählt man in der Rechnung E_ν als Energieschwerpunkt eines Bandes. Dieser wird von Iterationszyklus zu Iterationszyklus neu bestimmt. Diese ständige Anpassung führt gerade dazu, daß man in der LMTO-Methode mit einem Minimalbasissatz auskommt.

4.5 Lineare Muffin-Tin-Orbitale

Damit haben wir in Kürze alles besprochen, was zur Konstruktion der augmentierten, linearen MT-Orbitalen $|\chi_{\mathbf{RL}}\rangle^\infty$ notwendig ist. Sie lassen sich dann in folgender Form schreiben

$$|\chi_{\mathbf{RL}}\rangle^\infty = \underbrace{\left| A_{\mathbf{RL}}\Phi_{\nu\mathbf{RL}} + B_{\mathbf{RL}}\dot{\Phi}_{\nu\mathbf{RL}} \right\rangle}_{\text{Kopfanteil}} - \underbrace{\sum_{\mathbf{R}'L'} S_{\mathbf{R}'L',\mathbf{RL}} \left| C_{\mathbf{R}'L'}\dot{\Phi}_{\nu\mathbf{R}'L'} + D_{\mathbf{R}'L'}\Phi_{\nu\mathbf{R}'L'} \right\rangle}_{\text{Schwanzanteil}}. \quad (4.10)$$

Dabei sind die auftretenden Koeffizienten gegeben durch

$$\begin{aligned} A_{\mathbf{RL}} &= -W(K_{\mathbf{RL}}, \dot{\Phi}_{\nu\mathbf{RL}}), \\ B_{\mathbf{RL}} &= W(K_{\mathbf{RL}}, \Phi_{\nu\mathbf{RL}}), \\ C_{\mathbf{RL}} &= W(J_{\mathbf{RL}}, \Phi_{\nu\mathbf{RL}}), \\ D_{\mathbf{RL}} &= -W(J_{\mathbf{RL}}, \dot{\Phi}_{\nu\mathbf{RL}}), \end{aligned} \quad (4.11)$$

wobei $W(f, g)$ die Wronski-Determinante, ausgewertet am Kugelrand, ist,

$$W(f, g) = \left[f(x) \frac{d}{dx} g(x) - g(x) \frac{d}{dx} f(x) \right] \Big|_{x=S_{MT}}. \quad (4.12)$$

In Gleichung (4.10) wurde noch darauf hingewiesen, daß man bei den augmentierten, linearen MT-Orbitalen den ersten Teil den Kopfanteil nennt und den zweiten, in dem nach Drehimpulsen und an anderen Orten lokalisierten Orbitalen entwickelt wird, den Schwanzanteil.

4.6 Bildung von Blochfunktionen

Aus den linearen MT-Orbitalen (4.10) können nun durch Bildung von Blochfunktionen gitterperiodische Wellenfunktionen erzeugt werden, mit denen wir eine lineare Säkulargleichung aufstellen können

$$\chi_{\mathbf{RLk}}(\mathbf{r}) = \sum_j \exp(i\mathbf{k}\mathbf{T}_j) \chi_{\mathbf{RL}}(\mathbf{r} - \mathbf{T}_j). \quad (4.13)$$

Die allgemeine Kristallwellenfunktion ist nun eine Linearkombination von Blochsummen von linearen MT-Orbitalen

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}L} b_{\mathbf{R}L}^{n\mathbf{k}} \chi_{\mathbf{R}L\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (4.14)$$

Setzt man diesen Ansatz in die Schrödingergleichung ein, so führt dies schließlich zu folgender Säkulargleichung in Matrixschreibweise (\mathbf{b} ist dabei ein Vektor mit den Koeffizienten $b_{\mathbf{R}L}^{n\mathbf{k}}$)

$$(\underline{\mathbf{H}} - E\underline{\mathbf{Q}}) \mathbf{b} = 0 \quad (4.15)$$

mit der Hamiltonmatrix $\underline{\mathbf{H}}$ mit den Matrixelementen $\langle \chi_{\mathbf{R}L\mathbf{k}} | \mathbf{H} | \chi_{\mathbf{R}'L'\mathbf{k}} \rangle$ und der Überlappmatrix $\underline{\mathbf{Q}}$ mit den Matrixelementen $\langle \chi_{\mathbf{R}L\mathbf{k}} | \chi_{\mathbf{R}'L'\mathbf{k}} \rangle$.

4.7 Über die Atomkugelnäherung hinaus: Die Combined Correction

Die in diesem Kapitel bisher beschriebene Prozedur liefert für viele Anwendungen akzeptable Ergebnisse. Dennoch braucht man in manchen Fällen sehr genaue Energiebänder. Die Genauigkeit der Rechnungen läßt sich durch eine Prozedur erhöhen, die man die Combined Correction nennt. Diese Prozedur verbindet im wesentlichen zwei Korrekturen.

Dadurch, daß in der Atomkugelnäherung die MT-Kugeln soweit ausgedehnt werden, daß ihr Volumen dem Volumen der Wigner-Seitz-Zelle entspricht, kommt es dazu, daß die Atomkugeln einander überlappen und der Zwischenbereich vernachlässigt wird. Über den Überlappbereich wird zweimal integriert, über den Zwischenbereich gar nicht. Da sich durch die Konstruktion der Atomkugeln die Volumina von Zwischenbereich und Überlappbereich entsprechen, sollte es zu einer Verbesserung führen, wenn man die doppelte Integration in den Zwischenbereich verlagern kann. Dies geschieht dadurch, daß man folgende Störung einführt

$$\Delta V = (V_{MTZ} - E + \kappa^2) (\Theta_{WS}(\mathbf{r}) - \Theta_{Kugel}(r)). \quad (4.16)$$

Hierbei sollen Θ_{WS} und Θ_{Kugel} Stufenfunktionen sein, die den Bereich der Wigner-Seitz-Zelle bzw. der Atomkugel auswählen, d. h. sie sind gleich 1, wenn \mathbf{r} innerhalb von Wigner-Seitz-Zelle bzw. Atomkugel liegt, und 0 sonst. Die Störung ist gerade

so gewählt, daß der Zwischenbereich positiv gezählt wird und der Überlappbereich negativ. Um die Beiträge von ΔV zur Hamiltonmatrix und zur Überlappmatrix zu berechnen, startet man bei einem Kristall mit im ganzen Raum konstanten Potential. Die Muffin-Tin-Orbitale $|\tilde{\chi}_{\mathbf{RL}}\rangle^\infty$ entsprechen dann bis auf einen Skalierungsfaktor $c_{\mathbf{RL}}$ den Hankelfunktionen. Konstruiert man daraus Blochfunktionen $|\tilde{\chi}_{\mathbf{RLk}}\rangle_\Omega$, so lauten die Matrixelemente der Störung

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\chi}_{\mathbf{RLk}} | \Delta V | \tilde{\chi}_{\mathbf{R'L'k}} \rangle &= (V_{MTZ} - E + \kappa^2) \langle \tilde{\chi}_{\mathbf{RLk}} | \tilde{\chi}_{\mathbf{R'L'k}} \rangle_\Omega \\ &\quad - (V_{MTZ} - E + \kappa^2) \langle \tilde{\chi}_{\mathbf{RLk}} | \tilde{\chi}_{\mathbf{R'L'k}} \rangle \end{aligned} \quad (4.17)$$

wobei $\langle \cdot | \cdot \rangle_\Omega$ für eine Integration über die Einheitszelle steht. Bei der gewinkelten Klammer ohne Index wird über die Atomkugel integriert. Die Matrixelemente $\langle \tilde{\chi}_{\mathbf{RLk}} | \tilde{\chi}_{\mathbf{R'L'k}} \rangle_\Omega$ über die Einheitszelle lassen sich exakt berechnen (Andersen *et al.*, 1987, S. 63). Exakt heißt dabei, daß der Schwanzanteil in seiner Entwicklung alle Drehimpulse L enthält. Wir wenden auf den Anteil innerhalb der Kugel $|\tilde{\chi}_{\mathbf{RLk}}\rangle$ das Entwicklungstheorem an und schreiben den Schwanzanteil als

$$c_{\mathbf{RL}} \sum_{\mathbf{R'L'}} |J_{\mathbf{R'L'}}\rangle S_{\mathbf{R'L'},\mathbf{RL}}. \quad (4.18)$$

Auch die Matrixelemente $\langle \tilde{\chi}_{\mathbf{RL}} | \tilde{\chi}_{\mathbf{R'L'}} \rangle$ lassen sich einfach angeben und zur Berechnung der Hamiltonmatrix und der Überlappmatrix hinzufügen. In die Berechnung dieser Matrixelemente gehen die Schwanzanteile ein, die wie in Abschnitt (4.3) schon erwähnt wurde, nur bis zu einem bestimmten maximalen Abstand und einem maximalen Drehimpuls l_{max} entwickelt werden. Dies ist gleichbedeutend damit, daß hier der Schwanzanteil wie folgt berücksichtigt wird:

$$c_{\mathbf{RL}} \sum_{\substack{\mathbf{R'L'} \\ l' \leq l_{max}}} |J_{\mathbf{R'L'}}\rangle S_{\mathbf{R'L'},\mathbf{RL}}. \quad (4.19)$$

Durch dieses Vorgehen bleiben in der Kugel Anteile mit Drehimpulsen $l > l_{max}$ übrig von Lösungen der Kohn-Sham-Gleichung für konstantes Potential. Daraus ergibt sich eine weitere Korrektur, die durch die Combined Correction gemacht wird, wenn man wie oben beschrieben vorgeht. Man berücksichtigt bei der Berechnung der Hamilton- und der Überlappmatrix in der Entwicklung der Schwanzanteile Drehimpulse mit $l > l_{max}$. Für $l \leq l_{max}$ werden Schwanzanteile

von Lösungen der Kohn-Sham-Gleichung mit dem vollen Potential berücksichtigt. Für $l > l_{max}$ Lösungen zu konstantem Potential. Dies ist eine vernünftige Näherung, da der Zentrifugalterm $l(l+1)/r^2$ in der radialen Kohn-Sham-Gleichung für hohe Drehimpulse l immer dominierender wird, die Elektronen können deshalb immer besser als freie Elektronen beschrieben werden.

5 Ergebnisse

5.1 Magnetismus in 3d- und 4d-Übergangsmetallen

Freie Atome von Übergangsmetallen besitzen Grundzustandskonfigurationen gemäß den Hundschen Regeln und daraus resultierende magnetische Momente. Die erste Hundsche Regel bestimmt dabei die Spinquantenzahl S des Grundzustands (siehe Abschnitt 2.1). Bandstrukturrechnungen in der lokalen-Spin-Dichtennäherung enthalten die Kopplungen, die zur 1. Hundsche Regel führen. Alle kondensierten Übergangsmetalle weisen bei hinreichend großen Volumina magnetisches Verhalten auf, denn sie gehen dann in den Grenzfall des freien Atoms über. Die 3d-Übergangsmetalle von Scandium bis Nickel und die 4d-Übergangsmetalle Rhodium und Palladium sind ausführlich diesbezüglich untersucht worden (Moruzzi *et al.*, 1986; Moruzzi, 1986; Moruzzi *et al.*, 1988; Moruzzi und Marcus, 1988b; Moruzzi und Marcus, 1988a; Moruzzi und Marcus, 1989). Es kam heraus, daß alle 3d-Übergangsmetalle sowohl in der kubisch-flächenzentrierten als auch in der kubisch-raumzentrierten Struktur bei hinreichend großen Volumina magnetisch werden. Rhodium und Palladium wurden nur in der kubisch-flächenzentrierten Phase untersucht, dort gilt aber das gleiche. Das Volumen, bei dem der Übergang vom paramagnetischen in den ferromagnetischen Zustand stattfindet, soll im weiteren Verlauf der Diskussion das kritische Volumen V_C genannt werden. Dementsprechend gibt es bei den kristallinen Strukturen eine kritische Gitterkonstante a_C und bei allen Strukturen eine kritische Dichte ρ_C . Die erwähnten Untersuchungen zeigten, daß es bei mehreren Materialien mehrere Übergänge zwischen verschiedenen magnetischen Zuständen gibt und daß verschiedene Zustände bei einer bestimmten Dichte metastabil nebeneinander existieren können. Eines der interessantesten Beispiele ist kubisch-flächenzentriertes Eisen, bei dem es in einem bestimmten Dichtebereich neben dem paramagnetischen Zustand zwei verschiedene ferromagnetische Zustände gibt, die unterschiedliche magnetische Momente besitzen. Man spricht hier von einem low-spin- und einem high-spin-Zustand. Bei der Existenz verschiedener magnetischer Zustände spricht man von Metamagnetismus. Physikalisch bedeutet dies, daß man durch Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes die Magnetisierung eines Einkristalls im Grundzustand ändern kann. Jedes Volumen, bei dem ein Übergang stattfindet, wird als kritisches Vo-

lumen bezeichnet, und man kann die Materialien je nach Anzahl der Übergänge klassifizieren (Moruzzi, 1986). Bei den im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich untersuchten Materialien Kobalt und Palladium liegen die Verhältnisse allerdings einfach. Bei beiden gibt es zwar einen Dichtebereich, in dem Metamagnetismus von paramagnetischem und ferromagnetischem Zustand vorliegt, er ist jedoch klein. Dies äußert sich in unseren Rechnungen dadurch, daß man einen Hystereseeffekt beobachten kann, wenn man die Kurve des magnetischen Moments als Funktion der Gitterkonstanten $M(a)$ in zwei verschiedene Richtungen durchläuft. Beginnt man bei kleinen Werten, bei denen kein Ferromagnetismus möglich ist, und steigert den Wert der Gitterkonstanten a langsam, wobei man als Startwert für die Rechnung beim nächst größeren a die zuletzt erhaltene Lösung nimmt, so wird man bei einem bestimmten Wert a_1 eine ferromagnetische Lösung erhalten. Durchläuft man die Kurve in der anderen Richtung ausgehend von einer ferromagnetischen Lösung, so bricht das magnetische Moment wieder bei einem bestimmten Wert a_2 zusammen. Metamagnetismus liegt dann vor, wenn a_2 etwas kleiner ist als a_1 . Wenn weiter unten im Text von kritischen Größen die Rede ist, so beziehen sie sich immer auf die a_2 äquivalenten Größen, also auf den Wert, bei dem der Ferromagnetismus aufhört zu existieren.

Die oben beschriebenen Zusammenhänge zwischen Dichte und Magnetismus wurden im Rahmen dieser Arbeit bei den reinen Materialien Kobalt und Palladium und den aus ihnen bestehenden Legierungen untersucht. Insbesondere beschäftigte ich mich ausführlich mit der Gleichgewichtsgitterkonstanten von Palladium. Die Ergebnisse für Palladium werden im nächsten Abschnitt vorgestellt, gefolgt von denjenigen für Kobalt in Abschnitt 5.3. Der folgende Abschnitt 5.4 diskutiert den Einfluß einer Palladiumumgebung auf den Magnetismus von 3d-Übergangsmetallen. Der Abschnitt 5.5 stellt schließlich die Ergebnisse für $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x$ -Legierungen vor.

5.2 Palladium

Palladium sticht unter den Übergangsmetallen hervor wegen seiner ungewöhnlichen Eigenschaften. Es besitzt eine sehr hohe magnetische Suszeptibilität, die bei tiefen Temperaturen ein anomales Verhalten zeigt (Hoare und Matthews, 1952).

Verdünnte Legierungen von 3d- und 4d-Übergangsmetallen mit Palladium sind ferromagnetisch und weisen das Phänomen der riesigen Momente auf. Aufgrund dieser Tendenz zu starkem magnetischem Verhalten wird Palladium als ein am Beginn stehender Ferromagnet bezeichnet, dessen Studium äußerst interessant ist.

5.2.1 Kristallines, kubisch-flächenzentriertes Pd

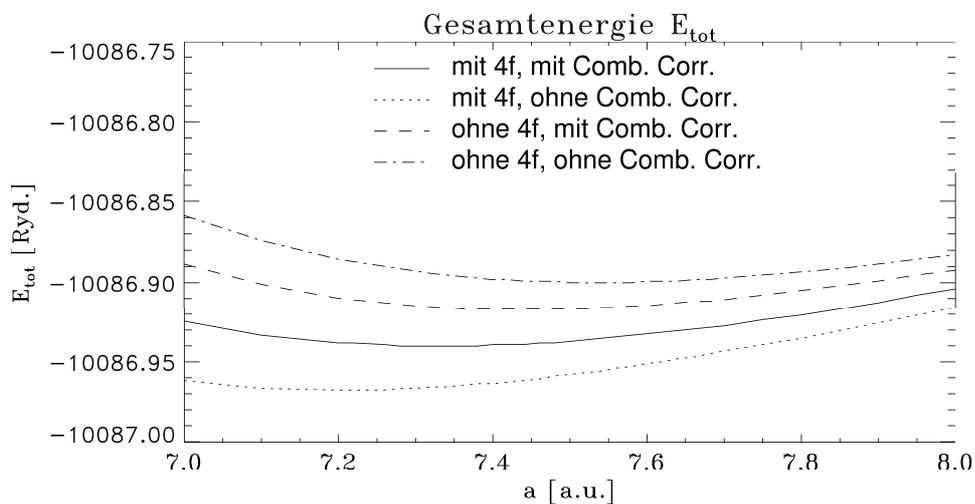
In Abschnitt 5.2.1.1 werden meine Ergebnisse für die Kohäsionseigenschaften vorgestellt und mit denjenigen anderer Autoren verglichen. Insbesondere geht es um die Gleichgewichtsgitterkonstante und ihre im Rahmen der hier verwendeten Methode genauestmögliche Berechnung. In Abschnitt 5.2.1.2 werden die magnetischen Eigenschaften diskutiert, und es wird geklärt, was berücksichtigt werden muß, um den Magnetismus von Palladium hinreichend genau zu beschreiben.

5.2.1.1 Kohäsionseigenschaften

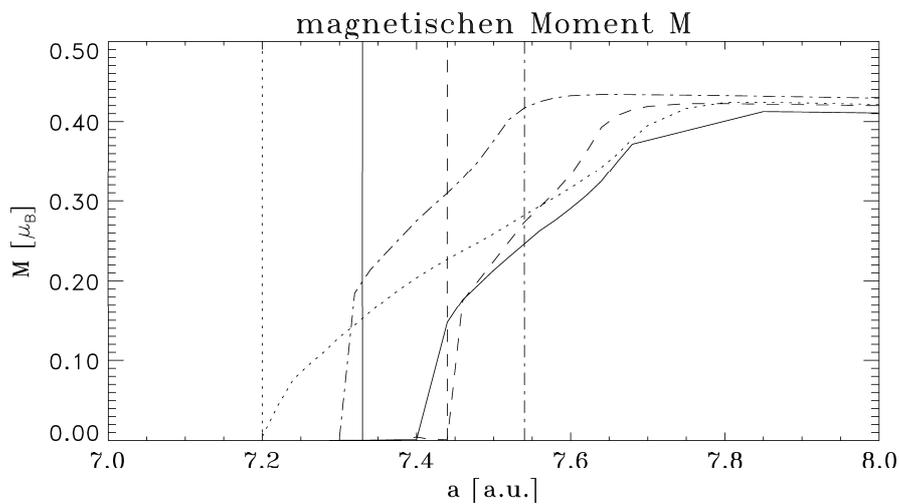
Die Kohäsionseigenschaften von Übergangsmetallen wie Kohäsionsenergie, Gitterkonstante und Kompressionsmodul sind ausführlich im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie mit selbstkonsistenten Bandstrukturechnungen untersucht worden. Erste systematische Studien dieser Eigenschaften für 3d- und 4d-Übergangsmetalle unter Vernachlässigung des Magnetismus lieferten sehr gute Ergebnisse im Vergleich zum Experiment mit Ausnahme der magnetischen Elemente von Chrom bis Nickel (Janak, 1977; Moruzzi *et al.*, 1978b). Diese Abweichungen haben ihre Ursache im Magnetismus. Spin-polarisierte Rechnungen konnten diese Fehler weitgehend korrigieren und zusätzlich das Auftreten von Ferromagnetismus vorhersagen sowie magnetische Suszeptibilitäten liefern.

Dennoch treten natürlich Fehler auf, einerseits systematische durch Verwendung der lokalen-Spin-Dichte-Näherung oder Vernachlässigung relativistischer Effekte, andererseits methodenspezifische durch Auswahl von Basisfunktionen und Näherungen des Kristallpotentials. Diese Fehler sollen im folgenden diskutiert werden.

Die lokale-Spin-Dichte-Näherung führte zu einer systematischen Unterschätzung der Gitterkonstanten, wenn sonst keine Näherungen in die Berechnung eingingen.



a)



b)

Abbildung 5.1: Ergebnisse für kubisch-flächenzentriertes Palladium mit unterschiedlichen Parametern: mit und ohne Berücksichtigung der 4f-Orbitale jeweils mit und ohne Combined Correction. a) Gesamtenergie E_{tot} und b) magnetisches Moment M als Funktion der Gitterkonstanten a .

LMTO-ASA					Experiment
Basissatz	5s5p4d4f	5s5p4d4f	5s5p4d	5s5p4d	
Comb. Corr.	×	·	×	·	
a_0 [a.u.]	7.33	7.20	7.44	7.54	7.35
a_0 [Å]	3.88	3.81	3.94	3.99	3.89

Tabelle 5.1: Gleichgewichtsgitterkonstante a_0 wie man sie bei der Verwendung verschiedener Basissätze erhält. In der ersten Zeile steht der verwendete Basissatz für die Valenzelektronen. In der zweiten Zeile ist angegeben, ob die Combined Correction verwendet wurde (×) oder nicht (·).

In der Praxis gibt es natürlich weitere Fehlerquellen. Die LMTO-ASA-Methode macht natürlich durch ihre Näherung des Kristallpotentials Fehler. Die Anwendung der Atomkugelnäherung (ASA) ist eine Näherung für die in die Kohn-Sham-Gleichungen eingehenden Hamiltonmatrix. Diese Fehler versucht man durch die Combined Correction (Andersen, 1976) zumindest teilweise zu korrigieren. Ein weiteres Problem besteht darin, daß man in der Rechenpraxis keine im mathematischen Sinne vollständigen Basissätze verwenden kann, die ja im allgemeinen unendlich groß wären. Man muß daher immer einen Basissatz verwenden, der bezüglich der zu untersuchenden Eigenschaften “fast vollständig” ist, d.h. mit dem die zu berechnenden Eigenschaften mit einer gewünschten Genauigkeit erhalten werden. Zur Bestimmung eines solchen Basissatzes müssen Konvergenztests durchgeführt werden, in denen man die Auswirkungen auf die zu untersuchenden Größen durch Hinzunahme von weiteren Basisfunktionen bestimmt. Solche Tests wurden zunächst für Palladium durchgeführt im Hinblick auf die Gleichgewichtsgitterkonstante und die magnetischen Eigenschaften. Die Ergebnisse werden am Ende dieses Abschnitts und im nächsten referiert.

Eine weitere Quelle von systematischen Fehlern in den klassischen Kohn-Sham-Gleichungen ist natürlich die Vernachlässigung von relativistischen Effekten. Die relativistischen Korrekturen erster Ordnung in v/c der Schrödingergleichung enthalten drei Terme: den Darwin-Term, Terme, die die Masse korrigieren und einen Term, der die Spin-Bahn-Kopplung beschreibt. Berücksichtigt man nur die ersten beiden Korrekturen, so spricht man von der skalarrelativistischen

Näherung (Gollisch und Fritsche, 1978; Koelling und Harmon, 1977), die in den dieser Arbeit zugrunde liegenden Rechnungen verwendet wurde. Sie verringert die Gleichgewichtsgitterkonstanten von den 4d-Übergangsmetallen Rhodium, Palladium und Silber um 2-3% und von den 5d-Übergangsmetallen Iridium, Platin und Gold um 4-5% bei Verwendung eines gemischten Basissatzes aus ebenen Wellen und energieunabhängigen lokalisierten Funktionen (Elsässer *et al.*, 1990). Bei anderen Methoden liegen die skalarrelativistischen Korrekturen in der gleichen Größenordnung. Je schwerer die Elemente, desto größer die auftretenden kinetischen Energien, desto größer sind die Korrekturen. Die Spin-Bahn-Kopplung hat ebenfalls einen - wenn auch geringen - Einfluß auf die Bandstruktur von Palladium (MacDonald *et al.*, 1990). Der Einfluß auf die Kohäsionseigenschaften ist in dieser Arbeit nicht untersucht worden. Es gibt aber Rechnungen, die einen Einfluß der Spin-Bahn-Kopplung auf die Zustandsdichte an der Fermikante zeigen, so daß sich das kritische Volumen V_C ändert. Darauf soll weiter unten noch eingegangen werden.

Die Combined Correction verändert ebenfalls die Grundzustandseigenschaften. Ihr Einfluß darauf und die Verwendung unterschiedlicher Basissätze wurden zunächst untersucht.

Abbildung 5.1 zeigt die berechneten Kurven für kubisch-flächenzentriertes Palladium in einem Bereich um die Gleichgewichtsgitterkonstante. Abbildung 5.1 a) zeigt die Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstanten für verschiedene Parameter. Die Energieunterschiede zwischen einer spinpolarisierten und einer nichtspinpolarisierten Rechnung sind so gering (siehe Abbildung 5.6), daß sie in dieser Auftragung nicht mehr aufgelöst werden. Es wurde der Einfluß der 4f-Orbitale¹ und der Combined Correction untersucht. In Abbildung 5.1 b) ist das magnetische Moment pro Palladiumatom in Einheiten des Bohrschen Magnetons

¹Die 4f-Orbitale wurden in den hier gezeigten Ergebnissen voll mitgenommen. Es wurden auch Rechnungen gemacht, bei denen die 4f-Orbitale mit Hilfe eines von Löwdin (Löwdin, 1951a) entwickelten Verfahrens störungstheoretisch behandelt wurden (down-folding). Dabei ergab sich, daß die Abweichungen zwischen beiden Berechnungen minimal waren: Bei der Gesamtenergie E_{tot} waren die Differenzen kleiner als 3 mRyd. Bei den Energieunterschieden zwischen spinpolarisierten und nicht-spinpolarisierten Lösungen waren sie schon kleiner als 10^{-6} Ryd. Bei den magnetischen Momenten waren die Differenzen kleiner als $3 \cdot 10^{-3} \mu_B$. Deshalb wurden alle weiteren Rechnungen mit 4f-Orbitalen mit störungstheoretischer Behandlung durchgeführt.

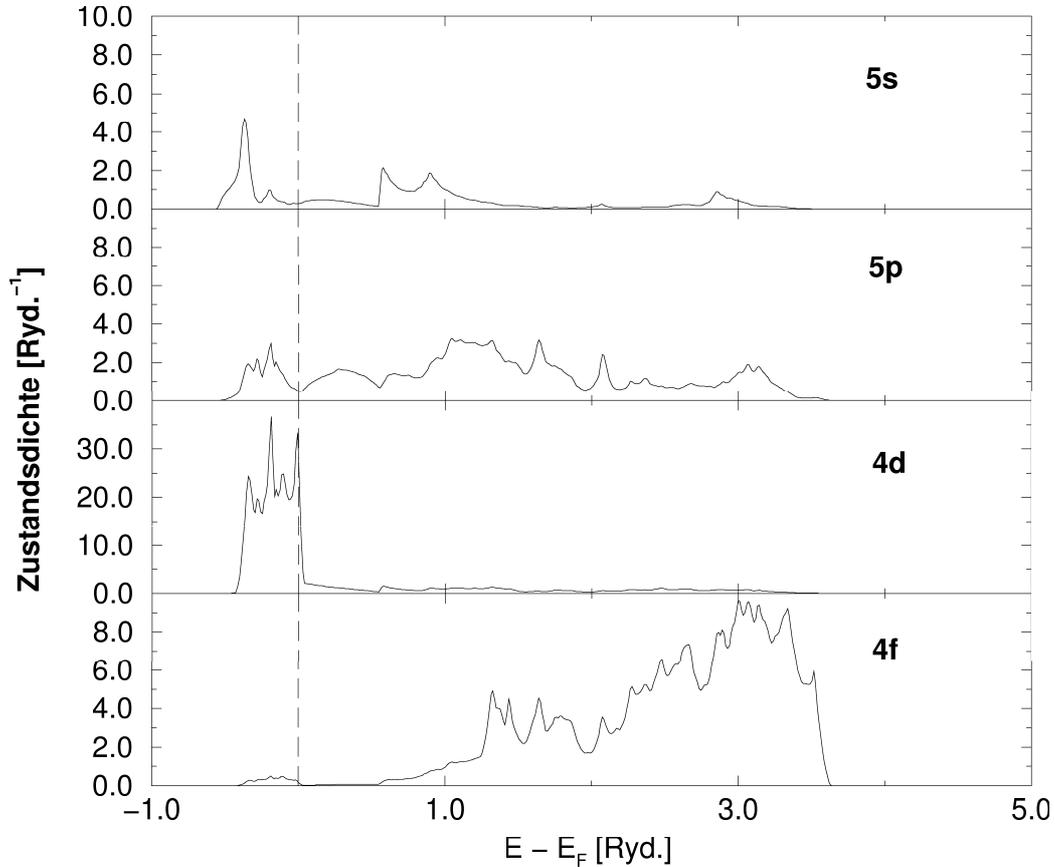


Abbildung 5.2: Zustandsdichte von kubisch-flächenzentriertem Palladium berechnet unter Berücksichtigung der 4f-Orbitale und mit Combined Correction. Aufgeteilt nach den Valenzbasisfunktionen 5s, 5p, 4d und 4f. Die gestrichelte Linie gibt die Fermienergie an.

μ_B dargestellt. Die senkrechten Striche geben die Gleichgewichtsgitterkonstante zum verwendeten Parametersatz an.

Die Gleichgewichtsgitterkonstante a_0 hängt stark vom verwendeten Parametersatz ab (Tabelle 5.1). Nur mit 4f-Orbitalen erhält man eine Gleichgewichtsgitterkonstante, die unterhalb des experimentellen Wertes liegt, wie es in der skalarrelativistischen Näherung bei Verwendung der lokalen-Dichte-Näherung sein sollte. Die 4f-Orbitale sind also notwendig zur korrekten Behandlung der Kohäsionseigenschaften. Bei Berücksichtigung der 4f-Orbitale korrigiert die Combined Correction a_0 von 7.20 a.u. nach oben auf 7.33 a.u., was dem experimentellen Wert

von 7.35 a.u. am nächsten kommt. Ohne 4f-Orbitale verringert die Combined Correction den Wert von 7.54 auf 7.44 a.u. Abbildung 5.2 zeigt die Zustandsdichte bei Berücksichtigung der 4f-Orbitale und der Combined Correction. Man beachte, daß die Zustandsdichten der 5s-, 5p- und 4f-Zustände im gleichen Maßstab aufgetragen sind, die Zustandsdichte des 4d-Bandes dagegen um das Vierfache gestaucht ist. Das Bild ist typisch für Übergangsmetalle. Die 5s- und 5p-Zustände bilden breite Bänder, die im Fall von Palladium ein halbes Rydberg unter der Fermikante beginnen und sich bis ungefähr 3.5 Ryd. über die Fermikante hinaus erstrecken. Die 4d-Bänder sind nur auf einen schmalen Bereich von einem halben Rydberg nahe der Fermikante beschränkt. Der Hauptbeitrag der 4f-Bänder zur Zustandsdichte ist in einem Bereich weit oberhalb der Fermikante anzutreffen. Dennoch reichen sie bis knapp unter die Fermikante². In atomarem Palladium sind nur die 4d-Zustände mit 10 Elektronen besetzt. Im Kristall liefern die 4d-Zustände immer noch den größten Beitrag (Besetzung: $5s^{0.60}5p^{0.63}4d^{8.76}4f^{0.12}$). Eine relativistische Behandlung (Fritsche *et al.*, 1987) mit Spin-Bahn-Kopplung liefert ähnliche Resultate (Besetzung: $5s^{0.61}5p^{0.61}4d^{8.62}4f^{0.11}$).

Zusammenfassend stellen wir fest, daß die 4f-Orbitale benötigt werden, um Palladium vollständig zu beschreiben. Ebenso führt die Combined Correction zu nicht zu vernachlässigenden Korrekturen bei der Bestimmung der Gitterkonstanten. Sie sollte bei der Bestimmung von Kohäsionseigenschaften benutzt werden. Die Frage ist nun, wie stark die magnetischen Eigenschaften wie magnetische Momente und kritische Volumina bei den unterschiedlichen Berechnungsarten variieren. Dieses wird im nächsten Abschnitt geklärt.

5.2.1.2 Magnetische Eigenschaften

Wenden wir uns nun den magnetischen Eigenschaften zu. Palladium und Platin sind isoelektronisch zu Ni, das ferromagnetisch ist. Wie schon erwähnt, konnte für Palladium in verschiedenen Rechnungen bestätigt werden, daß es bei vergrößerter Gitterkonstante ferromagnetisch wird. Auch die im Rahmen dieser Arbeit

²Es sollte allerdings noch erwähnt werden, daß man nicht erwarten darf, daß die Zustandsdichten weit oberhalb der Fermienergie sehr genau sind. Denn bei Energien weit oberhalb der Fermienergie liegt der Bandschwerpunkt, der zur Augmentierung verwendet wird, viel tiefer, so daß die lineare Näherung der MT-Orbitale nicht mehr besonders gut ist.

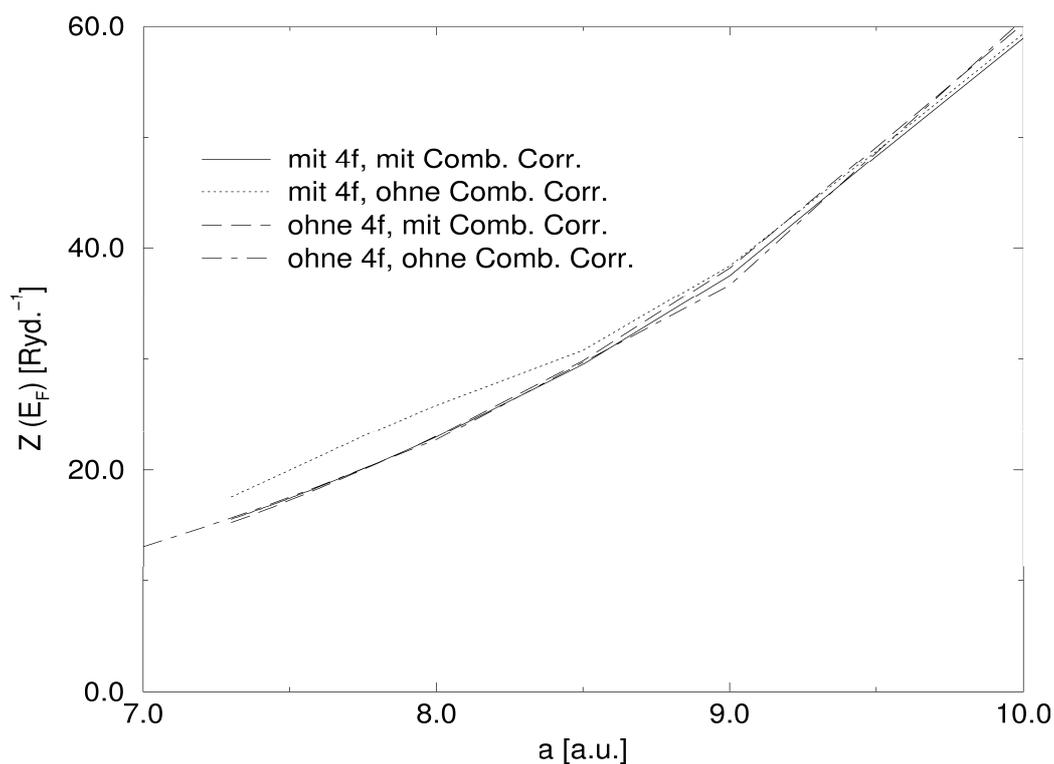


Abbildung 5.3: Zustandsdichte an der Fermikante für kubisch-flächenzentriertes Palladium als Funktion der Gitterkonstanten.

gemachten Rechnungen zeigen, daß Palladium und ebenso Platin bei bestimmten Gitterkonstanten vom paramagnetischen in den ferromagnetischen Zustand übergehen. Im vorhergehenden Abschnitt wurden unterschiedliche Basissätze und Näherungsstufen besprochen. Ihr Einfluß auf die magnetischen Eigenschaften soll im folgenden besprochen werden.

In Abbildung 5.1 b) sieht man, daß ohne 4f-Orbitale und unter Vernachlässigung der Combined Correction Palladium als Ferromagnet herauskommt mit einem magnetischen Moment von $0.41 \mu_B$ (siehe strichpunktierte Linie). Bei der Rechnung ohne 4f-Orbitale mit Combined Correction und bei der mit 4f-Orbitalen ohne Combined Correction erhält man Gitterkonstanten, die gerade am Übergang vom Paramagnetismus zum Ferromagnetismus liegen (siehe lang und kurz gestrichelte Kurven). Nur bei Berücksichtigung der 4f-Orbitale und bei Verwendung der Combined Correction erhält man Palladium als paramagnetisches Material,

das bei einer Gitterkonstanten von 7.40 a.u. ferromagnetisch wird, also bei einer um 1% vergrößerten Gitterkonstanten. Dieses Verhalten kann man teilweise verstehen, wenn man sich die Zustandsdichte an der Fermikante für die verschiedenen Parametersätze anschaut. In Abbildung 5.3 ist zu erkennen, daß die Zustandsdichte an der Fermikante mit der Gitterkonstanten zunimmt. Ab einer bestimmten Gitterkonstanten wird das Stonerkriterium (siehe Abschnitt 2.3.2, Seite 12) erfüllt und die ferromagnetische Lösung bevorzugt. Die Rechnungen mit 4f-Orbitalen ohne Combined Correction liefern etwas höhere Zustandsdichten als die übrigen Rechnungen. So ist zu verstehen, daß dort der Ferromagnetismus schon bei einer Gitterkonstanten von 7.20 a.u. einsetzt. Die anderen Rechnungen liefern annähernd gleiche Zustandsdichten. Daß dennoch unterschiedliche kritische Volumina auftreten, ist nicht einfach zu verstehen. Es könnte daran liegen, daß der Stonerparameter auch für jeden Parametersatz leicht variiert. Gunnarsson (Gunnarsson, 1976) leitete einen Ausdruck für den Stonerparameter im Rahmen der spinpolarisierten Dichtefunktionaltheorie her. Er benutzte eine Muffin-Tin-Geometrie als Näherung für das Potential und ersetzte die Wigner-Seitz-Zelle durch eine Wigner-Seitz-Kugel mit gleichem Volumen. Der Ausdruck für den Stonerparameter, den Gunnarsson erhielt, hängt explizit von den in einer Wigner-Seitz-Kugel lokalisierten d-Orbitalen ab. Allerdings könnte an dieser Stelle auch die Stonertheorie versagen, denn sie ist eine grobe Näherung. So könnte es sein, daß die hier auftretenden unterschiedlichen kritischen Volumina nicht mehr im Rahmen einer Stonertheorie verstanden werden können.

Die schon erwähnten relativistischen Rechnungen von (Fritsche *et al.*, 1987) ergeben Einsetzen von Ferromagnetismus bei 5% bzw. 10% vergrößerter Gitterkonstanten ohne bzw. mit Spin-Bahn-Kopplung. In diesen Rechnungen wird ein anderes Austausch-Korrelationsfunktional verwendet. Dieses könnte ein Grund dafür sein, daß die Rechnungen von (Fritsche *et al.*, 1987) ohne Spin-Bahn-Kopplung von meinem Ergebnis mit 4f-Orbitalen und mit Combined Correction abweichen. Nicht relativistische ASW-Rechnungen von (Moruzzi und Marcus, 1989), die keine 4f-Orbitale berücksichtigen, liefern Palladium als Paramagnet und das Einsetzen von Ferromagnetismus bei einer um 6% vergrößerten Gitterkonstante. Dies stimmt also mit den Rechnungen von (Fritsche *et al.*, 1987) recht gut überein. Die ASW-Methode ähnelt der LMTO-ASA-Methode mit Combined

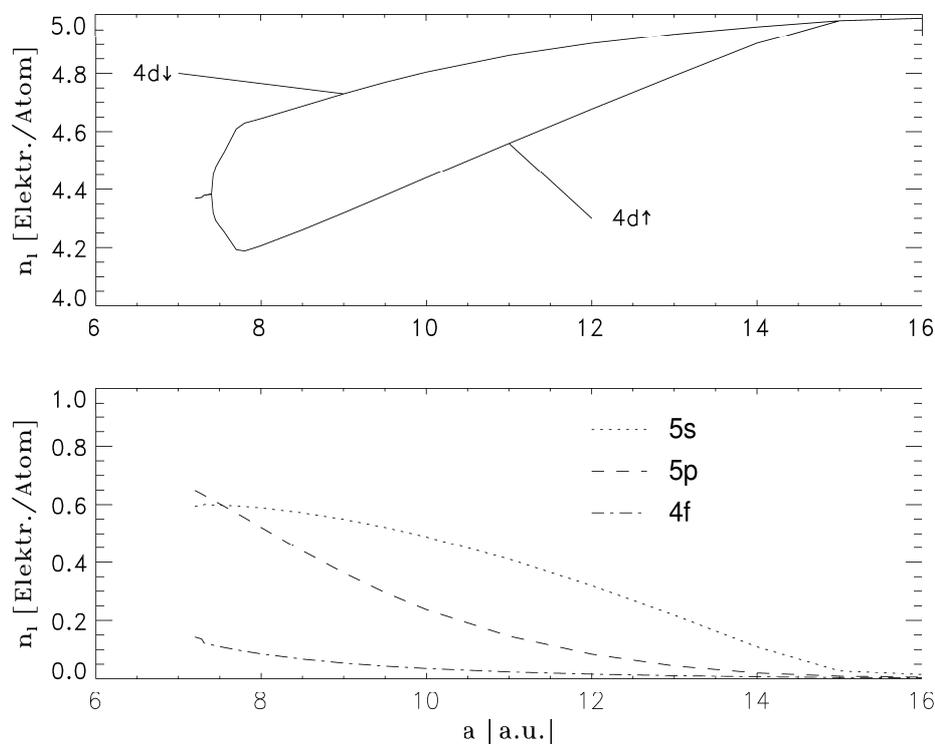


Abbildung 5.4: Kubisch-flächenzentriertes Palladium: Berechnete spinpolarisierte Elektronenbesetzung - nach Drehimpulsen zerlegt - als Funktion der Gitterkonstanten.

Correction sehr stark. Es ist deshalb verwunderlich, daß unsere Rechnungen ohne 4f-Orbitale und mit Combined Correction so andere Ergebnisse liefern als diese ASW-Rechnungen (unsere so durchgeführten Rechnungen lieferten Palladium als Ferromagnet). Moruzzi und Marcus verwendeten allerdings ein etwas anderes Austausch-Korrelationspotential von Hedin und Lundqvist (Hedin und Lundqvist, 1971). Auch hier könnte der Unterschied darin seine Ursache haben. Aus dem bisher Gesagten ergibt sich also folgendes: die 4f-Orbitale müssen berücksichtigt werden, wenn man Gleichgewichtsgitterkonstante und kritisches Volumen genau bestimmen will. Im Rahmen der LMTO in Atomkugelnäherung sollte die Combined Correction ebenfalls berücksichtigt werden. Sowohl die skalarrelativistischen Korrekturen als auch die Spin-Bahn-Kopplung haben ebenfalls einen Einfluß im Bereich einiger Prozent.

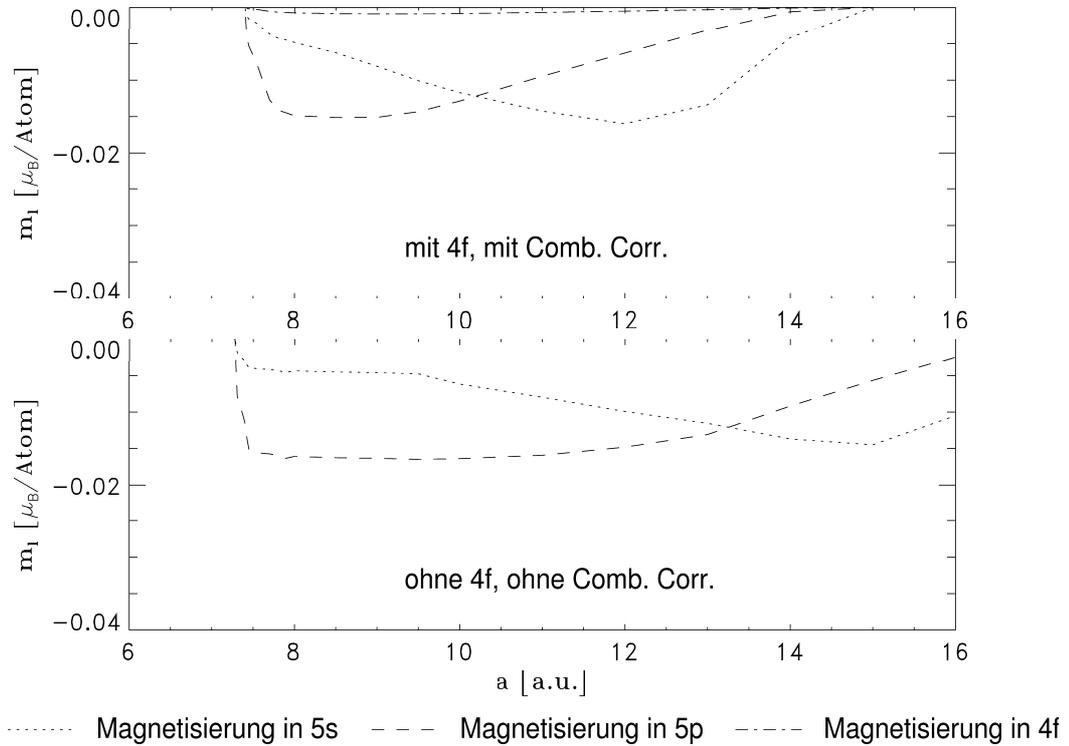


Abbildung 5.5: Beiträge zur Magnetisierung von kubisch-flächenzentriertem Palladium von den Elektronen in den Bändern: 5s, 5p und 4f.

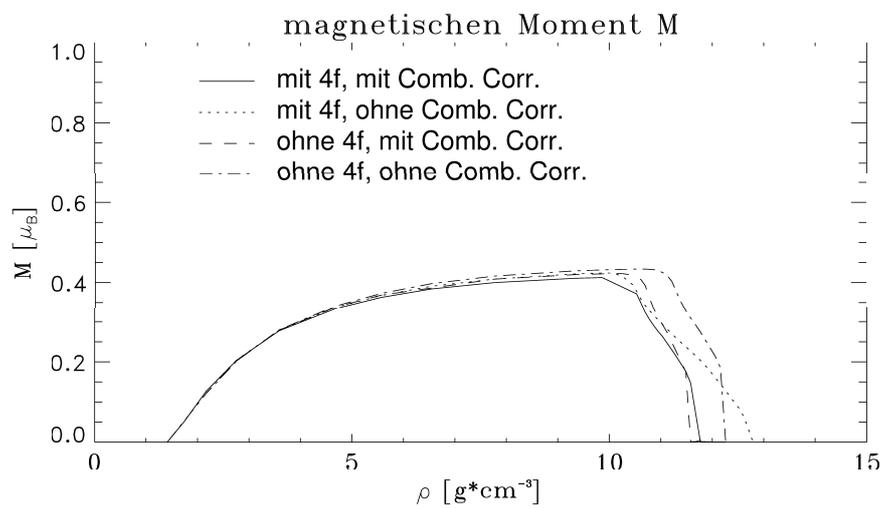
Betrachtet man die Besetzungszahlen der einzelnen Bänder, so sieht man, daß der weitaus größte Teil des magnetischen Momentes von den Elektronen in den 4d-Bändern stammt (Abbildung 5.4). In der unteren Grafik sind die Besetzungszahlen der 5s-, 5p- und 4f-Bänder als Funktion der Gitterkonstanten aufgetragen. Die obere Grafik zeigt die Besetzungszahlen der 4d-Bänder, aufgeteilt nach den beiden Spinrichtungen. In ihnen befinden sich die meisten Elektronen - zwischen 8.8 bei $a \simeq 7 a.u.$ und 10 bei ca. $16 a.u.$. Wenn man die Gitterkonstante, ausgehend von ihrem Gleichgewichtswert, vergrößert, werden Elektronen in die 4d-Bänder übertragen. Bei einem kritischen Wert a_C der Gitterkonstanten wird die Austauschenergie der d-Elektronen so groß, daß die 4d-Bänder in ein Spin-auf und ein Spin-ab-Band aufspalten. Bei weiterer Vergrößerung der Gitterkonstanten werden weiterhin Elektronen aus den übrigen Bändern in die

4d-Bänder übertragen, bis der Grenzfall des freien Atoms erreicht wird, in dem alle zehn Valenzelektronen im 4d-Band sitzen.

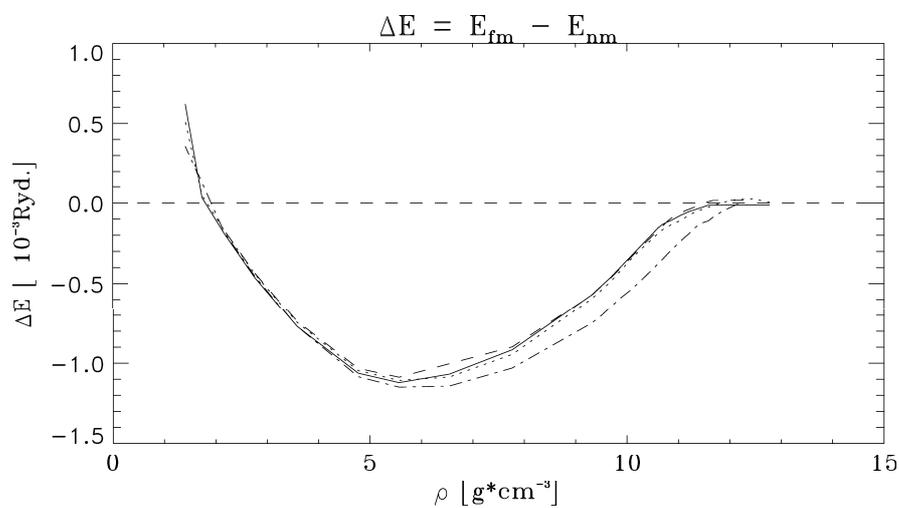
Im gesamten untersuchten Dichtebereich stammt der Hauptbeitrag zum magnetischen Moment von den 4d-Bändern. Die übrigen Bänder sind nur schwach polarisiert, und zwar antiparallel zu den d-Bändern. Abbildung 5.5 zeigt die magnetischen Momente, die von diesen Bändern beigetragen werden, und zwar einmal bei Berücksichtigung der 4f-Orbitale (obere Grafik) und einmal, wenn sie vernachlässigt werden. Ihr Beitrag ist negativ, wenn man das Gesamtmoment positiv wertet. Die Combined Correction wurde im ersten Fall berücksichtigt und im zweiten Fall vernachlässigt. Man sieht, daß der Beitrag vom 5s- und vom 5p-Band kleiner als $0.02 \mu_B$ ist, der Beitrag von den 4f-Bändern ist kleiner als $10^{-3} \mu_B$. Bei der Rechnung ohne 4f-Orbitale wird die Polarisierung der 5s- und 5p-Bänder länger aufrechterhalten als bei der „genauen“ Rechnung mit 4f-Orbitalen und Combined Correction. Der Vergleich der beiden Rechnungen zeigt aber, daß beide qualitativ das gleiche Ergebnis liefern.

Die Abbildung 5.6 zeigt noch einmal die Ergebnisse für magnetisches Moment und Energieunterschied zwischen ferromagnetischer (fm) und nichtmagnetischer (nm) Lösung. Es sind wieder vier Kurven für die verschiedenen Rechnungen aufgetragen. Der Dichtebereich, in dem Palladium ferromagnetisch ist, ist annähernd der gleiche: Zwischen 0 und 10 g/cm^3 sind die Unterschiede zwischen den verschiedenen Rechnungen bei den Momenten sehr gering, insbesondere die untere Grenze des Ferromagnetismus liegt bei der gleichen Dichte. Oberhalb von 10 g/cm^3 treten die Unterschiede auf, wie sie bereits diskutiert wurden. Auch die Unterschiede bei den Energiedifferenzen sind gering.

Aus den Ergebnissen für das kubisch-flächenzentrierte Palladium entsteht die Hoffnung, daß die magnetischen Eigenschaften wie die Größe der magnetischen Momente und ihre Volumenabhängigkeit oberhalb des kritischen Volumens gut im Rahmen der „schlechtesten Näherung“, also ohne 4f-Orbitale und ohne Combined Correction vernünftig beschrieben werden können. Dieses bedeutet eine erhebliche Rechenzeitersparnis. Die Hinzunahme der 4f-Orbitale vergrößert den Basissatz von neun auf 16 Basisfunktionen, entspricht also fast einer Verdopplung. Da die Rechenzeit annähernd mit der dritten Potenz der Anzahl der Basisfunktionen skaliert, steigt sie bei einer Verdopplung des Basissatzes um das Achtfache. Selbst



a)



b)

Abbildung 5.6: a) Magnetisches Moment und b) Energieunterschied ΔE als Funktion der Dichte für kubisch-flächenzentriertes Palladium

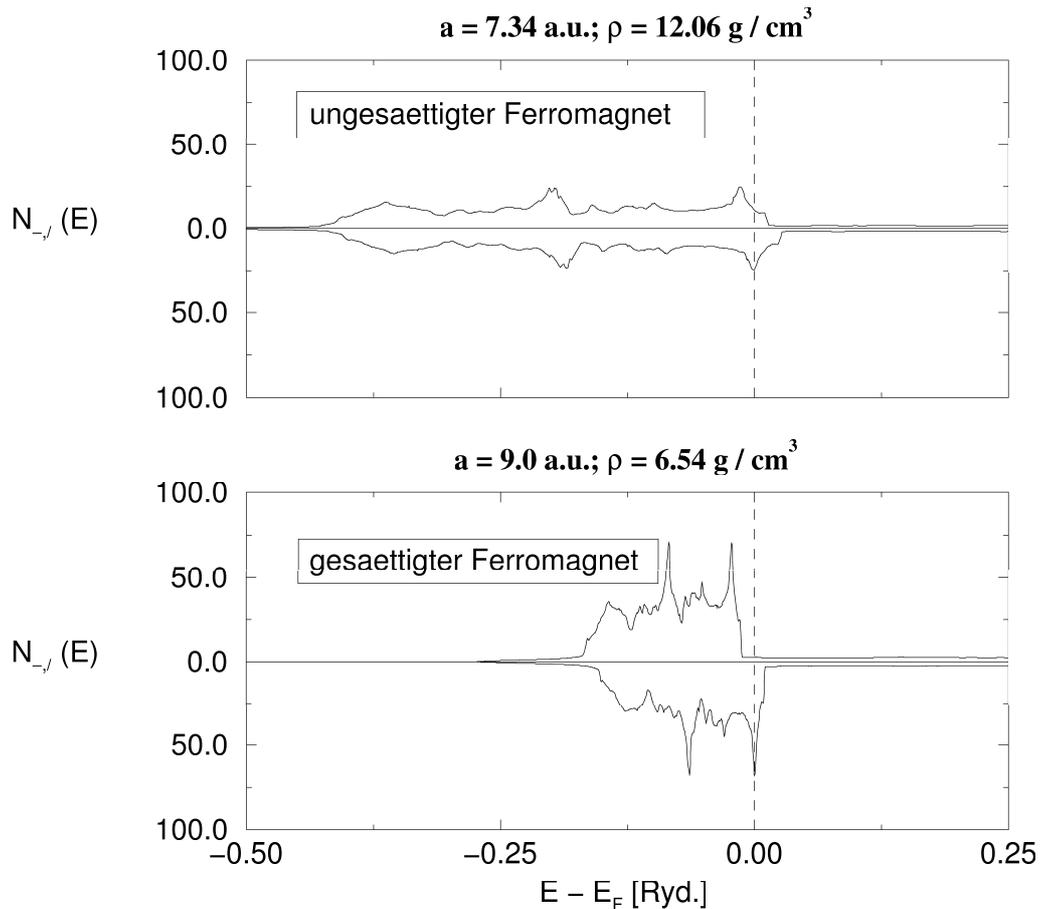


Abbildung 5.7: Zustandsdichten für Spin-auf (nach oben aufgetragen) und Spin-ab (nach unten aufgetragen) bei zwei Dichten. Bei der Dichte von 12.06 g/cm^3 ist Palladium ein ungesättigter Ferromagnet. Bei der Dichte von 6.54 g/cm^3 ist es ein gesättigter Ferromagnet.

eine störungstheoretische Behandlung der 4f-Orbitale mit Löwdin-Downfolding (Löwdin, 1951b), die wegen der kleinen Besetzungszahlen der 4f-Bänder im Falle von Palladium möglich wäre, führt besonders bei Superzellen mit mehreren Atomen zu einem erheblichen Anstieg der Rechenzeit. Auch die Combined Correction führt zu einem Anstieg der Rechenzeit. Deshalb wäre es von Vorteil, wenn sich die magnetischen Eigenschaften qualitativ und quantitativ vernünftig ohne 4f-Orbitale und ohne Combined Correction berechnen ließen. Nach der Darstellung der Ergebnisse für amorphes Palladium wird man sehen, daß die 4f-Orbitale und die Combined Correction tatsächlich vernachlässigt werden können.

Verhalten	paramagnetisch	ungesättigter Ferromagnet	gesättigter Ferromagnet
a [a.u.]	< 7.30	7.30..7.64	7.64..15.00
ρ [g/cm ³]	> 12.26	10.69..12.26	1.4..10.69

Tabelle 5.2: Die Bereiche unterschiedlichen magnetischen Verhaltens bei kubisch-flächenzentriertem Palladium bei Rechnung ohne 4f-Orbitale und ohne Combined Correction.

Zum Schluß des Abschnitts über kristallines Palladium wollen wir uns noch der Frage nach komplexen Spinstrukturen wie Antiferromagnetismus oder Spinverkipnungen zuwenden. Spinstrukturen, bei denen benachbarte magnetische Momente von Null verschiedene Winkel einschließen, erwartet man nur bei ungesättigten Ferromagneten, also bei solchen ferromagnetischen Materialien, bei denen die Zustandsdichten für Spin-auf und Spin-ab an der Fermikante beide einen nicht verschwindenden Wert haben. Denn nur dann erwartet man, daß die Zustände an der Fermikante hybridisieren können, weil es dann für die Elektronen wenig Energie kostet, vom einen Spinband in das andere zu wechseln. Diese Hybridisierungseffekte sind entscheidend für das Ausbilden verkippter Spinstrukturen. Ein Beispiel ist Mangan, bei dem es im Kristall Spinstrukturen gibt, bei denen die Momente benachbarter Atome Winkel von 90° einschließen. Kristallines Palladium ist kurz nach dem Übergang zum Ferromagnetismus ein ungesättigter Ferromagnet. Bei weiterer Vergrößerung der Gitterkonstanten wird die Aufspaltung zwischen den d-Bändern immer größer, bis schließlich das Spin-Majoritätsband vollständig mit fünf Elektronen aufgefüllt wird, weil seine Oberkante unter die Fermienergie rutscht. Abbildung 5.7 zeigt die Zustandsdichte von Palladium bei zwei verschiedenen Dichten, bei denen Palladium ein ungesättigter bzw. ein gesättigter Ferromagnet ist. In Tabelle 5.2 sind die Bereiche, in denen das unterschiedliche magnetische Verhalten auftritt, noch einmal genau angegeben.

In dem Dichtebereich, in dem Palladium ein ungesättigter Ferromagnet ist, konnten jedoch keine komplexen Spinstrukturen gefunden werden. Es wurden einige Spinstrukturen als Startkonfiguration vorgegeben, die bei anderen Materialien gefunden wurden. Darunter waren eine antiferromagnetische Struktur und zwei Spinstrukturen, bei denen die magnetischen Momente benachbarter Atome

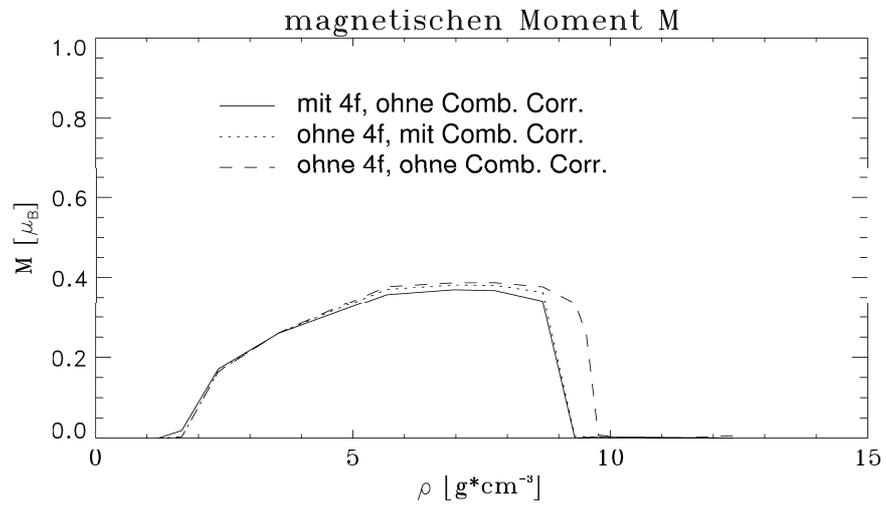
90°-Winkel einschließen. Solche Strukturen wurden bei Mangan mit demselben Programm, das Spinverkippen behandeln kann, gefunden. Das Programm erlaubt es, die Winkel der magnetischen Momente vorzugeben und festzuhalten. Doch bei diesen drei Spinstrukturen brachen die magnetischen Momente an den Palladiumatomen zusammen.

5.2.2 Amorphes Palladium

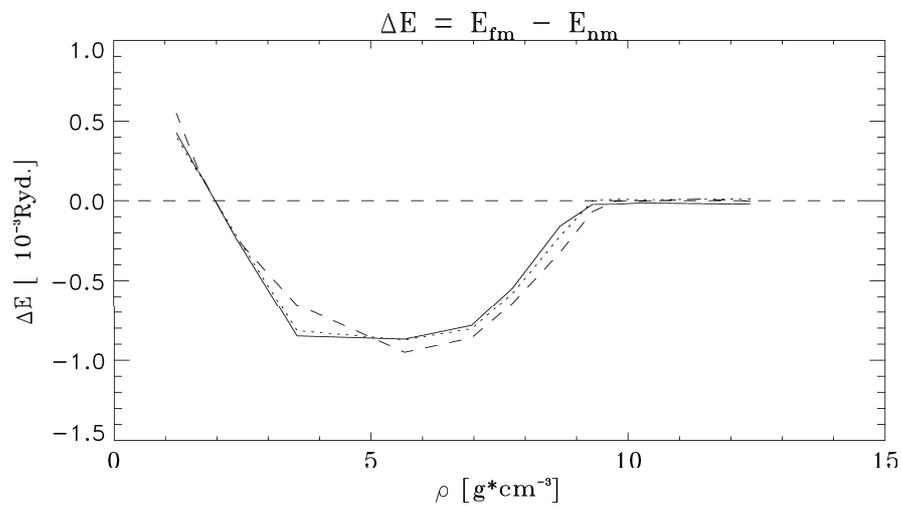
Die Untersuchungen an kristallinem Palladium haben also gezeigt, daß Palladium bei leicht verringerter Dichte ferromagnetisch wird. Mit Vergrößern der Gitterkonstante wandelt es sich vom Paramagneten zum ungesättigten Ferromagneten und schließlich zum gesättigten Ferromagneten. Strukturelle Unordnung kann bei ungesättigten Ferromagneten zu interessanten Spinstrukturen führen. Ein Beispiel hierfür ist Eisen (Liebs, 1995). Es wurden z. B. elektronische Strukturen gefunden, bei denen sich an jedem Atom magnetische Momente mit um einen Mittelwert verteilter Länge ausbilden, bei denen aber die Winkel, die Momente benachbarter Atome miteinander einschließen, statistisch verteilt sind. Oder solche, bei denen diese Winkel um 90° statistisch verteilt sind. Auch wenn beim kristallinen Palladium keine komplexen Spinstrukturen gefunden wurden, könnte es sie im Fall struktureller Unordnung dennoch geben.

Zunächst wurde aber untersucht, was die strukturelle Unordnung für den Ferromagnetismus von Palladium bedeutet. Dabei wurde mit der in Abschnitt 3.4 in Abbildung 3.3 vorgestellten 16-Atom-Superzelle gerechnet und nocheinmal der Einfluß der 4f-Orbitale untersucht, da sie sich im Falle der strukturellen Unordnung anders auswirken könnten als im kristallinen Fall.

Für amorphes Palladium ergibt sich jedoch ein ganz ähnliches Bild wie für das kristalline Palladium (Abbildung 5.8). Bei Verringerung der Dichte wird aus dem paramagnetischen Material ein Ferromagnet mit einem maximalen mittleren magnetischen Moment von $\simeq 0.4\mu_B$. Die Momente an den einzelnen Palladiumatomen sind um den Mittelwert mit einer Standardabweichung von maximal $0.005\mu_B$ verteilt. Das mittlere magnetische Moment erreicht schnell sein Maximum und verringert sich, bis es bei sehr geringen Dichten wieder verschwindet, was wieder der Konfiguration im atomaren Fall entspricht, in dem 10 Elektronen in den 4d-Bändern sitzen. Das ferromagnetische Verhalten beginnt jedoch erst bei Dichten



a)



b)

Abbildung 5.8: a) Magnetisches Moment und b) Energieunterschied ΔE als Funktion der Dichte für amorphes Palladium

unterhalb von 10 g/cm^3 . Im kristallinen Fall begann Ferromagnetismus schon bei um 2.5 bis 3.0 g/cm^3 größeren Dichten. Bei sehr kleinen Dichten spielt die strukturelle Unordnung praktisch keine Rolle mehr. Unterhalb von 6 g/cm^3 sind die magnetischen Momente pro Atom bei beiden Strukturen gleich groß. Oberhalb sind die Momente in der amorphen Struktur etwas kleiner als in der kristallinen Struktur. Der Energiegewinn ΔE durch Ausbildung von magnetischer Ordnung ist für das amorphe Material etwas geringer als für das kristalline.

Die Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Rechnungen sind wieder nicht besonders groß. Der Beginn des Ferromagnetismus hängt wie im kristallinen Fall von den Details der Rechnung ab. Aber die magnetischen Momente weichen maximal um $0.04\mu_B$ - das entspricht 10% - voneinander ab. Die Unstetigkeiten und größeren Abweichungen bei ΔE haben ihre Ursache in der Numerik. Bei den Rechnungen mit Combined Correction und mit den 4f-Orbitalen ergab sich, daß es teilweise sehr schwierig war, eine selbstkonsistente Lösung zu finden. Häufig wurden vorgegebene Konvergenzkriterien für die Ladungsdichte überhaupt nicht erreicht.

Auch für amorphes Palladium wurde damit bestätigt, daß es zur Beschreibung der magnetischen Eigenschaften ausreicht, die 4d-Orbitale mitzunehmen, und daß auf die Combined Correction verzichtet werden kann, wenn man die kritische Dichte nicht genau zu bestimmen braucht. Dies gilt insbesondere für die Legierungen, bei denen die magnetischen Momente der einzelnen Atome nur noch schwach von der Dichte abhängen, wie man in Abschnitt 5.4 sehen wird. Die kritischen Dichten erhöhen sich bei den $Co_{1-x}Pd_x$ -Legierungen um bis zu 10 g/cm^3 . Damit spielt die Größe, die bei reinem Palladium am stärksten bei den unterschiedlichen Rechnungen variierte - die kritische Dichte -, keine entscheidende Rolle mehr bei den Legierungen, da solch hohe Dichten keine physikalische Relevanz besitzen.

Die Suche nach verkippten Spinstrukturen war nicht erfolgreich. Die Richtungen der magnetischen Momente wurden mit unterschiedlichen statistischen Verteilungen vorgegeben. Diese Startkonfigurationen wurden dann mit dem Programm für verkippte Spinstrukturen bei verschiedenen Dichten untersucht. Dabei stellte sich folgendes heraus. In dem Dichtebereich, in dem kristallines Palladium ein ungesättigter Ferromagnet ist, brachen die magnetischen Momente

an den Atomen zusammen. Amorphes Palladium ist in diesem Bereich noch nicht ferromagnetisch. Bei kleineren Dichten, bei denen kristallines Palladium ein gesättigter Ferromagnet ist, richteten sich die magnetischen Moments alle in die gleiche Richtung aus. Daß keine verkippten Spinstrukturen gefunden wurden, wird durch Untersuchungen der Zustandsdichte bei unterschiedlichen Dichten unterstützt. Amorphes Palladium wird gleich nach Einsetzen des Ferromagnetismus ein gesättigter Ferromagnet. Die Bänder der Spinmajoritätsträger besitzen zwar eine endliche Zustandsdichte an der Fermikante, sie ist aber wesentlich kleiner als die der Spinminoritätsträger.

5.3 Kobalt

Kobalt ist schon vor Beginn der vorliegenden Arbeit im Rahmen der schon erwähnten Dissertation (Liebs, 1995) untersucht worden. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden nur einige wenige Rechnungen mit reinem Kobalt angestellt. Zusammenfassend werden die Ergebnisse für kristallines und amorphes Kobalt in den folgenden beiden Abschnitten vorgestellt.

5.3.1 Kristallines, kubisch-flächenzentriertes Kobalt

Bei ersten systematischen Berechnungen der Kohäsioneigenschaften von 3d- und 4d-Übergangsmetallen (Janak, 1977) wurde bereits schnell deutlich, daß der Magnetismus bei den Elementen von Mangan bis Nickel eine wichtige Rolle spielt. Der Magnetismus bewirkt eine Abstoßung zwischen den Atomrümpfen, da sich die kinetische Energie der Elektronen beim Ausbilden magnetischer Ordnung erhöht. Zustände höherer kinetischer Energie müssen auf Kosten von Zuständen geringerer kinetischer Energie besetzt werden, wenn die Bänder spinpolarisiert werden. Dieses zeigen auch die LMTO-Rechnungen mit dem hier verwendeten Programm (s. Abbildung 5.9). Die Gesamtenergie der spinpolarisierten Lösung liegt tiefer als die der nichtpolarisierten. Das Minimum der magnetischen Konfiguration verschiebt sich zu einer leicht erhöhten Gitterkonstanten von 6.69 a.u. Der Ferromagnetismus bricht bei 6.05 a.u. zusammen. Diese Ergebnisse wurden ohne 4f-Orbitale und ohne Combined Correction erzielt.

Angestoßen durch die im vorigen Abschnitt dargestellten Untersuchungen am

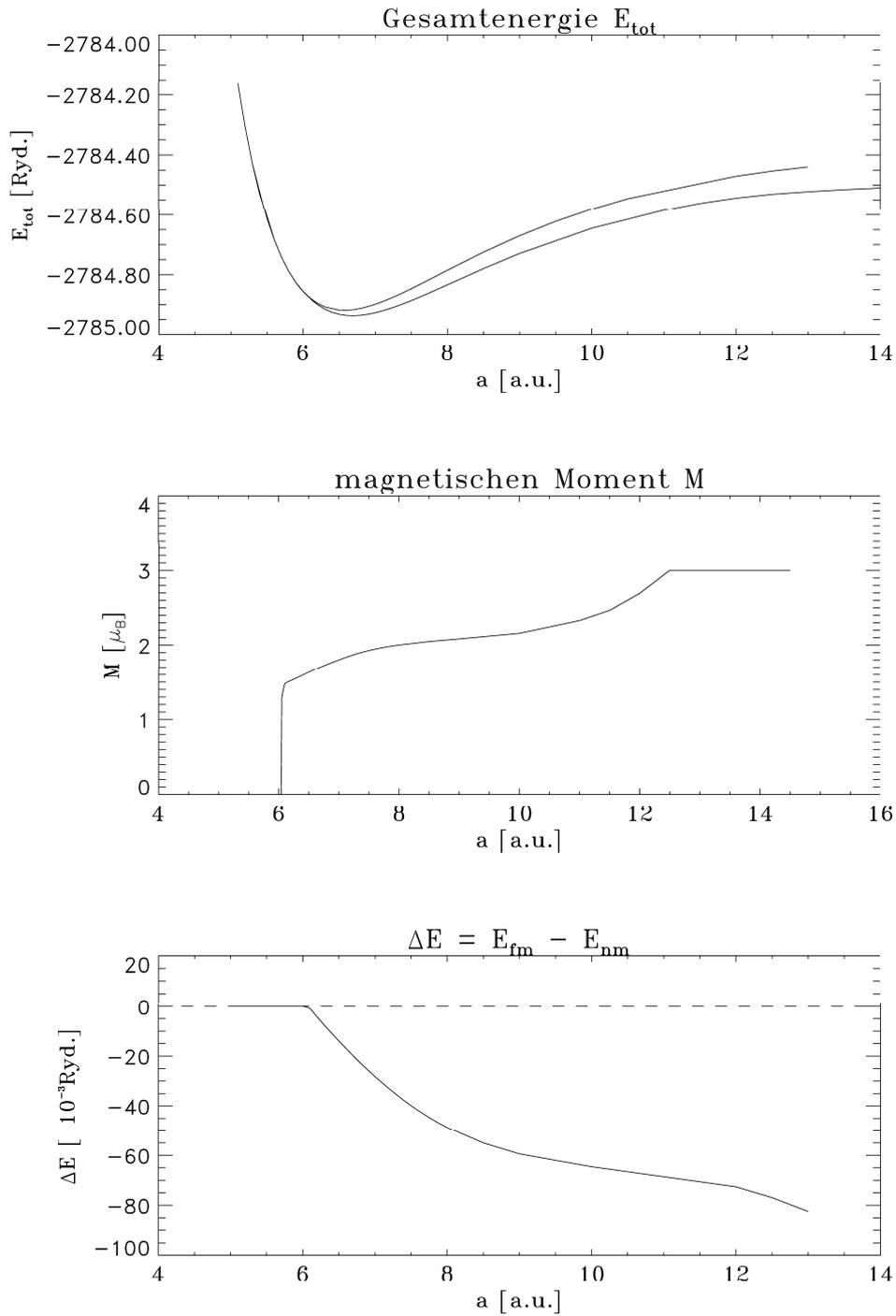


Abbildung 5.9: a) Gesamtenergie (obere Kurve: nicht-spinpolarisierte Energie, untere Kurve: spinpolarisierte Energie, b) Magnetisches Moment und c) Energieunterschied ΔE als Funktion der Dichte für kubisch-flächenzentriertes Kobalt.

Palladium über die Auswirkungen der Verwendung verschiedener Basissätze und den Einfluß der Combined Correction wurden ähnliche Untersuchungen auch bei den 3d-Übergangsmetallen Eisen, Kobalt und Nickel angestellt (Liebs, 1995). Es zeigte sich, daß sich auch hier leichte Korrekturen beim Gleichgewichtsvolumen und beim kritischen Volumen ergaben. Auch bei Kobalt reicht die Unterkante der 4f-Bänder unter die Fermikante und sie sind mit knapp 0.01 Elektronen besetzt. Die Combined Correction verringert die Gitterkonstante um 0.05 a.u. auf 6.64 a.u. Die kritische Gitterkonstante liegt in diesem Fall bei 6.14 a.u.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Abweichungen bei unterschiedlichen Berechnungsarten bei Kobalt kleiner sind als bei Palladium. Die Combined Correction spielt eine kleinere Rolle als beim Palladium, weil die 3s- und 3p-Orbitale in der Nähe des Randes der Muffin-Tin-Kugeln schon stärker abgefallen sind als die 4s- und 4p-Orbitale des Palladium. Deshalb spielen die Korrekturen im Überlappbereich der Kugeln eine geringere Rolle. Bei Kobalt ist das 4f-Band wegen der kleineren Gitterkonstante viel breiter als bei Palladium. Der energetische Abstand zwischen 3s- und 3p-Bändern zu dem 4f-Band ist größer als bei den 4s- und 4p-Valenzbändern bei Palladium. Deshalb ist der Einfluß des 4f-Bandes auf die Zustandsdichte bei Kobalt geringer als bei Palladium. Aus all dem ergibt sich, daß auch bei Kobalt sowohl auf Mitnahme der 4f-Orbitale als auch auf die Combined Correction verzichtet werden kann. Wie zu erwarten war, ist diese Näherung bei Kobalt mehr gerechtfertigt als bei Palladium.

5.3.2 Amorphes Kobalt

M. Liebs erhielt im Rahmen seiner Dissertation (Liebs, 1995) als Ergebnis, daß die ferromagnetische Ordnung in Kobalt durch strukturelle Unordnung verstärkt wird. Die Größe des mittleren lokalen magnetischen Moments pro Atom bleibt in dem Dichtebereich erhalten, in dem kristalline und amorphe Struktur ferromagnetisch sind. Bei 9 g/cm^3 beträgt das mittlere Moment pro Atom $1.68 \mu_B$. Das kleinste und das größte Moment betragen 1.65 bzw. $1.71 \mu_B$. Dieser Bereich ist jedoch bei amorphem Kobalt zu größeren Dichten ausgedehnt, wie weitere Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit gezeigt haben. Während bei kristallinem Kobalt der Ferromagnetismus bei 11.93 g/cm^3 zusammenbricht, bleibt er in der amorphen Struktur bis zu Dichten von 13 g/cm^3 erhalten (Abbildung 5.10).

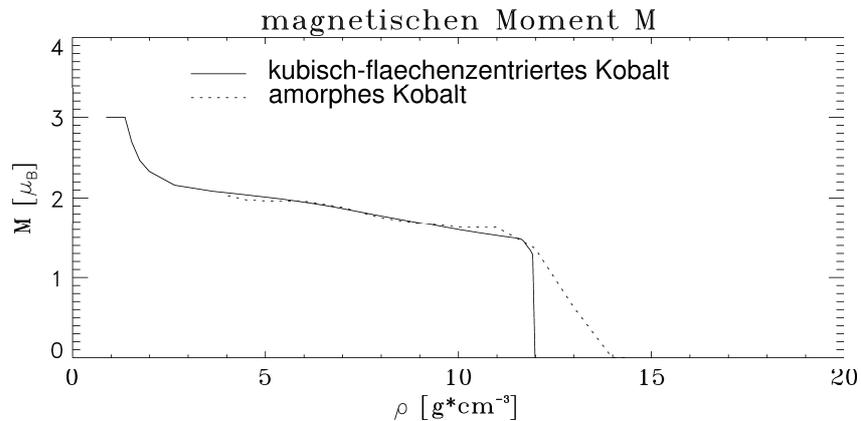
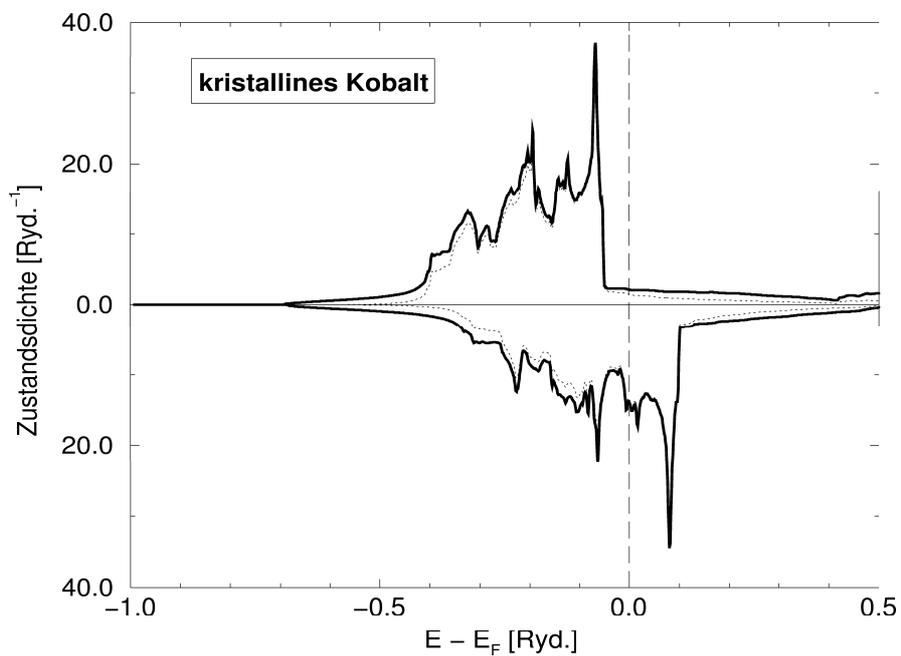


Abbildung 5.10: Der Einfluß der strukturellen Unordnung auf die magnetischen Momente in reinem Kobalt

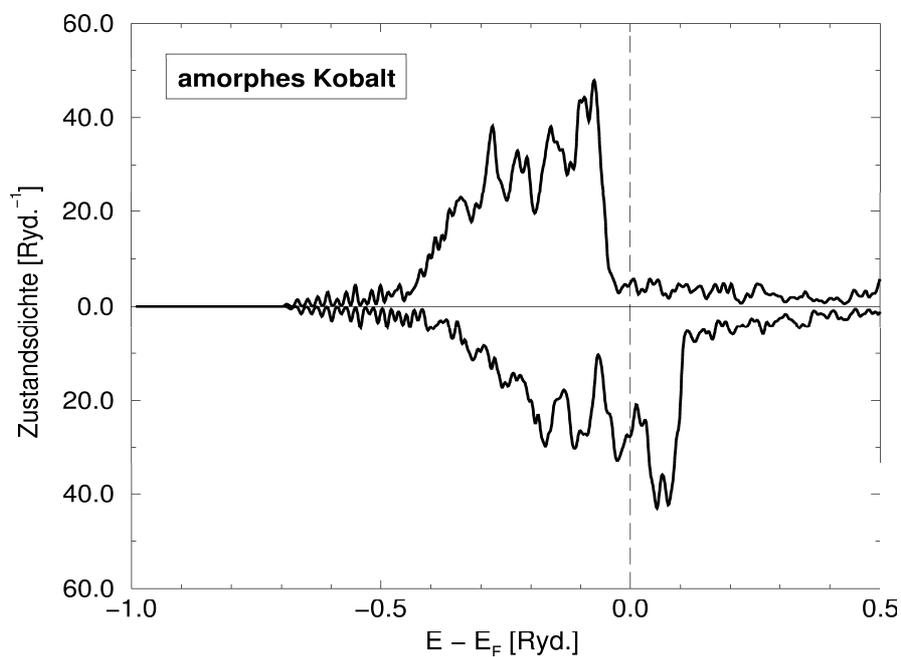
Selbstkonsistente verkippte Strukturen wurden zwar gefunden, aber diese lagen energetisch $\simeq 15$ mRyd./Atom oberhalb der ferromagnetischen Struktur. Kobalt ist bei seiner Gleichgewichtsdichte von 8.82 g/cm³ ein gesättigter Ferromagnet (siehe Abbildung 5.11).

5.4 3d-Übergangsmetalle gelöst in Palladium

Schon kurz nach Heisenbergs Theorie des Ferromagnetismus (Heisenberg, 1928) wurden erste Experimente zu den magnetischen Eigenschaften von verdünnten $Co_{1-x}Pd_x$ -Legierungen und $Co_{1-x}Pt_x$ -Legierungen gemacht (Constant, 1930). Dabei wollte man zunächst untersuchen, was passiert, wenn man die Co-Atome durch nichtmagnetische Palladium- oder Platinatome trennt, so daß sie nicht mehr nächste Nachbarn sind. Bei den $Co_{1-x}Pd_x$ -Legierungen stellte sich heraus, daß die Legierungen bis zu sehr kleinen Kobaltkonzentrationen ferromagnetisch blieben. Außerdem stellte man fest, daß das Moment, das man einem Kobaltatom zuordnete, indem man das Gesamtmoment durch die Anzahl der Kobaltatome dividierte, größer ist als das Moment in reinem Kobalt und daß dieses Moment mit steigendem Palladiumanteil anwächst. Weitere Untersuchungen unter anderem mit $Fe_{1-x}Pd_x$ -Legierungen zeigten ähnliches Verhalten und führten zu der Entdeckung des Effekts der riesigen Momente (engl: Giant Moments). Damit be-



a)



b)

Abbildung 5.11: Zustandsdichte a) von kubisch-flächenzentriertem Kobalt und b) amorphem Kobalt bei einer Dichte von 8.9 g/cm^3 . Die gestrichelten Kurven zeigen bei der kristallinen Struktur den Beitrag der 3d-Bänder, die dicken durchgezogenen Kurven die gesamte Zustandsdichte pro Atom.

zeichnet man das Verhalten eines einzelnen lokalisierten magnetischen Moments in einem nicht-magnetischen Wirtsmaterial, wenn dieses ein daraus resultierendes Gesamtmoment produziert, das viel größer ist als das Moment der magnetischen Verunreinigung alleine. Ein solches riesiges Moment setzt sich zusammen aus dem Moment der Verunreinigung und einem im umgebenden Wirtsmaterial induzierten Moment. $\text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x$ -Legierungen zeigen Spin-Glas-Verhalten. Für einen Überblick über diese und andere Eigenschaften siehe (Mydosh und Nieuwenhuys, 1980).

An den verdünnten Übergangsmetall-Palladiumlegierungen kann man besonders gut den Einfluß des Palladiums studieren. Aus den Ergebnissen für das reine Palladium ergibt sich die Erwartung, daß Palladium leicht polarisierbar ist entweder durch eine kleine Veränderung der lokalen Dichte oder durch eine magnetische Verunreinigung. Deshalb begannen die Untersuchungen an Legierungen mit verdünnten Übergangsmetall $_{1-x}\text{Pd}_x$ -Legierungen.

Es wurden dabei in der vorliegenden Arbeit die magnetischen 3d-Übergangsmetalle von Cr bis Ni verwendet. Bei den Untersuchungen wurde die gleiche 16-Atom-Superzelle verwendet, mit der die Rechnungen für amorphes Palladium und Kobalt durchgeführt wurden. Es wurde dabei ein Atom durch ein Verunreinigungsatom ersetzt, und zwar immer das gleiche, so daß an jedem Fremdatom die gleichen lokalen Bedingungen herrschten. So lassen sich die Ergebnisse für die verschiedenen 3d-Übergangsmetalle am besten vergleichen. Die absoluten Werte für magnetische Momente sind mit einer gewissen Unsicherheit aufgrund der Auswahl eines willkürlichen Platzes in einer willkürlichen amorphen Struktur behaftet, aber die Tendenzen sollten sich dennoch erkennen lassen, wenn man die Anzahl der d-Elektronen von einem Übergangsmetall zum nächsten erhöht. Abbildung 5.12 zeigt die Ergebnisse für Eisen, Kobalt und Nickel. Konzentrieren wir uns auf den Dichtebereich zwischen 11 und 12 g/cm^3 . In diesem Dichtebereich sind die realen Legierungen angesiedelt, denn reines Palladium hat eine Dichte von 12.01 g/cm^3 . Am Verlauf des mittleren Momentes an den Palladiumatomen erkennt man, daß eine Verunreinigung ausreicht, um ein Moment an den Palladiumatomen zu induzieren. Dabei werden alle Palladiumatome polarisiert. Die Momente an den einzelnen Palladiumatomen schwanken zwischen 11 und 12 g/cm^3 um bis zu 30 % um den Mittelwert. Bei reinem amorphem Palla-

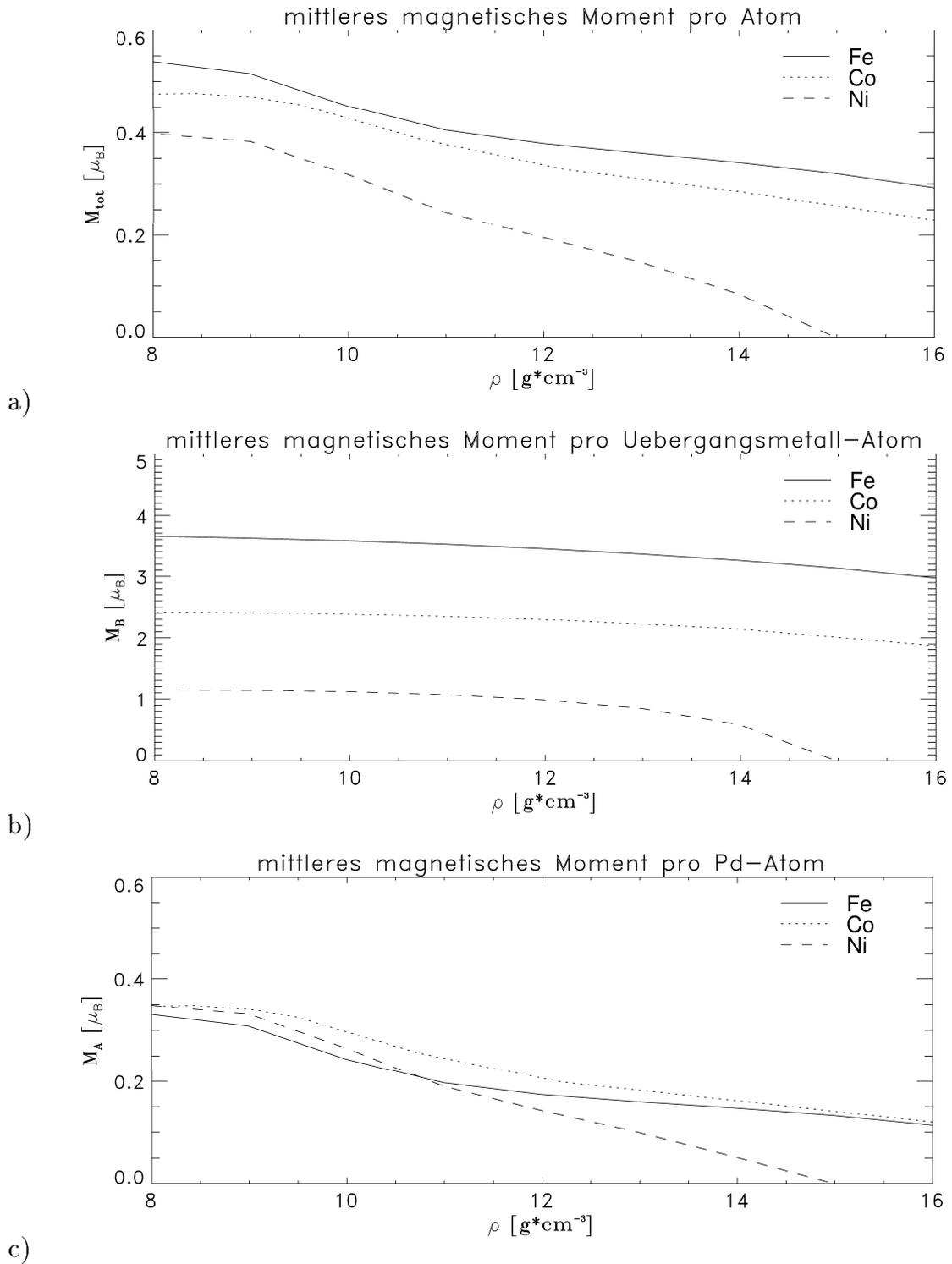


Abbildung 5.12: Mittlere magnetische Momente pro Atom in verdünnten $\text{TM}_{1-x}\text{Pd}_x$ -Legierungen ($1-x = 1/16 = 0.0625$) für die Übergangsmetalle Eisen, Kobalt und Nickel als Funktion der Dichte: a) mittleres Moment pro Atom, b) mittleres Moment an den Übergangsmetallatomen, c) mittleres Moment an den Palladiumatomen.

Dichte [g/cm ³]	Chrom	Mangan	Eisen	Kobalt	Nickel
11	-2.83	4.15	3.52	2.35	1.11
12	-3.16	4.15	3.45	2.29	1.07

Tabelle 5.3: Magnetische Momente der 3d-Übergangsmetalle Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel in verdünnten $\text{TM}_{1-x}\text{Pd}_x$ -Legierungen ($1 - x = 1/16 = 0.0625$).

dium bricht der Ferromagnetismus schon zwischen 9 und 10 g/cm³ zusammen. Auch die kritischen Dichten von reinem Eisen und Kobalt, bei denen der Ferromagnetismus zusammenbricht, werden in der Legierung weit übertroffen. Diese liegen bei $\simeq 8.1$ g/cm³ bzw. $\simeq 14.0$ g/cm³. In der Legierung liegt diese für Kobalt bei $\simeq 18$ g/cm³. Eine Extrapolation liefert für Eisen eine noch größere kritische Dichte. Die kritische Dichte von Nickel, die bei $\simeq 18$ g/cm³ liegt, wird dagegen beim Lösen in Palladium auf $\simeq 15$ g/cm³ verkleinert. Das bedeutet für die $\text{TM}_{1-x}\text{Pd}_x$ -Legierungen, daß man im physikalisch relevanten Dichtebereich keine Phasenübergänge vom ferromagnetischen in den paramagnetischen Zustand zu erwarten hat, da die Dichte mit steigendem Übergangsmetallanteil abnimmt.

Betrachtet man die Momente an den Übergangsmetallatomen, so stellt man fest, daß sie viel größer sind als die Momente, die sich in den reinen Materialien ausbilden. Der Vergleich mit den reinen Materialien ist allerdings nicht ganz einfach. Kubisch-flächenzentriertes Eisen (γ -Eisen) ist bei seiner in lokaler-Spin-Dichte-Näherung berechneten Gleichgewichtsdichte paramagnetisch. Ab einem um 17 % vergrößerten Volumen wird γ -Eisen metamagnetisch, d. h. es gibt einen Dichtebereich in dem paramagnetische, Low-Spin und High-Spin-Zustände stabil bzw. metastabil sind (Moruzzi, 1986). Diese Rechnungen wurde mit der sogenannten Fixed-Spin-Moment-Methode (FSM) erhalten, die die Energie nicht nur als Funktion des Volumens bestimmen kann, sondern auch als Funktion eines vorgegebenen Momentes. Bei den Rechnungen mit dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten LMTO-ASA-Programm findet man den High-Spin-Zustand, in dem ein Moment von $\simeq 2.5\mu_B$ existiert. Außerdem gibt es noch Hinweise auf nicht-kollineare Spinstrukturen (Liebs, 1995). Experimentell gibt es kaum gesicherte Informationen, da γ -Eisen erst bei sehr hohen Temperaturen thermodynamisch

stabil ist. Die Ergebnisse von Messungen des magnetischen Momentes schwanken zwischen 0.58 und $1.1 \mu_B$. Das hexagonal kompakte ϵ -Eisen - die zweite dichtgepackte Phase von Eisen - ist bis 0.030 K nichtmagnetisch. Bei Kobalt und Nickel liegen die Verhältnisse einfacher. Die LMTO-ASA Rechnungen (Liebs, 1995) liefern magnetische Momente bei den berechneten Gleichgewichtsdichten von 1.70 bzw. $0.67 \mu_B$. Die experimentellen Daten sind 1.75 bzw. $0.62 \mu_B$. Auf jeden Fall stellt man fest, daß die Momente der 3d-Übergangsmetalle in den verdünnten Legierungen stark erhöht worden sind. Tabelle 5.3 zeigt die Werte bei 11 und 12 g/cm^3 .

Chrom und Mangan fallen aus der Reihe heraus. Da sie als reine Materialien bereits ein sehr komplexes magnetisches Verhalten zeigen, ist dies nicht weiter verwunderlich. Bei Chrom stellte sich eine antiferromagnetische Kopplung zwischen dem Chromatom und den Palladiumatomen ein. Besonders hier fällt es schwer, ein Referenzmoment von reinem Chrom anzugeben, da es in seiner kubisch-raumzentrierten Phase antiferromagnetisch ist, dieser Antiferromagnetismus aber nicht auf an den Atomen lokalisierten antiparallel ausgerichteten Momenten beruht, sondern durch eine Spin-Dichtewelle beschrieben werden kann, deren Wellenlänge inkommensurabel mit der Gitterkonstanten ist. Die Amplituden dieser Spinwellen liegen weit unter $1.0 \mu_B$ (Arrot *et al.*, 1965; Franse und Gerstorff, 1987). Das Chrommoment, das sich in Palladium ausbildet, liegt bei ungefähr $3 \mu_B$. Mangan besitzt in seiner α -Phase wohl die komplexeste kristallographische und magnetische Struktur. Die kubische Einheitszelle enthält nicht weniger als 58 Manganatome, die über vier nichtäquivalente Plätze verteilt sind. Yamada *et al.* (Yamada, 1970; Yamada und Tazawa, 1970; Yamada *et al.*, 1970) untersuchten eine nichtkollineare Struktur, bei der die magnetischen Momente von Atomen auf äquivalenten Plätzen sich antiparallel ausrichten. Die Werte der Momente auf diesen Plätzen betragen 0.25 , 0.6 , 1.7 und $1.9 \mu_B$. Diese Momente werden in der verdünnten Legierung um mehr als das Doppelte übertroffen. Das Verhalten der Palladiumatome war ebenfalls anders als bei Eisen, Kobalt und Nickel. Hier stellte sich an 14 Palladiumatomen ein mittleres Moment von $\simeq 0.04\mu_B$ ein und an einem nächsten Nachbarn von der Manganverunreinigung ein antiparalleles Moment von $\simeq 0.13\mu_B$. Hier und bei Chrom äußerte sich die Tendenz dieser Materialien, komplexe kollineare und nichtkollineare Spinstrukturen auszubilden.

Die schon mehrfach erwähnten FSM-Untersuchungen (Moruzzi *et al.*, 1988) zeigten, daß es bei kubisch-raumzentriertem Chrom und bei kubisch-raumzentriertem Mangan High-Spin-Zustände gibt, die Momente um 4 bzw 3 μ_B besitzen. Diese treten jedoch erst bei geringeren Teilchendichten auf als in den verdünnten $\text{TM}_{1-x}\text{Pd}_x$ -Legierungen. Es könnte also sein, daß die Palladiumumgebung die High-Spin-Zustände in Chrom und Mangan energetisch favorisiert.

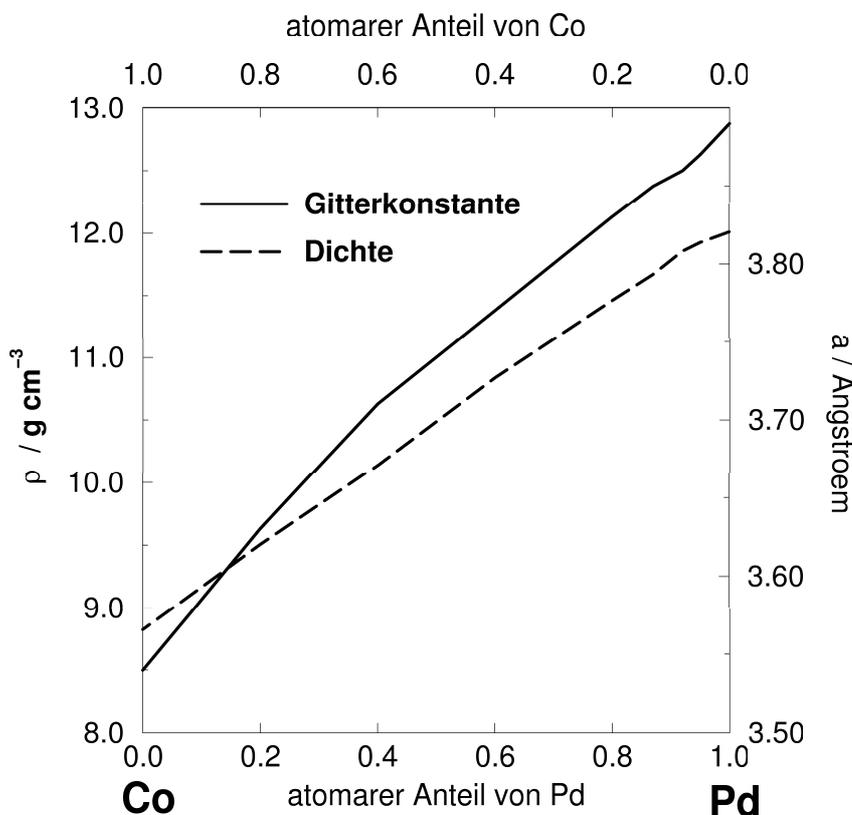
Man kann die Ergebnisse für alle fünf Verunreinigungen trotz der Unterschiedlichkeit so zusammenfassen: In der Palladiumumgebung bilden sich Momente an den Atomen aus, die viel größer sind als in reinen Materialien, egal in was für einer Struktur. Was kann man nun daraus über den Einfluß von Palladium lernen? Palladium wird einerseits selbst leicht polarisiert, muß aber auch die Bandstruktur und damit die Zustandsdichte der 3d-Übergangsmetalle stark verändern, so daß sich völlig andere Momente einstellen können. Nach der Präsentation der Ergebnisse für $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x$ -Legierungen werden wir diese Ergebnisse noch genauer interpretieren.

5.5 $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x$ -Legierungen

Um nun Ergebnisse für den gesamten Zusammensetzungsbereich von reinem Palladium bis zu reinem Kobalt zu erhalten, wurden immer mehr Palladiumatome durch Kobaltatome ersetzt. Dies geschah wieder willkürlich. Für eine feste Zusammensetzung wurde bei Veränderung der Dichte nur mit einer Verteilung der Atome auf die Positionen in der amorphen Struktur gerechnet. Für alle Zusammensetzungen wurden Rechnungen im Dichtebereich von 8 bis 15 g/cm^3 in Abständen von jeweils 1 g/cm^3 durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß die Rechnungen mit steigendem Kobaltanteil immer weniger Iterationsschritte benötigten, bis eine selbstkonsistente Lösung bestimmt war. In Anhang A sind die mittleren magnetischen Momente als Funktion der Dichte ρ und der Zusammensetzung x dargestellt. Das mittlere Moment pro Atom (Abbildung A.1) zeigt, daß die Legierungen in einem großen Bereich ferromagnetisch sind. Nur bei großen Dichten und kleinem Palladiumanteil x bricht der Ferromagnetismus zusammen. Nicht zu sehen ist das reine amorphe Palladium, das bei knapp 10 g/cm^3 paramagnetisch wird. In Abbildung A.2 sieht man, daß das mittlere Moment pro Atom zwischen

30 und 80 % atomarem Palladiumanteil nahezu unabhängig von der Dichte ist. Mit wachsendem Kobaltanteil nimmt es zu. Das mittlere Palladiummoment (Abbildungen A.3 und A.4) zeigt den kompliziertesten Verlauf als Funktion der Dichte. Bei einer Dichte von 13 g/cm^3 fällt es in den Grenzfällen $x \rightarrow 0$ und $x \rightarrow 1$ auf null ab. Im Bereich zwischen 20 und 80 % atomarem Palladiumanteil liegt es auf einem nahezu zusammensetzungsunabhängigen Niveau von etwas weniger als $0.4 \mu_B$. Bei einer Dichte von 11 g/cm^3 hat das Moment ein lokales Minimum bei 40 % atomarem Palladiumanteil. Bei weiter verringerter Dichte von 8 g/cm^3 zeigt die Kurve die stärksten Schwankungen. Die kleinen Oszillationen, die auch bei der Kurve für 13 g/cm^3 zu sehen sind, könnten eine Folge der willkürlichen Besetzung der Plätze in der 16-Atomzelle sein. Hier könnte die unterschiedliche Nahordnung eine gewisse Rolle für die Größe der Momente spielen. Stellen wir uns z. B. die 16-Atom-Superzelle mit zwei Kobaltatomen vor. Hier würde man erwarten, daß man unterschiedlich große mittlere magnetisch Momente erhält, wenn man einmal mit einer Konfiguration rechnet, in der die beiden Kobaltatome nächste Nachbarn sind, und ein anderes Mal mit einer Konfiguration, in der sie weiter voneinander entfernt sind. Man sieht aber, daß diese Schwankungen recht klein sind, so daß man auch hier trotz der willkürlichen Wahl einer amorphen Superzelle mit einer willkürlichen Besetzung auf jeden Fall qualitative und auch gute quantitative Aussagen über die Größen der Momente mit den berechneten Daten machen kann. Die Kurven für die mittleren Kobaltmomente (Abbildungen A.5 und A.6) zeigen einen einfachen Verlauf. Bei Dichten, bei denen amorphes Kobalt ferromagnetisch ist, steigt das Moment vom Wert im reinen Kobalt mit steigendem Palladiumanteil nahezu linear an (A.2). Die Abhängigkeit von der Dichte ist schwach. Wie bei reinem Kobalt nimmt das Moment zu kleinen Dichten hin leicht zu.

Um nun mit experimentellen Daten vergleichen zu können, muß man die Dichte bei vorgegebener Zusammensetzung kennen. Experimentelle Daten über einen solchen Zusammenhang für die flüssigen Legierungen liegen nicht vor. Diesen Zusammenhang für endliche Temperaturen zu berechnen, ist nicht möglich. Für feste $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x$ -Legierungen, die eine kubisch-flächenzentrierte Struktur haben, die ja der flüssigen wegen der gleichen Koordinationszahl sehr ähnlich ist, gibt es aber Messungen der Gitterkonstanten mittels Röntgenbeugung (Bozorth *et al.*, 1961).



[b]

Abbildung 5.13: Gitterkonstante und Dichte von $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x$ -Legierungen als Funktion der Zusammensetzung x (Bozorth *et al.*, 1961).

Diese wurden bei Raumtemperatur gemacht. Die aus diesen Daten gewonnene $\rho(x)$ -Kurve ist in Abbildung 5.13 dargestellt. Entlang dieser Kurve wurden nun die Momente nur noch als Funktionen der Zusammensetzung x gefunden, die in den Abbildungen 5.14 a) - c) dargestellt sind.

Das mittlere magnetische Moment pro Atom nimmt mit steigendem Palladiumanteil ab, vom Wert von $1.7 \mu_{\text{B}}$ in reinem Kobalt auf $0.0 \mu_{\text{B}}$ in reinem Palladium. Das mittlere Moment pro Palladiumatom ist bis ca. 50 % Palladiumanteil nahezu konstant. Dann steigt es langsam auf seinen Maximalwert von $0.4 \mu_{\text{B}}$ bei ungefähr 80 % Palladiumanteil, um dann recht schnell auf $0.0 \mu_{\text{B}}$ bei $x = 1$ abzufallen. Das mittlere Kobaltemoment steigt von $1.7 \mu_{\text{B}}$ linear auf $2.35 \mu_{\text{B}}$ im Grenzfall $x \rightarrow 1$. In Abbildung 5.14 a) sind experimentelle Werte eingetragen, die an kristallinen

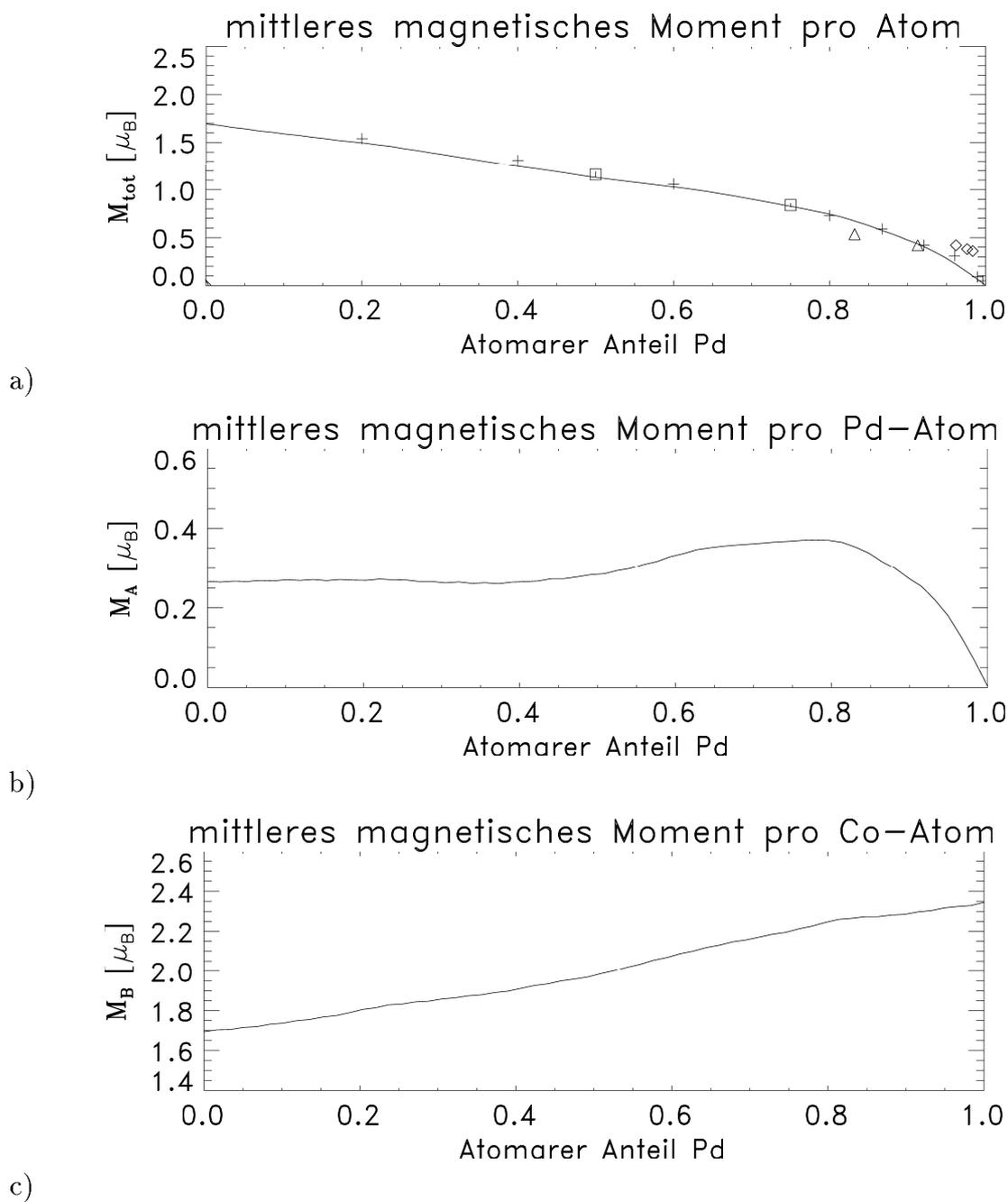


Abbildung 5.14: Magnetische Momente in den $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x$ -Legierungen als Funktion der Zusammensetzung. a) mittleres Moment pro Atom, b) mittleres Moment an den Palladiumatomen, c) mittleres Moment an den Kobaltatomen. Vergleich mit experimentellen Daten: +: (Bozorth *et al.*, 1961), Δ : (Constant, 1930), \square : (Cable *et al.*, 1965), \diamond : (Gerstenberg, 1958).

Co_{1-x}Pd_x-Legierungen gemessen wurden. Die Übereinstimmungen sind recht gut. Die Werte von Gerstenberg *et al.* fallen am stärksten heraus. Daten über die Momente an den einzelnen Atomen z.B. aus Neutronenstreuexperimenten gibt es nur sehr wenige für CoPd-Legierungen. In den Neutronenstreuexperimenten von Cable *et al.* an CoPd und CoPd₃ wurde kein Anstieg des Kobaltmoments mit zunehmendem Palladiumanteil festgestellt. Die Daten sind allerdings mit großen Fehlern behaftet. Außerdem ist die Auswertung von Neutronenstreuexperimenten eine delikate Sache, da man dabei Formfaktoren für Spindichten von freien Atomen zu Grunde legt. Die Spindichte sieht aber in kondensierter Materie im allgemeinen anders aus. Messungen an FePd-Legierungen stellen einen Anstieg des Eisenmoments mit steigendem Palladiumanteil fest (Cable *et al.*, 1965). Von den vorliegenden Ergebnissen würde man erwarten, daß die Verhältnisse in FePd-Legierungen ganz ähnlich den CoPd-Legierungen sind. Bei den FePd-Legierungen hatten wir zumindest in der verdünnten Legierung ein stark vergrößertes Moment festgestellt.

Die gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zeigt einerseits die Stärke der verwendeten Methode, andererseits wird deutlich, daß die topologische Unordnung praktisch keinen Einfluß auf die Größe der magnetischen Momente ausübt, wie das schon bei reinem Kobalt der Fall war. Ausschlaggebend ist die chemische Zusammensetzung der Legierungen.

Wie können wir die Ergebnisse nun deuten? Es ist auf jeden Fall festgestellt worden, daß sich die magnetischen Momente an den einzelnen Atomen zusammensetzungsabhängig ändern. Wie kann eine solche Veränderung verstanden werden?

Ginge man davon aus, daß sich die Bandstrukturen und die daraus resultierenden Zustandsdichten in den Legierungen bei verschiedenen Zusammensetzungen nicht ändern, so könnte man eine Änderung der magnetischen Momente nur durch einen Elektronentransfer von einer Atomsorte zur anderen verstehen. Dieser Erklärungsversuch scheidet jedoch aus zwei Gründen: Erstens ist die Annahme starrer Bänder natürlich überhaupt ungeeignet, die Existenz eines Momentes an den Palladiumatomen zu erklären, da reines Palladium paramagnetisch ist, also gleiche Zustandsdichten für Elektronen mit Spin-auf und Spin-ab besitzt. Wenn es einen Elektronentransfer gäbe, würde man ihn von den Palladiumatomen zu den Kobaltatomen erwarten, da die Valenzzustände am Kobaltatom tiefer liegen

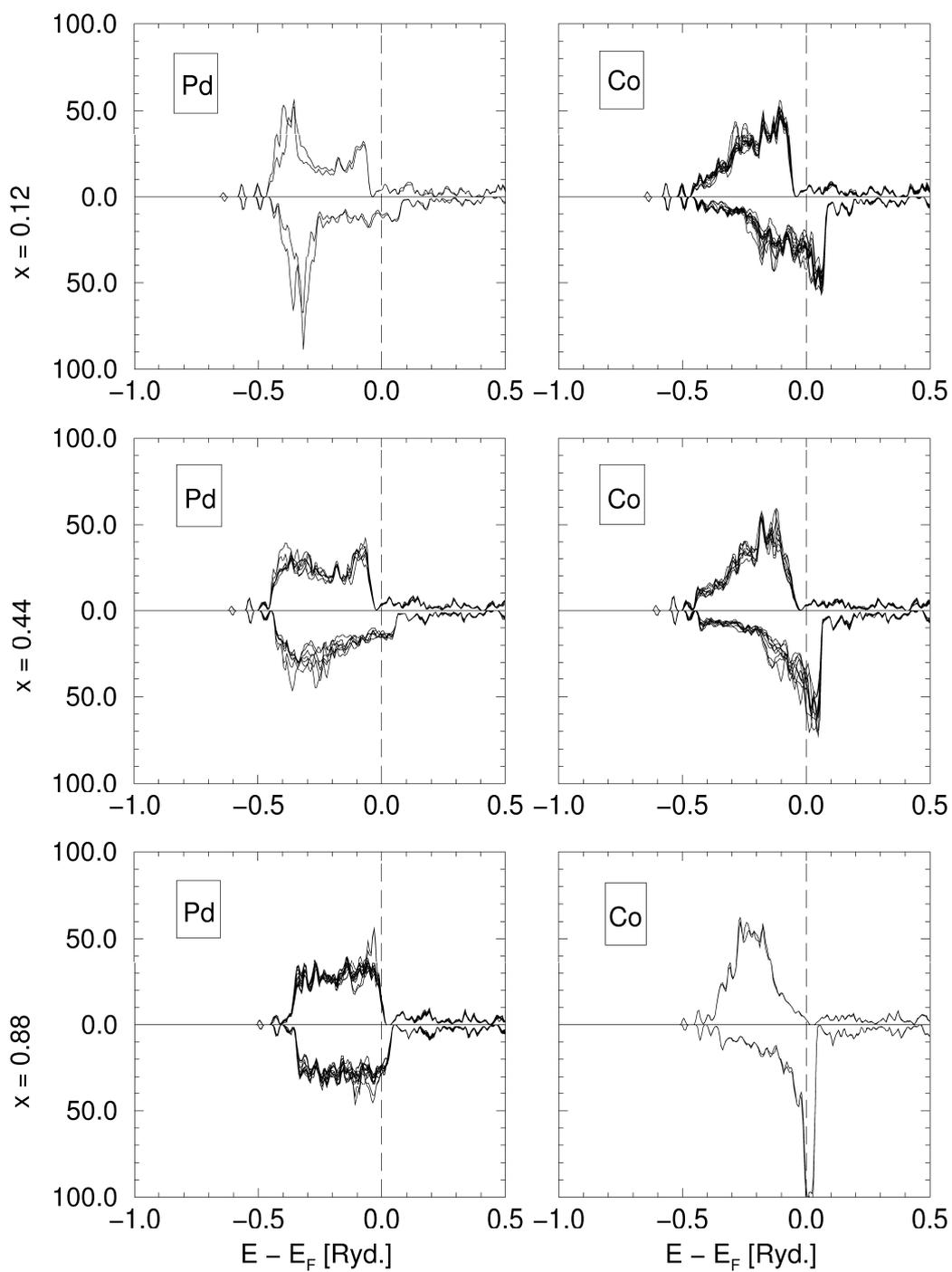


Abbildung 5.15: Zustandsdichten an den Palladium- und den Kobaltatomen bei verschiedenen Zusammensetzungen. Es sind jeweils alle lokalen Zustandsdichten der einzelnen Atome in der 16-Atom-Zelle dargestellt.

als beim Palladium. Dies würde aber zu einer Erniedrigung des Kobaltmomentes führen, da amorphes Kobalt ein gesättigter Ferromagnet ist (siehe Abschnitt 5.3.2 und Abbildung 5.11 b)) und mehr als halbgefüllte d-Salen besitzt. Nur ein Elektronentransfer von den Kobaltatomen zu den Palladiumatomen könnte einen Anstieg des mittleren Momentes an den Kobaltatomen erklären. Es hat sich aber bei den Rechnungen gezeigt, daß nur ein geringer Elektronentransfer in den Legierungen stattfindet. Von Chrom bis Eisen nehmen die Verunreinigungen einige Elektronen auf, bei Kobalt und Nickel geben sie dagegen welche ab. Die Änderung der Ladungen an den Verunreinigungen beträgt maximal 0.2 Elementarladungen. Mit Elektronentransfer können die Momente, wie sie auftreten, also nicht erklärt werden.

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit besteht in der Änderung der lokalen Dichte in den Legierungen. Wir haben gesehen, daß eine Verkleinerung zu einer Vergrößerung der magnetischen Momente führen kann. Doch dieser Effekt reicht nicht aus, um die Größen der magnetischen Momente im Grenzfall $x \rightarrow 1$ zu erklären. Außerdem sind die kritischen Dichten von CoPd-Legierungen so nicht zu verstehen. Sie entsprechen Dichten, bei denen weder Palladium noch Kobalt ferromagnetisch sind.

Die auftretenden Momente in den Legierungen können nur dadurch erklärt werden, daß die Bänder und damit die lokalen Zustandsdichten durch das Legieren verzerrt werden. Wie dies vor sich geht, zeigt Abbildung 5.15. Hier sind für drei Zusammensetzungen $x = 0.12$, 0.14 und 0.88 die lokalen Zustandsdichten an den Palladium- und den Kobaltatomen dargestellt. Bei $x = 0.12$ ähneln die Zustandsdichten an den Kobaltatomen noch stark der mittleren Zustandsdichte pro Atom in reinem amorphem Kobalt (siehe Abbildung 5.11). Mit steigendem Palladiumanteil werden hauptsächlich die Zustandsdichten der Spinminoritätsträger verzerrt. So entwickelt sich ihre Form von einem Sägezahn, dessen Spitze knapp oberhalb der Fermikante E_F liegt, zu einem Peak, der nur noch geringe Anteile unterhalb der Fermikante besitzt. Der Mittelpunkt des Peaks liegt so knapp über E_F , daß die Zustandsdichten an der Fermikante gegenüber reinem Kobalt mehr als verdoppelt werden. Die Verformung der Zustandsdichten verläuft dergestalt, daß die Fläche unter der Zustandsdichte der Spinminoritätsträger bis zur Fermikante linear mit dem Palladiumanteil x abnimmt. Diese Fläche ist der Betrag

des Momentes in Bohrschen Magnetonen μ_B , das die Spinminoritätsträger beitragen. Die Zustandsdichte der Spinmajoritätsträger wird zwar auch verformt, aber der Hauptteil der Zustandsdichte bleibt unterhalb von E_F , und so bleibt das Spinmajoritätsträgerband bei jeder chemischen Zusammensetzung voll besetzt. Es liefert deshalb immer den gleichen Beitrag zum Moment pro Atom von $5 \mu_B$. Bei den Palladiumzustandsdichten läßt sich nicht so einfach ein Trend angeben. Bei $x = 0.12$ und 0.44 sehen die Zustandsdichten sehr unterschiedlich aus. Beide führen aber zum selben Moment. Kobalt polarisiert Palladium. Ab 80 % Palladiumanteil geht die Aufspaltung zwischen den Bändern zurück.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden elektronentheoretische Untersuchungen zum Magnetismus amorpher und flüssiger $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x$ -Legierungen mit Hilfe der spinpolarisierten Dichtefunktionaltheorie in der lokalen Spin-Dichte-Näherung durchgeführt. Die aus der Dichtefunktionaltheorie abgeleiteten effektiven Einteilchengleichungen, die Kohn-Sham-Gleichungen, wurden mit der Linear-Muffin-Tin-Orbital-Methode in Atomkugelnäherung gelöst. Diese Methode stellt ein sehr leistungsfähiges Werkzeug zur Bestimmung von magnetischen Strukturen von Übergangsmetallen und deren Legierungen dar. Man kann mit ihrer Hilfe vorhersagen, ob bestimmte Materialien paramagnetisch sind oder ob sich magnetische Ordnung ausbilden kann und wie diese Ordnung aussieht: ob sich ferromagnetische, antiferromagnetische oder nicht-kollineare Konfigurationen einstellen. Die magnetische Ordnung hängt von der Dichte und der topologischen Struktur ab und es kann untersucht werden, wie sich Veränderungen der Dichte und der strukturellen Ordnung auswirken. Bei manchen Materialien, z. B. Kobalt, hängen die Größen der magnetischen Momente nur schwach von der Temperatur ab. In solchen Fällen können sie mit Grundzustandrechnungen bestimmt werden.

Am Anfang der Arbeit wurde reines Palladium in der kubisch-flächenzentrierten Phase eingehend untersucht. Die kubisch-flächenzentrierte Phase ist wie amorphe und flüssige Phasen eine dichte Struktur mit der gleichen Zahl von nächsten Nachbarn und deshalb liefern die Rechnungen für die kristalline Struktur erste Anhaltspunkte für die elektronischen und magnetischen Eigenschaften amorpher und flüssiger Strukturen. Danach wandte ich mich amorphem Palladium zu, das modellhaft durch eine 16-Atom-Superzelle beschrieben wurde.

Dabei ergab sich, daß Palladium bei leicht verringerter Dichte von einem paramagnetischen Material zu einem ferromagnetischen übergeht. Die kritische Dichte ρ_C , bei der der Übergang stattfindet, liegt bei kubisch-flächenzentriertem Palladium höher als bei amorphem Palladium. Antiferromagnetische oder nicht-kollineare Spinstrukturen wurden nicht gefunden.

Mit den Ergebnissen der Rechnungen an reinem Palladium wurde dann einerseits der Basissatz festgelegt, der zur Berechnung der Größe der magnetischen Momente von Palladiumatomen notwendig ist. Andererseits wurde der Einfluß

der Combined Correction, die eine Verbesserung der Atomkugelnäherung darstellt, berechnet. Dabei ergab sich, daß die 4f-Orbitale im Basissatz benötigt werden, wenn es um die genaue Berechnung der Gleichgewichtsgitterkonstanten a_0 und der kritischen Dichte ρ_C geht. Man kann aber sowohl auf die 4f-Orbitale als auch auf die Combined Correction verzichten, wenn man die Größe von magnetischen Momenten in einem Dichtebereich berechnen will, in dem Palladium ferromagnetisch ist.

Kobalt ist ein gesättigter Ferromagnet, dessen Magnetismus stabil ist beim Übergang von struktureller Ordnung zu struktureller Unordnung. Die kritische Dichte ρ_C von amorphem Kobalt ist größer als die von kubisch-flächenzentriertem.

Um nun die Rolle von Palladium in den Legierungen festzustellen, wurden als nächstes verdünnte 3d-Übergangsmetall-Pd-Legierungen untersucht, wobei als 3d-Übergangsmetalle die Elemente von Chrom bis Nickel ausgewählt wurden. Bei den Legierungen mit Eisen, Kobalt und Nickel stellte sich eine ferromagnetische Ordnung ein. Eine Verunreinigung in der 16-Atom-Superzelle reichte aus, um alle Palladiumatome zu polarisieren. An den 3d-Übergangsmetallatomen bildeten sich Momente aus, die wesentlich größer waren als vergleichbare Momente in den reinen Materialien der 3d-Übergangsmetalle. Damit bestätigte sich die Erwartung, daß Palladium leicht polarisierbar ist, was sich aus den Untersuchungen an reinem Palladium ergeben hatte.

Zum Schluß der vorliegenden Arbeit wurden die $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x$ -Legierungen eingehend für verschiedene Zusammensetzungen x untersucht. Dabei ergaben sich im wesentlichen folgende Ergebnisse: Für alle untersuchten $x < 1$ sind die amorphen Legierungen ferromagnetisch. Das mittlere magnetische Moment pro Atom wird mit steigendem Palladiumanteil kleiner und fällt erst im Grenzfall $x \rightarrow 1$ auf Null ab. Das mittlere magnetische Moment pro Kobaltatom steigt mit wachsendem x . An den Palladiumatomen bildet sich fast im gesamten Zusammensetzungsbereich ein magnetisches Moment aus, das ebenfalls erst für $x \rightarrow 1$ verschwindet.

Für den Magnetismus der unterkühlten $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Schmelze können wir also feststellen, daß die in ihr auftretende strukturelle Unordnung das Entstehen ferromagnetischer Ordnung erlaubt.

A Die mittleren magnetischen Momente als Funktionen der Dichte ρ und der Zusammensetzung x

In diesem Abschnitt werden das mittlere magnetische Moment und die mittleren an den Palladium- und Kobaltatomen lokalisierten Momente als Funktion der Dichte ρ und der Zusammensetzung x gezeigt. Berechnet wurden Stützstellen bei acht Dichten im Abstand von 1 g/cm^3 im Bereich von 8 bis 15 g/cm^3 und bei 17 Palladiumkonzentrationen ($x_i = i/16$; wobei $i = 0, 1, 2, \dots, 16$). Zur besseren Übersichtlichkeit sind Querschnitte entlang konstanter Dichte ebenfalls dargestellt.

A.1 Mittleres magnetisches Moment pro Atom

mittleres magnetisches Moment pro Atom

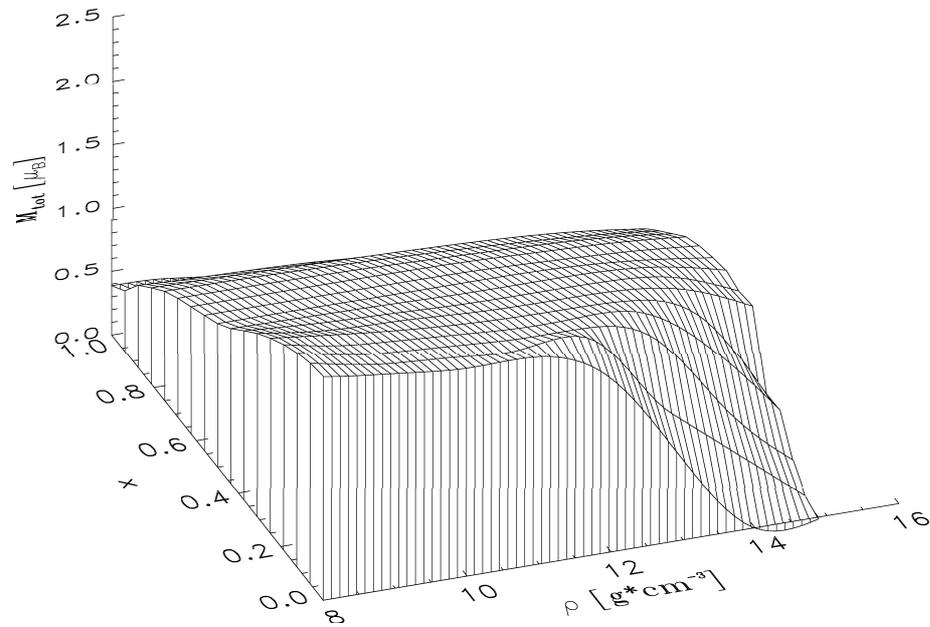


Abbildung A.1: $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x$ -Legierungen: Mittleres magnetisches Moment pro Atom als Funktion der Dichte ρ und der Zusammensetzung x .

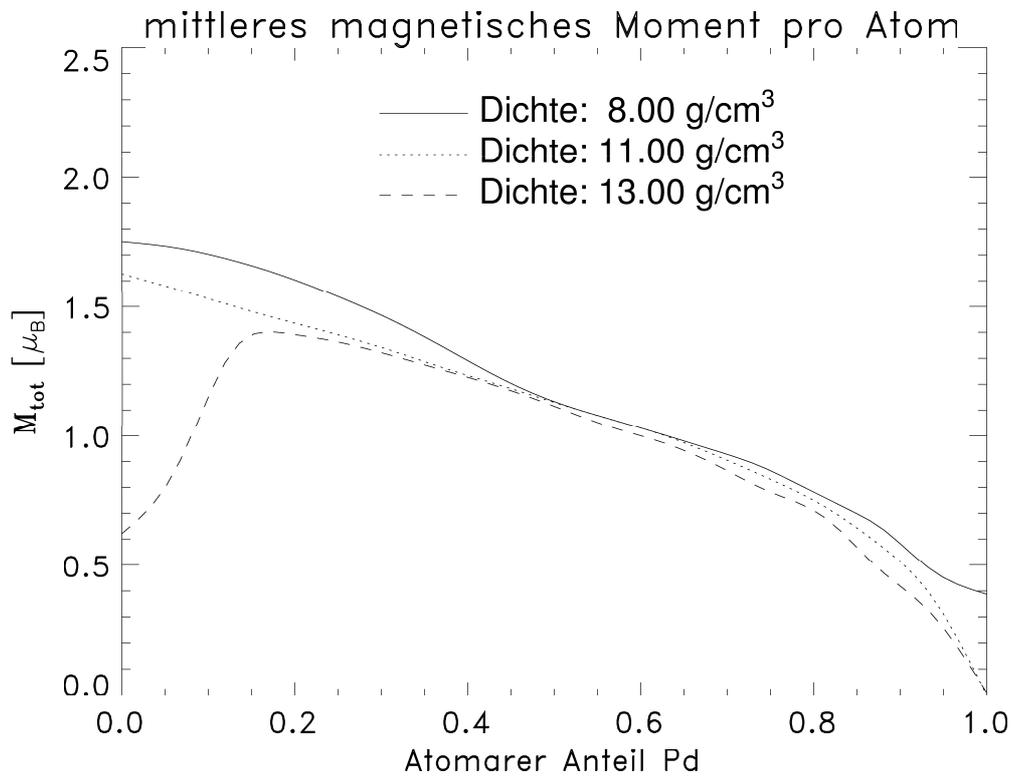


Abbildung A.2: $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x$ -Legierungen: Mittleres magnetisches Moment pro Atom als Funktion der Zusammensetzung x bei verschiedenen konstanten Dichten ρ .

A.2 Mittleres magnetisches Moment pro Palladiumatom

mittleres magnetisches Moment pro Pd-Atom

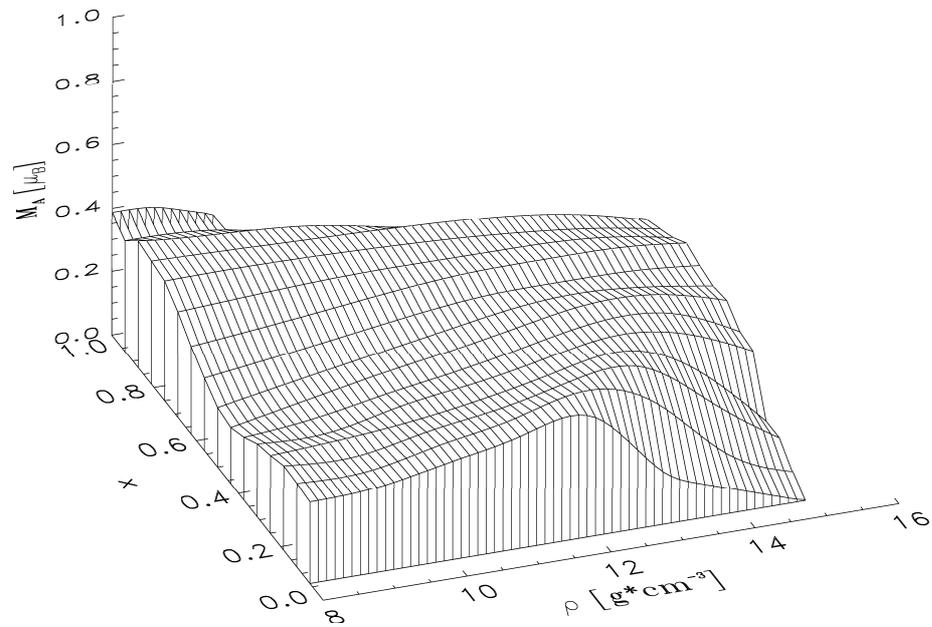


Abbildung A.3: $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x$ -Legierungen: Mittleres magnetisches Moment pro Palladiumatom als Funktion der Dichte ρ und der Zusammensetzung x .

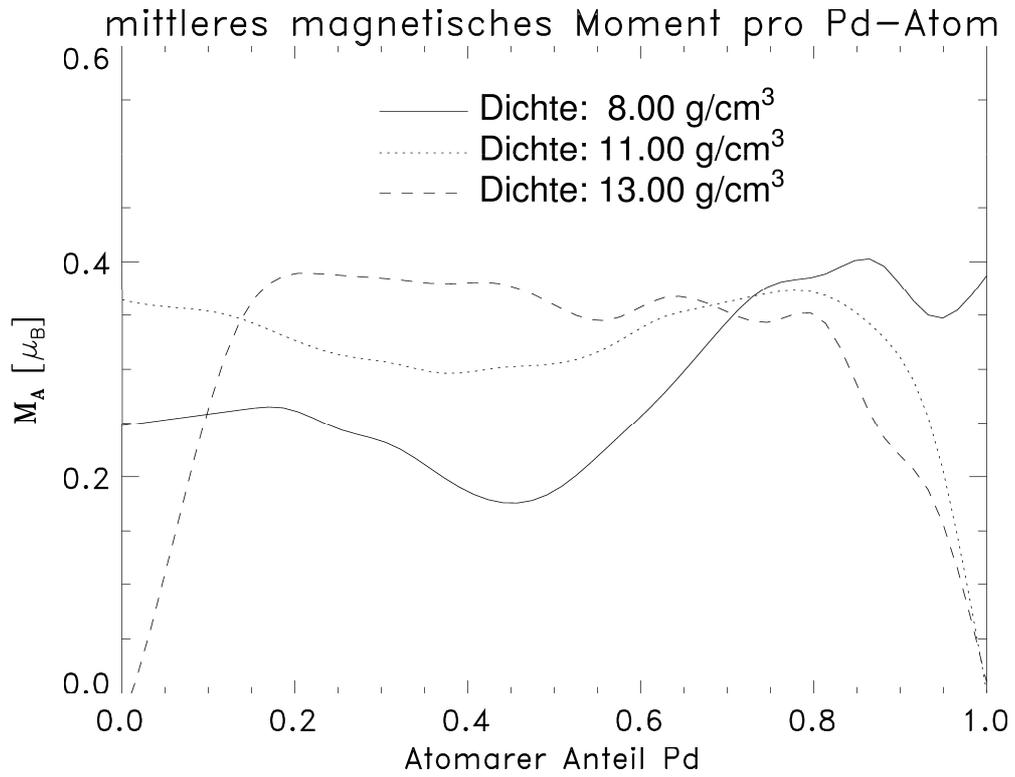


Abbildung A.4: $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x$ -Legierungen: Mittleres magnetisches Moment pro Palladiumatom als Funktion der Zusammensetzung x bei verschiedenen konstanten Dichten ρ .

A.3 Mittleres magnetisches Moment pro Kobaltatom

mittleres magnetisches Moment pro Co-Atom

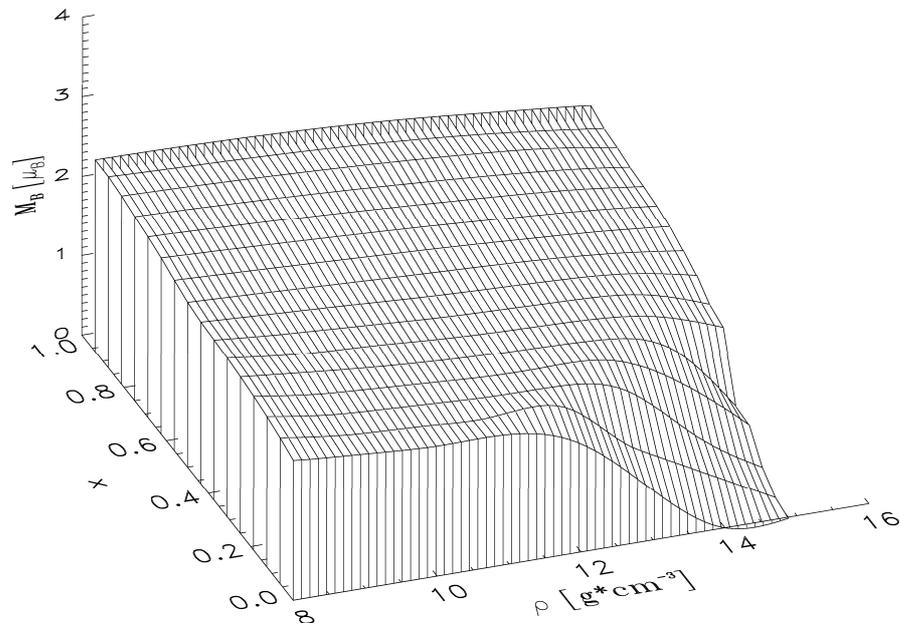


Abbildung A.5: $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x$ -Legierungen: Mittleres magnetisches Moment pro Kobaltatom als Funktion der Dichte ρ und der Zusammensetzung x .

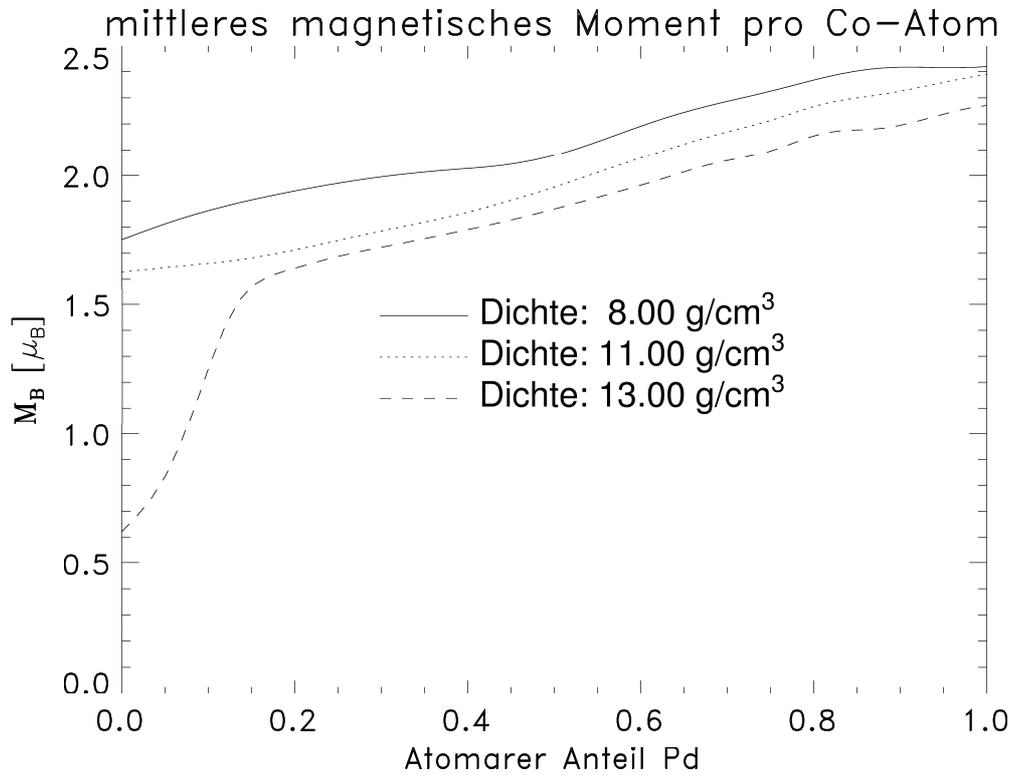


Abbildung A.6: $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x$ -Legierungen: Mittleres magnetisches Moment pro Kobaltatom als Funktion der Zusammensetzung x bei verschiedenen konstanten Dichten ρ .

B Gitterkonstanten und Dichten von $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x$ -Legierungen bei den in der 16-Atomzelle auftretenden Zusammensetzungen x

n_{Pd}	x	a [a.u.]	ρ [g/cm ³]
0	0.00	6.69	8.82
1	0.06	6.74	9.04
2	0.12	6.80	9.25
3	0.19	6.85	9.46
4	0.25	6.90	9.66
5	0.31	6.95	9.85
6	0.38	7.00	10.05
7	0.44	7.03	10.26
8	0.50	7.07	10.48
9	0.56	7.10	10.70
10	0.62	7.14	10.92
11	0.69	7.17	11.13
12	0.75	7.21	11.32
13	0.81	7.24	11.49
14	0.88	7.28	11.69
15	0.94	7.31	11.87
16	1.00	7.35	12.01

Tabelle B.1: Gitterkonstanten und Dichten von kubisch-flächenzentrierten $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x$ -Legierungen für die Zusammensetzungen, die mit der 16-Atomzelle gerechnet wurden. n_{Pd} gibt die Anzahl der Palladiumatome in der Zelle an. Die Daten wurden aus den Daten von (Bozorth *et al.*, 1961) interpoliert.

Literatur

- O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1976).
- O. K. Andersen, O. Jepsen und M. Söb, *Electronic Band Structure and its Applications*, Bd. 238 von *Lecture Notes in Physics*, S. 1, Springer, Berlin (1987).
- A. Arrot, S. A. Werner und H. Kendrick, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 1022 (1965).
- F. Bloch, *Zeit. Phys.* **61**, 206 (1930).
- R. M. Bozorth, P. A. Wolff, D. D. Davis, V. B. Compton und J. H. Wernick, *Phys. Rev.* **122**, 1157 (1961).
- E. H. Brandt und H. Kronmüller, *J. Phys. F: Met. Phys.* **17**, 1291 (1987).
- J. W. Cable, E. O. Wollan und W. C. Koehler, *Phys. Rev. A* **138**, 755 (1965).
- H. S. Chen, R. C. Sherwood und E. M. Gyorgy, *IEEE Trans. Magn.* **MAG-13**, 1538 (1977).
- F. W. Constant, *Phys. Rev.* **36**, 1654 (1930).
- C. Elsässer, N. Takeuchi, K. M. Ho, C. T. Chan, P. Braun und M. Fähnle, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 4371 (1990).
- X. Franse und X. Gerstorff, *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik/ Landolt-Börnstein*, Bd. 19a von *New Series III*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo (1987).
- L. Fritsche, J. Noffke und H. Eckardt, *J. Phys. F: Met. Phys.* **17**, 943 (1987).
- D. Gerstenberg, *Ann. Phys. Leipzig* **2**, 236 (1958).
- H. Gollisch und L. Fritsche, *phys. stat. sol. (b)* **86**, 145 (1978).
- A. I. Gubanov, *Quantum Electron Theory of Amorphous Conductors*, Consultants Bureau, New York (1965).
- O. Gunnarsson, *J. Phys. F: Met. Phys.* **6**, 587 (1976).

- K. Handrich, *phys. stat. sol.* **32**, K55 (1969).
- L. Hedin und B. I. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
- W. Heisenberg, *Z. Phys.* **49**, 678 (1928).
- C. Herring, *Phys. Rev.* **85**, 1003 (1952a).
- C. Herring, *Phys. Rev.* **87**, 60 (1952b).
- C. Herring, *Proc. Roy. Soc. A* **371**, 67 (1980).
- C. Herring und C. Kittel, *Phys. Rev.* **81**, 869 (1951).
- F. E. Hoare und J. C. Matthews, *Proc. Roy. Soc. A (London)* **212**, 137 (1952).
- P. Hohenberg und W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B 865 (1964).
- J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. A* **276**, 238 (1963).
- J. F. Janak, in: *Transition Metals* (Red. M. J. G. Lee, J. M. Perz und E. Fawcett),
Nr. 39 in Institute of Physics, Conference Series, S. 20, The Institute of
Physics (1977).
- D. D. Koelling und B. N. Harmon, *J. Phys. C* **10**, 3107 (1977).
- W. Kohn und N. Rostoker, *Phys. Rev.* **94**, 1111 (1954).
- W. Kohn und L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A 1133 (1965).
- J. Korryng, *Physica* **13**, 392 (1947).
- P. Langevin, *J. Phys. (Paris)* **4**, 678 (1905).
- M. A. Liebs, *Elektronentheorie verkanteter Spinstrukturen (Spinverkipungen in
amorphen Ferromagneten)*, Doktorarbeit, Universität Stuttgart (1995).
- P.-O. Löwdin, *J. Chem. Phys.* **19**, 1396 (1951a).
- P. O. Löwdin, *J. Chem. Phys.* **19**, 1396 (1951b).

- A. H. MacDonald, W. E. Pickett und D. D. Koelling, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **13**, 2675 (1990).
- V. Moruzzi, J. Janak und A. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon, New York (1978a).
- V. L. Moruzzi, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2211 (1986).
- V. L. Moruzzi, J. F. Janak und A. R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, New York: Pergamon (1978b).
- V. L. Moruzzi und P. M. Marcus, *J. Appl. Phys.* **64**, 5598 (1988a).
- V. L. Moruzzi und P. M. Marcus, *Phys. Rev. B* **38**, 1613 (1988b).
- V. L. Moruzzi und P. M. Marcus, *Phys. Rev. B* **39**, 471 (1989).
- V. L. Moruzzi, P. M. Marcus, K. Schwarz und P. Mohn, *Phys. Rev. B* **34**, 1784 (1986).
- V. L. Moruzzi, P. M. Marcus und P. C. Pattnaik, *Phys. Rev. B* **37**, 8003 (1988).
- J. A. Mydosh und G. J. Nieuwenhuys, in: *Ferromagnetic Materials* (Red. E. P. Wohlfarth), Bd. 1, Kap. 6, S. 71, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1980).
- J. Reske, D. M. Herlach, F. Keuser, K. Maier und D. Platzek, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 737 (1995).
- J. C. Slater, *Phys. Rev.* **52**, 198 (1937).
- U. v. Barth und L. Hedin, *J. Phys. C* **5**, 1629 (1972).
- J. H. V. Vleck, *Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford Univ. Press, Oxford (1932).
- T. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **28**, 596 (1970).
- T. Yamada, N. Kunitomi und Y. Nakai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **28**, 615 (1970).
- T. Yamada und S. Tazawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **28** (1970).