

Elektronische Struktur geordneter und ungeordneter Legierungen – Theorie und Experiment

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
John Banhart
28. Mai 1989

- | | |
|----------------------|--------------------------|
| 1. Berichterstatter: | Prof. Dr. J. Voitzländer |
| 2. Berichterstatter: | Prof. Dr. J. Küppers |

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juli 1989

Danksagung

Mein Dank gilt:

Prof. Dr. J. Voitländer für die Überlassung dieses interessanten Themas und seine wohlwollende Unterstützung.

Prof. Dr. P. Weinberger, Dr. W. Pfeiler und Dr. P. Marksteiner aus Wien für ihre Gastfreundschaft und Unterstützung während meines Aufenthaltes in Wien.

Dr. H. Ebert für die vielen Anregungen zu dieser Arbeit.

Dipl. Chem. A. Burgstaller, Dipl. Phys. P. Gräf und Dipl. Chem. Th. Basché für ihre Unterstützung bei experimentellen Fragen.

Dipl. Phys. T. Christ, Dr. F. von Trentini und Dipl. Phys. L. Mailänder für viele theoretische Diskussionen.

Dipl. Chem. W. Socher für seinen Beistand gegen die Tücken der EDV.

Dr. R. Kuentzler für die gute Zusammenarbeit auf dem Felde der Messung von spezifischen Wärmen.

Frau A. Holzmann für ihre Hilfe bei der graphischen Gestaltung.

der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die gewährten Mittel.

der Firma Degussa für die Bereitstellung der Legierungsproben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung: Ordnung in Theorie und Experiment	1
1.1	Theoretische Methoden	3
1.1.1	Phänomenologisch-statistische Modelle	3
1.1.2	”First principles”-Modelle der elektronischen Struktur	3
1.2	Experimentelle Methoden	7
1.3	Konzept der Arbeit	9
2	Elektronische Struktur von Legierungen	13
2.1	Allgemeine Grundlagen	14
2.1.1	Hamiltonoperator	14
2.1.2	Adiabatische Näherung	14
2.1.3	Ein-Teilchen-Bild	15
2.1.4	Konstruktion der Potentiale	20
2.2	Geordnete Systeme	21
2.3	Ungeordnete Systeme	22
2.3.1	Streutheoretische Konzepte	23
2.3.2	Legierungstheorie	28
2.3.3	Realisation der CPA	31
2.4	Systeme mit Nahordnung	33
2.4.1	Effektives Medium	33
2.4.2	Die multi-site Approximation für die Greensche Funk- tion	35
2.4.3	Realisation der ECM	36
2.4.4	ECM in magnetischen Systemen	37
2.4.5	Andere Methoden	37
2.4.6	Beschreibung der Nahordnung durch makroskopische Parameter	39
2.5	Berechnung von Observablen	40
2.5.1	Zustandsdichte und Teilchendichte	41
2.5.2	Spezifische Wärme	42

2.5.3	Spin-Gitter-Relaxationszeit	42
2.5.4	Blochsche Spektralfunktion	43
2.5.5	Elektrischer Widerstand	44
	Zusammenfassung von Kapitel 2	49
3	Relativistische Rechnungen zum Legierungssystem Cu–Pt	51
3.1	Potentiale und Phasenverschiebungen	51
3.2	Lösung der CPA-Gleichungen	53
3.3	Observablen im ungeordneten Zustand	57
3.3.1	Zustandsdichte	57
3.3.2	Spin-Gitter-Relaxationszeit (T_1 -Zeit)	68
3.3.3	Blochsche Spektralfunktion	70
3.3.4	Elektrischer Widerstand	78
3.4	Nahordnung	82
3.4.1	Allgemeines	82
3.4.2	Zustandsdichte	83
3.4.3	Spin-Gitter-Relaxationszeit (T_1 -Zeit)	97
3.5	Fernordnung	103
	Zusammenfassung von Kapitel 3	108
4	Restwiderstandsmessungen an Cu–Pt	111
4.1	Verhalten des Widerstandes bei Ordnungsvorgängen	112
4.1.1	Allgemeines	112
4.1.2	Isochronen	115
4.1.3	Isothermen	119
4.2	Durchführung von Widerstandsmessungen	120
4.2.1	Glüh- und Abschreckapparatur	120
4.2.2	Messung des Widerstandes	122
4.2.3	Probenherstellung	123
4.3	Messungen am System Cu–Pt	124
4.3.1	Fernordnung in $\text{Cu}_{50}\text{Pt}_{50}$	124
4.3.2	Nahordnung und Fernordnung in $\text{Cu}_{30}\text{Pt}_{70}$	130
4.3.3	Nahordnung und Fernordnung in $\text{Cu}_{65}\text{Pt}_{35}$	134
4.3.4	Nahordnung und Fernordnung in $\text{Cu}_{71}\text{Pt}_{29}$	137
4.3.5	Diskussion	139
	Zusammenfassung von Kapitel 4	140
5	NMR–Experimente an Cu–Pt	141
5.1	Durchführung der Messungen	141
5.1.1	NMR-Spektrometer	141
5.1.2	Messung der T_1 -Zeit	143

5.1.3	Probenpräparation	145
5.2	T_1 -Messungen an Cu-Pt	146
5.2.1	Allgemeine Parameter	146
5.2.2	Messungen an ungeordneten Legierungen	146
5.2.3	Messung an ferngeordnetem CuPt	148
5.2.4	Messungen an nahgeordneten $\text{Cu}_{65}\text{Pt}_{35}$ -Legierungen .	149
5.3	Diskussion	150
	Zusammenfassung von Kapitel 5	150
6	Ausblick	151
7	Zusammenfassung	153
A	Numerische Aspekte der Rechnungen	155
A.1	CPA	155
A.1.1	Darstellung der Streugrößen	155
A.1.2	Brillouin-Zonen-Integration	155
A.1.3	Iteration der CPA-Gleichungen	157
A.1.4	Strukturkonstanten	159
A.1.5	Bestimmung der Fermienergie	159
A.1.6	Elektrische Leitfähigkeit	161
A.2	ECM-CPA	163
A.2.1	Darstellung der Streugrößen	163
A.2.2	Brillouin-Zonen-Integration	165
A.2.3	Konfigurationen	166
B	Rechnungen zum ternären Legierungssystem Ag-Rh-Pd	167
B.1	CPA-Gleichung für ternäre Legierungen	167
B.2	Potentiale und Gitterkonstanten	168
B.3	Lösung der CPA-Gleichungen	169
B.4	Zustandsdichte	169
	Zusammenfassung von Anhang B	170
C	Abkürzungsverzeichnis	173
	Literaturverzeichnis	175
	Abbildungsverzeichnis	191
	Tabellenverzeichnis	193

Kapitel 1

Einleitung: Ordnung in Theorie und Experiment

Ordnung ist ein universelles Phänomen in der Physik. Sie tritt in nahezu allen Systemen auf, die aus einer Anzahl von miteinander wechselwirkenden Subsystemen bestehen. Die Wechselwirkungen untereinander führen dazu, daß die Zustände, die ein einzelnes Subsystem annehmen kann, mit denen anderer Subsysteme verkoppelt sind. Deshalb hängt die Energie des Gesamtsystems vom Zustand der Subsysteme und damit von der Systemkonfiguration ab. Im Bestreben, die gesamte freie Energie zu minimieren, werden bestimmte Konfigurationen bevorzugt. Oft sind es solche, bei denen die Zustände der Subsysteme eine regelmäßige Anordnung bilden, nämlich eine geordnete Struktur. Ordnung bedeutet, daß die Zustände der Subsysteme mehr oder weniger streng mit denen der benachbarten Subsysteme korreliert sind. Je nach Reichweite der Korrelation spricht man von *Fernordnung* (LRO)¹, wenn sie in der Größenordnung der Ausdehnung des Gesamtsystems ist, von *Nahordnung* (SRO)², wenn sie in der Größenordnung des Abstandes der Subsysteme ist.

In der Festkörperphysik interessiert die Gitterordnung. Auf ein räumlich translationsinvariantes Raumgitter werden miteinander wechselwirkende Objekte gesetzt, die mindestens zwei verschiedene Zustände (Konfigurationsvariablen) haben müssen, so zum Beispiel zwei Atomsorten A und B, zwei Spinrichtungen $\uparrow$ und $\downarrow$, oder zwei räumliche Orientierungen.

Das Interesse der vorliegenden Arbeit gilt den paramagnetischen Legierungen, deren einzige Konfigurationsvariable der Atomtyp ist und deren Eigenschaften im wesentlichen durch Wechselwirkungen chemischen Typs

¹Long-Range Order

²Short-Range Order

beschrieben werden können.

Tritt in einem solchen System Nahordnung auf, so manifestiert sich diese dadurch, daß sich in einer Schale³ r um ein herausgegriffenes Atom bevorzugt Atome eines bestimmten Typs ansammeln. Diese Korrelationen der Atombesetzungen werden durch Nahordnungsparameter beschrieben. Die gebräuchlichsten sind die Betheschen Nahordnungsparameter [Mut 56] σ_r und die Warren-Cowley Nahordnungsparameter⁴ α_r [Cow 50].

Fernordnung in einer Legierung bedeutet, daß sich die einzelnen Atomsorten auf bestimmten Untergittern oder Netzebenen des Kristalls bevorzugt ansammeln. Beschreiben kann man die Fernordnung quantitativ zum Beispiel durch den Bragg-Williams Fernordnungsparameter S [Mut 56]. Fernordnung, die eine wirklich makroskopische Reichweite hat, findet man nur in Einkristallen. Man bezeichnet jedoch einen Polykristall oft auch dann als ferneordnet, wenn er sich aus kleinen, makroskopischen Kristalliten zusammensetzt, die untereinander willkürlich orientiert sind. Ein Charakteristikum der Fernordnung ist auch, daß sie nur unterhalb einer Phasenübergangstemperatur existieren kann. Beim Überschreiten dieser Temperatur geht der Fernordnungsparameter gegen Null. Das unterscheidet ein kooperatives Phänomen wie die Fernordnung von einem lokalen Phänomen wie der Nahordnung, die sich mit steigender Temperatur stetig abbaut. Oft besteht ein nahgeordneter Kristall aus mikroskopischen Domänen, die lokal ferneordnet sind. In nahgeordnetem CuPt haben diese Domänen beispielsweise etwa 2 nm Durchmesser und einen Fernordnungsgrad von $S=0.5$ [Chev 77, Hash 79].

Fehlt jede Art von Ordnung im Kristall so spricht man von *Unordnung*. Die Gitterplätze sind dann völlig unkorreliert besetzt, was aber nicht heißt, daß sich nicht aufgrund statistischer Fluktuationen lokal Anhäufungen der einen oder anderen Atomsorte bilden können. In vielen Systemen treten ungeordnete Zustände im Gleichgewichtsphasendiagramm nur bei sehr hohen Temperaturen auf. Es ist jedoch oft möglich, im Nichtgleichgewicht ungeordnete metastabile "Phasen" herzustellen, die dann auch bei Raumtemperatur Bestand haben. Ein Beispiel ist das Legierungssystem Ag-Cu, bei dem nur unter großem Aufwand ungeordnete Zustände präpariert werden können [Ban 85]. Auch in der vorliegenden Arbeit wird beschrieben, wie metastabile Zustände von Legierungen durch Abschreckung oder mechanische Behandlung hergestellt werden.

Im folgenden werden die grundsätzlichen theoretischen und experimentellen Herangehensweisen an die Problematik der Ordnung in Legierungen und das Konzept der vorliegenden Arbeit erläutert.

³Eine Schale besteht aus allen Atomen mit gegebenem Abstand von einem Zentralatom.

⁴Definition in Abschnitt 2.4.6.

1.1 Theoretische Methoden

Ein langfristiges Ziel der Legierungstheorie ist es, Prognosen über die Formen möglicher Ordnung und ihrer Auswirkungen auf mechanische, optische und elektrische Eigenschaften von Legierungen machen zu können. Diese Prognosen sollten im Rahmen einer ab-initio-Theorie möglich sein, die auf möglichst parameterfreien, quantenmechanischen Methoden beruht. Es gibt zwei Wege, an das Problem heranzugehen:

Der traditionelle Weg, nämlich die Anwendung phänomenologisch-statistischer Methoden, geht von Wechselwirkungsmodellen aus, die entweder experimentell bestimmte oder ad-hoc-Parameter enthalten und damit das quantenmechanische Vielteilchenproblem umgehen.

Der neuere Weg versucht, die Wechselwirkungen zwischen den Atomen in Strenge zu berechnen um dann zum Beispiel die berechneten Wechselwirkungsparameter als Ausgangsbasis für phänomenologisch-statistische Modelle zu verwenden.

1.1.1 Phänomenologisch-statistische Modelle

Bei diesen Modellen werden zweckmäßige Annahmen über die Art der Wechselwirkungen zwischen den Atomen im Kristall gemacht. Meist werden kurzreichweitige Paarwechselwirkungen (Reichweite eine oder zwei Schalen) angenommen und eine starre und konstante Gitterstruktur vorausgesetzt. So erhält man beispielsweise einfache Ising- oder Heisenbergmodelle. Dann wird versucht, die freie Energie in Abhängigkeit von geeigneten Ordnungsparametern zu berechnen um so über die Stabilität von nah- oder ferngeordneten Strukturen entscheiden zu können. Die bekanntesten Methoden sind die *Cluster-Variationsmethode* (CVM) [Kik 51, Def 79] und *Monte Carlo Simulationen* [Bin 79].

Der Vorteil dieser Methoden ist, daß relativ schnell und einfach ein Modell für recht komplizierte Phänomene erzielt wird und zum Beispiel Phasendiagramme von vielen Systemen mit beachtlicher Genauigkeit berechenbar werden. Der Nachteil ist dabei, daß die Fülle von Näherungen, die in die Berechnungen eingehen, nur schwer kontrollierbar sind.

1.1.2 "First principles"-Modelle der elektronischen Struktur

Der Hauptnachteil der phänomenologischen Modelle ist, daß die Form der effektiven Wechselwirkungen im Gitter (z.B. die Paarwechselwirkungen) vorgegeben werden muß. Wünschenswert wäre es, wenn diese Wechselwirkungen "by first principles" das heißt ohne vorzugebende Modellparameter berechnet werden könnten. Dies scheint in den letzten Jahren in den Bereich

des Möglichen gerückt zu sein. Die Wechselwirkungen, die für die Ordnungssphänomene verantwortlich sind, werden im wesentlichen vom elektronischen Anteil der Energie bestimmt. Darum wäre eine genaue Kenntnis der elektronischen Gesamtenergie in Abhängigkeit von der Konfiguration der Legierung hinreichend für eine exakte Beschreibung des Kristallzustandes, nämlich seines Ordnungsgrades, seiner Kristallstruktur und seiner Gitterkonstante.

Während die Berechnung von Gesamtenergien für reine Metalle und fernegeordnete Legierungen schon seit längerem möglich ist⁵, sind solche Berechnungen für ungeordnete oder nahegeordnete Legierungen, das heißt für Systeme ohne Translationssymmetrie, erst möglich geworden, seit eine adäquate Beschreibung für den elektronischen Zustand solcher Systeme entwickelt wurde. Die Methoden zur Beschreibung dieser Systeme sind anfangs auf sehr einfacher Basis mit vielen Vereinfachungen entwickelt worden. Die Vereinfachungen wurden dann Schritt für Schritt behoben. Abb. 1.1 gibt einen Überblick über die verschiedenen Attribute, mit denen solche Theorien üblicherweise charakterisiert werden. Der Pfeil von links nach rechts symbolisiert dabei einen steigenden Schwierigkeitsgrad oder eine Verfeinerung des Modells.

Als Grundstein für die heute gängigen Theorien gilt die *Coherent Potential Approximation* (CPA) [Sov 67]. Anfänglich konnten nur Rechnungen an Systemen durchgeführt werden, die durch einfache Tight-Binding (TB)-Hamiltonoperatoren beschrieben wurden. Erst der Ausbau der CPA zur KKR-CPA, die die Anwendung von realistischeren Muffin-Tin (MT)-Potentialen erlaubte [Gyo 72], schuf die Grundlage für die späteren erfolgreichen Anwendungen [Sto 77, Tem 78]. Wichtig war die Frage, wie aus den Lösungen der CPA-Gleichungen Observable zu gewinnen sind. Zuerst wurde für einfache Observable wie die Zustandsdichte oder die Blochsche Spektralfunktion eine exakte Formulierung geschaffen [Fau 80]. Ausdrücke für weitere Observablen wie zum Beispiel die Spin-Gitter Relaxationszeit [Ebe 85b] wurden hinzugefügt. Diese "einfachen Observablen" enthalten nur Greensche Ein-Teilchen-Operatoren. Schwieriger zu handhaben sind Größen, die Greensche Zwei-Teilchen-Operatoren enthalten, wie die elektromagnetischen Responsegrößen. Für die elektrische Leitfähigkeit gibt es zwar Näherungsverfahren [But 84, Ban 89c] die die Berechnung vereinfachen, jedoch wurde auch schon eine exaktere Formulierung im Rahmen der KKR-CPA geschaffen [But 85]. Für andere Größen, zum Beispiel für die magnetische Suszeptibilität und für die Knight-Verschiebung, ist die Theorie noch in der Entwicklung [Chr iv]. Weitere Fortschritte waren die relativistische Verallgemei-

⁵ siehe zum Beispiel [Mor 77].

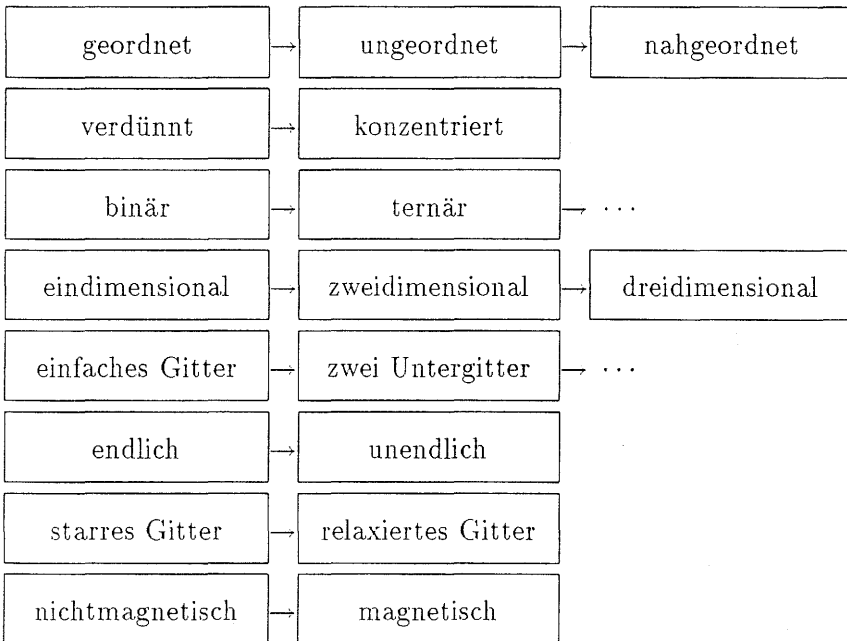
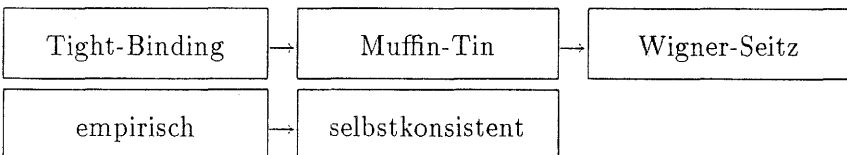
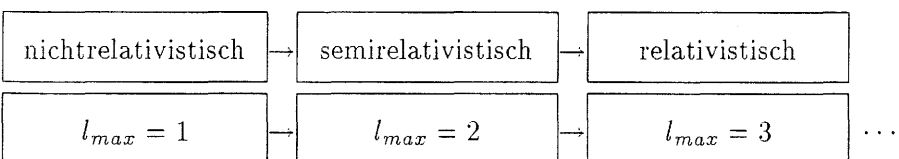
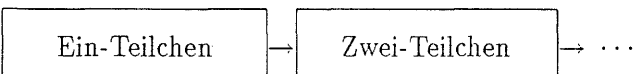
Kristall:**Potential:****Hamiltonoperator:****Observablen:**

Abbildung 1.1: Überblick über die Attribute, mit denen Berechnungen der elektronischen Struktur von Legierungen bezeichnet werden. Die Begriffe sind im Text erläutert.

nerung der CPA [Sta 80a,Sta 80b], die Berücksichtigung von f-Elektronen [Wei 85,Wei 87] und die Anwendung der CPA auf komplexe Gitter [Pin 83]. Die selbstkonsistente Berechnung der Potentiale [Win 83] anstelle der verschiedenen empirisch motivierten Konstruktionen öffnete den Weg zur Berechnung elektronischer Gesamtenergien ungeordneter Strukturen. Darauf aufbauend können heute beispielsweise Gitterkonstanten von ungeordneten Legierungen völlig "first principles" berechnet werden [Sto 85,John 86]. Die Verwendung von beliebigen, nicht notwendigerweise kugelsymmetrischen Potentialen (Wigner-Seitz-Potentiale) [Gon 86], die Berücksichtigung des Magnetismus durch spinpolarisierte Rechnungen und die Einbeziehung der Veränderung der Gitterkonstante bei lokalen Konzentrationsunterschieden (relaxiertes Gitter) [Ste 87] waren weitere Verbesserungen.

Für die Beschreibung der Nahordnung in Legierungen wurden verschiedene Methoden vorgeschlagen. Die einfachste ist die Approximation durch endliche (finite) Cluster realer Atome, deren elektronische Struktur berechnet wird. Sie liefert jedoch nur für einige Observable gute Ergebnisse. Im Zusammenhang mit unendlichen Systemen gibt es drei Methoden. Die Methode der *Konzentrationswellen* (CW), die *Generalisierte Perturbationsmethode* (GPM) und die *Embedded Cluster Methode* (ECM).

Die CW-Methode [Kha 83] beruht auf der Darstellung der Ordnung durch eine Modulation des ungeordneten Zustandes durch periodische Wellen. Meist genügt eine kleine Anzahl statischer Konzentrationswellen. Während bei den ersten Anwendungen der Methode die Wellen experimentell zum Beispiel mit Streuexperimenten bestimmt wurden, besteht heute die Möglichkeit, diese aus der elektronischen Struktur zu berechnen [Gyo 83].

Die GPM und die ECM sind Theorien, die auf der CPA aufbauen und endliche Abweichungen der Struktur von der Unordnung behandeln. Sie sind damit Methoden, die störungstheoretischen Charakter haben und geeignet sind, auch nichtlineare Effekte zu berechnen, die durch endliche Konzentrationsfluktuationen hervorgerufen werden [Gon 87]. Die GPM [Duc 76] liefert eine Reihenentwicklung für die elektronische Gesamtenergie einer Legierung mit der Energie des ungeordneten Zustandes als Referenz. Als Entwicklungsgrößen werden die Parameter der Konzentrationsfluktuation verwendet. Die Gesamtenergie wird schließlich durch die effektiven Clusterwechselwirkungen ausgedrückt [Gon 87, Gl. 3.6].

Die ECM [Gon 83,Gon 84a,Gon 84b] ermöglicht es, diese Reihenentwicklung auszuführen, indem für die auftretenden Größen Näherungsausdrücke geliefert werden. Der Grundgedanke der ECM ist, Nahordnung als Abweichung von der Unordnung durch Cluster von Atomen zu repräsentieren, die in ein unendliches Medium eingebettet sind.

Anwendungen der GPM auf Legierungen, die durch Muffin-Tin-Potentia-

le beschrieben werden, sind seit kurzem möglich [Tur 88] und liefern befriedigende Resultate.

Die CPA und die ECM stehen im Mittelpunkt des theoretischen Teils der vorliegenden Arbeit. Beide sind fundamentale Methoden. Die CPA, da sie den ungeordneten Zustand am besten beschreibt, die ECM, weil sie für die Berechnung nahordnungsabhängiger elektronischer Größen nützlich ist und in weiteren Anwendungen in Theorien wie zum Beispiel die GPM eingeht.

1.2 Experimentelle Methoden

Ein Ziel experimenteller Untersuchungen von Legierungen ist es, durch Erstellung eines Phasendiagramms die Kristallstruktur bei verschiedenen Temperaturen und Zusammensetzungen aufzuklären und an den verschiedenen Phasen physikalische Observablen zu messen. Da sehr viele physikalische Größen auf die Veränderung der Ordnung im Kristall reagieren, ist die Fülle der Methoden groß. Hier sollen nur die interessantesten Methoden erwähnt und, wenn vorhanden, Untersuchungen am Legierungssystem Cu-Pt zitiert werden, da dieses System in der vorliegenden Arbeit untersucht wird. Mehr Details dazu sind in der Literatur zu finden [Lef 78, Par 78].

Die **Röntgenstreuung** ist die klassische Methode zur Untersuchung der Kristallstruktur und erlaubt die experimentelle Bestimmung von Nahordnung und Fernordnung. Aus den Streureflexen lassen sich die Gitterstruktur und die Gitterkonstante ableiten. Geordnete und ungeordnete Phasen können durch das Vorhanden- oder Nichvorhandensein der charakteristischen Überstrukturlinien leicht unterschieden werden (Cu-Pt: [Joha 27, Lin 37]). Aus den gemessenen Intensitäten der Überstrukturlinien werden Fernordnungsparameter⁶ (Cu-Pt: [Wal 52, Mit 73]) und Phasengrenzen bestimmt (Cu-Pt: [Ira 73]).

Die Auswertung der diffusen Streuintensitäten bei den Winkeln, bei denen in der ferngeordneten Phase Überstrukturreflexe zu finden sind, kann zur Bestimmung von Nahordnungsparametern (Cu-Pt: [Wal 52, Mos 68]) und sogar zur Bestimmung der Form und Größe geordneter Domänen (Cu-Pt: [Hash 79]) verwendet werden.

Die **Elektronenstreuung** liefert ähnliche Informationen wie die Röntgenstreuung. Der Vorteil der Elektronenstreuung gegenüber der Röntgenstreuung ist, daß auch sehr kleine Probenpartikel vermessen werden können. Es können Systeme mit Nahordnung und Fernordnung untersucht werden. Aus der Lage der diffusen Streumaxima lassen sich Rückschlüsse auf die Dimensionen der Fermifläche ziehen ([Kri 69, Mos 69, Wat 78], Cu-Pt:

⁶Die Intensität ist proportional zu S^2 [Mut 56].

[Ira 73, Tor 74, Osh 73, Osh 77]), wobei Elektronen von etwa 100 keV verwendet werden.

Die **Neutronenstreuung** ermöglicht wie die anderen Streumethoden die Untersuchung von Nahordnung und Fernordnung. Darüber hinaus ist die Aufklärung von magnetischen- und Isotopeneffekten möglich. Wegen der verschiedenen Streueigenschaften der Kerne bezüglich der Röntgen- und Neutronenstrahlung erschließt die Neutronenstreuung andere Legierungssysteme (z.B. [Vri 78, Lef 81]).

Die **Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM)** erlaubt eine direkte räumliche Einsicht in die Mikrostruktur von Legierungen. Mikroskopische Domänen werden ebenso sichtbar wie Versetzungen, Korngrenzen oder ähnliches (Cu-Pt: [Ira 73, Mit 73, Chev 79]).

Mit Hilfe der Mikrodiffraktionstechnik mit dem Scanning-TEM (STEM) können von einzelnen Mikrodomänen in nahgeordneten Systemen Aufnahmen gemacht und der Ordnungsgrad einer einzelnen Domäne bestimmt werden (Cu-Pt: [Chev 77]).

Die **Optische Mikroskopie** ermöglicht ebenfalls einen direkten Einblick in die Mikrostruktur einer Legierung. So kann beispielsweise in polarisiertem Licht die räumliche Orientierung von Domänen analysiert werden (Cu-Pt: [Ira 73, Mit 73]).

Die **Kernspinresonanz (NMR)** liefert ein Bild von der elektronischen Struktur am Kernort und kann deshalb eine ideale Methode zur Untersuchung von Nahordnungserscheinungen sein. Voraussetzung ist allerdings, daß mindestens einer der Legierungspartner einen der NMR zugänglichen Kern besitzt und daß die elektronische Struktur empfindlich auf die Atomumgebung reagiert. So nimmt beispielsweise die Knight-Verschiebung von ^{63}Cu in AuCu_3 und AuCu_4 beim Ordnungs-Unordnungsübergang um ca. 10% [Weib 60] ab.

Ein anderes Beispiel ist das NMR-Spektrum von verdünntem ^{57}Co in Eisen [Pie 83]. Im Spektrum tauchen verschiedene Linien auf, die bestimmten Clusterkonfigurationen um ein Co-Atom zugeordnet werden können. Aus den Intensitätsverhältnissen den Linien werden Nahordnungsparameter berechnet⁷.

Die **Mößbauerspektroskopie** mißt wie die NMR eine lokale Hyperfein-feldverteilung und kann deshalb ebenfalls zum Nachweis der Nahordnung und zur Bestimmung von Nahordnungsparametern eingesetzt werden (zum Beispiel [Dri 77a, Dri 77b]).

Mit **EXAFS** (extended X-ray absorption fine structure) kann die Besetzung der Nachbarschaft eines Atoms aufgeklärt und damit Rückschlüsse

⁷ siehe auch [Pie 84, Cad 87].

auf die Nahordnungsparameter gewonnen werden [Cla 84].

Die **Magnetische Suszeptibilität** ist vom Ordnungszustand einer Legierung abhängig. Die Messung der magnetischen Suszeptibilität ist allerdings nicht so selektiv wie die NMR, da keine Möglichkeit besteht, nach den Legierungskomponenten und nach den verschiedenen Atomumgebungen zu differenzieren. Ordnungs-Unordnungsübergänge lassen sich bei einigen Legierungen jedoch gut nachweisen ([Mou 83], Cu-Pt: [Rie 40, Col 76]).

Der lineare Koeffizient der **spezifischen Wärme** ist ähnlich wie die magnetische Suszeptibilität eine globale Meßgröße. Da er von der elektronischen Struktur abhängt, und damit vom Ordnungszustand, lassen sich über die Messung der spezifischen Wärme Ordnungsprozesse nachweisen ([Sat 70], Cu-Pt: [Roe 64, Mart 78, Kue 88b]).

Die **Positronenvernichtung**. Winkelkorrelierte Positronenspektroskopie eignet sich gut dazu, die Fermifläche einer Legierung in verschiedenen Richtungen auszumessen (z.B.: [Hase 77]). Über die Winkelverteilung der Positronenzerfälle können Ordnungs-Unordnungs-Übergänge nachgewiesen und nach erster oder zweiter Ordnung klassifiziert werden [Kur 75].

Die **Photoelektronen-Emissionsspektroskopie** wird sowohl im Ultraviolettbereich (UPS) (winkelaufgelöst: ARUPS) als auch im Röntgenbereich (XPS) zur Aufklärung der elektronischen Struktur eingesetzt (Cu-Pt: [Hel 75]). Da die Emissionsspektren mit der Zustandsdichte korreliert sind, sind sie vom Ordnungszustand abhängig [Jor 85].

Die **Differenzreflektometrie** eignet sich zum Nachweis von Nahordnung, da sich der spektrale optische Reflexionskoeffizient von Legierungen durch Veränderungen der elektronischen Zustandsdichte beim Ordnen ändert [Andr 80].

Der **Elektrische Widerstand** reagiert sehr empfindlich auf Veränderungen in der Atomanordnung im Kristall bei Nah- und Fernordnungsvorgängen. Der Widerstand kann sehr einfach und genau gemessen werden, so daß Gleichgewichtszustände und die Kinetik der Gleichgewichtsrelaxation sehr gut untersucht werden können (Cu-Pt: [Joha 27, Lin 37, Tor 74, Ich 81, Ban 89a, Ban 88c]).

Die **Mechanischen Eigenschaften** wie zum Beispiel die Härte von Legierungen hängen vom Ordnungsgrad ab und können deshalb zu seiner Charakterisierung verwendet werden. Besonders Legierungen, bei denen sich bei der Phasenumwandlung die Kristallstruktur ändert (wie bei Cu-Pt), zeigen beim Ordnen eine starke Zunahme der Härte (Cu-Pt: [Joha 27, Ira 73, Mit 73]).

Chemische Methoden können zur Aufklärung von Phasendiagrammen beitragen. Wird beispielsweise der Druck von Sauerstoff im Gleichgewicht mit einer Legierung gemessen, so können aus den Isothermen die

Phasenübergänge abgelesen werden (Cu-Pt: [Ass 54]).

1.3 Konzept der Arbeit

Von den oben beschriebenen Fragestellungen der Legierungsphysik konnte natürlich nur ein kleiner Teil untersucht werden. Schwerpunkt der Arbeit war die Erforschung der ungeordneten, nahgeordneten und ferngeordneten Zustände eines binären Legierungssystems mit experimentellen und theoretischen Methoden. Die Untersuchung sollte so angelegt werden, daß in einigen Punkten experimentelle und theoretische Ergebnisse in einen gemeinsamen Rahmen gestellt werden konnten.

Der experimentelle Teil der Arbeit zerfällt in zwei Teile. Zuerst mußte geklärt werden, welche Ordnungsprozesse in dem gewählten Legierungssystem ablaufen können und welche Kinetik das Auftreten der einzelnen Ordnungsarten beschreibt, um dann Prozeduren zur Präparation ungeordneter, nahgeordneter oder ferngeordneter Materialien angeben zu können. Für diese Untersuchung wurde die Technik der Widerstandsmessung ausgewählt, die besonders genau und einfach ist⁸. Mit dem so erworbenen Wissen sollten dann im zweiten Teil der experimentellen Arbeit Legierungen verschiedener Ordnungsgrade hergestellt und daran elektronische Größen gemessen werden, wobei als Meßgrößen die Spin-Gitter-Relaxationszeit (T_1 -Zeit) der Kernspinresonanz und der lineare Koeffizient der spezifischen Wärme⁹ ausgewählt wurden.

Die theoretischen Untersuchungen sollten am gleichen Legierungssystem durchgeführt werden wie die experimentellen. Ausgangspunkt sollte eine detaillierte Beschreibung des ungeordneten Zustandes durch die CPA und die Berechnung von Observablen im ungeordneten Zustand sein. Insbesondere wurde eine relativistische Verallgemeinerung der Berechnung des elektrischen Widerstandes mittels der Boltzmann-Gleichung angestrebt. Dann sollten Zustände, die vom ungeordneten Zustand abweichen, mittels der voll relativistischen ECM-Methode untersucht werden. Dazu mußte eine Beschreibung geschaffen werden, die elektronische Observablen in Abhängigkeit von makroskopischen Nahordnungsparametern darstellt. Zur Untersuchung des ferngeordneten Zustandes wurde versucht, die theoretische Behandlung der Fernordnung für einige Observablen auf die der Nahordnung zurückzuführen.

⁸ Alle Widerstandsmessungen wurden am Institut für Festkörperphysik der Universität Wien in Zusammenarbeit mit Dr. W. Pfeiler durchgeführt.

⁹ Die Messungen der spezifischen Wärme wurden von Dr. R. Kuentzler am Institut de Physique et Chimie des Materiaux de Strasbourg an den im Rahmen der vorliegenden Arbeit präparierten Proben durchgeführt.

Für die Wahl des Legierungssystems Cu-Pt für die Untersuchungen waren folgende Überlegungen maßgebend:

- Es sollte die relativistische Version der ECM-CPA zum ersten Mal ausführlich angewandt werden. Ein Legierungspartner sollte deshalb ein schweres Atom sein, bei dem relativistische Effekte besonders deutlich zutage treten: Pt.
- Für die NMR-Untersuchungen sollte ein Legierungspartner einen Kern mit verschwindendem Quadrupolmoment und mit einer ausreichenden NMR-Sensitivität haben: ^{195}Pt .
- Es sollte ein System sein, in dem Nahordnung und Fernordnung auftreten und dessen Phasendiagramm dennoch einfach ist: Cu-Pt.
- Aufgrund intuitiver, später begründeter Überlegungen, wurde vermutet, daß eine steil ansteigende lokale d-Zustandsdichte bei der Fermienergie eine starke Umgebungsabhängigkeit der elektronischen Größen verursacht. Ein Legierungspartner sollte deshalb ein Übergangsmetall sein: Pt. Der andere Legierungspartner sollte dagegen eine flach verlaufende lokale Zustandsdichte an der Fermikante haben, um auch den Fall schwacher Nahordnungsabhängigkeit elektronischer Größen studieren zu können: Cu.

Die Arbeit ist wie folgt aufgebaut:

In **Kapitel 2** werden die theoretischen Grundlagen für die Anwendung der Methoden zur Berechnung der elektronischen Struktur entwickelt. Zahlreiche numerische Details dazu sind im **Anhang** zu finden.

In **Kapitel 3** wird das Legierungssystem Cu-Pt rechnerisch behandelt und die Ergebnisse diskutiert.

Kapitel 4 und **5** widmen sich der experimentellen Untersuchung des Systems Cu-Pt durch Widerstands- und NMR-Messungen.

Kapitel 6 zeigt mögliche Weiterentwicklungen des Themenkreises der vorliegenden Arbeit auf.

Kapitel 7 bringt schließlich eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Arbeit.

Kapitel 2

Elektronische Struktur von Legierungen

Die Berechnung der elektronischen Struktur von Legierungen, das heißt die Bestimmung der quantenmechanischen Zustände der Elektronen im Kristall, ist der Ausgangspunkt bei der Berechnung ihrer physikalischen Eigenschaften. In der vorliegenden Arbeit liegt ein Schwerpunkt auf der Untersuchung der Änderung der elektronischen Struktur in Abhängigkeit von der Art und dem Grad der Ordnung im Kristall. Die drei dabei auftretenden Fälle, Fernordnung, Nahordnung und Unordnung verlangen alle eine spezielle Behandlung. Tabelle 2.1 gibt eine Orientierung:

Ordnungstyp:	Fernordnung (LRO)	Nahordnung (SRO)	Unordnung
Hamilton-operator:	mit Translations-symmetrie	ohne Translations-symmetrie	
Konfiguration	eindeutig	statistisches Gemisch	
Methode:	Bandstruktur-methoden z.B.: LMTO	streutheoretische Methoden	
		multi-site Näherungen ECM	single-site Näherungen ATA, CPA
Abschnitt:	2.2	2.4	2.3

Tabelle 2.1: Übersicht über die Grundtypen von Ordnung

2.1 Allgemeine Grundlagen

2.1.1 Hamiltonoperator

Der Hamiltonoperator für das aus Kernen und Elektronen bestehende Kristallsystem besteht aus folgenden Termen¹:

$$H = \underbrace{H_{0,N} + V_{NN}}_{\text{Kerne}} + V_{eN} + \underbrace{H_{0,e} + V_{ee}}_{\text{Elektronen}} \quad (2.1)$$

mit:

$$H_{0,N} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{p_{\alpha}^2}{M_{\alpha}}$$

$$H_{0,e} = \frac{1}{2m_e} \sum_i p_i^2 \quad \text{bzw.} \quad H_{0,e} = \sum_i c (\vec{\alpha} \cdot \vec{p}_i) + \beta m_e c^2$$

$$V_{NN} = \frac{e^2}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{\|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}\|}$$

$$V_{ee} = \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|}$$

$$V_{eN} = -e^2 \sum_{i,\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{\|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}\|}$$

Alle mit i, j indizierten Größen beziehen sich auf das Elektronensystem, alle mit α, β indizierten auf das Kernsystem.

Eine analytische Lösung des durch den Operator in Gl. 2.1 beschriebenen Legierungsproblems ist nicht möglich, weshalb es wichtig ist, Näherungen dazu zu finden.

2.1.2 Adiabatische Näherung

Wegen des großen Massenunterschiedes zwischen Elektronen und Kernen kann das quantenmechanische Bewegungsproblem näherungsweise in zwei unabhängige Subsysteme, Elektronen- und Kernsystem, separiert werden. Für die Elektronen ist das Kernsystem quasistatisch, weshalb sie den langsamen Kernbewegungen fast instantan folgen. Diese *adiabatische Näherung*² erlaubt es, in Gl. 2.1 die letzten drei Terme unabhängig von den ersten beiden zu berechnen.

¹Der Index N bezieht sich auf die Kerne, der Index e auf die Elektronen.

²das Pendant zur Born-Oppenheimer-Näherung in der Molekülphysik.

2.1.3 Ein-Teilchen-Bild

Um das Problem der Bewegung von N Elektronen in einem äußeren Potential zu behandeln, muß die Bewegungsgleichung mit dem vollen N -Teilchen-Hamiltonoperator in Gl. 2.1 gelöst werden, um die Gesamtzustandsfunktion $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, s_1, s_2, \dots, s_N)$, die von allen Orts- und Spinvariablen abhängt, zu erhalten. Da die Lösung dieser Gleichung für $N > 2$ nicht möglich ist, wird versucht, die N -Teilchen-Gleichung in N Ein-Teilchen-Gleichungen zu transformieren. Jede Ein-Teilchen-Gleichung enthält nur Zustände $u_i(\vec{r}_i, s_i)$, die von den Variablen eines Teilchens abhängen. Es gibt eine Reihe von konzeptionell verschiedenen Ansätzen für diese Transformation [Cal 84].

Hartree-Fock-Approximation

Das Vielteilchensystem wird durch ein Schema unabhängiger, miteinander nicht wechselwirkender Ein-Teilchen-Zustände beschrieben. Für die Gesamtzustandsfunktion wird ein total antisymmetrisiertes Produkt von Ein-Teilchen-Zuständen $u_i(\vec{r}_i, s_i)$ mit $i = 1..N$ angesetzt. Der Aufbau aus Produktzuständen bringt die unkorrelierte Bewegung der Ein-Teilchen-Zustände zum Ausdruck, die Linearkombination mittels der Slaterdeterminante sichert die Einhaltung des Ausschließungsprinzips. Durch Anwendung des Variationsverfahrens von Ritz erhält man die *Hartree-Fock-Gleichungen* (HF) [Schu 80, S.178]:

$$[H_0 + \underbrace{V_{eN} + V_H + V_x}_{V_{eff}}] u_i(\vec{r}_i) = E_i u_i(\vec{r}_i) \quad (i = 1..N) \quad (2.2)$$

mit

$$V_H(\vec{r}) = e^2 \sum_{j, j \neq i} \int \frac{|u_j(\vec{r}')|^2}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} d^3 r'$$

$$V_x(\vec{r}) = -e^2 \sum_{j, j \neq i} \int \frac{u_j^*(\vec{r}') u_i(\vec{r}')}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} d^3 r' u_j(\vec{r}) \delta_{s_i, s_j}$$

Die Gleichungen beschreiben N Ein-Teilchen-Zustände in einem *effektiven Potential* V_{eff} . V_H repräsentiert im Mittel die Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen, das Austauschpotential V_x bewirkt, daß sich Elektronen mit gleichgerichtetem Spin gegenseitig ausweichen.

V_{eff} ist wegen des Austauschterms, der einen Integraloperator enthält, ein nichtlokales Potential. Die Gleichungen sind daher schwierig zu handhaben. Um ein lokales Potential zu erhalten, kann V_x über alle besetzten

Zustände gemittelt werden. Für den Fall des freien, homogenen Elektronengases ($V_{eN}(\vec{r}) = \text{const.}$) ergibt sich [Zie 83, S.80]:

$$V_x^{\text{hom}}(\vec{r}) = -\frac{3}{2}e^2 \sqrt[3]{\frac{3}{\pi}\rho} = \text{const.} \quad (2.3)$$

ρ ist dabei die räumlich konstante Dichte des Elektronengases.

In der *Lokalen-Dichte-Approximation* (LDA) wird dieses Ergebnis für das inhomogene Elektronengas übernommen:

$$V_x^{\text{LD}}(\vec{r}) = -\frac{3}{2}e^2 \sqrt[3]{\frac{3}{\pi}\rho(\vec{r})} \quad (2.4)$$

mit

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |u_i(\vec{r})|^2$$

Durch die Vernachlässigung der Korrelation zwischen den Ein-Teilchen-Zuständen wird der Austauscheffekt in der Hartree-Fock-Approximation im allgemeinen überschätzt. Es erweist sich, daß in kompakten Systemen wie Atomen die HF-Approximation gute Ergebnisse liefert, nicht jedoch in ausgedehnten Systemen mit niedrigen Dichten, in denen die Korrelation eine größere Rolle spielt. Es ist möglich, durch Linearkombination von HF-Funktionen Korrelationseffekte zu berücksichtigen, jedoch nur für kleine endliche Systeme³, was die Anwendung in der Legierungstheorie verbietet. Die HF-Approximation wird in der Legierungstheorie zur Berechnung von Atompotentialen verwendet, die zur Konstruktion von Legierungspotentialen benötigt werden.

Die relativistische Verallgemeinerung der HF-Approximation ist konzeptionell äquivalent zum nichtrelativistischen Ansatz und führt auf die relativistischen *Hartree-Fock-Dirac*-Gleichungen [Das 73, 7.35-37, 7.38-7.40].

Dichte-Funktional-Approximation

Obwohl eine Erweiterung des Hartree-Fock-Ansatzes unabhängiger Elektronen auf Bandstrukturprobleme möglich ist, hat sich eine anderer Zugang wegen größerer Einfachheit durchgesetzt: Die *Dichte-Funktional-Approximation* (DF). Im Gegensatz zur HF-Approximation wird dabei nicht von vorneherein eine bestimmte Form des Vielteilchen-Zustandes vorgegeben, was dann automatisch zu einem bestimmten Austauschpotential führt. Ziel ist vielmehr, einen Formalismus zu finden, in dem das Austausch- und Korrelationspotential nicht festgelegt ist.

³Das führt zur Klasse der Configuration-Interaction (CI)-Rechnungen für Atome und Moleküle.

Die wichtigste Größe der DF-Approximation ist die Ein-Teilchen-Dichtefunktion:

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int \Psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d^3r_2 \dots d^3r_N \quad (2.5)$$

wobei Ψ der auf eins normierte N-Teilchen Zustand ist. Es gilt⁴: $\rho \in \mathcal{S}_N$.

Das System bestehe aus N miteinander wechselwirkenden Elektronen, die durch den Hamiltonoperator

$$\mathbf{H}_V = \underbrace{\mathbf{H}_0 + V_{ee}}_{\text{fest}} + V \quad (2.6)$$

beschrieben werden. Das äußere Potential $V = V_{eN}$ definiert in Gl. 2.6 eine Familie von Hamiltonoperatoren $\mathbf{H}_V$.

Werden nur die V betrachtet, für die der Grundzustand von $\mathbf{H}_V$, Ψ_G , existiert und nicht entartet ist⁵, so existiert nach Gl. 2.5 eine eindeutige Grundzustandsdichte $\rho_G(\vec{r})$ zu $\mathbf{H}_V$ mit festem V . Es gibt also eine Abbildung mit

$$\mathcal{V}(V) = \rho_G \quad (2.7)$$

Diese Abbildung ist injektiv⁶ [Hoh 64], das heißt es existiert auch eine Umkehrabbildung:

$$\mathcal{V}^{-1}(\rho_G) = V, \quad \forall \rho_G \in \text{Bild}(\mathcal{V}) \quad (2.8)$$

Für gegebenes $\rho_G \in \text{Bild}(\mathcal{V})$ ist somit über V auch der Grundzustand Ψ_G von $\mathbf{H}_V$ eindeutig bestimmt. Es gibt also eine Abbildung $\mathcal{W}$ mit:

$$\mathcal{W}(\rho_G) = |\Psi_G\rangle, \quad \forall \rho_G \in \text{Bild}(\mathcal{V}) \quad (2.9)$$

die sogar bijektiv ist.

Als *Dichtefunktional* wird für beliebiges, festgehaltenes V eine Abbildung von $\text{Bild}(\mathcal{V})$ nach $\mathbf{R}$ definiert:

$$E = \mathcal{E}_V(\rho) = \langle \Psi | \mathbf{H}_V | \Psi \rangle, \quad \rho \in \text{Bild}(\mathcal{V}), \quad |\Psi\rangle = \mathcal{W}(\rho) \quad (2.10)$$

Beachte, daß Ψ hier nicht der Grundzustand von $\mathbf{H}_V$ zu sein braucht, sondern nur ein Grundzustand zu irgendeinem Potential.

⁴ $\mathcal{S}_N = \{\rho \in L^2(\mathbf{R}^3) | \rho \geq 0, \sqrt{\rho} \in L^2(\mathbf{R}^3), \vec{\nabla} \sqrt{\rho} \in (L^2(\mathbf{R}^3))^3, \int \rho(\vec{r}) d^3r = N\}$ [Lie 83]

⁵und die außerdem in $L^{3/2}(\mathbf{R}^3) + L^\infty(\mathbf{R}^3)$ liegen [Lie 83]

⁶Das ist der erste Teil des *Hohenberg-Kohn Theorems* (HK). HK nennen $\mathcal{V}$ ein "Funktional", was nach dem üblichen mathematischen Sprachgebrauch nicht korrekt ist [Rud 85, S.13]. HK vermuten, daß die Abbildung auch surjektiv ist oder zumindest alle "nichtpathologischen" ρ im Bild beinhaltet [Hoh 64, Fußnote 12]. Eine genaue Analyse zeigt jedoch, daß dies nicht der Fall ist [Lie 83, Theorem 3.4ii].

Nach dem Variationsprinzip von Ritz ist $\mathcal{E}_V(\rho)$ minimal für $\rho = \mathcal{V}(V) = \rho_G$ und es gilt dann⁷:

$$\begin{aligned} \min \{ \mathcal{E}_V(\rho) \mid \rho \in \text{Bild}(\mathcal{V}) \} &= \mathcal{E}_V(\rho_G) \\ &= \langle \Psi_G | \mathbf{H}_V | \Psi_G \rangle = \langle \mathcal{W}(\rho_G) | \mathbf{H}_{\mathcal{V}^{-1}(\rho_G)} | \mathcal{W}(\rho_G) \rangle \end{aligned} \quad (2.11)$$

Abb. 2.1 verdeutlicht den Zusammenhang der verschiedenen bisher verwendeten Größen. Wird $\mathbf{H}_V$ von Gl. 2.6 in Gl. 2.10 eingesetzt, so resultiert

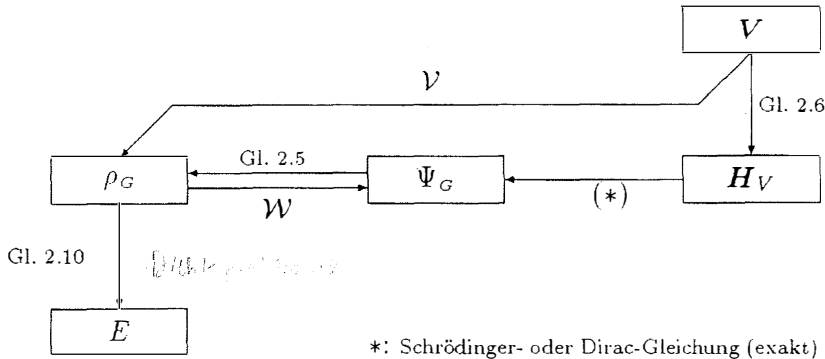


Abbildung 2.1: Zusammenhang der Größen der DF-Theorie

daraus eine Zerlegung des Dichtefunktional in drei Beiträge, von denen die ersten beiden wiederum aufgespalten werden können:

$$\mathcal{E}_V(\rho) = \underbrace{\mathcal{E}_0^f(\rho) + \Delta\mathcal{E}_0(\rho)}_{\mathcal{E}_0(\rho)} + \underbrace{\mathcal{E}_{H'}(\rho) + \mathcal{E}_{xc'}(\rho)}_{\mathcal{E}_{ee}(\rho)} + \mathcal{E}_{eN}(\rho) \quad (2.12)$$

$\mathcal{E}_0^f$ ist das Energiefunktional der kinetischen Energie freier Elektronen, $\Delta\mathcal{E}_0$ ein Korrekturterm, der berücksichtigt, daß die Elektronen nicht frei sind. $\Delta\mathcal{E}_0$ ist unbekannt wie auch $\mathcal{E}_{xc'}$ und die unbekannten Terme werden zusammengefaßt zu $\mathcal{E}_{xc} = \mathcal{E}_{xc'} + \Delta\mathcal{E}_0$ [Cal 84]. Um das Minimum von $\mathcal{E}_V(\rho)$ in Gl. 2.10 zu finden, wird $\mathcal{E}_V$ nach ρ bei konstanter Teilchenzahl N variiert:

$$\frac{\delta \mathcal{E}_V(\rho)}{\delta \rho} = 0 \quad \text{mit} \quad \delta N = 0 \quad (2.13)$$

Wäre $\mathcal{E}_V(\rho)$ explizit bekannt, so könnte Gl. 2.13 leicht gelöst und ρ berechnet werden. Das ist aber nicht der Fall.

⁷Das ist der zweite Teil des HK-Theorems. Der erste Teil sichert, daß Variationen über Ψ durch Variationen über ρ ausgedrückt werden können. Es bleibt jedoch das Problem, daß über die unbekannte Menge $\text{Bild}(\mathcal{V})$ variiert werden muß.

Es werden nun N orthogonale Funktionen $u_i(\vec{r})$, ($i = 1..N$), die jeweils nur von einer Koordinate abhängen, eingeführt und die $\rho(\vec{r})$ durch sie dargestellt:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |u_i(\vec{r})|^2 \quad (2.14)$$

Die Variation von Gl. 2.13 kann jetzt bezüglich der u_i ausgeführt werden, was auf die *Kohn-Sham-Gleichungen* führt:

$$[H_0 + V_{eN} + V_{H'} + V_{xc}] u_i(\vec{r}) = E_i u_i(\vec{r}); \quad i = 1..N \quad (2.15)$$

mit:

$$V_{H'}(\vec{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} d^3r'$$

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta \mathcal{E}_{xc}(\rho(\vec{r}))}{\delta \rho}$$

$V_{H'}$ ist bis auf den Selbstwechselwirkungsterm mit V_H in Gl. 2.2 identisch. V_{xc} heißt Austausch-Korrelations-Potential.

Da die Funktionen $u_i(\vec{r})$ nicht durch eine Dekomposition des Vielteilchen-Zustandes konstruiert wurden, sondern eine recht willkürliche Entwicklung sind, ist ihre Interpretation als Ein-Teilchen-Zustände nicht ohne weiteres möglich. Die zu u_i gehörenden Kohn-Sham-Eigenwerte können also nicht als Ein-Teilchen-Energien betrachtet werden und die Gesamtenergie ist auch nicht gleich der Summe derer [Wil 81]. Lediglich der höchste besetzte Kohn-Sham-Eigenwert ist gleich der exakten Fermienergie [Bar 84, S. 110]. Wenn die Verwendung der Kohn-Sham-Eigenwerte zur Berechnung von Zustandsdichten oder gar zur Interpretation von Anregungsspektren wie beispielsweise Photoemissionsspektren zu guten Ergebnissen führt, dann ist das ein glücklicher Umstand, dessen genaue Ursache noch nicht vollständig verstanden wird.

Wie beim HF-Ansatz ist V_{xc} im allgemeinen ein nichtlokales Potential. Die *lokale-Dichte-Näherung* (LDA) schafft jedoch auch hier eine vereinfachte Situation. Es wird substituiert:

$$\mathcal{E}_{xc}(\rho) \approx \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^f(\rho(\vec{r})) d^3r \quad (2.16)$$

wobei ϵ_{xc}^f die Austausch-Korrelations-Energiedichte des freien Elektronengases der Dichte ρ ist. Für V_{xc} ergibt sich damit [Zie 83, S.68]:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \left[\frac{d}{d\rho} \rho \epsilon_{xc}^f(\rho) \right]_{\rho=\rho(\vec{r})} \quad (2.17)$$

Für ϵ_{xc}^f gibt es eine Reihe von Approximationen. Die gebräuchlichsten führen auf ein V_{xc} der Form:

$$V_{xc} = f\beta r_s^{-1} \quad (2.18)$$

mit

$$r_s^{-1} = \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3}\rho}$$

$$\beta = \begin{cases} 1 & \text{Slater-Austausch [Sla 51]} \\ \frac{2}{3} & \text{Kohn-Sham-Gáspár [Zie 83, S.68]} \\ \frac{2}{3}(1 + 0.03683 r_s \ln(1 + \frac{21}{r_s})) & \text{Hedin-Lundqvist [Hed 71]} \end{cases}$$

und $f = 2 \cdot \frac{1}{3} = 0.916$ ryd.

Die Lokale-Dichte-Näherung hat sich in der praktischen Anwendung bestens bewährt. Jedoch sollte beachtet werden, daß sie zusätzlich zur DF-Approximation eine Fehlerquelle darstellt. Vor allem die Eigenwerte in der LDA können von den exakten Kohn-Sham-Eigenwerten signifikant abweichen⁸. Auch bei der Bestimmung der Fermifläche kann die LDA zu Abweichungen führen [Schö 88].

Die relativistische Verallgemeinerung der DF-Approximation ist im Fall fehlender äußerer Magnetfelder einfach. Die resultierenden *relativistischen Kohn-Sham-Gleichungen* haben die Form von Ein-Teilchen-Dirac-Gleichungen mit Potentialen analog zu denen in Gl. 2.15 [Wei iD].

2.1.4 Konstruktion der Potentiale

Es erweist sich als sinnvoll und vereinfacht die Rechnungen, dem Potential bei einer Berechnung der elektronischen Struktur gewisse Beschränkungen aufzuerlegen.

Die wichtigste ist die *Muffin-Tin-Näherung*. Das Potential wird für jeden Gitterplatz außerhalb einer bestimmten Potentialsphäre gleich einer Konstante gesetzt. Innerhalb der Sphäre wird das Potential so symmetrisiert, daß es kugelsymmetrisch ist. Die Potentiale haben also die Form:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V(\|\vec{r}\|) & \|\vec{r}\| < r_{MT} \\ \text{const.} & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.19)$$

Die Muffin-Tin-Näherung vereinfacht die streutheoretische Behandlung des Legierungsproblems sehr, ist aber nicht unbedingt notwendig [Gon 86]. In der Mehrfachstreutheorie wird zusätzlich verlangt, daß sich die einzelnen Potentialsphären nicht überlappen.

Eine weitere Vereinfachung ergibt sich unter der Annahme, daß in einer Legierung aus N Komponenten nur N verschiedene Potentiale vorkommen.

⁸Zwei Beispiele dafür sind in [Bar 84, S.122ff] zu finden.

Das heißt, daß die Abhängigkeit des Potentials von der Umgebung des Gitterplatzes nur im Mittel berücksichtigt wird.

Im Rahmen der oben besprochenen Näherungen bleibt also das Problem, N verschiedene Muffin-Tin-Potentiale zu bestimmen. Die beste Methode ist die *selbstkonsistente* Berechnung der Potentiale. Ausgehend von einem Startpotential wird das Legierungsproblem gelöst, das heißt die elektronische Struktur bestimmt, aus der dann elektronische Ladungsdichten und neue Potentiale berechnet werden. Dieser Prozess wird solange fortgesetzt, bis Potentiale und elektronische Struktur zueinander "passen". Solche Rechnungen wurden schon für geordnete [Skr 84] und ungeordnete [Win 83, Sto 84, Win 86] Systeme durchgeführt, letztere allerdings nur nichtrelativistisch. Da die der vorliegenden Arbeit untersuchten Systeme relativistisch behandelt werden mußten, wurde ein anderes Verfahren zur Potentialkonstruktion verwandt, nämlich die *Mattheiss-Konstruktion* [Mat 64, Lou 67]. Dieses nicht selbstkonsistente Verfahren hat sich für viele Systeme als sehr erfolgreich erwiesen, bei denen der Ladungstransfer zwischen den Komponenten klein ist. Ausgangspunkt der Konstruktion sind atomare Ladungsdichten und Potentiale, wie sie aus einer selbstkonsistenten Hartree-Fock-Rechnung an freien Atomen gewonnen werden (nichtrelativistisch [Herm 63] oder relativistisch [Des 71]). Diese Potentiale werden in das Gitter eingesetzt. Der Einfluß einiger Nachbarschaftsschalen (hier 8) wird nun berücksichtigt, indem der kugelsymmetrische Anteil des Einflusses dieser Schalen auf einen zentralen Gitterplatz aufsummiert wird. Der elektrostatische und der Austauschanteil werden dabei getrennt behandelt. Nach Abschluß der Konstruktion wird der Potentialnullpunkt auf das mittlere Potential im interstitiellen Bereich gesetzt.

Es hat sich in vielen Anwendungen gezeigt, daß die Verwendung des Slater-Austauschs in Kombination mit der Mattheiss-Konstruktion zu besseren Resultaten führt als die an sich besseren Parametrisierungen wie zum Beispiel die von Hedin und Lundqvist. Von dieser empirischen Regel wurde deshalb auch in dieser Arbeit Gebrauch gemacht.

2.2 Geordnete Systeme

In geordneten Systemen, das heißt reinen Metallen oder Legierungen mit Fernordnung ist das Kristallgitter invariant bezüglich Translationen um Gittervektoren. Nach dem Blochschen Theorem [Ash 81, S.133 ff] ergeben sich in diesem Fall erhebliche Vereinfachungen für die Lösung des verallgemeinerten Eigenwertproblems für den Hamiltonoperator. Insbesondere gilt für

die verallgemeinerten Eigenfunktionen:

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.20)$$

mit

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{r}_G) = u_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad \vec{r}_G \text{ Gittervektor}$$

Die Quantenzahl $\vec{k} \in \mathbf{R}^3$ ist der *Kristallimpuls* und $n \in \mathbf{N}$ der *Bandindex*.

Das Ziel einer Bandstrukturrechnung ist es, die Energiebänder des Kristalls, das heißt die verallgemeinerten Eigenwerte von $\mathbf{H}$, $E_{n\vec{k}} = E_n(\vec{k})$, zu berechnen. Neben den klassischen Bandstrukturmethoden APW⁹ und KKR¹⁰ sind heute die *linearisierten* Bandstrukturmethoden von Bedeutung. Unter Inkaufnahme relativ kleiner Ungenauigkeiten kann die Bandstruktur eines Systems in kurzer Zeit berechnet werden.

Eine lineare Methode ist beispielsweise die *Linear Muffin-Tin Method* (LMTO) [Skr 84]. Mit der von T. Christ im Arbeitskreis verwendeten Version wurden Systeme mit bis zu 6 Atomen pro Elementarzelle behandelt [Chr 87], und können prinzipiell beliebig komplizierte Verbindungen gerechnet werden.

2.3 Ungeordnete Systeme

In ungeordneten Systemen sind die Gitterplätze statistisch mit den verschiedenen Atomsorten der Legierung besetzt. Der Hamiltonoperator für das System verliert dadurch seine Translationssymmetrie und die verallgemeinerten Eigenfunktionen dieses Operators haben nicht mehr die einfache Blochform. Selbst wenn eine Lösung angegeben werden könnte, käme noch die Schwierigkeit dazu, daß es sich um ein statistisches Problem handelt. Im Gegensatz zum Problem der geordneten Legierungen ist eine Vielzahl von Konfigurationen zu betrachten und das Interesse gilt den Eigenschaften des statistischen Gemischs aller Konfigurationen. Nun ist aus der Quantenmechanik bekannt, daß durch Mittelung von Wellenfunktionen keine physikalischen Zustände erhalten werden können [Coh 77, S.297]. Das hat zur Folge, daß eine wellenmechanische Beschreibung des Legierungssystems nicht möglich ist und statt dessen streutheoretische Konzepte zur Anwendung kommen müssen. Das System wird dabei durch Greensche Operatoren und Streuoperatoren beschrieben, die im Gegensatz zu den Wellenfunktionen gemittelt werden dürfen. Auf dieser Grundlage kann die Theorie der ungeordneten Legierungen sehr effizient formuliert werden.

⁹Augmented Plane Wave

¹⁰Korringa-Kohn-Rostoker

2.3.1 Streutheoretische Konzepte

Allgemeine Definitionen

Der *Greensche Operator* $G(z)$ ist als Resolvente des Hamiltonoperators $H = H_0 + V$ eines Systems definiert:

$$G(z) = (z1 - H)^{-1} \quad z = E + i\eta \in \mathbb{C} \quad (2.21)$$

Ist $z1 - H$ nicht injektiv, das heißt existiert $G(z)$ nicht, so gehört z zum Punktspektrum von H , existiert $G(z)$ und ist stetig, so liegt z in der Resolventenmenge, andernfalls gehört z zum kontinuierlichen Spektrum von H . Da H selbstadjungiert ist, besteht das Spektrum nur aus verallgemeinerten Eigenwerten¹¹ [Jan 77, Satz 48.1].

Mit Hilfe des Greenschen Operators kann die verallgemeinerte Eigenwertgleichung von H ,

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (2.22)$$

die in der Ortsdarstellung eine Differentialgleichung ist (Schrödinger- oder Dirac-Gleichung), in eine andere Gleichung transformiert werden [Schu 80, II:S.218f],[Mes 79, Bd.2:S.291],

$$|\psi\rangle = |\psi_0\rangle + G_0 V |\psi\rangle \quad (2.23)$$

die in der Ortsdarstellung eine Integralgleichung, die *Lippmann-Schwinger-Gleichung* ist. Das komplexe Argument der Operatoren wird hier weglassen, wenn es unwesentlich ist. G_0 ist die Resolvente des Operators der kinetischen Energie H_0 und $|\psi_0\rangle$ ein verallgemeinerter Eigenwert von H_0 :

$$H_0|\psi_0\rangle = E|\psi_0\rangle \quad (2.24)$$

Ist der Greensche Operator G bekannt, so lassen sich die verallgemeinerten Eigenzustände $|\psi\rangle$ von H durch die (bekannten) von H_0 ausdrücken:

$$|\psi\rangle = (1 + GV)|\psi_0\rangle = \Omega_+ |\psi_0\rangle \quad (2.25)$$

Ω_+ wird als *Møller-Operator* bezeichnet [Tay 72, 8.19]. Für den Operator G gilt die *Resolventengleichung* für G :

$$G = G_0(1 + VG) = (1 + GV)G_0 = \Omega_+ G_0 \quad (2.26)$$

Ein weiterer, für die Beschreibung von Streuprozessen nützlicher Operator ist der *T-Operator*. Er ist definiert als [Tay 72, 8.8]:

$$T = V(1 + GV) = V\Omega_+ \quad (2.27)$$

¹¹Ein solcher ist ein $z \in \mathbb{C}$, für das eine Folge von normierten Vektoren ψ_n aus dem Definitionsbereich von H existiert mit $(z1 - H)\psi_n \rightarrow 0$.

Aus Gl. 2.26 und 2.27 folgt dadurch:

$$\mathbf{T}\mathbf{G}_0 = \mathbf{V}\mathbf{G} \quad \text{und} \quad \mathbf{G}_0\mathbf{T} = \mathbf{G}\mathbf{V} \quad (2.28)$$

Aus $\mathbf{G}$ läßt sich also $\mathbf{T}$ berechnen. Umgekehrt gilt eine Gleichung (*Dyson-Gleichung*), aus der sich $\mathbf{G}$ berechnen läßt, wenn $\mathbf{T}$ bekannt ist:

$$\mathbf{G} = \mathbf{G}_0(1 + \mathbf{T}\mathbf{G}_0) \quad (2.29)$$

Die zu Gl. 2.26 analoge Gleichung für $\mathbf{T}$ ergibt sich aus 2.27 und 2.28 und heißt *Resolventengleichung für $\mathbf{T}$* :

$$\mathbf{T} = \mathbf{V}(1 + \mathbf{G}_0\mathbf{T}) = \mathbf{V}\mathbf{\Omega}_+ \quad (2.30)$$

und Gl. 2.25 kann umgeformt werden, um die Streuung durch den Operator $\mathbf{T}$ auszudrücken:

$$|\psi\rangle = (1 + \mathbf{G}_0\mathbf{T})|\psi_0\rangle \quad (2.31)$$

$\mathbf{G}(z)$ und $\mathbf{T}(z)$ haben also den selben "Informationsgehalt" und außerdem auch die selben analytischen Eigenschaften. Zur Beschreibung der Streuung in Legierungen wird daher vom $\mathbf{T}$ -Operator häufig Gebrauch gemacht.

Relativistische und nichtrelativistische Beschreibung

Die meisten Gleichungen der Streutheorie gelten unabhängig davon, ob das System relativistisch oder nichtrelativistisch beschrieben wird, wenn sie mittels abstrakter Operatoren formuliert werden. Wird dagegen auf eine bestimmte Darstellung übergegangen, so ergeben sich Unterschiede. In der häufig verwandten Drehimpulsdarstellung kommen folgende Quantenzahlen vor:

nichtrelativistisch (n.rel.): $L = (\ell, m_\ell)$

relativistisch (rel.): $\Lambda = (\kappa, m_j)$

nicht spezifiziert: $Q = (q, m_q)$

wobei $q \in \{\ell, \kappa\}$ und $m_q \in \{m_\ell, m_j\}$.

Für κ gilt¹²: $\kappa = \begin{cases} \ell & \text{für } j = \ell - \frac{1}{2} \\ -\ell - 1 & \text{für } j = \ell + \frac{1}{2} \end{cases}$

Streuung an einem einzelnen Potential

Im folgenden soll die allgemein gehaltene Diskussion des letzten Abschnitts anhand des Problems der Streuung eines Teilchens an einem einzelnen sphärisch symmetrischen Potential endlicher Reichweite konkretisiert werden.

¹²zur Definition der relativistischen Quantenzahlen siehe [Rose 71, S.43f].

Eine einfallende ebene Welle $\psi_k^0(\vec{r})$, verallgemeinerte Eigenfunktion des Operators der kinetischen Energie $\mathbf{H}_0$, wird vom Potential in eine ausfallende Welle gestreut. Für große Abstände vom Streuzentrum kann die resultierende Welle in der asymptotischen Form geschrieben werden:

$$\psi_k(\vec{r}) = \psi_k^0(\vec{r}) + f(k^2, \theta) \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{\|\vec{r}\|} \quad (2.32)$$

wobei die Streuamplitude f den Streuvorgang bestimmt. Sie hängt von der Energie $E \sim k^2$ und dem Azimutalwinkel θ , wegen der sphärischen Symmetrie aber nicht vom Polarwinkel ϕ ab.

Wird die ausfallende Welle als Linearkombination von *Partialwellen*, das heißt Eigenzuständen von $\mathbf{H}, \mathbf{L}^2, \mathbf{L}_z$ (n.rel.) oder $\mathbf{H}, \mathbf{J}^2, \mathbf{J}_z, \mathbf{K}$ (rel.) [Rose 71, 5.12] geschrieben, so gilt für große Abstände vom Streuzentrum für die einzelne Partialwelle (relativistisch):

$$\psi_A \sim \begin{pmatrix} \sin(\vec{k}\vec{r} - \frac{\ell}{2}\pi + \delta_\kappa(E)) \\ \frac{|\kappa|}{W+1} \sin(\vec{k}\vec{r} - \frac{\ell}{2}\pi + \delta_\kappa(E)) \end{pmatrix}, \quad \text{für } \|\vec{r}\| \rightarrow \infty \quad (2.33)$$

und analog für den nichtrelativistischen Fall für $\delta_\ell(E)$ ¹³. Die Funktionen $\delta_q(E)$ werden Null für ein verschwindendes Potential V . Wird V vergrößert, so macht sich die Streuung durch eine energie- und drehimpulsabhängige Verschiebung der Phasen der einzelnen Partialwellen bemerkbar. Die Funktionen δ heißen deshalb *Phasenverschiebungen*. Für $\delta \approx 0$ und $\delta \approx \pi$ liegt schwache Streuung vor, für $\delta \approx \pi/2$ resonante Streuung. Für Übergangsmetalle sind nur die ersten 3 (rel.: 5) Phasenverschiebungen¹⁴ von Bedeutung. Die Streueigenschaften des Potentials werden also durch nur wenige Funktionen charakterisiert.

Die Phasenverschiebungen können bestimmt werden, indem die Lösungen der radialen Wellengleichung innerhalb der Potentialsphäre an die freien Lösungen anpaßt werden. Es gelten dann folgende Beziehungen: ([Fau 82, III.63], [Wei 87, 5.24])

$$\text{n.rel.: } \cot \delta_\ell(E) = \frac{\gamma_\ell(r_{MT}, E) n_\ell(kr_{MT}) - k n'_\ell(kr_{MT})}{\gamma_\ell(r_{MT}, E) j_\ell(kr_{MT}) - k j'_\ell(kr_{MT})} \quad (2.34)$$

$$\text{rel.: } \cot \delta_\kappa(E) = \frac{\gamma_\kappa(r_{MT}, E) n_\ell(kr_{MT}) - \text{sgn}(\kappa) k n'_\ell(kr_{MT})}{\gamma_\kappa(r_{MT}, E) j_\ell(kr_{MT}) - \text{sgn}(\kappa) k j'_\ell(kr_{MT})} \quad (2.35)$$

dabei ist r_{MT} der Radius der Potentialsphäre, j und n sind die sphärischen Bessel- und Neumannfunktionen¹⁵. Die Funktion γ ist definiert als:

¹³ wobei $c \rightarrow \infty$ und damit auch $W \rightarrow \infty$.

¹⁴ entsprechend $l \leq 2$.

¹⁵ Für l siehe [Rose 71, 1.64].

$$\text{n.rel.: } \gamma_\ell(r, E) = \frac{\frac{d}{dr} R_\ell(r)}{R_\ell(r)} \quad \text{rel.: } \gamma_\kappa(r, E) = c \frac{f_\kappa(r)}{g_\kappa(r)}$$

wobei R bzw. (f, g) die reguläre Lösung der radialen Schrödinger- bzw. Dirac-Gleichung ist.

Der T-Operator und der Greensche Operator für die Streuung an einem Potential werden im folgenden mit kleinen Buchstaben t und g bezeichnet.

Der T-Operator nimmt im Falle des kugelsymmetrischen Potentials und elastischer Streuung in der Basis der Partialwellen eine einfache Form an. Es gilt:

$$\langle \psi_Q | t(E) | \psi_{Q'} \rangle = t_q(E) \delta_{m_q, m'_q} \quad (2.36)$$

Die Matrixelemente des T-Operators hängen mit den Phasenverschiebungen wie folgt zusammen:

$$t_q(E) = -\frac{1}{\sqrt{E}} \sin \delta_q(E) e^{i\delta_q(E)} \quad (2.37)$$

Aus der T-Matrix t kann die Greensche Funktion berechnet werden: [Fau 80, 2.15]

$$g(\vec{r}, \vec{r}', E) = \sum_{Q, Q'} Z_Q(\vec{r}, E) t_Q(E) Z_{Q'}^\dagger(\vec{r}', E) - \sum_Q Z_Q(\vec{r}_<, E) J_Q(\vec{r}_>, E) \quad (2.38)$$

wobei Z und J die regulären und die irregulären reellen Lösungen der Wellengleichung sind, die an der Sphärenengrenze bestimmten Anschlußbedingungen genügen und $\vec{r}_< = \min\{\vec{r}, \vec{r}'\}$, $\vec{r}_> = \max\{\vec{r}, \vec{r}'\}$ ist.

Streuung an einem Ensemble von Potentialen

Soll das Problem der Streuung eines Teilchens auf eine (zunächst beliebige) Anordnung von Potentialen verallgemeinert werden, so könnte der Formalismus für die Streuung an einem Potential weitgehend übernommen werden, wenn die Operatoren t und g durch die Operatoren G und T , die die Streuung am ganzen System beschreiben, ersetzt würden. Dieser Ansatz ist jedoch wenig hilfreich, wenn eine explizite Beschreibung der internen Streuvorgänge zwischen den Potentialen von Interesse ist.

Zweckmäßiger ist eine Dekomposition des T-Operators für das ganze Ensemble in *Streupfadoperatoren* τ^{ij} [Gyo 77]:

$$T = \sum_{ij} \tau^{ij} \quad (2.39)$$

wobei die Platzindizes i, j über alle Potentiale des Ensembles laufen. Die Bedeutung von τ^{ij} kann so verstanden werden: Eine am Platz j einlaufende

Welle erzeugt eine am Platz i auslaufende Komponente deren Eigenschaften durch τ^{ij} bestimmt werden. Die Summe über alle Plätze sowohl für die ein- als auch für die ausfallende Welle ergibt dann natürlich einen Ausdruck für die Streuung am ganzen Ensemble.

Für τ^{ij} muß dann folgende Selbstkonsistenzbedingung gelten [Gyo 77, II.31]:

$$\tau^{ij} = t^i \delta_{ij} + \sum_{k, k \neq i} t^i G_0^{ik} \tau^{kj} \quad (2.40)$$

t^i ist dabei der im letzten Abschnitt definierte T-Operator für ein Potential (single-site oder Ein-Zentren T-Operator). Gl. 2.40 bedeutet, daß der Streupfad $j \rightarrow i$ zerlegt werden kann in einen direkten Term (falls $i = j$) und eine Summe von Streuungen $j \rightarrow k$ (beschrieben durch τ^{kj}), anschließender freier Propagation von $k \rightarrow i$ (beschrieben durch G_0), und single-site Streuung in i (beschrieben durch t^i).

Gl. 2.40 kann umgeformt werden zu:

$$\tau^{ij} = \left[\left((t^k)^{-1} \delta_{kl} - G_0^{kl} \right)^{-1} \right]_{ij} \quad (2.41)$$

Für ein System mit endlich vielen Plätzen kann τ also ohne weiteres aus den single-site Größen t und dem freien Greenschen Operator G_0 berechnet werden. In G_0 steckt die gesamte Information über die Anordnung der Streuer, weshalb die Matrixelemente:

$$\langle \psi_{i,Q} | G_0 | \psi_{j,Q'} \rangle = G_{0,QQ'}^{ij} =: G_{0,QQ'}(R_i, R_j) \quad (2.42)$$

auch als *Strukturkonstanten* bezeichnet werden. Dabei sind die $\psi_{i,Q}$ die Partialwellen zum Drehimpuls Q um den Platz i . Die Information über die Belegung der einzelnen Plätze mit einem bestimmten Potential steckt dagegen in den t .

Für unendliche Systeme ist dieser Weg jedoch nicht gangbar, da in Gl. 2.41 eine unendlich große Matrix zu invertieren wäre. Für den Fall, daß die Anordnung der Streuer translationssymmetrisch ist, was in reinen Metallen oder bei einem reinen Medium wie bei der CPA der Fall ist, kann mit Hilfe der *Gitter-Fouriertransformation* eine Lösung angegeben werden:

$$\tau^{ij} = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{BZ} d^3k e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \tau(\vec{k}) \quad (2.43)$$

mit:

$$\tau(\vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \tau^{ij} \quad (2.44)$$

V_{BZ} ist das Integrationsvolumen (Brillouin-Zone). $\tau(\vec{k})$ wird aus t und der Fouriertransformierten von G_0 berechnet:

$$\tau(\vec{k}) = \left(t^{-1} - G_0(\vec{k}) \right)^{-1} \quad (2.45)$$

Die zu invertierende Matrix in Gl. 2.45 hat nur noch die Dimension der Drehimpulsdarstellung.

Ist der Streupfadoperator einmal bekannt, so kann analog zum Problem der Streuung an einem Potential aus ihm die Greensche Funktion im Ensemble von Potentialen berechnet werden [Fau 80, 2.18, 2.26]:

$$\begin{aligned} G(\vec{r}, \vec{r}', E) &= \sum_{Q, Q'} Z_Q^n(\vec{r}_n, E) \tau_{Q, Q'}^{nm}(E) Z_{Q'}^{m\dagger}(\vec{r}'_m, E) - \\ &\quad \sum_Q Z_Q^n(\vec{r}_n, E) J_Q^n(\vec{r}_m, E) \delta_{nm} \end{aligned} \quad (2.46)$$

Die Bezeichnungen sind wie in Gl. 2.38. $\vec{r}_n = \vec{r} - \vec{R}_n$ liegt in der Potential-sphäre um den n-ten Platz, $\vec{r}_m = \vec{r}' - \vec{R}_m$ in der um den m-ten Platz.

2.3.2 Legierungstheorie

Ein Problem bei der Behandlung statistisch ungeordneter Legierungen besteht darin, ein Mittel über alle Besetzungskonfigurationen des Legierungskristalls bezüglich der zu betrachtenden physikalischen Größen durchzuführen. Da es in einem unendlichen System unendlich viele Konfigurationen gibt, ist eine direkte Mittelung unmöglich. Deshalb wird das Konstrukt des *effektiven Mediums* eingeführt. Der ungeordnete Kristall wird durch ein geeignetes effektives Medium ersetzt, das dadurch charakterisiert ist, daß sich auf jedem Gitterplatz ein identisches Objekt befindet. Aus diesem gemittelten System werden dann die physikalischen Observablen abgeleitet. Der Mittelungsprozess wird dabei auf eine andere Ebene gebracht. Die physikalische Tauglichkeit dieses Ansatzes muß natürlich kritisch untersucht werden. Im folgenden werden drei Methoden diskutiert.

Die Virtual Crystal Approximation (VCA)

Bei der VCA besteht das effektive Medium aus gleichen "virtuellen" Potentialen V_{VCA} auf allen Gitterplätzen:

$$V_{VCA} = c_A V_A + c_B V_B \quad (2.47)$$

wobei V_i , c_i , ($i \in \{A, B\}$) die Potentiale und Konzentrationen der einzelnen Atomsorten sind.

Der virtuelle Kristall ist translationssymmetrisch und hat ein reelles Potential. Das Problem kann daher mit Bandstrukturmethoden¹⁶ gelöst werden. Dadurch daß das ungeordnete System durch ein geordnetes ersetzt wird, gehen natürlich alle typischen Eigenschaften der Unordnung verloren. Beispielsweise sind Blochzustände verallgemeinerte Eigenzustände des Kristall-Hamiltonoperators und entsprechen Zuständen mit unendlicher Lebensdauer, eine Situation, die in ungeordneten Systemen nicht vorkommt. Es ist daher nicht verwunderlich, daß die VCA in fast allen Fällen versagt¹⁷.

Die Average T-Matrix Approximation (ATA)

Bei der ATA wird das ungeordnete System durch ein effektives Medium ersetzt, das aus gleichen "virtuellen" Streuern besteht, die durch den T-Operator t_{ATA} charakterisiert sind:

$$t_{ATA} = c_A t_A + c_B t_B \quad (2.48)$$

t_A und t_B sind dabei die T-Operatoren der Komponenten. Die Näherung ist in Abb. 2.2 schematisch dargestellt. Diese Näherung entspricht nicht dem

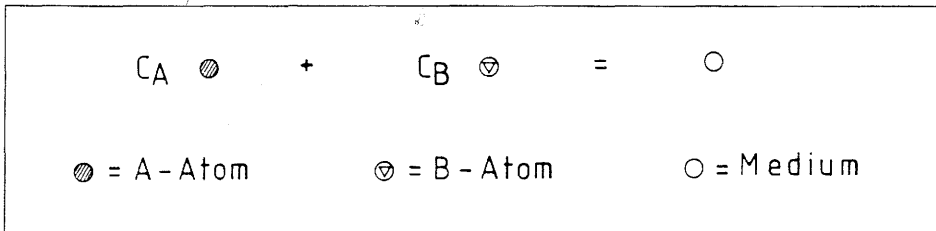


Abbildung 2.2: ATA-Bedingung im Schema

Übergang zu einem geordnetem System, da gezeigt werden kann, daß das Potential, das dem T-Operator t_{ATA} entspricht, komplex und energieabhängig ist [Fau 82, S.51,57], und ebenso die dazugehörigen Phasenverschiebungen. Der gemittelte Streuer hat also eine inelastische Komponente, was für ungeordnete Systeme typisch ist. Aufgrund der stochastischen Verteilung der Streuer können von verschiedenen Gitterplätzen gestreute Wellen nicht konstruktiv interferieren. Der Kristallimpuls $\vec{k}$ ist daher keine gute Quantenzahl und die Elektronenzustände werden nach einer endlichen Lebensdauer in andere gestreut.

Obwohl die ATA die Effekte der Unordnung zumindest ansatzweise beschreiben kann, gibt es dennoch eine Reihe von Inkonsistenzen in den Re-

¹⁶siehe Abschnitt 2.2

¹⁷siehe zum Beispiel Seite 61.

sultaten der ATA [Fau 82, S.51,57]. Die ATA wird jedoch in dieser Arbeit benützt, um Startwerte für die Iteration der CPA-Gleichungen zu erhalten.

Die Coherent Potential Approximation (CPA)

Auch bei der CPA [Sov 67] wird der reale Kristall durch eine Anordnung von virtuellen Streuern ersetzt, beschrieben durch das *kohärente Potential*. Das effektive Medium kann allerdings bei der CPA nicht durch einfache Mittelung komponentenspezifischer Größen bestimmt werden, wie es bei der VCA und ATA geschieht. Vielmehr ist es implizit durch folgende Forderung (CPA-Bedingung) bestimmt: Ein in das reine CPA-Medium eingesetztes reales Atom soll im Mittel keine zusätzliche Streuung verursachen. In Abb. 2.3 ist diese Forderung im Schema verdeutlicht: Definiert man die Operato-

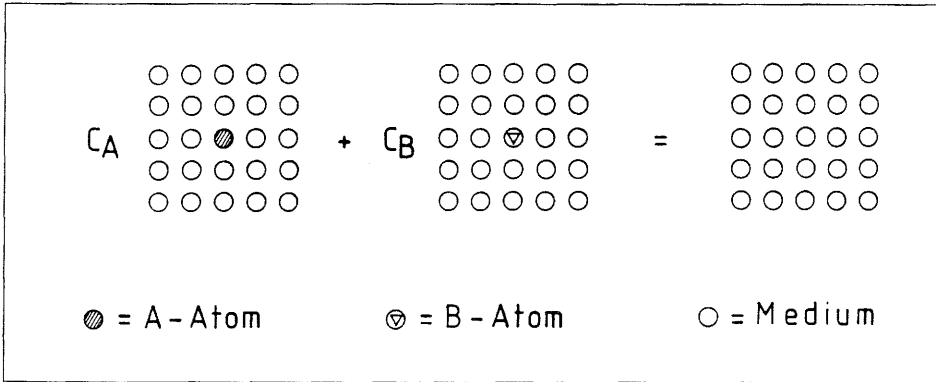


Abbildung 2.3: CPA-Bedingung im Schema

ren τ_A und τ_B als die Streupfadoperatoren eines CPA-Mediums mit einem eingebetteten A- oder B-Atom im Ursprung und τ_{CPA} als den des reinen CPA-Mediums, so lautet die CPA-Bedingung [Gyo 77, II-58]:

$$C_A \tau_A + C_B \tau_B = \tau_{CPA} \quad (2.49)$$

Der Unterschied zwischen CPA und ATA ist, daß bei der CPA nicht nur single-site Größen wie t_A oder t_B in die Mittelung eingehen, sondern der Mittlungsprozess über eine Mehrfachstreugröße wie den Streupfadoperator ausgedrückt wird.

Wie die ATA führt die CPA auf ein komplexes und energieabhängiges effektives Potential, was ausdrückt, daß Elemente der Unordnung in die Approximation inkorporiert sind. Das effektive Potential wird allerdings nicht explizit berechnet, da die Kenntnis des Streupfadoperators genügt, um alle gewünschten physikalischen Informationen zu gewinnen.

Es kann gezeigt werden, daß die CPA die bestmögliche single-site Theorie ist [Vel 68]. Eine Weiterentwicklung des Formalismus muß daher den Übergang zu Approximationen enthalten, die Mittelwerte über mehrere Plätze berücksichtigen (multi-site Theorien). Dies wird im Rahmen der Behandlung der Nahordnung diskutiert werden.

Die single-site Approximation für die Greensche Funktion

Ist ein effektives Medium bestimmt worden, das das ungeordnete System näherungsweise beschreibt, muß mit Hilfe dessen die genäherte Greensche Funktion des ungeordneten Systems formuliert werden. Aus Gl. 2.46 läßt sich bei Kenntnis des Streupfadoperators die Greensche Funktion für eine bestimmte Konfiguration des Kristalls berechnen. Bei Beschränkung auf den Fall, daß $\vec{r}$ und $\vec{r}'$ in der selben Sphäre um ein Atom liegen (platzdiagonale Greensche Funktion), kann das Konfigurationsmittel von Gl. 2.46 geschrieben werden als: [Fau 82, IV.46]

$$\langle G(\vec{r}, \vec{r}', E) \rangle = c_A \langle G(\vec{r}, \vec{r}', E) \rangle_{i=A} + c_B \langle G(\vec{r}, \vec{r}', E) \rangle_{i=B} \quad (2.50)$$

mit

$$\langle G(\vec{r}, \vec{r}', E) \rangle_{i=A} = \sum_{Q, Q'} Z_Q^A \langle \tau_{Q, Q'}^{ii} \rangle_{i=A} Z_{Q'}^A - \sum_Q Z_Q^A J_Q^A$$

wobei $\vec{r}$ und $\vec{r}'$ in der i-ten Sphäre liegen.¹⁸ $\langle \rangle_{i=A}$ bedeutet ein Konfigurationsmittel über alle Konfigurationen die am i-ten Platz ein A-Atom haben. Für B-Atome ist die Definition analog. Die *single-site Approximation* für die Greensche Funktion besteht nun darin, die eingeschränkten Mittelwerte des Streupfadoperators in Gl. 2.50 durch die in Gl. 2.49 definierten Operatoren für in das effektive Medium eingebettete reale Atome zu ersetzen: [Fau 82, V.48]

$$\langle \tau \rangle_{i=A} = \tau_A \quad \langle \tau \rangle_{i=B} = \tau_B \quad (2.51)$$

was zu zwei komponentenspezifischen Greenschen Funktionen G_A und G_B führt. Aus diesen Funktionen können dann physikalische Observablen berechnet werden.

2.3.3 Realisation der CPA

Die KKR-CPA

Die Aufgabe bei der Anwendung der CPA-Methode auf ein statistisch ungeordnetes Legierungssystem besteht darin, die Streueigenschaften des effektiven Mediums zu bestimmen. In der Formulierung der Mehrfachstreuung

¹⁸Die Argumente von Z und J (weggelassen) sind die selben wie in Gl. 2.46.

in Verbindung mit der Methode der Gitter-Fouriertransformation – wegen der Analogie zur KKR-Methode wird diese Version der CPA auch KKR-CPA genannt – ist das Problem die Bestimmung des single-site T-Operators t_{CPA} und des Streupfadoperators τ_{CPA} des CPA-Mediums.

Wird der platzdiagonale Teil der Größen τ_A und τ_B in Gl. 2.49 durch t_{CPA} und τ_{CPA} ausgedrückt [Dur 80]:

$$\tau_{\alpha}^{00} = \left[(1 + \tau_{CPA}^{00}(t_{\alpha}^{-1} - t_{CPA}^{-1})) \right]^{-1} \tau_{CPA}^{00} = D_{\alpha} \tau_{CPA}^{00} \quad (2.52)$$

mit $\alpha \in \{A, B\}$, so erhält man

$$c_A D_A + c_B D_B = 1 \quad (2.53)$$

und Gl. 2.43 wird mit Gl. 2.45 zu:

$$\tau_{CPA}^{00} = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{BZ} d^3k (t_{CPA}^{-1} - G_0(\vec{k}))^{-1} \quad (2.54)$$

Zur Bestimmung der beiden unbekannten Größen t_{CPA} und τ_{CPA} stehen also zwei Gleichungen zur Verfügung, was zur Berechnung ausreicht. Eine analytische Auflösung der Gleichungen ist allerdings nur für eindimensionale Systeme möglich [But 76], so daß die Gleichungen im allgemeinen durch Iteration gelöst werden müssen¹⁹.

Die finite-cluster-CPA und die selbstkonsistente CPA

Die KKR-CPA ist numerisch sehr aufwendig. Die CPA-Gleichungen können mit viel weniger Aufwand gelöst werden, wenn dafür Ungenauigkeiten in Kauf genommen werden. Beim finiten-cluster-Ansatz²⁰ wird von Gl. 2.41 ausgegangen. Statt (korrekt) anzunehmen, daß der zentrale Gitterplatz von unendlich vielen Schalen von Atomen umgeben ist, wird nur eine kleine Anzahl von N Schalen (zum Beispiel 5 Schalen mit 79 Atomen im fcc-Gitter) berücksichtigt. Die Matrix in Gl. 2.41 hat aufgrund dieser Näherung endliche Dimension, da die Platzindizes i und j nur über die Atome der ersten N Schalen laufen und kann daher direkt invertiert werden um den Streupfadoperator zu erhalten. Ein Brillouin-Zonen-Integral muß nicht berechnet werden. Die CPA-Gleichungen werden wieder durch Iteration gelöst. Für $N \rightarrow \infty$ gehen die Ergebnisse dieser Methode in die der KKR-CPA über. Voraussetzung dafür, daß diese Methode eine Rechenzeiterparnis bringt, ist, daß der Rang der Matrix in Gl. 2.41 durch Ausnützung der Gittersymmetrie erniedrigt werden kann [Win 83]. Eine CPA-Rechnung kann nach diesem Ansatz in einem Bruchteil der für die KKR-CPA nötigen Rechenzeit (etwa

¹⁹siehe Abschnitt A.1.

²⁰nicht zu verwechseln mit den eingebetteten Clustern des nächsten Abschnitts.

$\frac{1}{100}$) durchgeführt werden. Der Vergleich der Resultate einer finiten-cluster-Rechnung mit denen der KKR-CPA ergibt, daß für die Zustandsdichte die Abweichungen recht groß sein können. Jedoch werden die Teilchendichten vom finiten-cluster-Ansatz recht gut wiedergegeben.

Die wichtigste Anwendung der finiten-cluster-CPA ist die selbstkonsistente Berechnung der Legierungspotentiale ungeordneter Systeme. Nach dem in Abschnitt 2.1.4 beschriebenen Verfahren werden die CPA-Gleichungen solange gelöst, bis eine Selbstkonsistenz bezüglich des Potentials eintritt [Win 83]. Die so gewonnenen Potentiale werden dann als Grundlage für eine KKR-CPA-Rechnung verwendet.

2.4 Systeme mit Nahordnung

Sind die Besetzungswahrscheinlichkeiten der einzelnen Plätze im Gitter nicht mehr völlig unkorreliert, sondern hängt die Wahrscheinlichkeit der Besetzung eines Gitterplatzes mit einer der vorgegebenen Atomsorten von der Besetzung der meist benachbarten anderen Plätze ab, so spricht man von *Nahordnung* (*SRO*). Das Gitter besitzt wie im Fall der Unordnung keine Translationssymmetrie und es handelt sich wie im ungeordneten Fall um ein Problem der Berechnung von konfigurationsgemittelten Größen, so daß ein streutheoretischer Ansatz naheliegt. Die single-site Approximation kann der Situation der Korrelation natürlich nicht gerecht werden, vielmehr wird ein Schema der Mittelung gebraucht, das mehrere Plätze involviert, eine *multi-site Approximation*, und eine Verallgemeinerung des Gedankens des effektiven Mediums.

In der vorliegenden Arbeit wurde ausgehend von der von Gonis erdachten ECM-Methode eine entsprechende Formulierung entwickelt, die es erlaubt, beliebige konfigurationsgemittelte Observablen zu berechnen.

2.4.1 Effektives Medium

In Analogie zum Vorgehen bei der CPA für ungeordnete Systeme kann folgende Bedingung für ein effektives Medium formuliert werden: Das Medium sollte so beschaffen sein, daß die zusätzliche Streuung, die durch eingebettete Cluster vorgegebener Größe aus realen Atomen entsteht, verschwindet, wenn über alle möglichen Clusterkonfigurationen gemittelt wird. Abb. 2.4 zeigt diese Forderung im Schema. Die Bestimmungsgleichung für das effektive Medium ist wie bei der CPA eine implizite. In der Formulierung der

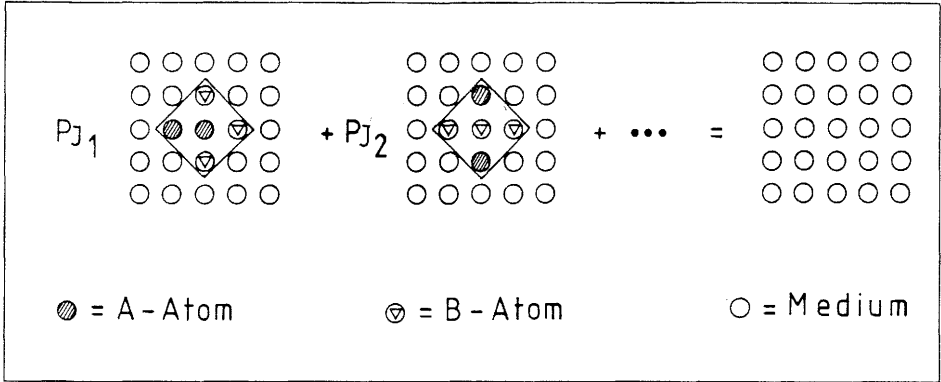


Abbildung 2.4: Cluster-Selbstkonsistenz im Schema

Mehrfachstreuungstheorie lautet sie:

$$\sum_{k=1}^{2^N} p_{J_k} \tau_{J_k} = \tau_M \quad (2.55)$$

was analog zur Gl. 2.49 der CPA ist. In Gl. 2.55 ist τ_M der Streupfadoperator des Mediums M, τ_J der eines in das Medium eingebetteten Clusters der Konfiguration J. J durchläuft alle 2^N Konfigurationen des N-atomigen Clusters. Die p_J geben das statistische Gewicht der einzelnen Konfigurationen an. Es gilt:

$$p_{J_k} = (c_A)^{N_A} \cdot (c_B)^{N_B} \quad (2.56)$$

falls keine Korrelation zwischen Gitterplätzen vorliegt. c_α und N_α mit $\alpha \in \{A, B\}$ sind die komponentenspezifischen Konzentrationen bzw. die Zahl der Atome eines Typs α im betrachteten Cluster. Es ist $c_A + c_B = 1$ und $N_A + N_B = N$.

Im Prinzip könnte das Medium M wie bei der CPA selbstkonsistent berechnet und damit die CPA verallgemeinert werden. Allerdings gibt es keinen Beweis dafür, daß ein Medium dieser Art existiert. Die Bestimmung eines solchen Mediums wäre außerdem nur sinnvoll, wenn die Korrelationsterme für den konfigurationsgemittelten Greenschen Operator des Gesamtsystems außerhalb der betrachteten Schalen sehr klein wären²¹ Das kann aber nicht als gesichert gelten. Ein weiteres Problem ist, daß das Medium eigentlich von der Nahordnung abhängig ist. Für jeden Nahordnungsgrad müßte dann ein eigenes selbstkonsistentes Medium bestimmt werden, wobei die Gewichte in Gl. 2.56 entsprechend variieren würden.

²¹ siehe auch [Wei iD, Gl. 7.49].

Aus diesem Grund wurde vorgeschlagen [Gon 83], auf die selbstkonsistente Berechnung von τ_M zu verzichten und das Medium M durch ein CPA-Medium zu approximieren. Bei dieser *Embedded cluster method (ECM-CPA)* wird also gesetzt:

$$\tau_M \approx \tau_{CPA} \quad (2.57)$$

Die Güte dieser Approximation wurde durch Berechnungen von Zustandsdichten in eindimensionalen Systemen und Vergleich mit verfügbaren exakt berechneten Zustandsdichten überprüft [Gon 84b]. Es stellte sich heraus, daß für nicht allzu starke Abweichungen von der Unordnung die ECM-Näherung sehr gute Resultate liefert. In der vorliegenden Arbeit konnte an einem System durch explizites Berechnen der Summe in Gl. 2.55 gezeigt werden, daß τ_M und τ_{CPA} kaum verschieden sind, Gl. 2.57 also eine gute Näherung ist²².

Trotz der oben beschriebenen Schwierigkeiten wurde von Gonis der Versuch unternommen, Nahordnung selbstkonsistent zu behandeln [Gon 85]. Mit der von ihm entwickelten *t-Matrix-Methode* kann das Medium so bestimmt werden, daß die Streuung an kleinen, ins Medium eingebetteten Clustern im Konzentrationsmittel verschwindet. Die Cluster können kleiner sein²³ als die Cluster, die zur Untersuchung der Nahordnung betrachtet werden. So konnte an einfachen eindimensionalen Modellsystemen, die durch Tight-Binding-Hamiltonoperatoren beschrieben wurden, gezeigt werden [Gon 84b, Gon 85], daß eine so weiterentwickelte Version der ECM-CPA unter Umständen verbesserte Ergebnisse liefert.

2.4.2 Die multi-site Approximation für die Greensche Funktion

Wie in Abschnitt 2.3.2 muß jetzt die aus Gl. 2.46 resultierende Greensche Funktion für eine bestimmte Konfiguration des Kristalls gemittelt werden. Die konfigurationsgemittelte platzdiagonale Greensche Funktion wird zunächst in eine Summe von beschränkten Mitteln zerlegt:

$$\langle G(\vec{r}, \vec{r}', E) \rangle = \sum_k^{2^N} p_{J_k} \langle G(\vec{r}, \vec{r}', E) \rangle_{c=J_k}^{i=\alpha} \quad (2.58)$$

mit

$$\langle G(\vec{r}, \vec{r}', E) \rangle_{c=J}^{i=\alpha} = G_J = \sum_{Q, Q'} Z_Q^\alpha \langle \tau_{Q, Q'}^{ii} \rangle_{c=J}^{i=\alpha} Z_{Q'}^\alpha - \sum_Q Z_Q^\alpha J_Q^\alpha$$

²² siehe Abschnitt 3.4.1 und [Ban 89b].

²³ im Extremfall Paare von Atomen.

wobei $\vec{r}$ und $\vec{r}'$ in der i -ten Sphäre liegen²⁴. $\langle \rangle_{c=J}^{i=\alpha}$ bedeutet ein Konfigurationsmittel mit der Einschränkung, daß der i -te Platz ein α -Atom in einem Cluster der Konfiguration J ist. Die N -site Approximation besteht analog zur single-site Approximation aus folgenden Substitutionen:

$$\langle \tau \rangle_{c=J_k}^{i=A} = \tau_{J_k} \quad \forall k = 1..2^N \quad (2.59)$$

Wieder wird eine Zerlegung der Greenschen Funktion in jetzt clusterspezifische Größen erhalten:

$$G = \sum_{k=1}^{2^N} G_{J_k} \quad (2.60)$$

Aus einem bestimmten G_J kann beispielsweise die Zustandsdichte im Zentrum eines bestimmten Clusters J berechnet werden.

2.4.3 Realisation der ECM

Die Gleichungen, die ein eingebettetes Cluster in einem Medium beschreiben, sind völlig analog zu denen der CPA [Gon 84a]. Um sie zu erhalten, werden alle Platzindizes i, j formal durch Clusterindizes C, C' substituiert, was auf Clusteroperatoren führt²⁵ (gekennzeichnet durch die Tilde):

$$\begin{aligned} \tilde{\tau}^{C,C'} & \text{ mit } \left[\tilde{\tau}^{C,C'} \right]^{ij} = \tau^{ij} \quad \forall i \in C, j \in C' \\ \tilde{t}_M^C & \text{ mit } \left[\tilde{t}_M^C \right]^{ij} = t_M \delta_{ij} \quad \forall i \in C \\ \tilde{G}^{C,C'} & \text{ mit } \left[\tilde{G}^{C,C'} \right]^{ij} = G^{ij} \quad \forall i \in C, j \in C' \\ \tilde{t}_J^C & \text{ mit } \left[\tilde{t}_J^C \right]^{ij} = t^{\alpha(i)} \delta_{ij} \quad \forall i \in C, \alpha(i) \in \{A, B\} \end{aligned}$$

Die clusterdiagonale Komponente des Streupfadoperators für ein in ein Medium M eingebettetes Cluster der Konfiguration α ist dann:

$$\tilde{\tau}_J^{00} = \left[\tilde{1} + \tilde{\tau}_M^{00} (\tilde{t}_J^{-1} - \tilde{t}_M^{-1}) \right]^{-1} \tilde{\tau}_M^{00} = \tilde{D}_J \tilde{\tau}_M^{00} \quad (2.61)$$

was analog ist zu Gl. 2.52. $\tilde{\tau}_M^{00}$ beinhaltet hier auch nicht platzdiagonale τ^{ij} was gegenüber der Situation bei der CPA eine zusätzliche Schwierigkeit darstellt. Der Exponentialterm in Gl. 2.43 ist für $i \neq j$ ungleich eins und nimmt dem Integranden die Symmetrie. Methoden zur Lösung dieses Problems sind in Abschnitt A.2.2 besprochen.

²⁴Die Argumente von Z und J (weggelassen) sind die selben wie in Gl. 2.46.

²⁵siehe auch Abschnitt A.2

Eine voll selbstkonsistente Bestimmung des Mediums M bezüglich einer bestimmten Clustergröße wäre für dreidimensionale Systeme auch aus rein technischen Gründen problematisch: Erstens sind die darstellenden Matrizen der Operatoren in Gl. 2.55 N -mal so groß wie die in der CPA – typischerweise ist $N=13$ für ein Cluster der ersten Nachbarschaftsschale des fcc-Gitters – und erfordern deshalb viel mehr Zeit zur Berechnung. Zweitens enthält die Selbstkonsistenzbedingung eine Summe von 2^N Termen. Selbst unter Ausnützung der Symmetrie müssen im eben genannten Beispiel noch 288 Terme berechnet werden. Drittes ist für $N > 1$ die Iteration von Gl. 2.55 schwierig, da die darstellenden Matrizen nicht diagonal sind und sehr viel mehr Komponenten haben wie in der CPA, so daß es keinen analytischen Iterationsausdruck gibt.

Fermienergie. Bei der Einbettung eines kleinen endlichen Clusters in ein unendlich ausgedehntes Medium mit unendlich vielen Elektronen bleibt die mittlere Zahl der Elektronen pro Atom konstant, auch wenn das Cluster in seiner Zusammensetzung von der makroskopischen Zusammensetzung abweicht. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß die Fermienergie unabhängig von der Clusterkonfiguration und gleich der Fermienergie des einbettenden Mediums ist.

2.4.4 ECM in magnetischen Systemen

Berechnungen der elektronischen Struktur spinpolarisierter Systeme haben sich als sehr nützlich für das Verständnis magnetischer Eigenschaften von Übergangsmetallen und ihrer Legierungen erwiesen. Die relativistische Verallgemeinerung der Methoden eröffnet die Möglichkeit, relativistische Effekte und Effekte der Spinpolarisierung in einer einheitlichen Formulierung zu behandeln. So lag es nahe, auch eine "spinpolarisierte Version" der ECM zu schaffen. Sie ermöglicht es beispielsweise, die Wechselwirkungen eines oder zweier magnetischer Verunreinigungsatome in einem paramagnetischen Wirtsgitter in Abhängigkeit von der Orientierung der Spins und ihrer räumlichen Anordnung innerhalb eines Clusters vorgegebener Größe zu berechnen [Wei 89].

2.4.5 Andere Methoden

Neben der in dieser Arbeit verwendeten Methode zur Behandlung des Nahordnungsproblems sind in der Literatur eine Reihe weiterer Methoden vorgeschlagen worden.

Anwendung der finite-cluster-CPA

Effekte der Nahordnung können im Prinzip auch mit einer Abwandlung der im Abschnitt 2.3.3 beschriebenen Methode berechnet werden [Ebe 87]. Ausgangspunkt ist Gl. 2.41, wobei nur N Schalen berücksichtigt werden. Für t_k^{-1} werden komponentenspezifische T -Matrizen entsprechend der gewünschten Konfiguration eingesetzt und τ berechnet. Wie bei der CPA wird damit Selbstkonsistenz erreicht. Der Nachteil der Methode ist, daß sie, wenn die Kristallsymmetrie zur Erniedrigung des Ranges der Matrix in Gl. 2.41 ausgenützt werden soll, nur auf Konfigurationen anwendbar ist, die die selbe Symmetrie haben wie der Kristall. Außerdem behandelt der Ansatz ein Cluster, das ins Vakuum eingebettet wird, im Gegensatz zur ECM-CPA, bei der das einbettende Medium ein irgendwie gemitteltes Medium ist. Diese unnatürlichen Randbedingungen können artifizielle Strukturen in den Zustandsdichten hervorrufen, die bei der ECM-CPA nicht auftreten.

Molecular CPA (MCPA)

Die MCPA [Tsu 72, Fau 82] ist eine Verallgemeinerung des Gedankens der CPA. Das Kristallgitter wird in Zellen mit jeweils N Atomen zerlegt und alle möglichen Konfigurationen einer Zelle und die korrespondierenden Wahrscheinlichkeiten dazu betrachtet. Analog zur CPA wird ein effektives Medium gesucht, das die verschiedenen Konfigurationen im Mittel repräsentiert. Für binäre Legierungen ist das Problem äquivalent zur CPA einer 2^N -komponentigen Legierung. Das Medium wird also ebenfalls selbstkonsistent bestimmt. Der Unterschied zur ECM ist, daß das effektive Medium der MCPA nicht die Translationssymmetrie des Gitters hat sondern einem Gitter mit einer größeren Elementarzelle entspricht. Die Wahl der Zellen bestimmt also die Symmetrie des Gitters, was unbefriedigend ist. Außerdem ist der Rechenaufwand enorm, so daß die Methode wohl kaum auf dreidimensionale Probleme anwendbar ist.

Travelling Cluster Approximation (TCA)

Die TCA²⁶ ist eine formale Erweiterung der CPA. Bei der TCA werden mittels diagrammatischer Methoden verschiedene N -site Approximationen gesucht und die entsprechenden Greenschen Operatoren aufgestellt [Mil 78]. Die Resultate im Rahmen einfacher eindimensionaler Tight-Binding-Modelle sind zwar recht befriedigend, der Aufwand ist jedoch recht groß. Nur sehr simple Approximationen konnten bisher so gewonnen werden. Eine Version

²⁶ Das etwas seltsame Attribut "Travelling" bezieht sich auf Clustertranslationen im Gitter, die bei der Herleitung der Theorie vorkommen.

der TCA, die auf der Vielfach-Streutheorie beruht [Mil 83], könnte im Prinzip die Behandlung von Muffin-Tin-Systemen erlauben. Ergebnisse liegen jedoch noch nicht vor.

Augmented Space Formalism (ASF)

Der ASF ist ein abstrakter Operatorenformalismus zur Mittelung von Zustandsgrößen eines Systems. [Moo 73]. Sowohl die TCA als auch die CPA können mit dem ASF hergeleitet werden und N-site Approximationen erzeugt werden.

Kürzlich wurde der ASF auch auf Systeme von Muffin-Tin-Potentialen erweitert [Moo 87] und eine Hierarchie von N-site Approximationen vorgestellt, die zudem noch selbstkonsistent sind. Ob der Formalismus sich als Grundlage für Rechnungen eignet, bleibt abzuwarten. Resultate von Rechnungen, die auf einfachen TB-Hamiltonoperatoren basieren, geben jedoch zu Hoffnungen Anlaß [Tha 87].

2.4.6 Beschreibung der Nahordnung durch makroskopische Parameter

Die Besetzungskorrelation zwischen zwei Gitterplätzen i und j wird durch die Paarwahrscheinlichkeit p_{ij}^{AB} beschrieben, die angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit auf den j -ten Platz ein B-Atom zu finden ist, wenn auf dem i -ten Platz ein A-Atom sitzt. Für ein binäres System gibt es vier solcher Größen, die alle voneinander abhängen:

$$p_{ij}^{AB} \quad (2.62)$$

$$p_{ij}^{AA} = 1 - p_{ij}^{AB} \quad (2.63)$$

$$p_{ij}^{BA} = \frac{c_A}{c_B} p_{ij}^{AB} \quad (2.64)$$

$$p_{ij}^{BB} = 1 - p_{ij}^{BA} \quad (2.65)$$

mit dem Bereich:

$$0 \leq p_{ij}^{AB} \leq \frac{\min(c_A, c_B)}{\max(c_A, c_B)}, \quad (\text{analog für } p_{ij}^{BA})$$

Mit Hilfe der p werden die *Warren-Cowley*-Nahordnungsparameter definiert:

$$\alpha_{ij}^A = 1 - \frac{p_{ij}^{AB}}{c_B} \quad \text{A auf dem } i\text{-ten Platz} \quad (2.66)$$

$$\alpha_{ij}^B = 1 - \frac{p_{ij}^{BA}}{c_A} \quad \text{B auf dem } i\text{-ten Platz} \quad (2.67)$$

Die beiden Größen sind gleich und es gilt $1 - \frac{1}{\max\{c_A, c_B\}} \leq \alpha_{ij} \leq 1$. Ist $\alpha < 0$, so herrscht eine Tendenz zur Besetzung der Plätze mit verschiedenen Atomen (Nahordnung), während für $\alpha > 0$ das Gegenteil gilt (Entmischung).

Aus den Rechnungen für elektronische Observablen erhält man physikalische Größen, die sich auf eine bestimmte Nachbarschaftskonfiguration eines Atoms beziehen. In einem realen Kristall kommen entsprechend dem Nahordnungsparameter verschiedene Clusterkonfigurationen vor, so daß ein Konfigurationsmittel zu berechnen ist, um reale makroskopische Observablen zu erhalten. Hier soll das Konfigurationsmittel über die r -te Schale um ein Zentralatom unter der Voraussetzung berechnet werden, daß das statistische Gewicht einer Konfiguration nur von der Zahl der Atomsorten in der betrachteten Schale abhängt und nicht von ihrer Anordnung. Jede der $\binom{N}{N_A}$ Konfigurationen, bei denen von N Atomen genau N_A vom Typ A sind, ist daher als gleichwahrscheinlich anzunehmen. Das statistische Gewicht der r -ten Schale um ein A-Atom im Zentrum, die mit n_A A- und mit n_B B-Atomen besetzt ist²⁷, ist:

$$p^{J_r(A, N, N_B)} = \left(p_r^{AB}\right)^{N_B} \left(1 - p_r^{AB}\right)^{(N - N_B)} \quad (2.68)$$

wobei $p_r^{AB} = p_{0j}^{AB}$ ist, mit einem j aus der r -ten Schale. Das Konfigurationsmittel einer Größe X_J über alle Konfigurationen der r -ten Schale um ein A-Atom ist [Ban 89b]:

$$\begin{aligned} \langle X \rangle_r^A &= \sum_{J=J_r(A)} p^J X_J \\ &= \sum_{N_B=0}^N \left\{ [c_B(1 - \alpha_r)]^{N_B} [1 - c_B(1 - \alpha_r)]^{(N - N_B)} \sum_{J=J_r(A, N_B)} X_J \right\} \end{aligned} \quad (2.69)$$

und entsprechend für $\langle X \rangle_r^B$. α_r ist wie in Gl. 2.66 definiert mit $i = 0$, j in der r -ten Schale.

Ist die Observable X_J für alle Konfigurationen berechnet worden, so kann $\langle X \rangle_r$ nach Gl. 2.69 für verschiedene α berechnet werden und man erhält so Observablen in Abhängigkeit vom Nahordnungsgrad.

2.5 Berechnung von Observablen

Die Bestimmung physikalisch meßbarer Größen ist letztendlich das Ziel der Rechnungen zur elektronischen Struktur von Metallen und Legierungen. Die CPA und die ECM-CPA liefern partiell konfigurationsgemittelte Greensche Funktionen aus denen Observable berechnet werden können.

²⁷ wobei $N_A + N_B = N$

2.5.1 Zustandsdichte und Teilchendichte

Die Zustandsdichte kann aus dem Greenschen Operator berechnet werden:

$$n(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im Tr } G(E) \quad (2.70)$$

In der Ortsdarstellung lautet diese Gleichung:

$$n(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{WS} d^3r G(\vec{r}, \vec{r}, E) \quad (2.71)$$

Das Integral geht dabei über die ganze Wigner-Seitz-Zelle. Offensichtlich wird nur die r-diagonale Greensche Funktion gebraucht. Wird über die Energie integriert, so erhält man die Teilchendichte:

$$\rho(\vec{r}) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} d\epsilon G(\vec{r}, \vec{r}, \epsilon) \quad (2.72)$$

Da komponenten- bzw. clusterspezifische Greensche Funktionen angegeben werden können, können komponenten- oder clusterspezifische Zustandsdichten oder Teilchendichten berechnet werden. Beispielsweise kann mit den in Gl. 2.58 angegebenen G_J die Zustandsdichte im Zentrum eines Clusters der Konfiguration J definiert werden:

$$n_J(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im Tr } G_J(E) \quad (2.73)$$

Es gilt dann natürlich:

$$n(E) = \sum_{k=1}^{2^N} n_{J_k}(E) \quad (2.74)$$

Stehen auch drehimpuls aufgelöste Greensche Funktionen zur Verfügung, so können auch drehimpulsspezifische Zustandsdichten berechnet werden, wobei dann allerdings die Integration in Gl. 2.71 auf die kugelsymmetrische Potentialsphäre beschränkt werden muß²⁸.

Aus der Teilchendichte lassen sich einfach einige Observablen berechnen. So gilt beispielsweise für den diamagnetischen Anteil der molaren magnetischen Suszeptibilität in kubischen Gittern²⁹ [Ban 86]:

$$\chi_{dia} = -\frac{\mu_0 e^2}{6m_e} N_A \int_{WS} \rho(\vec{r}) r^2 d^3r \quad (2.75)$$

und für den diamagnetischen Anteil der Knight-Verschiebung:

$$K_{dia} = -\frac{2\mu_0 e^2}{3m_e} \int_{WS} \rho(\vec{r}) \frac{1}{r} d^3r \quad (2.76)$$

²⁸ Muffin-Tin-Zustandsdichten.

²⁹ N_A ist die Avogadrozahl und μ_0 die magnetische Induktionskonstante. χ ist in SI-Einheiten angegeben.

2.5.2 Spezifische Wärme

Die einfachste Methode, Informationen über die elektronische Struktur einer Legierung zu erhalten, ist die Messung der spezifischen Wärme. Die spezifische Wärme von Leitern zeigt bei tiefen Temperaturen den Verlauf:

$$c(T) = \gamma T + bT^3 + \dots \quad (2.77)$$

Der lineare Koeffizient der spezifischen Wärme γ ist mit der Zustandsdichte bei der Fermienergie korreliert [Ash 81, 2.80, 26.30]:

$$\gamma = (1 + \lambda) \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 n(E_F) \quad (2.78)$$

λ ist ein Verstärkungsfaktor, der Vielteilcheneffekte wie die Elektron-Phonon-Wechselwirkung oder Spinfluktuationen berücksichtigt. Dieser Faktor ist im allgemeinen nicht bekannt, so daß ein Vergleich von experimentellen γ -Werten mit theoretischen Zustandsdichten mit Vorsicht durchgeführt werden muß³⁰.

2.5.3 Spin-Gitter-Relaxationszeit

Die Spin-Gitter-Relaxationszeit der magnetischen Kernresonanz in metallischen Systemen hängt in direkter Weise von der elektronischen Struktur ab. Die Relaxation sorgt dafür, daß das Kernspinsystem eine Verteilung annimmt, die der Temperatur des Gitters entspricht³¹. Die Kopplung der Kernspins mit dem Gitter wird durch die dipolare Wechselwirkung zwischen den Kernspins und dem elektronischen Strom der Leitungselektronen verursacht, der seinerseits von der elektronischen Struktur bestimmt ist. Für kubische Gitter und $I = \frac{1}{2}$ gilt [Ebe 85b, Gl. 3.5]:

$$(T_1 T)^{-1} = 4\pi k_B \hbar \gamma_N^2 \frac{1}{\pi^2} \quad (2.79)$$

$$\iint \mathbf{H}^{el}(\vec{r}) \operatorname{Im} \mathbf{G}(\vec{r}, \vec{r}', E_F) \operatorname{Im} \mathbf{G}(\vec{r}', \vec{r}, E_F) \mathbf{H}^{el}(\vec{r}') d^3 r d^3 r'$$

$\mathbf{H}^{el}$ ist dabei eine transversale Komponente des Kopplungsoperators zwischen dem Kern mit dem gyromagnetischen Moment γ_N und dem elektronischen Strom. Der Integrationsbereich kann wegen der kurzen Reichweite

³⁰Oft werden Zustandsdichten in Einheiten von γ angegeben oder umgekehrt, um einen direkten Vergleich des elektronischen Anteils von γ mit Zustandsdichten zu ermöglichen. In dieser Arbeit werden ebenfalls einige Abbildungen links in Einheiten der Zustandsdichte (1/ryd), rechts in Einheiten von γ (mJ/(K²·mol)) beschriftet. Der Umrechnungsfaktor ist $5.77 \frac{1/\text{ryd}}{\text{mJ}/(\text{K}^2 \cdot \text{mol})}$.

³¹Die Wechselwirkung der Spins untereinander sorgt dafür, daß das Kernsystem schnell eine einheitliche interne Spintemperatur annimmt.

der Wechselwirkung auf die zentrale Einheitszelle beschränkt werden. Das hat zur Folge, daß nur die platzdiagonale Form von $\mathbf{G}$ gebraucht wird. Wird die Formel auf Legierungen angewandt, so ist das Mittel $\langle \mathbf{H} \mathbf{G} \mathbf{H} \mathbf{G} \rangle$ für alle Legierungskonfigurationen in das Integral einzusetzen. Wegen der Beschränkung der Integration auf die zentrale Zelle entfallen die Vertexkorrekturen, und das Mittel kann durch $\mathbf{H} \langle \mathbf{G} \rangle \mathbf{H} \langle \mathbf{G} \rangle$ ausgedrückt werden. Nach umfänglichen Umformungen kann man $T_1 T$ durch den komponentenspezifischen CPA-Streupfadoperator³² τ_α^{00} ausdrücken [Ebe 85b, Gl.3.15]:

$$(T_1 T)_\alpha^{-1} = 4\pi k_B \hbar \left[\gamma_N \frac{e}{2\pi} \right]^2 \times \quad (2.80)$$

$$\sum_{\Lambda, \Lambda', \Lambda'', \Lambda'''} \left[\text{Im} \tau_{\alpha, \Lambda \Lambda'}^{00}(E_F) \text{Im} \tau_{\alpha, \Lambda'' \Lambda'''}^{00}(E_F) \times \right.$$

$$\left. R_{\kappa'' \kappa}^\alpha(E_F) R_{\kappa'' \kappa'}^\alpha(E_F) A_{\kappa''', \kappa}^{\mu''', \mu}(A_{\kappa'', \kappa'}^{\mu'', \mu'})^* \right]$$

Hier ist $R_{\kappa, \kappa'}$ der Radialteil, $A_{\Lambda, \Lambda'}$ der winkelabhängige Teil der Matrixelemente von $\mathbf{H}^{el}$. Werden die nichtdiagonalen Elemente von τ vernachlässigt, so kann $T_1 T$ mittels folgendem vereinfachten Ausdruck durch die Zustandsdichten n_κ^α an der Fermienergie ausgedrückt werden: [Ebe 85b, Gl. 3.20]

$$(T_1 T)_\alpha^{-1} = 4\pi k_B \hbar \left[\gamma_N \frac{e}{2} \right]^2 \times \quad (2.81)$$

$$\left\{ \sum_\kappa \frac{2j+1}{6j(j+1)} \left[n_\kappa^\alpha(E_F) \bar{R}_{\kappa, \kappa}^\alpha(E_F) \right]^2 \right.$$

$$\left. + \sum_{\kappa > 0} \frac{1}{3(j+1)} n_\kappa^\alpha(E_F) n_{-\kappa-1}^\alpha \left[\bar{R}_{\kappa, -\kappa-1}^\alpha(E_F) \right]^2 \right\}$$

$\bar{R}$ sind die normierten radialen Matrixelemente R .

Werden die in Gl. 2.73 definierten Zustandsdichten $n_J(E_F)$ im Zentrum eines Clusters der Konfiguration J verwandt, so können mit Gl. 2.81 auch umgebungsabhängige Relaxationsraten $(T_1 T)_J^{-1}$ berechnet werden.

2.5.4 Blochsche Spektralfunktion

Der Greensche Operator in der Impulsdarstellung $\mathbf{G}(\vec{k}, \vec{k}', E)$, das heißt die doppelte Fourier-Transformierte von $\mathbf{G}(\vec{r}, \vec{r}', E)$, kann zur Definition einer *Spektralfunktion* verwendet werden:

$$A(\vec{k}, E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \mathbf{G}(\vec{k}, \vec{k}, E) \quad (2.82)$$

³²siehe Gl. 2.52.

Für Systeme mit Translationssymmetrie ist diese Funktion translationsinvariant im k -Raum und heißt *Blochsche Spektralfunktion* A_B . Für geordnete reelle Streuer gibt A_B die Dichte der Eigenwerte einer bestimmten Energie im k -Raum an. Da $\vec{k}$ eine gute Quantenzahl ist, sind die Eigenwerte im k -Raum lokalisiert und A_B ist damit eine Summe von δ -Distributionen.

Sind die Potentiale jedoch komplex und energieabhängig, wie im Falle des CPA-Mediums, so ist A_B zwar eine periodische Funktion im k -Raum, die Zustände sind aber nicht mehr lokalisiert. Die δ -Distributionen verbreitern sich lorentzförmig entsprechend der Lebensdauer der Quasiteilchen-Zustände.

Die Blochsche Spektralfunktion kann durch die Greensche Funktion ausgedrückt werden, es werden jedoch hier auch nichtplatzdiagonale Terme gebraucht. Zur Berechnung im Rahmen der CPA wird A_B durch den CPA-Streupfadoperator ausgedrückt und man erhält [Wei 82b]:

$$A_B(\vec{k}, E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im Tr} \quad (2.83)$$

$$\begin{aligned} & \left[c_A^2 D_A \hat{\tau}(\vec{k}, E) D_A^\dagger R_{AA}^\dagger + c_A c_B D_A \hat{\tau}(\vec{k}, E) D_B^\dagger R_{AB}^\dagger \right. \\ & + c_B c_A D_B \hat{\tau}(\vec{k}, E) D_A^\dagger R_{BA}^\dagger + c_B^2 D_B \hat{\tau}(\vec{k}, E) D_B^\dagger R_{BB}^\dagger \\ & \left. + c_A D_A \tau_{CPA}^{00}(E) R_{AA}^\dagger + c_B D_B \tau_{CPA}^{00}(E) R_{BB}^\dagger \right] \end{aligned}$$

mit

$$\hat{\tau}(\vec{k}, E) = \tau_{CPA}(\vec{k}, E) - \tau_{CPA}^{00}(E)$$

Die D_α mit $\alpha \in \{A, B\}$ sind in Gl. 2.52 definiert.

Die Blochsche Spektralfunktion ist zwar nicht direkt meßbar, dennoch geht sie beispielsweise in viele spektroskopische Größen direkt ein. Mit Hilfe der Blochschen Spektralfunktionen können Quasiteilchen-Lebensdauern und Weglängen bestimmt, Fermiflächen berechnet oder Eigenschaften der Legierung diskutiert werden, die im Zusammenhang mit dem Begriff der Bandstruktur stehen³³. Diese Informationen ermöglichen auch die Berechnung des elektrischen Widerstandes, so daß die Blochsche Spektralfunktion eine sehr nützliche Größe ist.

2.5.5 Elektrischer Widerstand

Der elektrische Widerstand einer Legierung ist mit der elektronischen Struktur auf recht komplizierte Weise verknüpft. Da sich die ganze komplizierte Topologie der Fermifläche in einer einzigen Größe, dem elektrischen Widerstand, manifestiert, ist es klar, daß vom elektrischen Widerstand wenig

³³ siehe Abschnitt 3.3.3.

Rückschlüsse auf die elektronische Struktur gezogen werden können. Gelingt es jedoch, aus einer gegebenen elektronischen Struktur den elektrischen Widerstand zu berechnen, so kann eine Übereinstimmung mit experimentellen Meßdaten als Bestätigung der theoretischen Resultate gewertet werden.

Gleichgewichts-Zustandsgrößen wie die Zustandsdichte oder die Spin-Gitter-Relaxationszeit sind Ein-Teilchen-Eigenschaften, während der elektrische Widerstand und andere Transportgrößen wie die Wärmeleitfähigkeit oder die Thermoelektrizität Zwei-Teilchen-Größen sind. Solche Größen enthalten Greensche Zwei-Teilchen-Operatoren. In der Ein-Elektronen-Approximation werden diese Größen durch ein Produkt von zwei Ein-Teilchen-Operatoren ausgedrückt. Wird über solche Produkte gemittelt, so erhält man immer Vertexkorrekturen, die der simultanen Wechselwirkung zweier Teilchen mit einer Systemkonfiguration entspringen.

In idealen periodischen elektrischen Leitern ist bei der Temperatur $T = 0$ der elektrische Widerstand immer Null, da die elektronischen Zustände unendliche Lebensdauer haben und keine inkohärenten Streuprozesse stattfinden. In realen Kristallen erzeugen Fehlstellen oder Fremdatome auf Gitterplätzen, positionelle Verrückungen oder interstitielle Atome lokale Streuzentren, die die Lebensdauer der Zustände begrenzen. Ebenso wirken weitreichweitige Gitterstörungen wie Versetzungen von Netzebenen, Korngrenzen oder ähnliches. Für endliche Temperaturen $T > 0$ erzeugen die Gitterschwingungen zeitlich fluktuierende lokale Streuzentren und damit ebenso einen (temperaturabhängigen) Beitrag zum elektrischen Widerstand.

In ungeordneten Legierungen kommt als Beitrag zum Widerstand die Streuung an den statistisch verteilten Atomen dazu. Dieser Unordnungsstreuung gilt das Interesse der vorliegenden Arbeit.

Semiklassische Behandlung

Wie im letzten Abschnitt erwähnt wurde, können im Rahmen der CPA über die Blochsche Spektralfunktion Informationen über die Quasiteilchen-Weglängen gewonnen werden, so daß auf diesem Weg der Restwiderstand berechnet werden kann. Der Ansatz ist semiklassisch: Die Elektronen werden als Teilchen beschrieben, also als lokalisierte Wellenpakete mit definiertem Ort und Impuls, und die Streuung wie die klassische Streuung von Gasmolekülen behandelt. Der nichtklassische Teil der Beschreibung besteht darin, daß die Natur des Elektrons als Fermion, das das Ausschließungsprinzip befolgt, berücksichtigt wird.

Ausgangspunkt ist ein System von Elektronen, die durch die Quantenzahl $\vec{k}$ charakterisiert sind³⁴ und die sich in einem äußeren, statischen elektri-

³⁴ Der Bandindex n wird der Übersicht halber weggelassen. Er ist in allen Ausdrücken

schen Feld $\vec{E}$ befinden. Die Elektronen bewegen sich auf Bahnen, die durch die semiklassischen Bewegungsgleichungen gegeben sind [Ash 81, 16.10]. Der Zustand der Elektronen sei durch die Verteilungsfunktion $f(\vec{r}, \vec{k}, t) = f_k$ gegeben. Die Boltzmann-Gleichung für die Evolution der Verteilungsfunktion lautet [Ash 81, 16.13]:

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} + \underbrace{\frac{e}{\hbar} \vec{E} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}}}_{\text{Feld}} \right] f_k = \left(\frac{\partial f_k}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \quad (2.84)$$

Die drei *Driftterme* auf der linken Seite beschreiben die Änderung der Verteilungsfunktion aufgrund der expliziten Zeitabhängigkeit, der räumlichen Strömung und der Beschleunigung durch das äußere Feld in erster Ordnung. Der Kollisionsterm auf der rechten Seite bilanziert die Weg- oder Herstreue von Elektronen. Dieser Term sichert das dynamische Gleichgewicht des Gleichstroms, indem die durch die zunehmende Beschleunigung der Elektronen im Feld veränderte Verteilungsfunktion durch stochastische Streuprozesse wieder relaxiert wird. Die Frequenz der Streuprozesse wird mit der Abweichung vom Gleichgewicht höher. Werden die Kollisionsterme korrekt durch die Streukoeffizienten und die Verteilungsfunktionen ausgedrückt, so erhält man eine nichtlineare Integrodifferentialgleichung für f_k die praktisch allerdings unlösbar ist. Um zu lösbaren Gleichungen zu gelangen, werden zwei Näherungen eingeführt:

1. In der *linearen Näherung* wird vorausgesetzt, daß f_k nur wenig von der Fermiverteilung f_k^0 abweicht. Der Ansatz ist [Ross 87, 1.31]:

$$f_k = f_k^0 + g_k \quad (2.85)$$

wobei g_k eine kleine Größe ist. Bei der Auswertung des linken Teils der Boltzmann-Gleichung wird dann f_k^0 statt f_k verwendet. Der Kollisionsterm besteht aus einem Term, der die Wegstreuung von Elektronen aus dem betrachteten k -Raum-Volumen beschreibt (out) und einem Term für die Herstreue (in). In der so linearisierten Boltzmann-Gleichung wird der Kollisionsterm zu:

$$\left(\frac{\partial f_k}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \left(\frac{\partial f_k}{\partial t} \right)_{\text{coll}}^{\text{out}} + \left(\frac{\partial f_k}{\partial t} \right)_{\text{coll}}^{\text{in}} = - \sum_{k'} W_{k,k'} (g_k - g_{k'}) \quad (2.86)$$

Die Streukoeffizienten W beschreiben die Streuwahrscheinlichkeiten zwischen den Zuständen. Um diese Beziehung zu erhalten, wurde die Gültigkeit der Mikroreversibilität vorausgesetzt, das heißt $W_{k,k'} = W_{k',k}$.

zu ergänzen, in denen die Quantenzahl $\vec{k}$ vorkommt.

2. Die *Relaxationszeit-Näherung* sagt aus, daß die Verteilungsfunktion f_k durch Streuprozesse exponentiell in ihren Gleichgewichtswert f_k^0 relaxiert, mit einer Relaxationszeit, die nur von $\vec{k}$ abhängt [Ross 87, 1.36]:

$$\left(\frac{\partial f_k}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = -\frac{f_k - f_k^0}{\tau(\vec{k})} = -\frac{g_k}{\tau(\vec{k})} \quad (2.87)$$

Diese Näherung impliziert die Vernachlässigung des Stoßterms für die Herstreuerung (mit "in" bezeichneter Term in Gl. 2.86), der die Größe $g_{k'}$ enthält.

Für die Stromdichte gilt im dynamischen Gleichgewicht [Ross 87, 1.38]:

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \frac{e}{4\pi^3} \int \vec{v}(\vec{k}) g_k d^3k \quad (2.88)$$

Für die g_k bekommt man unter Annahme einer räumlich konstanten Temperatur aus Gl. 2.86 und 2.87 den Ausdruck [Ross 87, 1.39]:

$$g_k = e \tau_k \left(-\frac{df_k^0}{dE_k} \right) \vec{v}(\vec{k}) \cdot \vec{E} \quad (2.89)$$

Werden Gl. 2.88 und 2.89 ineinander eingesetzt, so erhält man einen Zusammenhang zwischen $\vec{j}$ und $\vec{E}$. Nach dem Ohmschen Gesetz ist der Zusammenhang linear und der Koeffizient ist der elektrische Leitfähigkeitstensor. Für Kristalle mit kubischer Symmetrie ist die Leitfähigkeit isotrop und ein Skalar. Unter diesen Voraussetzungen kann die elektrische Leitfähigkeit σ oder der spezifische elektrische Widerstand ρ geschrieben werden als [Ross 87, 1.46]:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{2}{3} \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{e^2}{\hbar} \iint_{FS} dS(\vec{k}_F) \underbrace{\tau(\vec{k}_F) v(\vec{k}_F)}_{l(\vec{k}_F)} \quad (2.90)$$

wobei das Oberflächenintegral über die Fermifläche im k -Raum geht. τ und v sind die Lebensdauern und Gruppengeschwindigkeiten der Quasiteilchen und deren Produkte die mittleren freien Weglängen $l(\vec{k}_F)$. Die Auswertung des Integrals in Gl. 2.90 ist in Abschnitt 3.3.4 und Anhang A.1.6 beschrieben.

Für freie Elektronen ist $v(\vec{k}) = \frac{\hbar}{m_e} k_F$ und $k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$ [Ash 81, 2.21], wobei n die Elektronendichte ist, so daß gilt:

$$\sigma = \frac{e^2}{m} \tau n \quad (2.91)$$

was die klassische Drudeformel für die elektrische Leitfähigkeit ist [Ash 81, 1.6].

Bei der Ableitung von Gl. 2.90 wurde die Existenz einer Dispersionsrelation für die Elektronen, also die Existenz von Energiebändern vorausgesetzt. In ungeordneten Legierungen ist das aber strenggenommen nicht der Fall. Jedoch sind die Blochschen Spektralfunktionen meist so schmal, daß in erster Näherung von definierten Elektronenzuständen und Quasibändern gesprochen werden kann.

Kubo-Formel

Obwohl die Auswertung der semiklassischen Formel gute Ergebnisse liefert, ist eine rigorosere Berechnung der Leitfähigkeit wünschenswert. Als Ansatz bietet sich die aus der linearen Resonsetheorie abgeleitete *Kubo-Formel* [Kub 57] für die elektrische Leitfähigkeit an. Aus der Kubo-Formel kann die linearisierte Boltzmann-Gleichung und damit der ganze semiklassische Ansatz hergeleitet werden [Scho 78]. Sie ist deshalb allgemeiner als die Theorie des letzten Abschnitts. Die Kubo-Formel für die diversen Transportgrößen wurde schon früh auf ungeordnete Systeme angewandt, die durch ein einfaches TB-CPA-Modell beschrieben werden [Vel 69, Lev 70]. Erst seit wenigen Jahren steht dagegen eine Formulierung im Rahmen der KKR-CPA zur Verfügung [But 85]. Der Leitfähigkeitstensor hat in dieser Formulierung die Form:

$$\sigma^{\mu\nu} = \text{Tr} \langle J_\mu G J_\nu G \rangle_{conf} \quad \mu, \nu \in \{x, y, z\} \quad (2.92)$$

J_μ sind die drei Komponenten des Stromoperators, G der Greensche Ein-Teilchen-Operator des Systems. In G steckt die potentialabhängige Information über das System und die Mittelung erfasst alle Systemkonfigurationen.

Da der Greensche Operator im Rahmen des in dieser Arbeit beschriebenen Formalismus berechnet werden kann, ist eine Auswertung dieser Gleichung im Prinzip möglich. Ein Vergleich der Resultate für die elektronische Leitfähigkeit, die mit der Kubo-Formel und mit Gl. 2.90 gewonnen wurden, wäre dann möglich und könnte Informationen über die Gültigkeit der Näherungen liefern, die bei der Verwendung der Boltzmann-Gleichung zur Anwendung kommen. Zwei Herangehensweisen an die Kubo-Formel sind denkbar:

1. In Systemen ohne Translationssymmetrie muß die Zahl der Konfigurationen beschränkt werden um das Konfigurationsmittel explizit auswerten zu können. Das kann geschehen durch Beschränkung auf ein kleines endliches Cluster. Diese Methode wurde mit Erfolg auf ein eindimensionales Ein-Band TB-System mit einem Cluster aus 7 Atomen zur Berechnung der Wechselstrom-Leitfähigkeit angewandt [Hwa 86].

2. In Systemen mit Translationssymmetrie wie zum Beispiel im CPA-Medium kann die Symmetrie ausnützt werden, um die explizite Mittelwertbildung zu vermeiden. Die von Butler [But 85] entwickelte Formel für die Leitfähigkeit eines Systems von Muffin-Tin-Potentialen spaltet die Vertexkorrekturen $\langle JGJG \rangle - J\langle G \rangle J\langle G \rangle$ vom direkten Term ab, der durch Ausnützung der Translationssymmetrie vereinfacht werden kann [But 85, Gl.76]. Die Berechnung der Vertexkorrekturen zur Kubo-Formel stellt das Hauptproblem bei der Auswertung dar, da sie recht komplizierte doppelte k -Raum-Integrale enthalten [But 85, 74]. Selbst wenn die Vertexkorrekturen nicht berechnet werden könnten, wäre eine Abschätzung ihrer Größe aus der Betrachtung der Differenz zwischen dem direkten Term der Kubo-Formel und experimentellen oder mittels der Boltzmann-Gleichung berechneten Gesamtleitfähigkeiten möglich. Rechnungen an eindimensionalen TB-Systemen zeigen, daß die Vertexkorrekturen durchaus nicht immer vernachlässigbar sind, so daß eine solche Untersuchung sinnvoll erscheint.

Zusammenfassung von Kapitel 2

- Die elektronische Struktur von Legierungen kann im Rahmen einer Theorie, die auf der adiabatischen Näherung und der lokalen-Dichte-Approximation zur Dichte-Funktional-Theorie beruht, nichtrelativistisch oder relativistisch berechnet werden.
- Potentiale werden selbstkonsistent oder nicht selbstkonsistent berechnet. Meist wird von der Muffin-Tin-Approximation Gebrauch gemacht.
- In die so formulierte Theorie gehen neben den Annahmen für das physikalische Modell als freie Parameter nur die Gitterkonstante und der Gittertyp ein.
- Rechnungen zu geordneten Systemen werden mit den verschiedenen Bandstrukturmethoden durchgeführt.
- Ungeordnete Systeme werden mit der CPA behandelt. Alternative Berechnungsmethoden sind die KKR-CPA und die finite-Cluster-CPA.
- Auf Systeme mit Nahordnung können Verallgemeinerungen der CPA angewendet werden, von denen die ECM-CPA die einfachste ist.
- Gleichgewichts-Zustandsgrößen wie Zustandsdichten, T_1 -Zeiten und Blochsche Spektralfunktionen können berechnet werden.

- Die Transportgröße elektrische Leitfähigkeit kann mit einer aus der Boltzmann-Gleichung abgeleiteten Formel berechnet werden. Überlegungen zur Anwendung der Kubo-Formel wurden angestellt.

Kapitel 3

Relativistische Rechnungen zum Legierungssystem Cu–Pt

Für die Beschreibung der elektronischen Struktur der Metalle der fünften Periode ist eine relativistische Behandlung unerlässlich. Die relativistischen Effekte wie Massenvergrößerung und Spin-Bahn-Aufspaltung beeinflussen die elektronischen Größen wesentlich [Mac 81, Mac 82]. Dasselbe trifft auch auf Legierungen zu, bei denen mindestens ein Legierungspartner ein schweres Atom ist. Für die Berechnung der elektronischen Struktur von Cu–Pt wurde deshalb von Anfang an ein voll relativistischer Formalismus verwendet.

3.1 Potentiale und Phasenverschiebungen

Die Legierungspotentiale für die beiden Komponenten wurden für jede Zusammensetzung mit Hilfe der Mattheiss-Konstruktion¹ berechnet. Den Berechnungen wurden die fcc-Struktur und die in Abb. 3.1 gezeigten experimentell bestimmten Gitterkonstanten [Lin 37] zugrundegelegt. Die Gitterstruktur und die Gitterkonstante sind die einzigen experimentellen Informationen, die in diese Art von Rechnungen eingehen.

In Abb. 3.2 sind die dem Legierungspotential entsprechenden Phasenverschiebungen² für eine mittlere Konzentration aufgetragen. Wie es bei den Übergangsmetallen allgemein der Fall ist, weisen nur die d-Komponenten der Phasenverschiebungen Resonanzen, das heißt Durchgänge durch $\frac{\pi}{2}$ auf. Die d-Resonanzen von Pt sind durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung weit

¹siehe Abschnitt 2.1.4

²siehe Gl. 2.33.

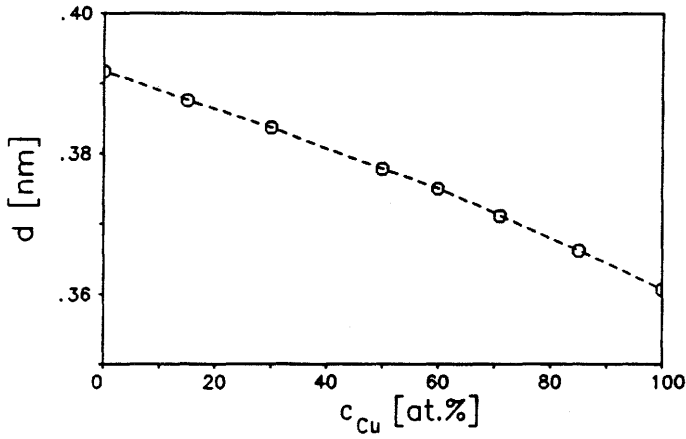


Abbildung 3.1: Experimentelle Gitterkonstanten von Cu-Pt [Lin 37].

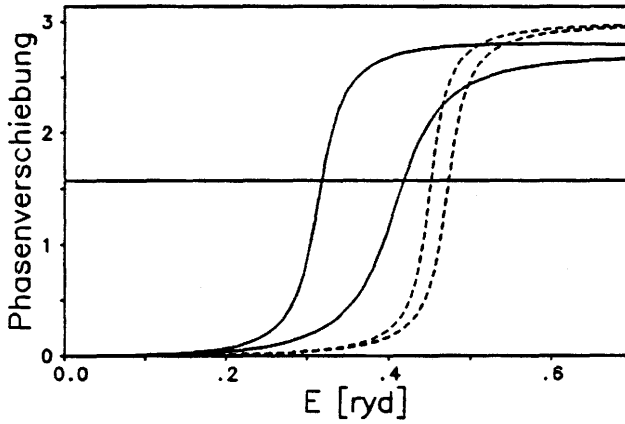


Abbildung 3.2: Phasenverschiebungen in $\text{Cu}_{50}\text{Pt}_{50}$. (---) : Cu, (—) : Pt. Die jeweils bei niedrigeren Energien liegende Kurve ist die $d_{3/2}$ -Komponente, die andere die $d_{5/2}$ -Komponente.

aufgespalten und liegen auf der Energieskala beide unter den nur schwach aufgespaltenen Cu-Resonanzen. Die Form der Phasenverschiebungen ist für alle Zusammensetzungen ähnlich. Nur die Resonanzpositionen sind leicht konzentrationsabhängig. Abb. 3.3 zeigt diese Positionen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

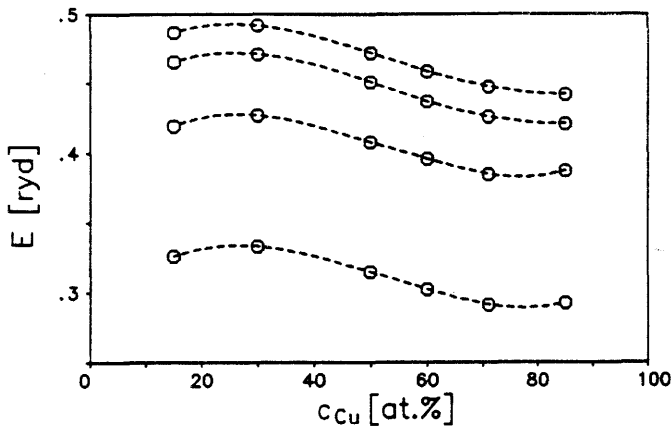


Abbildung 3.3: Positionen der d-Resonanzen in CuPt. Von oben nach unten: Cu- $d_{5/2}$, Cu- $d_{3/2}$, Pt- $d_{5/2}$, Pt- $d_{3/2}$.

3.2 Lösung der CPA-Gleichungen

Die Gleichungen 2.52–2.54 wurden für verschiedene Zusammensetzungen von Cu–Pt gelöst, nämlich für 15, 30, 50, 60, 71 und 85 at.%Cu und für jeweils 80 bis 200 verschiedene Energien zwischen dem Potentialnullpunkt und 0.7 ryd darüber. Für 5 und 65 at.%Cu wurden die Gleichungen nur für Energien nahe der Fermienergie berechnet³. Die Brillouin-Zonen-Integration wurde mit 21 speziellen Richtungen im irreduziblen Teil der Brillouin-Zone⁴ durchgeführt [Feh 76]. Für die Linienintegrale wurden nach dem zoom-in-Verfahren⁵ 35 bis 600 Punkte pro Richtung ausgewählt. Die Iteration der CPA-Gleichungen wurde zum Teil nach dem Newton-Raphson-Verfahren (Gl. A.7 und A.9), zum Teil nach dem Mills-Verfahren (Gl. A.10 und A.12) durchgeführt. Die Zahl der Iterationen, die nötig war, um die relative Abweichung der Streuamplituden bei einem Iterationsschritt für alle Komponenten kleiner als 10^{-4} zu machen, betrug zwischen 3 und 15.

³ Alle Rechnungen wurden für reelle Energien durchgeführt.

⁴ siehe Abb. 3.19

⁵ siehe Abschnitt A.1.2.

In Abb. 3.4 ist die Komponente⁶ $\Gamma_{6+}(s_{1/2})$ und $\Gamma_{8+}(d_{3/2})$ der CPA-Streuamplitude f_{CPA} in Abhängigkeit von der Energie dargestellt. Aufgetra-

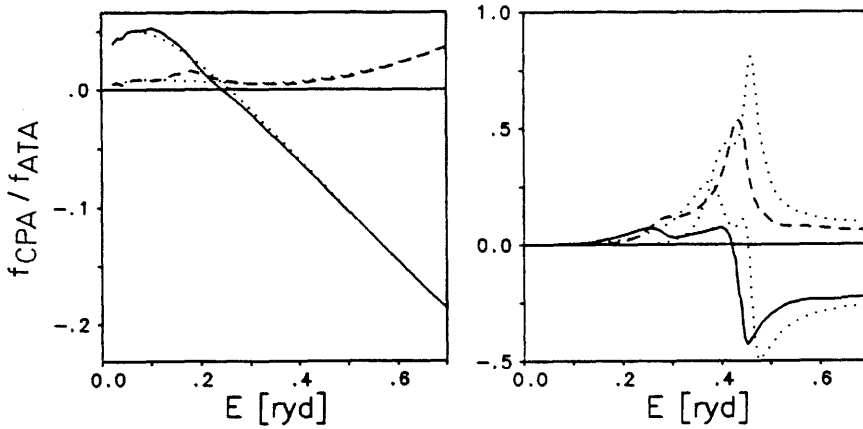


Abbildung 3.4: CPA-Streuamplituden von $\text{Cu}_{60}\text{Pt}_{40}$.

Links: $\Gamma_{6+}(s_{1/2})$, rechts: $\Gamma_{8+}(d_{3/2})$. (—) : Realteil, (---) : Imaginärteil. (···) : Entsprechende Komponenten der ATA.

gen sind der Real- und der Imaginärteil. Zusätzlich eingezeichnet sind die entsprechenden Komponenten der ATA-Streuamplituden $f_{ATA} = c_A f_A + c_B f_B$. Bei der s-Komponente und den zwei p-Komponenten (nicht gezeigt) weichen die ATA-Streuamplituden kaum von f_{CPA} ab. Der Realteil der s-Komponente hat bei ca. 0.22 ryd einen Nulldurchgang. Dies ist typisch für relativistische Streuamplituden⁷. Der Nulldurchgang ist dafür verantwortlich, daß die CPA-Iteration bei Verwendung des herkömmlichen Algorithmus oft nicht konvergiert, weshalb für diese Arbeit eine verbesserte Methode entwickelt wurde⁸. Für die d-Komponenten ist die Abweichung der ATA von der CPA erheblich. Der resonante Bereich ist bei der CPA zu niedrigeren Energien verschoben und in der Form verschieden. Ähnliche Verhältnisse findet man auch bei den hier nicht abgebildeten $d_{5/2}$ -Komponenten.

In Abb. 3.5 sind die Lösungen der CPA-Gleichungen in Form von *Argandplots* aufgetragen. Bei dieser Auftragung des Imaginärteils von f_{CPA} gegen den Realteil mit der Energie als implizitem Parameter erscheinen Resonanzen als Schleifen oder Kreise, wobei die Abweichung vom Einheitskreis ein Maß für die Inelastizität der Streuung ist. Die d-Komponenten der Streuamplituden weisen alle ein Resonanzverhalten mit einer Reihe von

⁶in der γ -Darstellung.

⁷Der Realteil nichtrelativistischer Streuamplituden ist immer negativ.

⁸siehe Abschnitt A.1.3

kleinen Resonanzen in einem engen Energiebereich auf. Abb. 3.5 stellt diese Situation für zwei Zusammensetzungen dar.

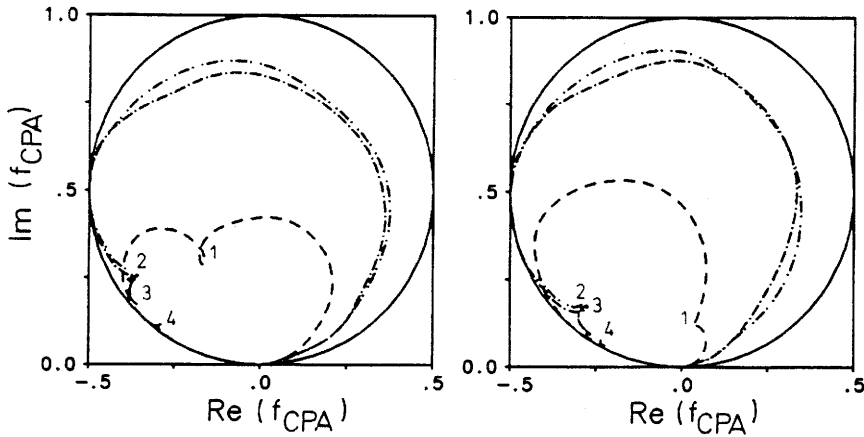


Abbildung 3.5: Argandplots von f_{CPA} in Cu-Pt. Links: $Cu_{30}Pt_{70}$, rechts: $Cu_{60}Pt_{40}$. (---): $\Gamma_{8+}(d_{3/2})$, (-·-): $\Gamma_{7+}(d_{5/2})$, (-·-·-): $\Gamma_{8+}(d_{5/2})$, (—): Einheitskreis. Markierte Resonanzenergien: Links 1=0.31 2=0.58 3=0.56 4=0.57 ryd; rechts 1=0.41 2=0.61 3=0.60 4=0.62 ryd.

Wie in Abschnitt 2.3.2 diskutiert wurde, entspricht die stochastische Verteilung der realen Streuer im Mittel einer translationsinvarianten Anordnung von inelastischen Streuern. Es ist zu erwarten, daß die Inelastizität umso größer ist, je verschiedener die Streueigenschaften der Komponenten sind, umso kleiner, je mehr sich die Komponenten in den Streueigenschaften ähneln. Im ersten Fall erhält man im Argandplot eine große Abweichung vom Einheitskreis, im Zweiten liegen die Komponenten des effektiven Streuers fast oder ganz auf dem Einheitskreis.

Anhand von Abb. 3.6 kann dieses Bild diskutiert werden. Links ist der Betrag der Differenz der Phasenverschiebungen von Cu und Pt in $Cu_{60}Pt_{40}$ (aus Abb. 3.3) für die beiden d-Komponenten gegen die Energie aufgetragen. Offensichtlich sind für Elektronen mit Energien kleiner als 0.18 ryd die Phasenverschiebungen für Cu und Pt nahezu gleich. Ein solches Elektron "sieht" also keine Unordnung und wird elastisch gestreut⁹. Anders Elektronen mit höheren Energien um 0.4 ryd: Hier ist die Differenz der Phasenverschiebungen groß und man erwartet starke Inelastizität. Für noch höhere Energien nimmt die Differenz auf Null ab, wo sich Cu- und Pt-

⁹Da Elastizität der Streuung bei einer bestimmten Energie nie in allen Streukanälen gleichzeitig auftritt, gibt es keine Elektronenzustände mit unendlicher Lebensdauer [Sta 83].

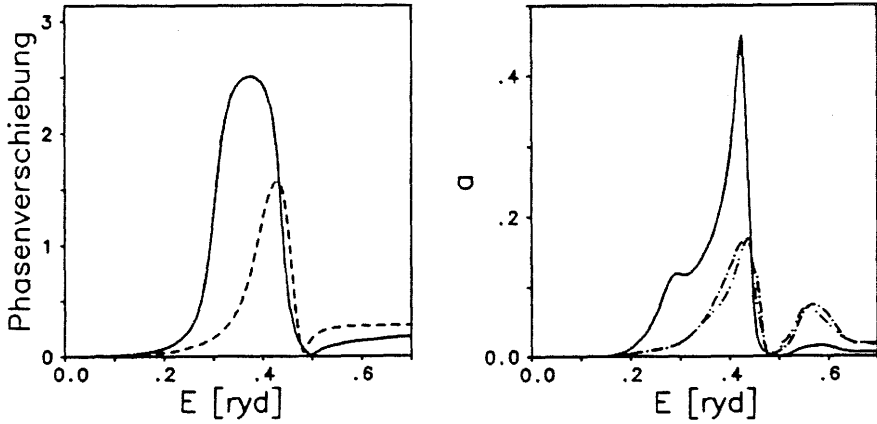


Abbildung 3.6: Links: Differenzen der d-Phasenverschiebungen in $\text{Cu}_{60}\text{Pt}_{40}$. (—) : $|\delta_{\text{Cu}}^{d_{3/2}} - \delta_{\text{Pt}}^{d_{3/2}}|$, (---) : $|\delta_{\text{Cu}}^{d_{5/2}} - \delta_{\text{Pt}}^{d_{5/2}}|$. Rechts: Abweichungen der f_{CPA} vom Einheitskreis. (—) : $\Gamma_{8+}(d_{3/2})$, (---) : $\Gamma_{7+}(d_{5/2})$, (- · - ·) : $\Gamma_{8+}(d_{5/2})$.

Phasenverschiebungen in Abb. 3.3 kreuzen und darüber wieder zu. Dieses Verhalten kann mit dem Inelastizitätsverhalten der CPA-Streuamplitude verglichen werden. Ein geeignetes Maß für die Inelastizität ist die Abweichung der Streuamplituden vom Einheitskreis im Argandplot. Die Abweichung für eine Komponente γ ist gegeben durch:

$$a_\gamma = \frac{1}{2} - \sqrt{(\text{Re} f_{\text{CPA},\gamma})^2 + \left(\text{Im} f_{\text{CPA},\gamma} - \frac{1}{2}\right)^2} \quad (3.1)$$

und in Abb. 3.6 rechts für die drei d-Komponenten gegen die Energie aufgetragen. Der Verlauf der Kurven spiegelt den Verlauf des Unterschiedes der Phasenverschiebungen recht genau wieder. Bis ca. 0.18 ryd ist die Streuung nahezu elastisch. Für höhere Energien wird sie dann stark inelastisch, wobei die $\Gamma_{8+}(d_{3/2})$ -Komponente mehr vom Einheitskreis abweicht als die $d_{5/2}$ -Komponenten, da der Phasenverschiebungsunterschied in der $d_{3/2}$ -Komponente größer ist. Für 0.48 ryd (0.50 ryd) erreichen die $d_{3/2}$ ($d_{5/2}$)-Komponenten der Streuamplituden wieder den Einheitskreis, genau bei den Energien, bei denen sich die Phasenverschiebungen kreuzen. Bei noch höheren Energien stellt sich wieder Inelastizität ein, für die $d_{5/2}$ -Komponenten stärker als für die $d_{3/2}$ -Komponente.

Natürlich geben die Phasenverschiebungen nicht die feine Resonanzstruktur in den Argandplots wieder. So taucht in der $d_{3/2}$ -Komponente bei

niedrigen Energien eine inelastische dem Pt zugeordnete Resonanz¹⁰ auf, die von den höhergelegenen Cu-Resonanzen abgespalten ist. Um 0.6 ryd herum sind sogar drei Resonanzen zu sehen. Nur die Anwendung der CPA auf das Legierungsproblem kann diese Resonanzstruktur aufklären.

Charakteristisch für die CPA ist das Auftreten der Spin-flip-Komponente ($\Gamma_{8+}(d_{3/2}/d_{5/2})$). Abb. 3.7 zeigt Argandplots für die Spin-flip-Komponenten für die selben Zusammensetzungen wie in Abb. 3.5. In Form zweier inein-

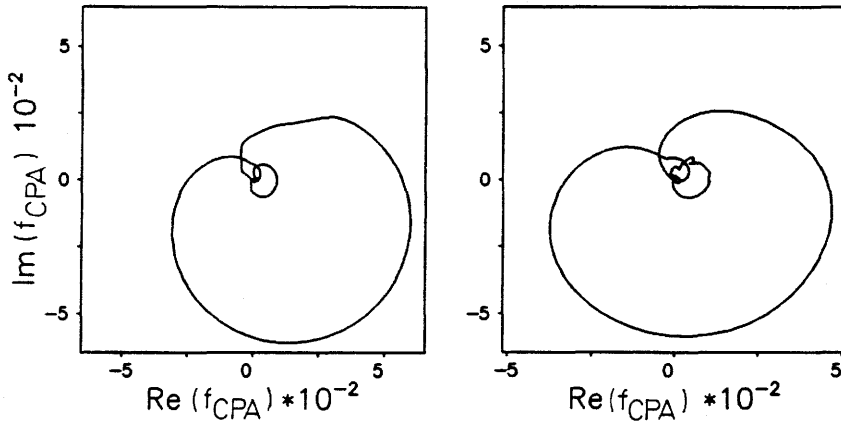


Abbildung 3.7: Argandplots wie in 3.5 für die Spin-flip-Komponente.

ander verschachtelter Schleifen ist eine recht komplizierte Resonanzstruktur zu erkennen. Vom Betrag her sind die Spin-flip-Komponenten etwa 20 mal kleiner als die diagonalen d-Komponenten von f_{CPA} . Sie beschreiben Streuvorgänge bei denen der Elektronenspin umklappt. Spin-flip-Komponenten sind umso wichtiger, je größer der Unterschied in der Spin-Bahn-Wechselwirkung zwischen den Komponenten ist und sind daher in Cu-Pt größer als etwa in Au-Pt [Sta 80a].

3.3 Observablen im ungeordneten Zustand

3.3.1 Zustandsdichte

Zustandsdichte über den ganzen Energiebereich

Die Zustandsdichten wurden mittels Gl. 2.50, 2.51 und 2.71 aus den Imaginärteilen der CPA-Streupfadoperatoren berechnet. Die Beschränkung des Integrationsbereichs in Gl. 2.71 auf die Muffin-Tin-Sphäre liefert etwas zu

¹⁰ Resonanz 1 in Abb. 3.5

kleine Zustandsdichten, erlaubt dafür aber die Angabe von drehimpuls aufgelösten Größen.

In Abb. 3.8 ist die gesamte Zustandsdichte für 6 verschiedene Zusammensetzungen von Cu-Pt und ihre Zerlegung in konzentrationsgewichtete lokale Cu- und Pt-Zustandsdichten aufgetragen.

Betrachtet man den Pt-Anteil der Zustandsdichte, so ist zu erkennen, daß das Pt-Band für alle Zusammensetzungen sehr breit ist. Für den höchsten Pt-Anteil (15 at.%Cu) liegt ein stark strukturiertes, in den Umrissen fast rechteckiges Band im Energiebereich von ca. 0.15 bis 0.67 ryd vor. Die Fermienergie liegt in der abfallenden Flanke des Bandes. Auf dem Weg zu höheren Cu-Konzentrationen wird das Band schmaler (ca. 0.16 bis 0.60 ryd bei 85 at.%Cu), die Flanken werden flacher und die Struktur verschwindet fast ganz.

Das Cu-Band verhält sich umgekehrt. Bei 15 at.%Cu ist ein um 0.5 ryd zentrierter, unstrukturierter Peak zu sehen, der mit steigendem Pt-Gehalt rasch an Struktur gewinnt, bis bei 85 at.%Cu eine zackige Struktur ähnlich der bei reinem Kupfer [Mor 77] vorliegt. Die Breite und Höhe des Bandes bleibt dabei aber konstant und die Fermienergie liegt weit darüber.

Die Bandbreite der Pt-Zustandsdichte ist somit etwa doppelt so groß wie die von Kupfer. Der Grund dafür ist, daß die Pt-5d-Orbitale räumlich viel stärker ausgedehnt sind als die Cu-3d-Orbitale. Das führt dazu, daß der Überlapp der d-Orbitale benachbarter Atome bei Pt größer ist als bei Cu, was zu einer größeren Aufspaltung der Energieniveaus im Festkörper führt [Coh 77, S.1156].

Die Veränderungen der Zustandsdichte sind auf der Pt-reichen Seite am stärksten. Bei 50 at.%Cu ähnelt die Zustandsdichte schon mehr der von Cu als der von Pt. Vereinfachend kann gesagt werden, daß Pt-Zustandsdichten kritischer auf Umgebungsveränderungen reagieren als die entsprechenden Größen von Cu.

Um mehr Einblicke in das Verhalten der Zustandsdichten bei Änderung der Konzentration zu erhalten, ist es zweckmäßig, die drehimpuls aufgelösten Zustandsdichten zu betrachten. Die beiden d-Komponenten sind dabei am interessantesten. Die im folgenden diskutierten Zustandsdichten sind nicht konzentrationsgewichtet, um ihre Zusammensetzungsabhängigkeit besser erkennen zu können.

In Abb. 3.9 sind die beiden d-Komponenten der lokalen Cu-Zustandsdichte zu sehen. Zu erkennen ist ein $d_{3/2}$ -Band, das aus einer Hauptkomponente bei niedrigeren Energien und einer schwächeren Nebenkomponeute darüber besteht, und das sich mit zunehmender Cu-Konzentration stärker aufspaltet. Das $d_{5/2}$ -Band besteht dagegen aus einem einzigen scharfen Maximum. Beide Bänder sind bei 15 at.%Cu rund und strukturarm, bei

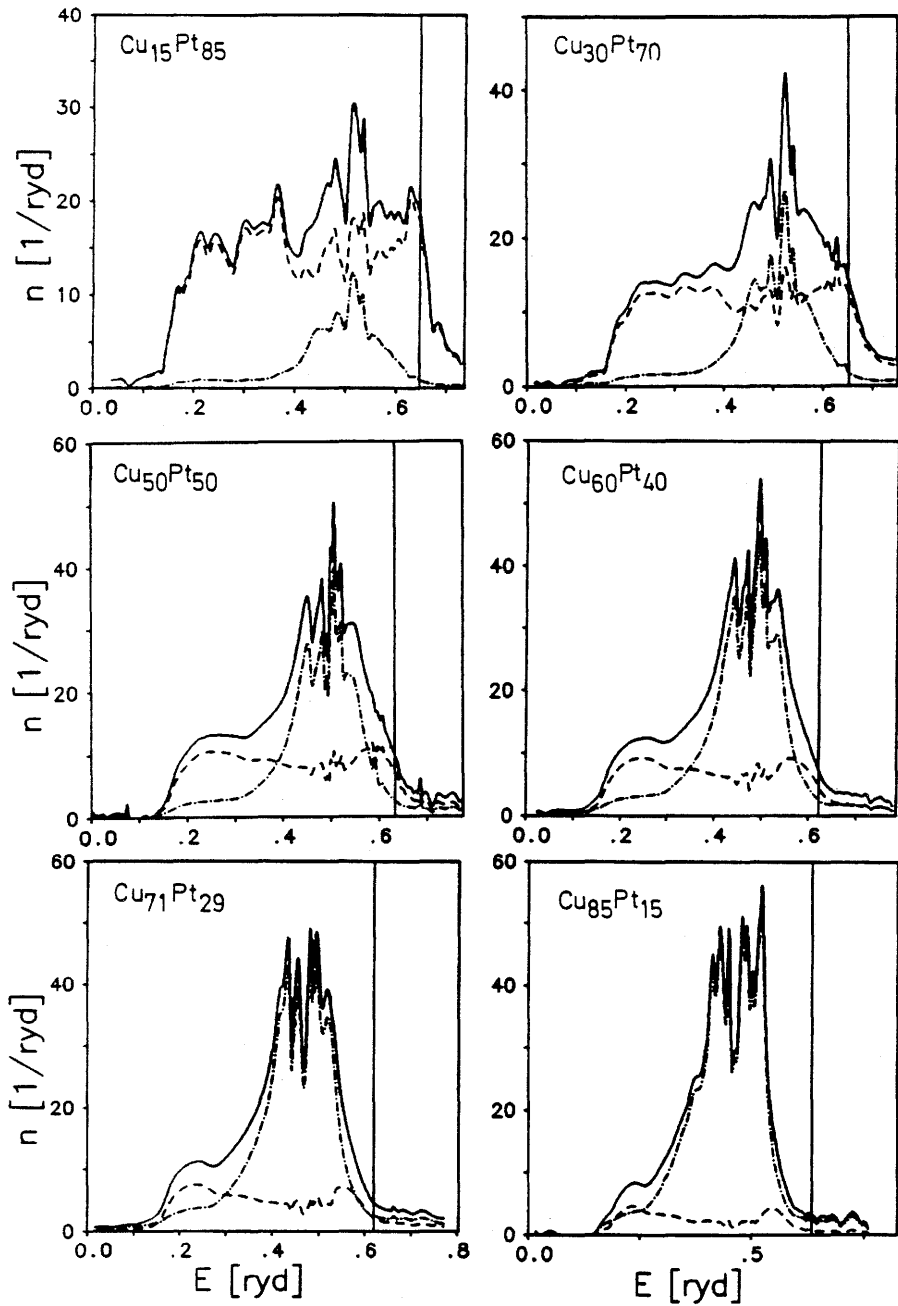


Abbildung 3.8: Totale CPA-Zustandsdichten für sechs Zusammensetzungen von Cu-Pt. (—) : gesamt, (---) : lokale Pt-DOS, (-.-) : lokale Cu-DOS (lokale Zustandsdichten sind konzentrationsgewichtet).

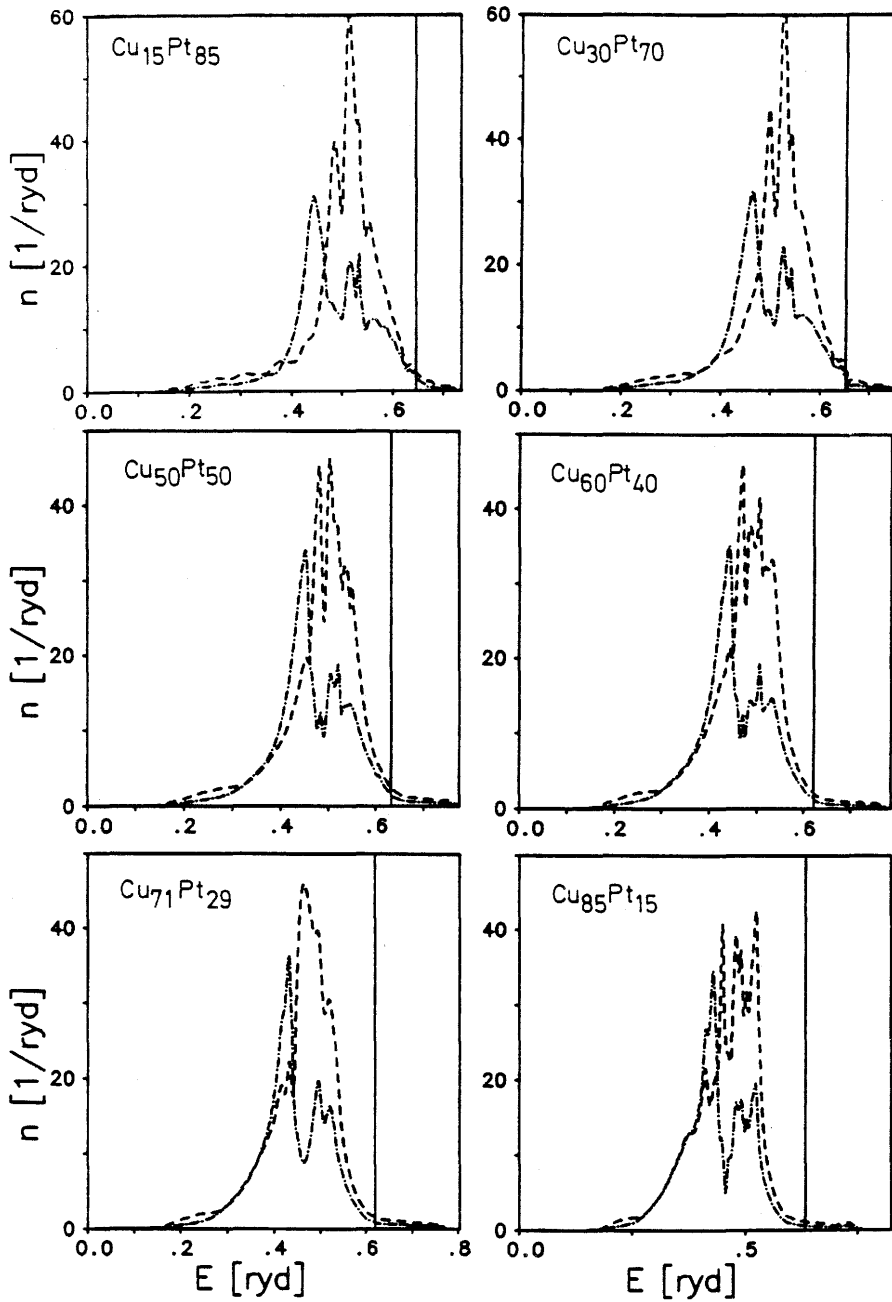


Abbildung 3.9: Lokale Cu-Zustandsdichte von Cu-Pt (nicht konzentrationsgewichtet). (---) : $d_{3/2}$, (-.-) : $d_{5/2}$.

85 at.%Cu steil und strukturiert. Die Positionen der Peaks auf der Energieskala variieren schwach mit der Konzentration. Die Variation zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die der Resonanzpositionen der Phasenverschiebungen in Abb. 3.3. So liegen bei 30 at.%Cu die Resonanzen und die Peaks der Zustandsdichte energetisch am höchsten. Die absoluten Positionen der Peaks sind allerdings von denen der Resonanzen verschieden. Der Abstand der $d_{3/2}$ - und der $d_{5/2}$ -Peaks ist doppelt so groß wie die der Resonanzen der Phasenverschiebungen. Die Bänder scheinen sich abzustößen und so den Effekt der Spin-Bahn-Wechselwirkung zu verstärken. Die Lage der Maxima ist nahezu konstant in Bezug auf die Fermienergie. Dieses Verhalten ist typisch für die CPA und auch bei anderen Legierungen wie zum Beispiel Cu-Pd zu beobachten [Sto 84]. Für Cu-Pd kann dieses Verhalten auch experimentell durch XPS-Experimente nachgewiesen werden. Dies zeigt die Überlegenheit der CPA zum Beispiel über die VCA, die einen konzentrationsabhängigen Abstand der Bänder zur Fermienergie vorhersagt.

Die lokale Zustandsdichte auf dem Pt-Platz (Abb. 3.10) ist anders strukturiert als die Cu-Zustandsdichte, verhält sich aber in einigen Punkten ähnlich. Die $d_{3/2}$ -Zustandsdichte besteht auch aus zwei Peaks, von denen der Hauptpeak energetisch tiefer liegt. Die $d_{5/2}$ -Zustandsdichte ist sehr breit und weist ebenfalls eine Doppelstruktur auf, bei der das energetisch höher liegende Maximum das dominante ist. Die Positionen der Maxima sind nicht so eindeutig feststellbar wie bei der Cu-Zustandsdichte, scheinen jedoch eine ähnliche Konzentrationsabhängigkeit zu haben. Die $d_{3/2}$ - und $d_{5/2}$ -Peaks sind beide viel weiter voneinander entfernt, als die entsprechenden Resonanzen der Phasenverschiebungen. Es ist also auch hier der "Abstoßungseffekt" der Bänder zu beobachten. Die Lage der Peaks in Bezug auf die Fermienergie ist ebenfalls konstant.

Interessant ist die Variation der Struktur mit der Konzentration. Für 15 at.%Cu sind die Peaks strukturiert und recht breit. Mit zunehmendem Cu-Gehalt werden sie runder bis bei 85 at.%Cu die $d_{3/2}$ - und $d_{5/2}$ -Komponenten zwei schmale strukturlose Maxima sind. Bei dieser Zusammensetzung ähnelt die Pt-Zustandsdichte der Zustandsdichte eines einzelnen Pt-Atoms in einem Cu-Wirtsgitter. Das ist typisch für die Zustandsdichte der Minoritätskomponente und deutet einen Übergang zu einem *impurity*-Verhalten an. Auch bei der Cu-Zustandsdichte in Abb. 3.9 ist dieses Verhalten in Ansätzen auf der Pt-reichen Seite zu beobachten.

Der Vollständigkeit halber sind in Abb. 3.11 für eine Zusammensetzung auch die nichtresonanten Komponenten der Zustandsdichten abgebildet. Ihr Beitrag zur gesamten Zustandsdichte ist recht klein. Zudem ist die Zustandsdichte fast konzentrationsunabhängig und auf den Cu- und Pt-Plätzen sehr ähnlich.

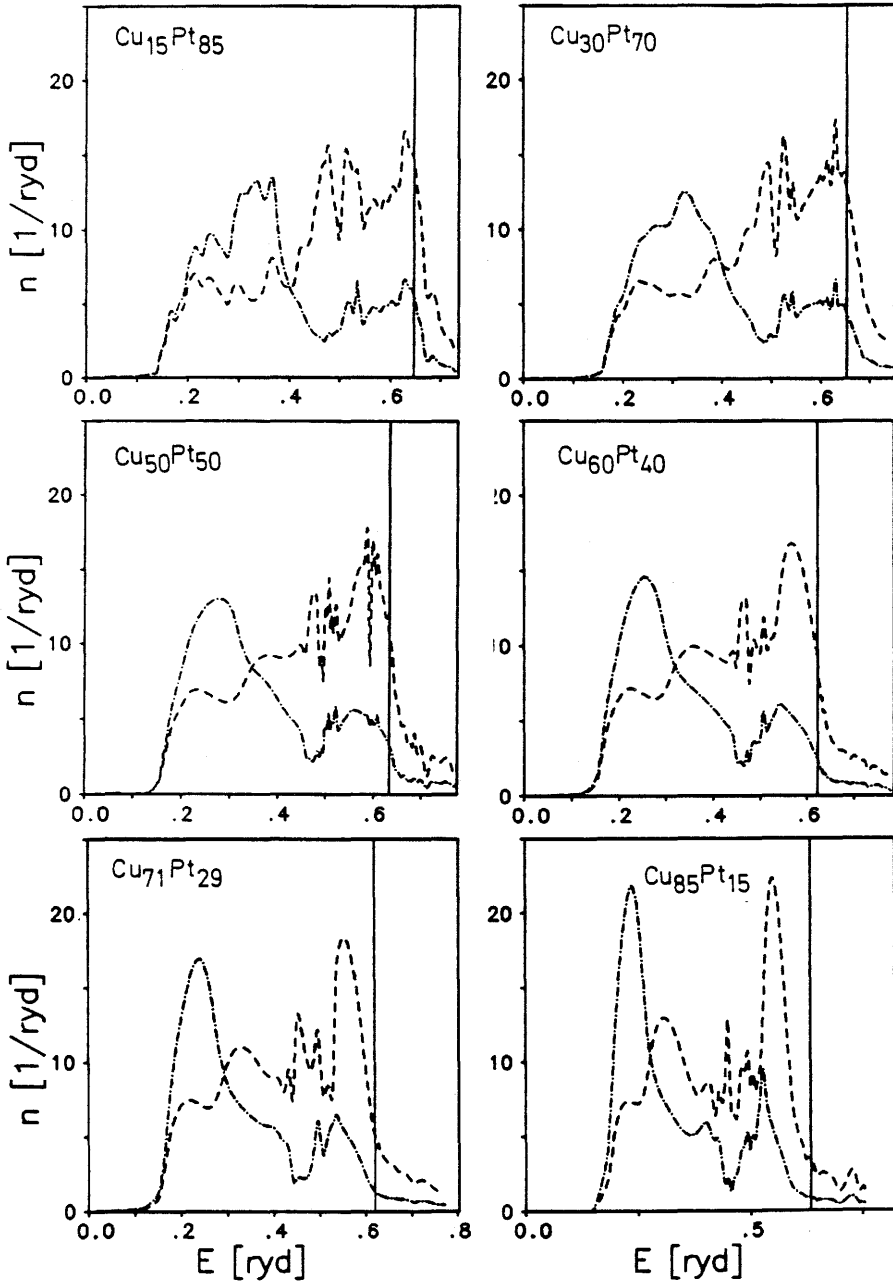


Abbildung 3.10: Lokale Pt-Zustandsdichte von Cu-Pt (nicht konzentrationsgewichtet). (---) : $d_{3/2}$, (-.-) : $d_{5/2}$

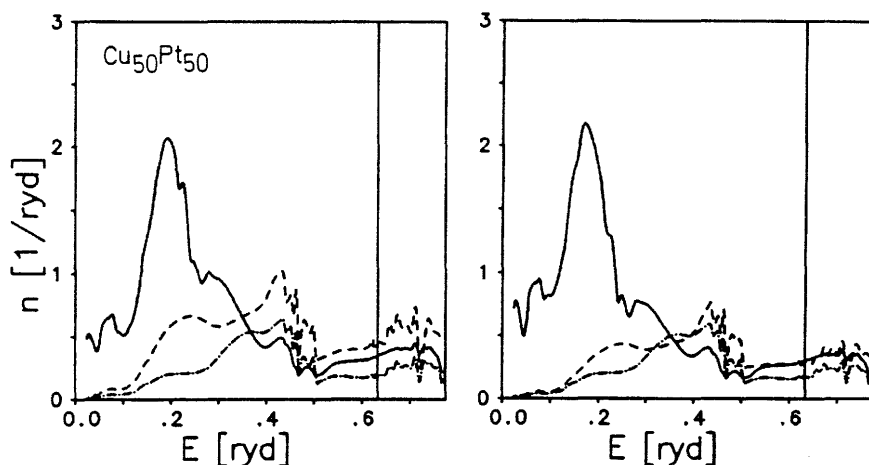


Abbildung 3.11: CPA-Zustandsdichten von $\text{Cu}_{50}\text{Pt}_{50}$. Links: Cu-DOS, rechts: Pt-DOS. (—) : $s_{1/2}$, (---) : $p_{1/2}$, (-.-) : $p_{3/2}$.

Vergleich mit Photoelektronen-Emissionsspektren Messungen der Photoemission von Elektronen sind am ehesten dazu geeignet, errechnete Zustandsdichten experimentell zu verifizieren. Die Legierung wird mit monochromatischem kurzwelligem Licht der Frequenz ν bestrahlt und die Energieverteilungskurve (EDC) der freigesetzten Photoelektronen gemessen. Die EDC spiegelt das Produkt aus Zustandsdichte $n(E)$ beim Ausgangszustand, Zustandsdichte $n(E + h\nu)$ beim Endzustand und aus den Übergangsmatrixelementen $B(E, h\nu)$ wieder. Außerdem ist noch eine energieabhängige Dämpfungsfunktion, die inelastische Streuprozesse beschreibt, zu berücksichtigen. Bei der Interpretation der EDC's wird meist davon ausgegangen, daß die Energieabhängigkeit von $n(E)$ viel stärker ist als die der anderen Faktoren und die EDC so ein Maß für die elektronische Zustandsdichte darstellt [Zie 83, S.288].

Helms et al. [Hel 75] haben EDC's an Cu-Pt Legierungen gemessen. Präpariert wurden die Legierungen mit der Interdiffusionstechnik. Auf ein Pt-Band wurde eine 50 nm dicke Cu-Schicht aufgedampft und EDC's durch Bestrahlung der bedampften Seite aufgenommen. Durch Glühen der Probe (in situ) bei 500°C wurde die Diffusion von Pt in das Cu aktiviert, so daß die EDC einen zeitlich ansteigenden Pt-Gehalt widerspiegelt. In Abb. 3.12 sind die gemessenen EDC's für zwei Photonenenergien zu sehen. Die Kurven für reines Kupfer zeigen bei -2 eV eine stark ansteigende Struktur, die dem d-Band in der Zustandsdichte sehr ähnelt [Mor 77, Mac 82]. Die EDC's nach 100 Sekunden Auslagerung (entsprechend 75 ± 5 at.%Cu) sind durch eine zusätzliche Struktur bei -1 eV ausgezeichnet. Der d-Band-Komplex rückt

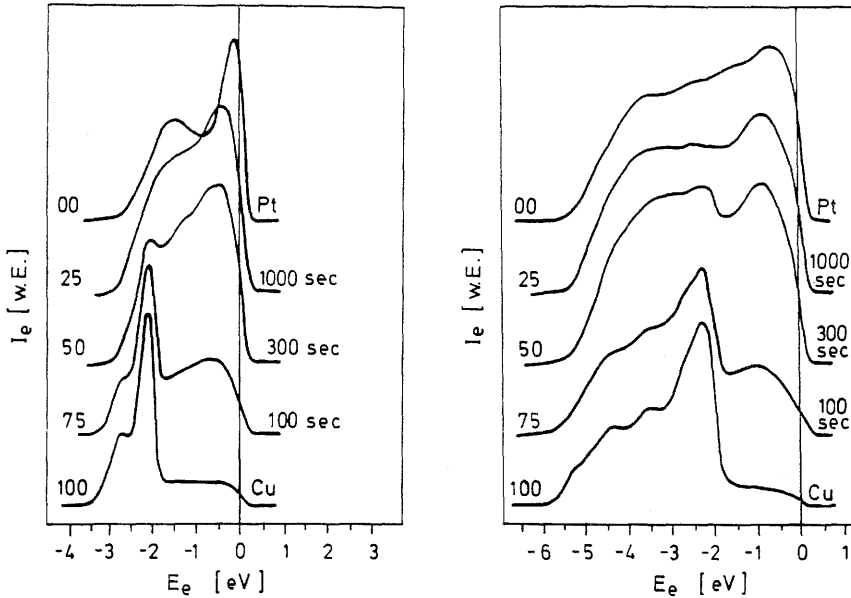


Abbildung 3.12: Energieverteilungskurven bei der Photoelektronen-Emissionsspektroskopie (UPS) an Cu-Pt [Hel 75]. Links: Anregungsenergie 7.7 eV, Rechts: 10.2 eV. Die Elektronenenergien E_e sind auf die Fermienergie bezogen, die gemessene Elektronenintensität I_e ist in willkürlichen Einheiten angegeben. Jede Kurve ist rechts mit der Auslagerungszeit (in sec.) und links mit der Cu-Konzentration (in at.%Cu) beschriftet.

dadurch näher an die Fermienergie heran und die Intensität an der Fermikante steigt. Das deckt dich mit dem Befund für die CPA-Zustandsdichte in Abb. 3.8. Die genaue Form der EDC's findet sich allerdings in der Zustandsdichte nicht wieder. Nach 300 Sekunden (50 ± 10 at.%Cu) und 1000 Sekunden (25 ± 15 at.%Cu) Auslagerungszeit ist ein etwa 5 eV breites, etwa rechteckiges Band entstanden, in dem die Cu-Struktur kaum noch zu erkennen ist. Die Intensität an der Fermienergie ist stark angestiegen. Die Form der EDC's ist etwa so wie die CPA-Zustandsdichte für 30 at.%Cu in Abb. 3.8. Der Verlauf der Intensität an der Fermikante entspricht damit über den ganzen Konzentrationsbereich hinweg dem in Abb. 3.13 gezeigten Verlauf der Zustandsdichte an der Fermienergie. In den EDC's nicht wiedergegeben ist die Struktur der Zustandsdichte auf der niederenergetischen Seite des d-Bandes. An ehesten entspricht noch die EDC, die mit 10.2 eV Photonenenergie gemessen wurde, der Zustandsdichte in diesem Bereich.

Helms et al. ziehen in der weiteren Analyse ihrer Daten den Schluß, daß der Ladungstransfer zwischen Cu und Pt in Cu-Pt recht gering sein

muß. Sollte dies zutreffen, so wäre das eine Rechtfertigung für die in der vorliegenden Arbeit verwendete empirisch motivierte Potentialkonstruktion.

Zustandsdichte an der Fermienergie

In Abb. 3.13 ist die Gesamtzustandsdichte an der Fermienergie gegen die Zusammensetzung aufgetragen. Die berechneten Zustandsdichten für Cu-Pt wurden ergänzt durch berechnete Zustandsdichten für die reinen Komponenten Cu [Eck 84] und Pt [Wei 82a]. Die Zustandsdichte baut sich von Pt ausgehend rasch ab, bis sie bei ca. 30 at.%Cu den halben Wert hat. Ähnliches kann man auch bei Ag-Pt [Ebe 85a] und Cu-Pd [Win 86] beobachten.

Die rasche Abnahme der Zustandsdichte bei Pt spiegelt sich auch in den experimentellen Werten für den linearen Koeffizienten der spezifischen Wärme wieder. Für kupferreiche Zusammensetzungen stimmen die berechneten unverstärkten γ -Werte¹¹ mit den gemessenen γ -Werten¹² hervorragend überein, während für Pt-reiche Zusammensetzungen die experimentellen γ -Werte deutlich größer sind. Dieses Verhalten ist auch in anderen Platinlegierungen zu finden, so bei Ag-Pt [Kue 88a] und Au-Pt [Wei 82b]. Der Grund dafür ist, daß der Verstärkungsfaktor λ in Gl. 2.78 aufgrund zunehmender Spinfluktuationen für höhere Platinkonzentrationen stark zunimmt.

In Abb. 3.14 sind die nicht konzentrationsgewichteten Zustandsdichten der Komponenten Cu und Pt für $E=E_F$ zu sehen. Offensichtlich weist nur die Zustandsdichte von Pt eine starke Konzentrationsabhängigkeit auf, während die von Cu sehr flach verläuft.

Ein ähnliches Konzentrationsverhalten wie die gesamte Zustandsdichte zeigt die magnetische Suszeptibilität von Cu-Pt, die in Abb. 3.15 aufgetragen ist. Von reinem Platin ausgehend baut sie sich mit steigendem Cu-Gehalt rasch ab. Natürlich besteht keine strikte Proportionalität zwischen Zustandsdichte und Suszeptibilität. Vielmehr hängt die magnetische Suszeptibilität außer von der Zustandsdichte auch noch von anderen Größen ab¹³. Oft bestimmt jedoch wie hier der Verlauf der Zustandsdichte den der Suszeptibilität.

Der Verlauf der nicht konzentrationsgewichteten Pt-Zustandsdichte an der Fermikante (Abb. 3.14) spiegelt sich im Verlauf der Knight-Verschiebung

¹¹ $\lambda = 0$ in Gl. 2.78.

¹² Die experimentellen Werte wurden von R. Kuentzler an gewalzten Cu-Pt Folien gemessen, deren Herstellung in Abschnitt 4.2.3 beschrieben ist. Die Meßwerte für 30, 50, 65 und 71 at.%Cu sind: 2.92, 1.55, 0.96, 0.82 mJ/(mol·K²), die entsprechenden Debye-Temperaturen sind 254, 265, 250, 253 K.

¹³ siehe zum Beispiel die Diskussion in [Ban 85].

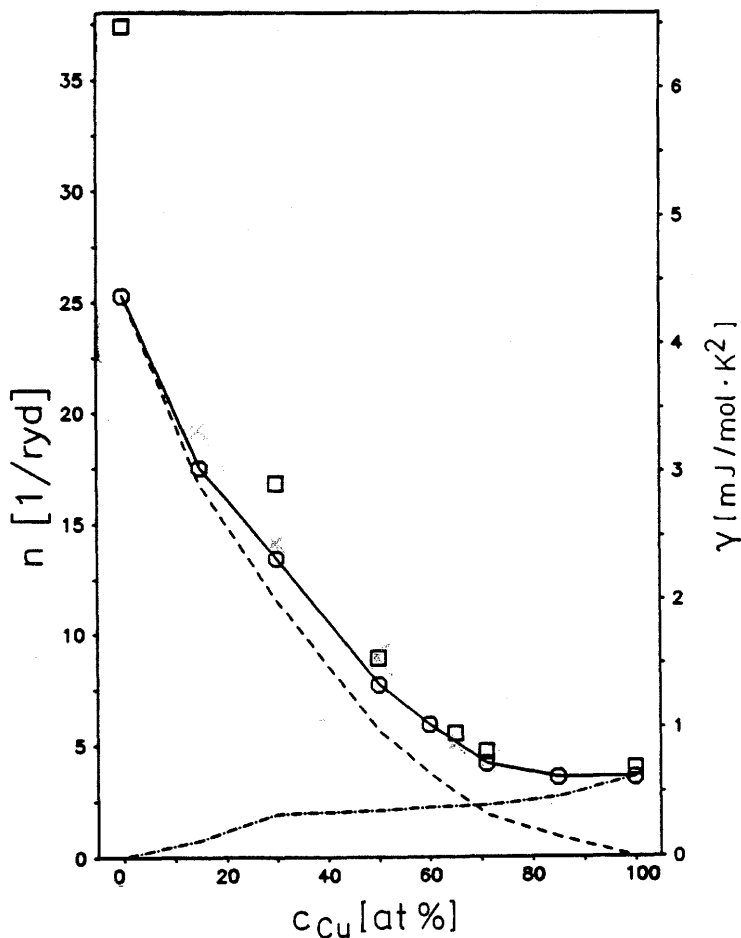


Abbildung 3.13: Zustandsdichte in Cu-Pt für $E=E_F$. Kreise: Berechnete Werte für die gesamte Zustandsdichte. Pt nach [Wei 82a], Cu nach [Eck 84], Cu-Pt: eigene Rechnung. Die durchgezogene Linie verbindet die berechneten Werte, die strichlierte Linie repräsentiert die Pt-DOS, die strichpunktiertere die Cu-DOS (beide konzentrationsgewichtet). Quadrate: Experimentelle Werte für den linearen Koeffizienten der spezifischen Wärme. Pt nach [Dix 67], Cu nach [Mart 73], andere Werte nach [Roe 64, Kue 88b].

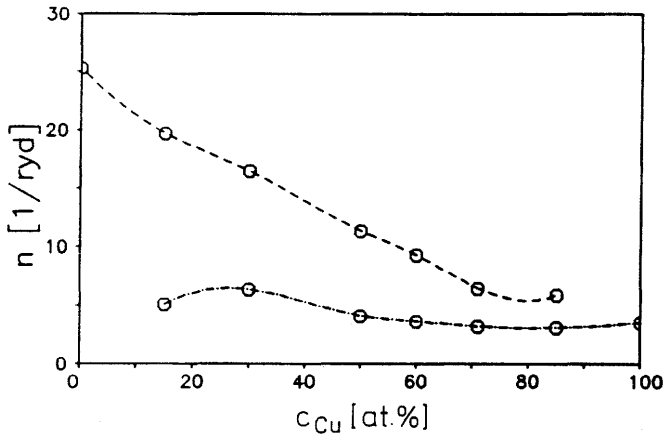


Abbildung 3.14: Lokale Zustandsdichten von Cu und Pt in Cu-Pt für $E=E_F$ (nicht konzentrationsgewichtet). Obere Kurve: Pt, untere Kurve: Cu

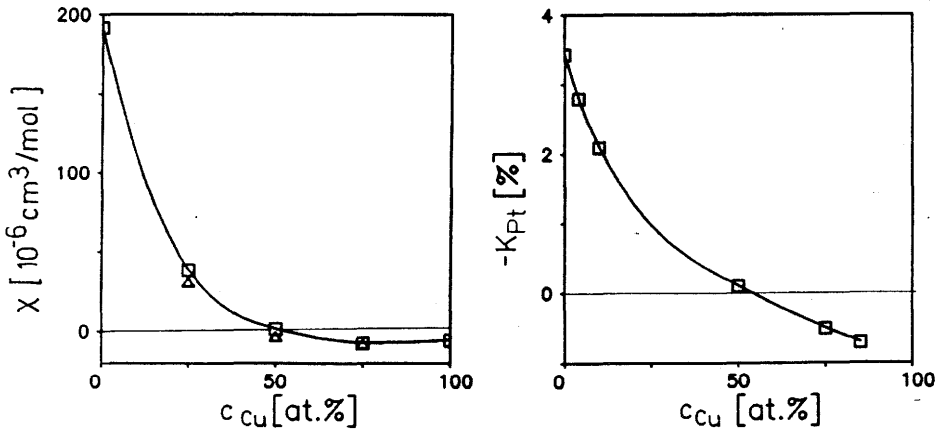


Abbildung 3.15: Links: Magnetische Suszeptibilität von Cu-Pt. Quadrate: Werte für die reinen Komponenten [Bow 56, Car 77] und für ungeordnete Legierungen [Rie 40]. Dreiecke: Werte für geordnete Legierungen [Rie 40]. Rechts: Knight-Verschiebung von ^{195}Pt in Cu-Pt [Ito 64, Car 77].

der ^{195}Pt -Resonanz in Cu-Pt wieder (Abb. 3.15). Zwar hängt die Knight-Verschiebung ebenfalls nicht nur von der Zustandsdichte an der Fermienergie ab, diese liefert jedoch einen wichtigen Beitrag. Die Knight-Verschiebung steigt von -3.5% in reinem Platin durch Legieren mit Kupfer rasch an und erreicht bei 50 at.%Cu etwa 0% [Ito 64].

3.3.2 Spin-Gitter-Relaxationszeit (T_1 -Zeit)

Die T_1 -Zeit kann aus dem CPA-Streupfadoperator mittels Gl. 2.80 oder 2.81 berechnet werden. Die physikalisch relevante Größe ist eigentlich nicht T_1 sondern T_1T , da T_1T in erster Näherung temperaturunabhängig und somit eine rein elektronische Größe ist. Der Einfachheit halber wird in dieser Arbeit T_1T als T_1 -Zeit bezeichnet. Es ist vorteilhaft, bei der theoretischen Diskussion der Spin-Gitter-Relaxation auch das Inverse von T_1T , die Relaxationsrate zu betrachten, da die Rate in eine Summe aus drehimpulsspezifischen Komponenten zerlegt werden kann. Zum Vergleich mit experimentellen Werten wird dagegen bevorzugt die Relaxationszeit verwendet. Da nur die T_1 -Zeit von ^{195}Pt in Cu-Pt wegen des verschwindenden Quadrupolmoments von ^{195}Pt gut meßbar ist, wurde die Diskussion der Relaxationsphänomene in Cu-Pt auf die ^{195}Pt -Resonanz beschränkt¹⁴.

Die Rechnungen zu Cu-Pt zeigen, daß Gl. 2.80 und die Näherungsformel 2.81 nahezu identische Resultate liefern. Daher kann ohne Abstriche an der Genauigkeit die Näherungsformel verwendet werden. Gl. 2.81 besteht aus 7 Termen. Die erste Summe liefert 5 diagonale (l_j, l_j)-Beiträge, die zweite einen ($p_{1/2}, p_{3/2}$) und einen ($d_{3/2}, d_{5/2}$)-Beitrag. Tabelle 3.1 listet für die verschiedenen Zusammensetzungen alle Beiträge auf. Offensichtlich sind die dominanten Beiträge zur Relaxationsrate die diagonalen Terme mit $l_j = s_{1/2}, d_{3/2}$ und $d_{5/2}$. In Abb. 3.16 sind diese Beiträge gegen die Zusammensetzung aufgetragen. Die Pt-reichen Zusammensetzungen werden von den d-artigen Raten bestimmt (den dipolaren Beiträgen in der herkömmlichen Sprechweise). Dazu führt die hohe d-Zustandsdichte an der Fermikante bei diesen Legierungen. Mit zunehmender Cu-Konzentration nehmen die d-Anteile rasch ab, entsprechend dem raschen Abbau der Zustandsdichte. Der Abbau der gesamten Rate wird jedoch durch die Zunahme des s-Beitrages (dem Kontaktwechselwirkungsbeitrag in der herkömmlichen Sprechweise) gebremst. Dieser Anstieg ist zu gleichen Teilen auf den Anstieg der s-Zustandsdichte an der Fermikante und auf das Wachsen der s-Hyperfeinfelder am Kernort zurückzuführen. Bei 50 at.%Cu sind die s- und d-Beiträge etwa gleich. Bei 85 at.%Cu wird die Relaxation fast ausschließlich vom Kontaktterm bestimmt, die anderen Terme tragen nur noch etwa 10%

¹⁴ Die Kerne ^{63}Cu und ^{65}Cu besitzen ein Kernquadrupolmoment.

c_{Cu}	$s_{1/2}$	$p_{1/2}$	$p_{3/2}$	$d_{3/2}$	$d_{5/2}$	p-p	d-d	Summe
5	3.416	0.052	0.016	8.862	10.882	0.001	0.357	23.586
15	3.656	0.081	0.020	7.953	10.178	0.001	0.163	22.218
30	3.983	0.114	0.023	5.021	7.760	0.001	0.114	17.131
50	5.236	0.167	0.027	2.609	5.459	0.002	0.069	13.641
60	6.207	0.198	0.029	1.354	3.545	0.002	0.039	11.236
65	7.078	0.236	0.032	0.838	2.381	0.003	0.025	10.551
71	8.372	0.309	0.038	0.454	1.301	0.003	0.014	10.496
85	10.352	0.313	0.033	0.210	0.564	0.003	0.006	11.494

Tabelle 3.1: Relaxationsraten von ^{195}Pt in Cu-Pt. Aufgeführt sind in der Spalte 2 bis 6 die 5 diagonalen Komponenten (l_j, l_j) und in Spalte 7 und 8 die ($p_{1/2}, p_{3/2}$) und ($d_{3/2}, d_{5/2}$) Komponenten (abgekürzt als p-p und d-d) für alle Konzentrationen c (in at.%). Einheiten der Relaxationsraten: $\frac{1}{K \cdot s}$.

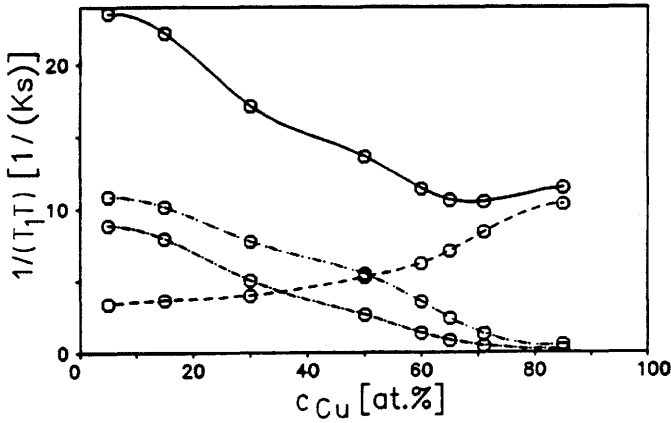


Abbildung 3.16: Drehimpulsaufgelöste Relaxationsraten von ^{195}Pt in Cu-Pt. Die berechneten Werte (Kreise) sind durch einen Kurvenzug verbunden. (—) : gesamte Rate, (---) : $s_{1/2}$, (-.-) : $d_{3/2}$, (···) : $d_{5/2}$.

bei. Das Inverse der Relaxationsrate, die T_1 -Zeit, ist in Abb. 3.17 aufgetragen und mit experimentellen Werten verglichen. Die Werte für 50 at.%Cu

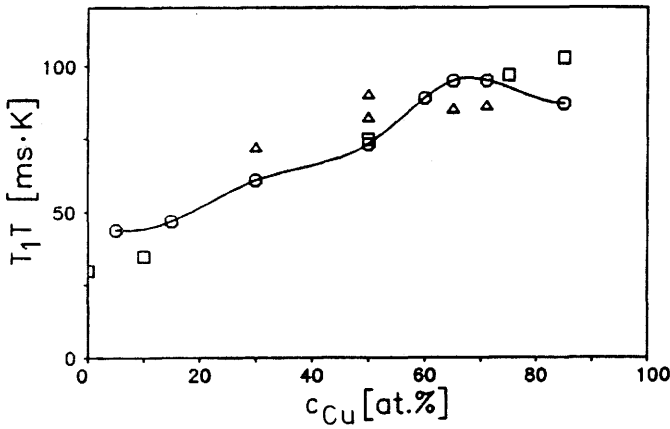


Abbildung 3.17: T_1 -Zeit von ^{195}Pt in Cu-Pt. Quadrate: Meßwerte von Itoh [Car 77, Ito 64], Dreiecke: eigene Meßwerte (siehe Kapitel 5), Kreise: berechnete Werte.

weichen etwas von denen in früheren Veröffentlichungen [Ban 88a, Ban 88b] ab, da die Fermienergie in dieser Legierung mit dem genaueren Mills-Algorithmus¹⁵ neu berechnet wurde, was eine leichte Verschiebung zur Folge hatte. Die berechneten T_1 -Werte passen gut zu den gemessenen Werten und geben etwa den gleichen Konzentrationsverlauf wieder. Eine genauere Diskussion ist in Kapitel 5 zu finden.

3.3.3 Blochsche Spektralfunktion

Mittels Gl. 2.83 wurden für alle Legierungszusammensetzungen Blochsche Spektralfunktionen $A_B(\vec{k}, E)$ berechnet. Je nachdem, ob E oder $\vec{k}$ konstant gehalten wurde, ergeben sich verschiedene Bilder.

Konstante Energie $E=E_F$

Die Funktionen $A_B(\vec{k}, E_F)$ dienen zur Verallgemeinerung des Begriffes der Fermifläche. In reinen Metallen kann man die Positionen der δ -distributionsartigen Peaks in den verschiedenen Richtungen im k -Raum als Position der Fermifläche interpretieren. In Legierungen erhält man einen oder mehrere lorentzförmige, lebensdauer verbreiterte Peaks. Abb. 3.18 zeigt zwei Beispiele.

¹⁵ siehe Anhang A.1.3

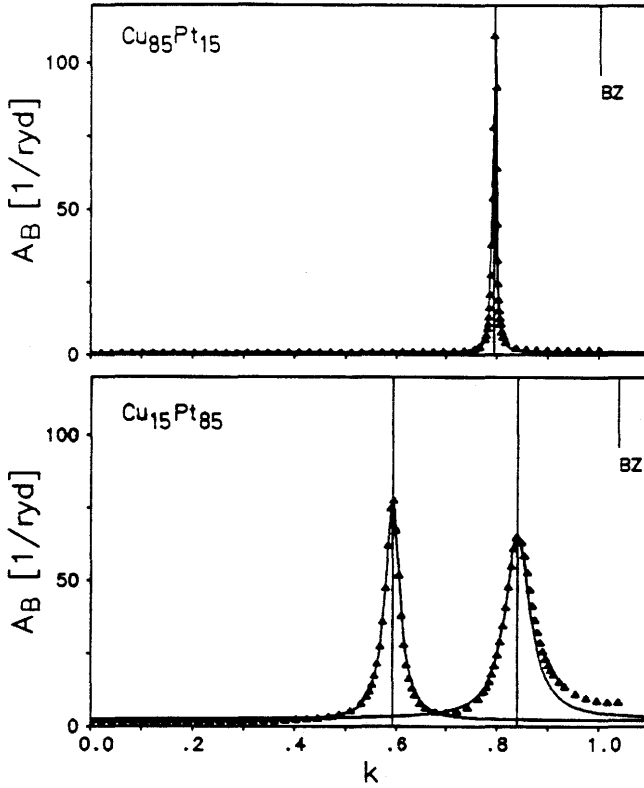


Abbildung 3.18: Blochsche Spektralfunktionen A_B für $E = E_F$ entlang einer Richtung, aufgetragen gegen $k = |\vec{k}|$. Oben: $\text{Cu}_{85}\text{Pt}_{15}$ in der Richtung $\vec{e} = (0.073, 0, 0.999)$, Unten: $\text{Cu}_{15}\text{Pt}_{85}$ $\vec{e} = (0.032, -0.047, 0.998)$; Dreiecke: berechnete Werte. Linien: an die Punkte angepaßte Lorentzkurven.

Offensichtlich haben die Peaks trotz der Verbreiterung eine wohldefinierte Form und Position. So erscheint die Definition einer Quasi-Fermifläche sinnvoll. Mißt man die Positionen und Breiten der Peaks in bestimmten Richtungen aus, so kann man sich ein Bild von der Geometrie der Fermifläche machen. Dafür wurden 25 Richtungen so ausgewählt, daß zwei Ebenen aufgepannt werden, die den Fermikörper in zwei Symmetrieebenen schneiden. Die Ebenen sind in Abb. 3.19 zu identifizieren. Die eine wird von Γ -X-U-L-K gebildet, die andere von Γ -X-W-K. In Abb. 3.20 sind die so konstruierten Schnitte durch die Fermikörper zu sehen.

Reines Kupfer hat die bekannte Fermifläche [Mac 81] mit dem breiten Hals in (111)-Richtung (L-Punkt). Beim Dazulegieren von Platin beginnt

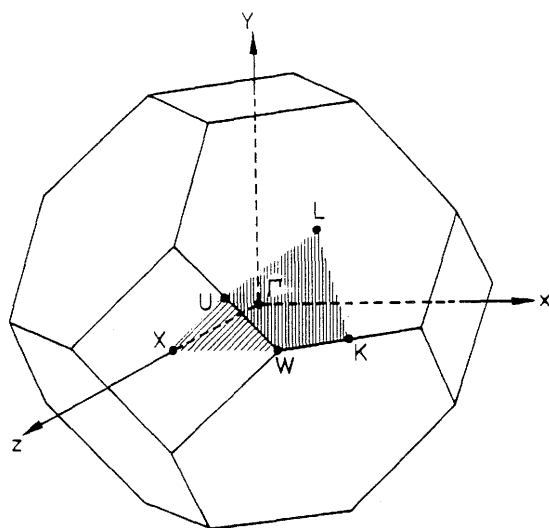


Abbildung 3.19: Brillouin-Zone (BZ) der fcc-Struktur [Ash 81]. Die schraffierte Fläche stellt einen irreduziblen $\frac{1}{48}$ -Teil der BZ dar.

die Fermifläche aufgrund der abnehmenden Zahl der Leitungselektronen zu schrumpfen. Das geschieht besonders in L- und K-Richtung, was dazu führt, daß der (111)-Hals schrumpft und die Krümmung der Fermifläche in K-Richtung kleiner wird. Die Fermifläche von $\text{Cu}_{85}\text{Pt}_{15}$ ist sehr schmal was auch aus Abb. 3.18 hervorgeht. Fällt der Cu-Gehalt, so wird die Fermifläche breiter. Bei 65 at.%Cu entstehen die ersten Ausläufer, die vom X-Punkt aus in Richtung auf den U-Punkt und in Richtung auf den W-Punkt wachsen. Bei weniger als 50 at.%Cu wachsen die Ausläufer über den W-Punkt hinaus in Richtung auf den K-Punkt, und über den U-Punkt in Richtung auf den L-Punkt zu. Bei 30 at.%Cu ist der (111)-Hals verschwunden. Der zweite Bandausläufer hat den K-Punkt erreicht, so daß zwischen zwei X-Punkten jetzt zwei durchgehende Fermiflächen in der ersten Brillouin-Zone existieren. Zwischen 30 und 50 at.%Cu haben die Fermiflächen auch ihre maximale Breite. Betrachtet man 15 at.%Cu, so erscheint die Fermifläche wieder deutlich schmäler. Das innere Band verläuft jetzt ganz im Innern der ersten Brillouin-Zone. Das äußere Band hat sich vom Inneren gelöst und es entsteht ein dritter Ausläufer, der vom L-Punkt in Richtung auf den U-Punkt verläuft. Für 5 at.%Cu ist die innere Fermifläche schon sehr schmal. Die Struktur in X-Richtung ist völlig verschwunden, so daß die Fermifläche von der des reinen Platins [Ande 70] nur noch geringfügig verschieden ist.

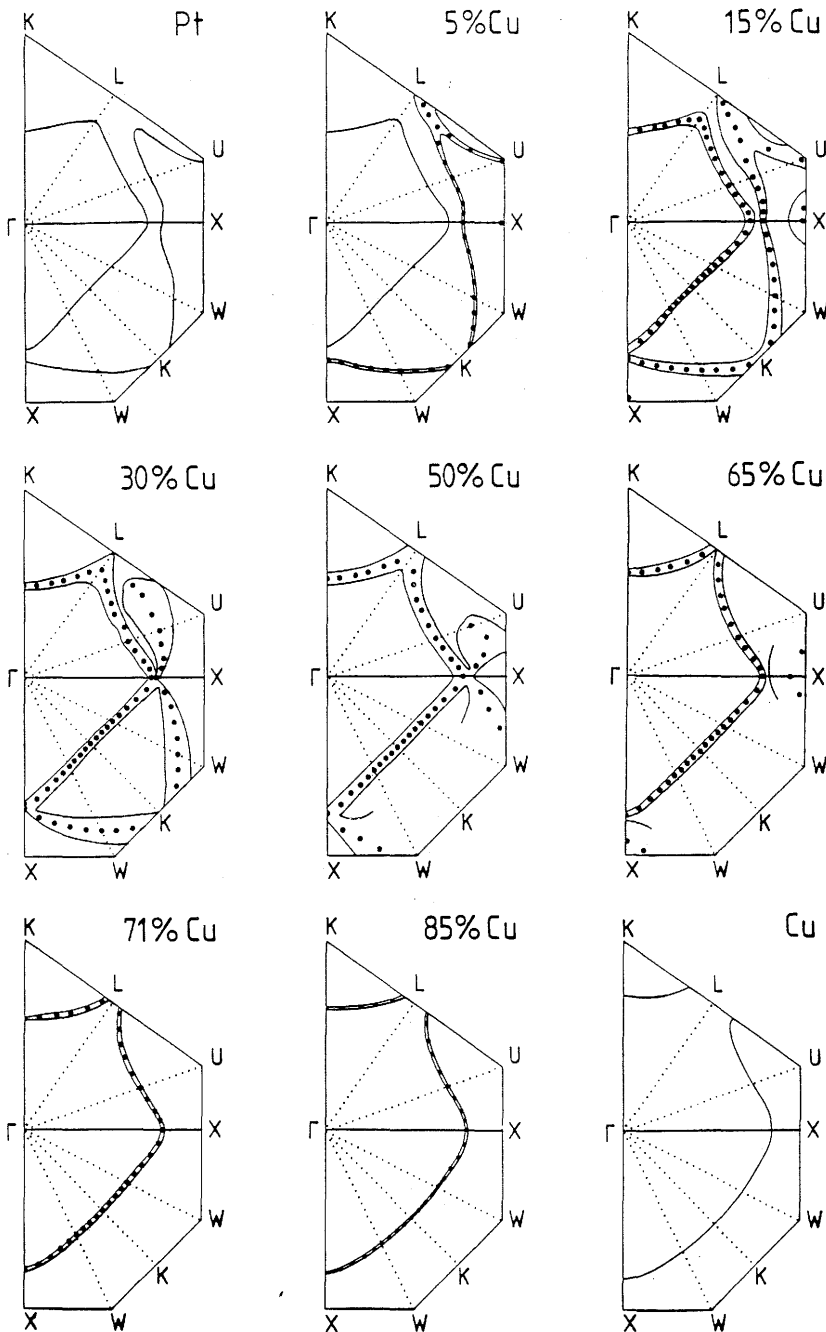


Abbildung 3.20: Schnitte durch die Fermikörper von Cu-Pt. Reine Metalle: Pt [Ande 70, Abb.5], Cu [Mac 81, Abb.9]. Legierungen: Diese Arbeit. Die Punkte bezeichnen die Maxima der Blochschen Spektralfunktionen in den jeweiligen Richtungen, die Umrißlinien deren Halbwertsbreiten.

Vergleich mit Messungen Die gängige und bei Metallen erfolgreichste Methode zur Vermessung der Fermifläche auf der Grundlage des de Haas-van Alphen-Effekts ist auf konzentrierte Legierungen nicht anwendbar. Eine Methode, um trotzdem Informationen über die Fermifläche zu erhalten, ist die *diffuse Elektronenstreuung*. In Legierungen mit schwacher lokaler Wechselwirkung tritt für einige Fermivektoren $\vec{k}_F$ im Abstand $2 \cdot |\vec{k}_F|$ vom Γ -Punkt eine Singularität in der statischen Dielektrizitätsfunktion und in der Fouriertransformierten der Paarwechselwirkungspotentiale $V(\vec{k})$ auf [Kri 69, Mos 69]. Die Singularität macht sich durch diffuse Streumaxima bemerkbar, wenn zwei Voraussetzungen erfüllt sind:

- Die Fermifläche sollte möglichst schwach gekrümmt sein. Ein ebenes Stück der Fermifläche ruft eine logarithmische Singularität in $V(\vec{k})$ hervor und führt zu starken Maxima, während eine sphärische Fermifläche nur eine logarithmische Singularität in der Ableitung von $V(\vec{k})$ erzeugt, die keine diffusen Streumaxima hervorbringt.
- Die Quasi-Fermifläche muß möglichst scharf sein.

Betrachtet man die in Abb. 3.20 abgebildeten Fermiflächen von Cu-Pt, so fällt auf, daß besonders in der (110)-Richtung (K-Richtung) und für Konzentrationen zwischen 50 und 71 at.%Cu die zwei Bedingungen erfüllt sind. Abb. 3.21 stellt die Verhältnisse im k-Raum dar, wie sie zum Zustandekommen des Effekts führen. Die Fermifläche ist links unten eingezeichnet. Die

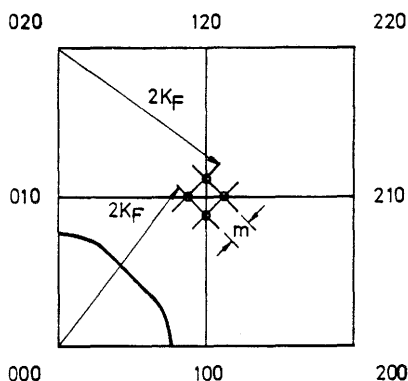


Abbildung 3.21: Verhältnisse im k-Raum bei der diffusen Elektronenstreuung in (110)-Richtung.

Linie mit Abstand $2k_F$ vom Ursprung ist für den Winkelbereich, in dem die

Fermifläche eine flache Krümmung hat, angegeben. Von den anderen drei reziproken Gittervektoren ausgehend wurde ebenfalls eine Linie mit Abstand $2k_F$ gezeichnet. So erhält man vier Schnittpunkte um den (110)-Punkt herum, an denen die logarithmische Singularität ausgeprägt auftritt und bei denen diffuse Streumaxima beobachtet werden können. Wird der Abstand m zwischen den Streumaxima gemessen und berücksichtigt man, daß aus Abb. 3.21 die Beziehung $4k_F + m = 2\sqrt{2}$ folgt, so kann der Fermivektor bestimmt werden¹⁶:

$$k_F(110) = \frac{1}{4}(2\sqrt{2} - m) \quad (3.2)$$

Unter Verwendung der Meßwerte¹⁷ für m [Osh 73, Osh 77, Chev 79] erhält man eine direkte Vergleichsmöglichkeit von Theorie und Experiment. Die berechneten und gemessenen Fermivektoren sind in Abb. 3.22 aufgetragen. Die berechneten Werte weisen eine ähnliche Konzentrationsabhängigkeit auf

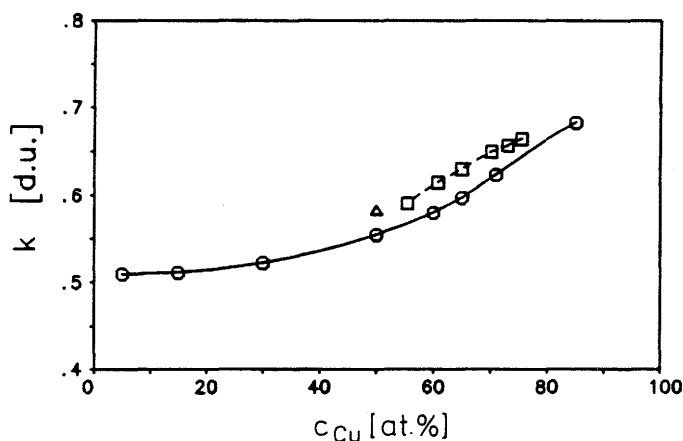


Abbildung 3.22: Fermivektoren von Cu-Pt in (110)-Richtung. Quadrate/Dreieck: Meßwerte [Osh 73]/[Chev 79], Kreise: berechnete Werte. Die Linien sind zur Orientierung angebracht.

wie die Meßwerte. Die experimentellen Werte sind jedoch alle geringfügig zu groß. Jedoch kann gesagt werden, daß angesichts der Tatsache, daß die berechneten von den experimentellen Werten um nicht mehr als 7% abweichen, von einer befriedigenden Übereinstimmung gesprochen werden kann.

¹⁶ k_F und m werden hier in dimensionslosen Einheiten von k (das heißt in Einheiten des Abstandes Γ -X) gemessen, im Gegensatz zu anderen Autoren [Osh 73], die das Doppelte als Einheit verwenden.

¹⁷Es wurde angenommen, daß der von Chevalier et al. veröffentlichte Wert für $Cu_{50}Pt_{50}$ in Einheiten von ΓX angegeben wurde.

Die Übereinstimmung ist allerdings für Cu-Pd [Gyo 83] besser. Die Rechnungen zu diesem System beruhen aber auf selbstkonsistenten Potentialen, so daß die Abweichung bei Cu-Pt ein Hinweis darauf ist, daß für eine genauere Berechnung von Observablen eine selbstkonsistente Konstruktion der Potentiale nötig sein könnte.

Konstantes $\vec{k}$

Während sich Blochsche Spektralfunktionen für konstante Energie zur Diskussion der Quasi-Fermiflächen eignen, erlauben die Blochschen Spektralfunktionen für konstantes $\vec{k}$ eine Diskussion von Eigenschaften, die mit dem Bänderbegriff in Zusammenhang stehen.

In Abb. 3.23 sind Blochsche Spektralfunktionen für konstantes $\vec{k} = \vec{0}$ (Γ -Punkt) in Abhängigkeit von der Energie abgebildet. Wo eine geordnete Legierung δ -distributionsförmige Peaks aufweisen würde, sind wie bei den Blochsche Spektralfunktionen für konstante Energie verbreiterte Peaks zu sehen. Sie entsprechen Quasi-Energiebändern, da sie hinreichend lokalisiert und schmal sind. Die Positionen der Maxima auf der Energieskala geben die Stellen an, an denen die Quasi-Dispersionsrelation $E = E(\vec{k}) = E(\vec{0})$ erfüllt ist. Um die Maxima identifizieren zu können, wurden KKR-Bandstrukturechnungen für fiktive Legierungen gemacht, die als Komponenten entweder die Cu- oder die Pt-Potentiale der Cu₆₀Pt₄₀ Legierung enthielten, wobei in beiden Fällen die Gitterkonstante der Legierung verwendet wurde. Zur Identifikation der Maxima werden beim Abszissenwert $k = 0$ (Γ) in Abb. 3.24 die jeweils drei Energien abgelesen, bei denen die drei Bänder von Cu oder Pt liegen. Die drei Peaks in den Blochschen Spektralfunktionen für Cu₁₅Pt₈₅ in Abb. 3.23 entsprechen offensichtlich den drei Peaks, die zur Pt-Bandstruktur gehören (Γ_{7+} , Γ_{8+} , Γ_{7+}). Der unterste Peak wird schnell kleiner, wenn der Cu-Gehalt steigt und verschwindet bei 50 at.%Cu in einem diffusen Untergrund. Der mittlere Peak (Γ_{7+}) beginnt mit zunehmender Cu-Konzentration etwas kleiner und breiter zu werden. Dann erscheinen fast an der selben Stelle die sehr nahe beieinander liegenden Cu-Maxima (Γ_{8+} , Γ_{7+}), so daß die Intensität um 0.45 ryd herum nicht weiter abnimmt, sondern für höheren Cu-Gehalt sogar noch zunimmt. In dem Maße, in dem die Quasibänder für höheren Cu-Gehalt schärfer werden, sieht man die Aufspaltung der beiden Peaks. Der oberhalb 0.5 ryd gelegene Peak ist bei allen Zusammensetzungen zu sehen. Bei 15 at.%Cu entspricht er dem Γ_{8+} -Zustand von Pt, bei Cu-reichen Legierungen dem entsprechenden Zustand von Cu bei etwas niedrigeren Energien. Bei 85 at.%Cu sind dann drei Maxima zu sehen, die den drei Bändern in der geordneten Cu-Struktur entsprechen.

Man könnte eine ähnliche Diskussion auch für andere Punkte im k -Raum

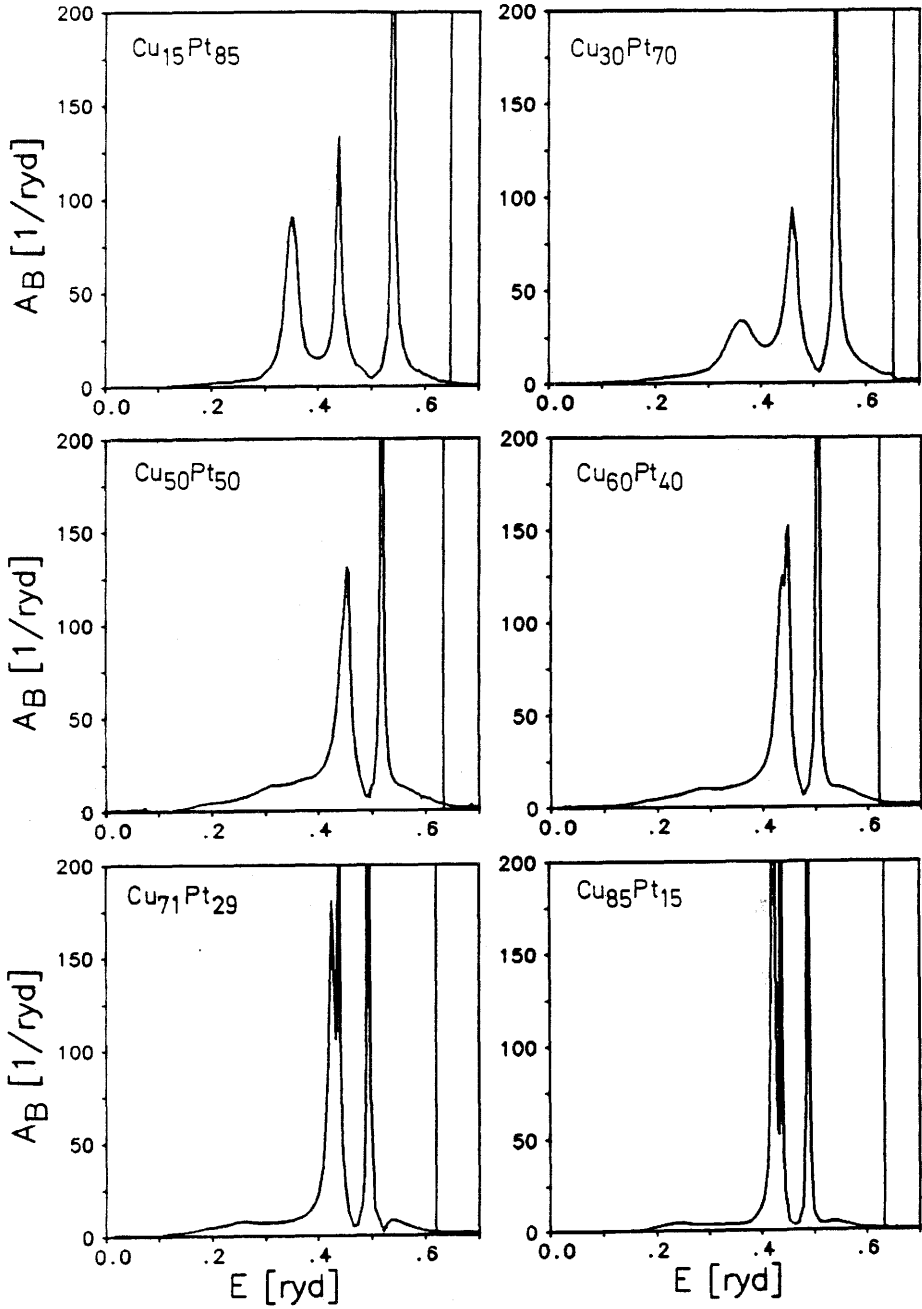


Abbildung 3.23: Blochsche Spektralfunktionen A_B von Cu-Pt und $\vec{k} = (0,0,0)$. Senkrechte Linien: Fermienergien.

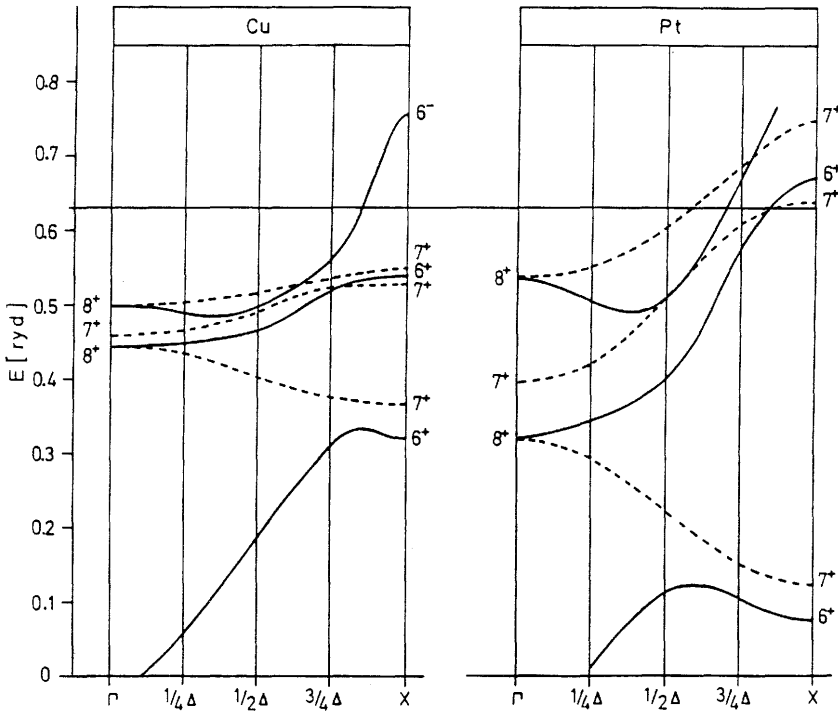


Abbildung 3.24: Bandstruktur der Cu- und Pt-Potentiale von $\text{Cu}_{60}\text{Pt}_{40}$.

anstellen, zum Beispiel für den X-Punkt. Die Anzahl der Bänder ist aber in diesem Punkt höher und die Maxima in den Blochschen Spektralfunktionen wären nicht mehr zu trennen. Hier zeigt sich, daß das Konzept der Bänder nur als Analogie auf ungeordnete Legierungen übertragen werden kann und nur zur Orientierung dienen sollte.

3.3.4 Elektrischer Widerstand

Aus Gl. 2.90 wurde die elektrische Leitfähigkeit bzw. der elektrische Widerstand für die ganze Legierungsreihe Cu-Pt berechnet. Dazu wurden die Blochschen Spektralfunktionen für $E = E_F$ in 136 Richtungen ausgewertet. An die in erster Näherung lorentzförmigen Maxima der Spektralfunktionen wurden dazu durch diskrete Approximation Modellfunktionen angepaßt:

$$f(k) = a + bk + \frac{c}{(k - k_F)^2 + \gamma^2} \quad (3.3)$$

und die Parameter a , b , c , k_F und γ unter der Bedingung kleinster Abweichungsquadrate bestimmt. Abb. 3.18 zeigt Beispiele für eine solche An-

passung. Der Parameter k_F gibt die Position der Fermifläche an, 2γ ihre Halbwertsbreite.

Wie in Abb. 3.18 zu sehen ist, weisen die Blochschen Spektralfunktionen oft mehr als ein Maximum auf, wenn die entsprechende Richtung mehr als eine Teilfläche der im allgemeinen nicht einfach zusammenhängenden Fermifläche schneidet. In diesem Fall wurden bis zu drei Lorentzkurven an die Blochschen Spektralfunktionen angepaßt und die entsprechenden Parameter k_F und γ aus Gl. 3.3 bestimmt. Die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit aus den $(k_F)_n$ und den $(\gamma)_n$, $n = 1..2(3)$ ist im Anhang A.1.6 beschrieben.

Um die Resultate besser verstehen zu können, seien folgende Größen definiert:

$$\bar{l} = \frac{\iint_{FS} l(\vec{k}_F) dS(\vec{k}_F)}{\iint_{FS} dS(\vec{k}_F)} \quad (3.4)$$

$\bar{l}$ ist die über die Fermifläche gemittelte mittlere freie Quasiteilchen-Weglänge $l(\vec{k})$. Bezeichnet man den Nenner in Gl. 3.4 als S (es ist die Fläche des Fermikörpers), und spaltet man die Integrale in drei Terme auf, die jeweils einer der drei Teilflächen des Fermikörpers entsprechen, so kann die Leitfähigkeit geschrieben werden als:

$$\sigma = \frac{2}{3} \frac{e^2}{\hbar} \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{n=1}^3 \bar{l}_n S_n \quad (3.5)$$

In Tabelle 3.2 sind die Resultate der Rechnungen für $\bar{l}_n$ und S_n aufgeführt. Die Fläche des ersten (innersten) Teils des Fermikörpers nimmt von Cu nach Pt im Zuge der Verminderung der Anzahl der Leitungselektronen monoton ab, während die zweite und dritte Fläche bei 65 at.%Cu bzw. bei 15 at.%Cu neu entsteht und zu Pt hin wächst. Die Größe $\bar{l}$ als Maß für die Schärfe der Fermiflächen hat für die erste Fläche bei 50 at.%Cu ein Minimum und steigt zu den reinen Komponenten hin an. Für die zweite und dritte Fläche fällt $\bar{l}$ von Pt ausgehend schnell auf Null ab.

Die Resultate für die elektrische Leitfähigkeit sind in Tabelle 3.3 aufgeführt. Für alle Zusammensetzungen dominiert der Beitrag der inneren Fermifläche, wobei sie den kleinsten Beitrag zur Leitfähigkeit bei 30 at.%Cu leistet. Die zweite Fermifläche trägt bei 30 at.%Cu prozentual am meisten zur Leitfähigkeit bei und ist für alle Pt-reichen Legierungen wichtig, während der Beitrag der dritten Fermifläche dagegen recht unbedeutend ist.

Eine wichtige Frage ist, ob die Boltzmann-Gleichung auf das vorliegende Legierungssystem überhaupt anwendbar ist. Die Frage ist schon qualitativ bejaht worden, weil die Blochschen Spektralfunktionen hinreichend scharf

at.% Cu	erste FS		zweite FS		dritte FS	
	$\bar{l}_1$	S_1	$\bar{l}_2$	S_2	$\bar{l}_3$	S_3
0	∞		∞		∞	
5	6.43	1.19	2.34	2.00	2.74	0.37
15	1.90	1.23	0.79	2.00	0.98	0.19
30	0.93	1.33	0.45	1.90	0	0
50	0.82	1.58	0.24	0.85	0	0
60	1.12	1.69	0.20	0.54	0	0
65	1.42	1.73	0.25	0.19	0	0
71	2.06	1.84	0	0	0	0
85	4.30	2.03	0	0	0	0
100	∞		0	0	0	0

Tabelle 3.2: Gemittelte freie Weglängen $\bar{l}$ und Flächen des Fermikörpers S der drei Teile der Fermifläche (FS). $\bar{l}$ in nm, S in 10^{21} m^{-2} .

at.% Cu	erste FS		zweite FS		dritte FS		Summe
	σ_1	%	σ_2	%	σ_3	%	
0	∞	-	∞	-	∞	-	∞
5	5.03	58	3.05	35	0.67	7	8.76
15	1.52	57	1.04	39	0.12	4	2.68
30	0.81	59	0.56	41	0	0	1.37
50	0.90	87	0.13	13	0	0	1.03
60	1.23	95	0.07	5	0	0	1.30
65	1.61	98	0.03	2	0	0	1.64
71	2.47	100	0	0	0	0	2.47
85	5.69	100	0	0	0	0	5.69
100	∞	100	0	0	0	0	∞

Tabelle 3.3: Berechnete elektrische Leitfähigkeit von Cu-Pt. Aufgeschlüsselt in die Beiträge der drei Fermiflächen (FS). Angegeben sind jeweils die absoluten Werte (Einheiten: $10^6 \frac{\text{Siemens}}{\text{m}}$) und die prozentualen Anteile an der gesamten Leitfähigkeit σ .

und lokalisiert sind. Da die gemittelte freie Weglänge der Quasiteilchen bekannt ist, kann man quantitativer argumentieren. Damit die Anwendung der Boltzmann-Gleichung sinnvoll ist, sollte gelten: $k_F \bar{l} \gg 1$, das heißt die gemittelte Weglänge $\bar{l}$ darf nicht zu klein sein¹⁸. Der Fermivektor k_F ist für alle Richtungen und Zusammensetzungen größer als 0.5 dimensionslose Einheiten, was etwa $8 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$ entspricht. Für die erste Fermifläche ist dann für die Zusammensetzung 50 at.%Cu das Produkt $k_F \bar{l}$ mit den Werten aus Tabelle 3.3 am kleinsten, nämlich etwa 6.5, für die zweite ist das Produkt etwa gleich 2. Die Ungleichung ist also gut erfüllt. Für die anderen Zusammensetzungen ist das Produkt noch größer, die Bedingung also noch besser erfüllt.

Abb. 3.25 vergleicht die errechneten Werte für den spezifischen elektrischen Restwiderstand¹⁹ mit den experimentellen Werten [Lin 37]. Es sind

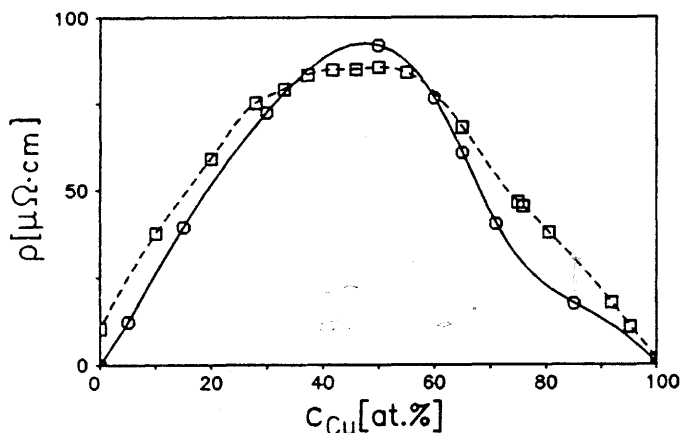


Abbildung 3.25: Spezifischer elektrischer Widerstand von Cu-Pt. Kreise: berechnete Werte, Quadrate: Meßwerte von Linde [Lin 37] an kaltgewalzten Proben bei 18°C. Die Linien sind zur Orientierung eingezeichnet.

zwei Sätze von Meßwerten für den ungeordneten Zustand verfügbar. Der eine bezieht sich auf den Widerstand von kaltgewalzten Proben, der andere auf von 900°C abgeschreckte²⁰. Es ist jedoch anzunehmen, daß die kaltgewalzten Proben dem ungeordneten Zustand näher kommen als die abgeschreckten, da während der Abschreckung leicht Ordnungsprozesse ablaufen können²¹, weshalb auch die Werte für den kaltgewalzten Zustand für den

¹⁸siehe Chen et al. [Chen 72], die als äquivalente Bedingung $E_F \tau \gg \hbar$ verwenden.

¹⁹dem Kehrwert der Leitfähigkeit.

²⁰siehe Abb. 4.1 auf Seite 113

²¹siehe Kapitel 4.

Vergleich mit den berechneten Widerständen benützt wurden.

Die Meßwerte folgen grob der Nordheimregel, die einen parabelförmigen Verlauf fordert [Dug 77, Ross 87] und haben ein plateauförmiges Maximum zwischen 40 und 50 at.%Cu. Die Meßwerte für die reinen Komponenten Cu und Pt sind von Null verschieden. Das liegt daran, daß außer dem Beitrag der substitutionellen Unordnung, der für reine Metalle verschwindet, auch noch andere Beiträge zum Restwiderstand existieren, da reale Proben nie ganz perfekt sind²² und außerdem bei $T > 0$ gemessen wird. Vor allem für Pt sind diese Beiträge mit $10 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ recht hoch. Der theoretische Wert für die reinen Komponenten ist dagegen per definitionem Null. Für die Legierungen gibt die berechnete Kurve die Meßwerte recht gut wieder. Im Bereich bis etwa 30 at.%Cu liegen die Meßwerte etwa um $10 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ zu hoch. Wenn man davon ausgeht, daß in den Meßwerten für die Pt-reichen Legierungen ähnlich wie für reines Pt ein zusätzlicher, nicht auf die Unordnung zurückzuführender Beitrag zum Widerstand enthalten ist, der wie bei reinem Platin in der Größenordnung von $10 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ liegt, so wird die Diskrepanz behoben. Für den Bereich 30 bis 60 at.%Cu ist die Übereinstimmung recht gut, während für die Cu-reichen Legierungen der errechnete Wert etwas nach unten abweicht. Diese Abweichung kann nicht wie bei den Pt-reichen Proben erklärt werden, da der Meßwert für reines Kupfer sehr nahe bei Null liegt. Wahrscheinlich ist die Abweichung, die auch beim Vergleich gemessener und berechneter Fermivektoren²³ k_F festgestellt wird und die im gleichen Konzentrationsbereich auftritt, auf die Verwendung nichtselbstkonsistenter Potentiale zurückzuführen. Nichtsdestoweniger ist es beeindruckend, daß sowohl der konzentrationsabhängige Verlauf als auch die absoluten Größen des berechneten Widerstandes so gut mit den Meßwerten übereinstimmen.

3.4 Nahordnung

3.4.1 Allgemeines

Alle Rechnungen beruhen auf der in Abschnitt 2.4.3 beschriebenen Methode der ECM-CPA. Als einbettendes Medium wurden die CPA-Streuer verwendet, die im vorhergehenden Abschnitt beschrieben wurden.

Es ist interessant zu wissen, wie stark das CPA-Medium vom korrekten Medium, das aus einer selbstkonsistenten Lösung von Gl. 2.55 folgen würde, abweicht, das heißt, wie groß die Abweichung von der Cluster-Selbstkonsistenz etwa ist, wenn man Gl. 2.57 voraussetzt. Es wurde deshalb die linke Seite von Gl. 2.55 explizit für eine Energie (die Fermienergie) berechnet.

²²siehe Abschnitt 2.5.5 und 4.1.1

²³siehe Seite 76.

Die resultierende Größe τ_{ECM} ²⁴ wurde mit τ_{CPA}^{00} verglichen. In Tabelle 3.4 sind für die 7 irreduziblen Komponenten von τ die relativen Abweichungen aufgeführt. Offensichtlich sind sie für die 6 diagonalen Komponenten

$\Gamma(l_j)$	Cu ₁₅ Pt ₈₅		Cu ₅₀ Pt ₅₀		Cu ₇₁ Pt ₂₉	
	Re	Im	Re	Im	Re	Im
$\Gamma_{6+} (s_{1/2})$	-0.007	-0.095	-0.004	-0.089	-0.006	0.022
$\Gamma_{6-} (p_{1/2})$	0.002	1.224	0.013	1.192	0.040	0.955
$\Gamma_{8-} (p_{3/2})$	-0.040	-0.069	-0.169	-0.128	-0.422	0.376
$\Gamma_{7+} (d_{5/2})$	-0.980	0.461	0.520	1.878	-0.049	-0.398
$\Gamma_{8+} (d_{3/2})$	-0.100	0.421	0.329	0.859	-0.099	-0.006
$\Gamma_{8+} (d_{5/2})$	-0.421	0.110	-0.027	0.508	-0.239	-0.468
spin-flip	1.169	0.805	20.820	2.968	-19.940	0.457

Tabelle 3.4: Irreduzible Komponenten der relativen Differenz $\frac{\tau_{ECM} - \tau_{CPA}}{\tau_{CPA}}$ für $E = E_F$ (in %).

nie viel größer als 1%. Nur für die Spin-flip-Komponente, die aber nicht zur Zustandsdichte beiträgt, ist die Abweichung größer. Bei der Berechnung von Clustergrößen kann also davon ausgegangen werden, daß der Fehler infolge der Abweichung des CPA-Mediums vom selbstkonsistenten Medium vernachlässigbar ist.

3.4.2 Zustandsdichte

Es wurden zwei Darstellungen gewählt, um den Einfluß der lokalen Nahordnung auf die elektronischen Zustandsdichten zu diskutieren: Bei der ersten wurden für feste Konfigurationen der Nachbarschaften die Zustandsdichten über den ganzen Energiebereich berechnet, bei der zweiten bei fester Energie $E = E_F$ die Zustandsdichten für alle Konfigurationen einer Schale bestimmt.

Feste Konfigurationen.

Es wurden mehrere Fälle betrachtet:

1. zwei Extremkonfigurationen der ersten Schale für drei Zusammensetzungen.
2. zwei Extremkonfigurationen der ersten und zweiten Schale für eine Zusammensetzung.

²⁴Der nichtselbstkonsistente Mittelwert wird mit ECM bezeichnet, um ihn vom selbstkonsistenten, mit M bezeichneten Mittelwert zu unterscheiden.

3. zwei Extremkonfigurationen der zweiten Schale für eine Zusammensetzung.

Extremkonfigurationen sind solche, bei denen die betrachtete Schale entweder nur Atome der einen oder der anderen Sorte enthält.

1. Erste Schale. Abb. 3.26 zeigt die lokale Zustandsdichte für verschiedene Zusammensetzungen von Cu-Pt jeweils für Cu-Plätze und Pt-Plätze. Zusätzlich zu den Zustandsdichten für die Extremkonfigurationen der ersten Schale ist die Zustandsdichte der CPA eingezeichnet. In Abb. 3.27 und 3.28 sind die Ergebnisse von Abb. 3.26 nach Drehimpulsanteilen $d_{3/2}$ und $d_{5/2}$ aufgeschlüsselt.

Auffällig ist, daß die Zustandsdichte auf den Cu-Plätzen viel weniger von der Umgebung abhängt als die auf den Pt-Plätzen. Ein analoges Phänomen ist schon für die CPA-Zustandsdichten beobachtet worden²⁵, bei denen die Konzentrationsabhängigkeit der Cu-Zustandsdichte kleiner als die der Pt-Zustandsdichte ist. Die starke Empfindlichkeit der Zustandsdichte gegenüber Nachbarschaftsvariationen ist auf den Pt-Plätzen im Energiebereich unterhalb 0.4 ryd und für die $d_{5/2}$ -Komponente auch an der Fermienergie besonders zu beobachten.

Folgendes fällt in Abb. 3.27 und 3.28 auf:

- Eine Umgebung aus 12 Cu-Atomen ruft in der Pt-Zustandsdichte für die $d_{3/2}$ - und die $d_{5/2}$ -Komponente recht schmale Maxima (1) hervor, die sich mit zunehmender Cu-Konzentration zu niedrigeren Energien verschieben. Die Maxima in der $d_{3/2}$ - und $d_{5/2}$ -Zustandsdichte sind um etwa 0.06 ryd, das heißt die halbe Spin-Bahn-Aufspaltung von Pt getrennt.
- Eine Umgebung aus 12 Pt-Atomen bewirkt in der $d_{3/2}$ -Komponente der Pt-Zustandsdichte die Entstehung zweier Peaks (2 und 3), die um den durch die reine Cu-Umgebung entstandenen Peak (1) gruppiert sind. In der $d_{5/2}$ -Zustandsdichte spaltet sich von der Hauptstruktur ein energetisch tiefliegender Peak ab (2), der die gleiche Position hat wie Peak (2) in der $d_{3/2}$ -Zustandsdichte. Mit steigender Cu-Konzentration wandern alle Maxima zu niedrigeren Energien.

Die Form der Zustandsdichten ist physikalisch ohne weiteres verständlich. Ein Pt-Atom, das von 12 Cu-Atomen umgeben ist, ist einer Nachbarschaft ausgesetzt, die der eines einzelnen Pt-Atoms in einem Cu-Wirtsgitter ähnelt (Impurity-Situation). In Analogie zu dieser Situation entwickeln sich schmale

²⁵ siehe Seite 58

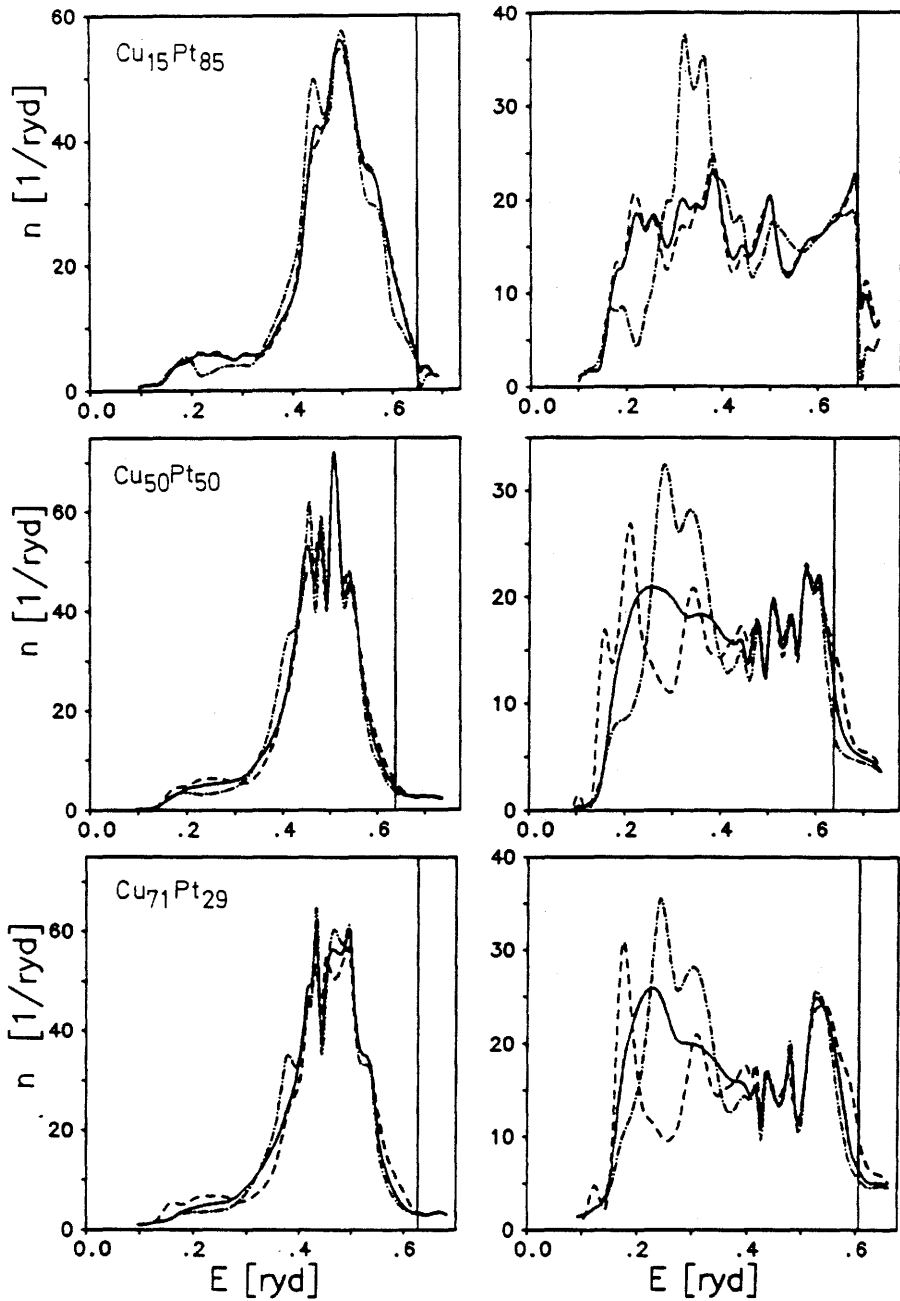


Abbildung 3.26: Lokale Zustandsdichten in Cu-Pt für verschiedene Nachbarschaftskonfigurationen. Oben: 15 at.%Cu, Mitte: 50 at.%Cu, Unten: 71 at.%Cu. Links: Cu-DOS, Rechts: Pt-DOS. (—): CPA, (---): erste Schale ist mit 12 Pt-Atomen belegt, (-.-): erste Schale ist mit 12 Cu-Atomen belegt. Senkrechte Linien: Fermienergien.

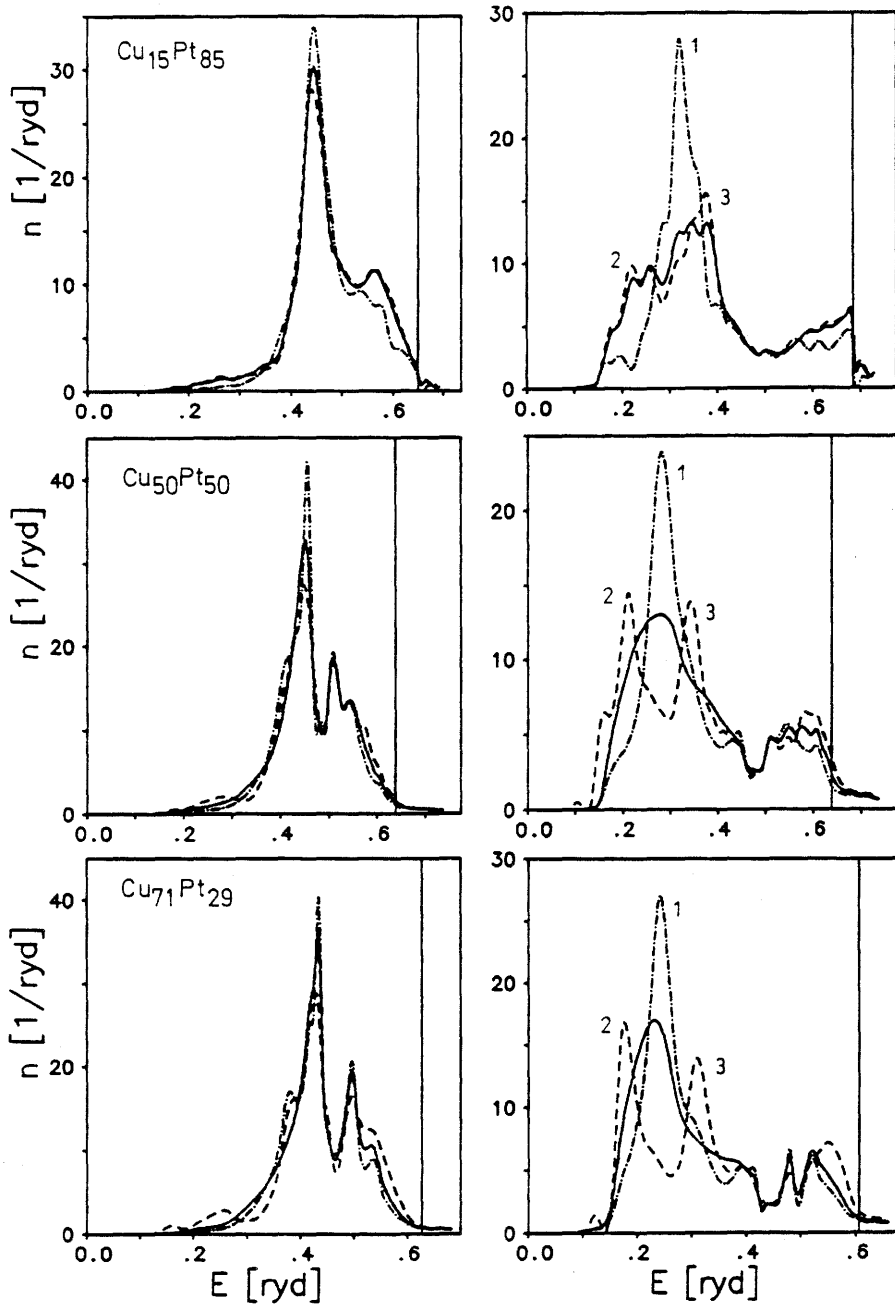


Abbildung 3.27: Wie Abb. 3.26 für die $d_{3/2}$ -Komponente. Die mit Ziffern bezeichneten Maxima werden im Text erläutert.

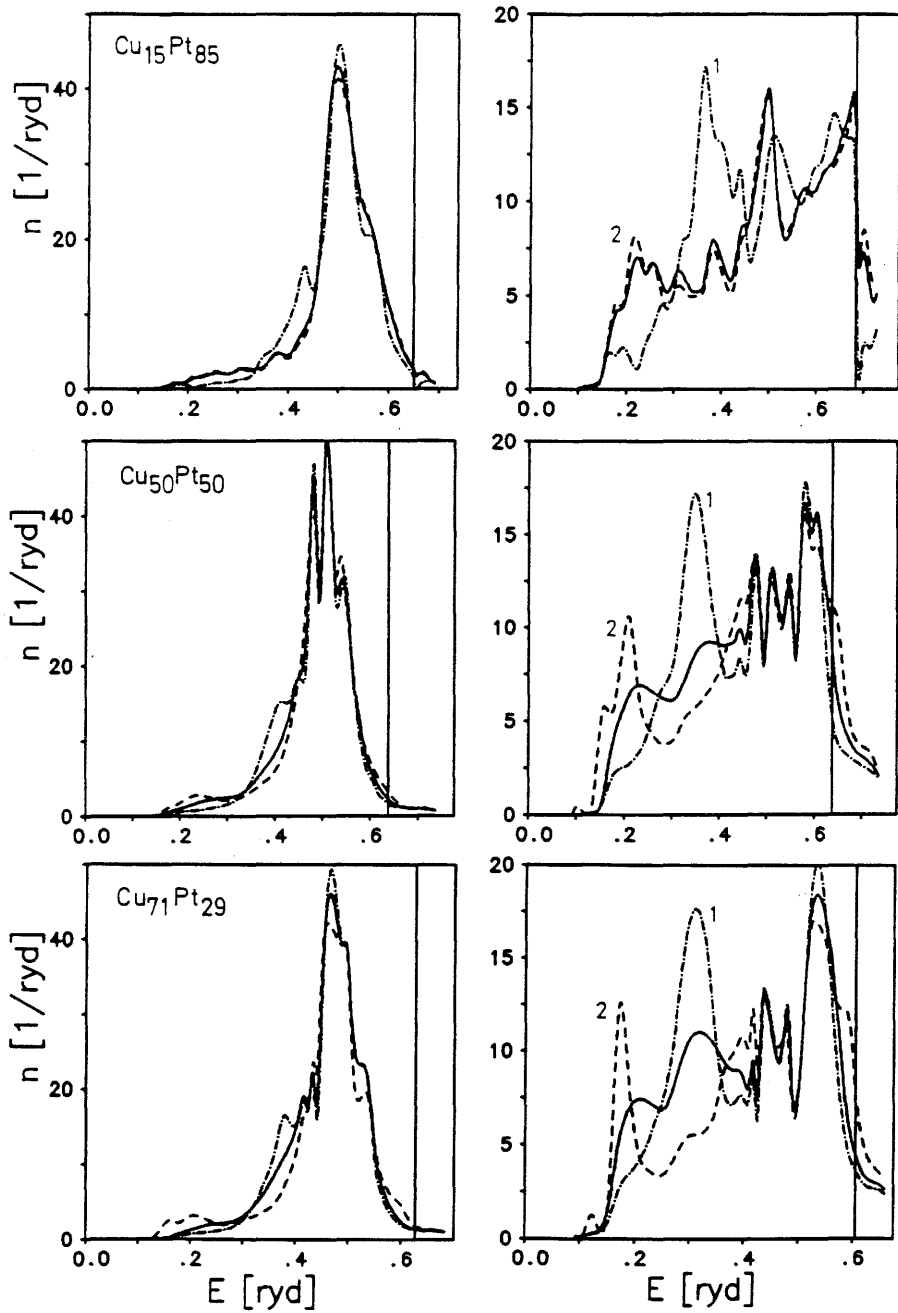


Abbildung 3.28: Wie Abb. 3.26 für die $d_{5/2}$ -Komponente. Die mit Ziffern bezeichneten Maxima werden im Text erläutert.

Peaks in der Zustandsdichte, die den virtuell gebundenen Zuständen des Verunreinigungsproblems bei charakteristischen Energien entsprechen. Ein Pt-Atom, das nur Pt-Atome in der ersten Schale hat, weist dagegen tendenziell eher eine Zustandsdichte auf, die der des reinen Platins ähnelt, das heißt die ganze Struktur ist breiter.

2. Erste und zweite Schale. Gegenstand weiterer Untersuchungen war der Einfluß der zweiten Schale auf die Zustandsdichten von $\text{Cu}_{50}\text{Pt}_{50}$. Dazu wurden Extremkonfigurationen betrachtet, bei denen die erste *und* die zweite Schale mit jeweils 18 Cu-Atomen oder 18 Pt-Atomen besetzt waren. Abb. 3.29 zeigt für $\text{Cu}_{50}\text{Pt}_{50}$ die Resultate. Man erhält ein ähnliches Bild wie bei den Extremkonfigurationen der ersten Schale²⁶. Die Zustandsdichte auf den Cu-Plätzen ist wieder viel weniger von der Umgebung abhängig als die auf den Pt-Plätzen. Die von der reinen Cu-Umgebung hervorgerufenen Peaks in der Pt-Zustandsdichte (1) haben die selbe Position auf der Energieskala, nur sind sie schmaler und höher, das heißt, sie ähneln noch mehr einer Impurity-Zustandsdichte. Das ist verständlich, da das einzelne Platinatom jetzt von 18 statt 12 Cu-Atomen umgeben ist. Die von der Pt-Umgebung hervorgerufenen Peaks (2,3) sind ebenfalls an der gleichen Stelle, und ihre Höhe ist unverändert. Zusätzlich ist sowohl bei der $d_{3/2}$ - als auch bei $d_{5/2}$ -Zustandsdichte bei 0.15 ryd ein neuer Peak (4) entstanden. Die gesamte Struktur wird dadurch etwas breiter, was verständlich ist, da 18 Pt-Atome statt 12 um das zentrale Pt-Atom eine Situation schaffen, die näher an reinem Pt ist.

3. Zweite Schale. In Abb. 3.30 ist schließlich die Zustandsdichte aufgetragen, wie man sie bekommt, wenn man die erste Schale mit CPA-Streuern belegt und nur die zweite Schale extrem, das heißt mit 6 Cu-Atomen oder 6 Pt-Atomen besetzt. Der Umgebungseinfluß der zweiten Schale allein ist erheblich schwächer als der der ersten Schale, wie man aus dem Vergleich mit Abb. 3.26 bis 3.28 sieht. Nur in einigen Energieregionen ist die Variation der Pt-Zustandsdichte noch relevant, interessanterweise auch an der Fermienergie, während die Cu-Zustandsdichte fast unabhängig von der Konfiguration der zweiten Schale ist.

Feste Energie

Viele physikalisch interessante Observablen hängen von Größen genommen bei der Fermienergie ab. So liegt es nahe, für diese Energie die Untersuchung der Nahordnungseigenschaften zu intensivieren. Außerdem ist es von

²⁶ Abb. 3.26 bis 3.28 mittlere Reihe.

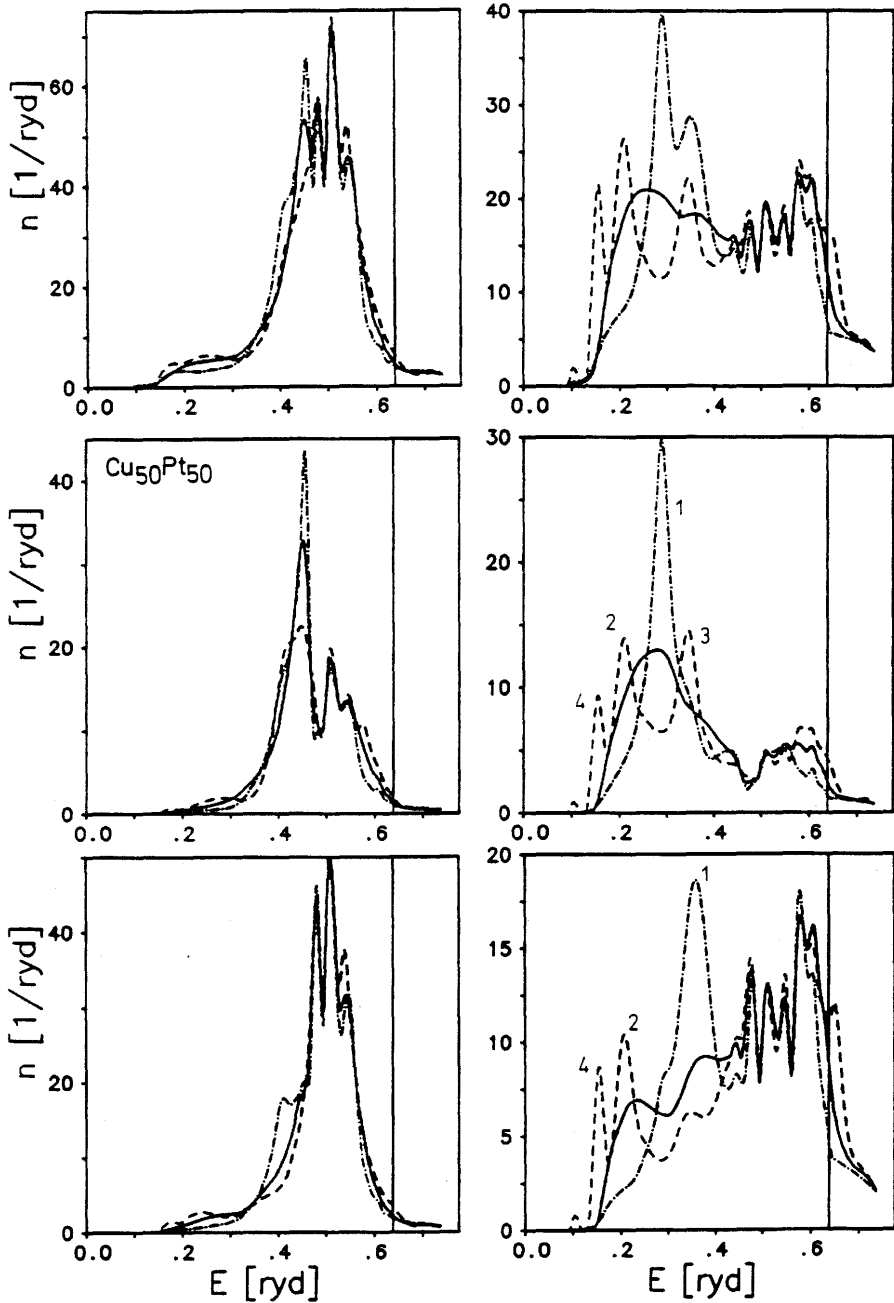


Abbildung 3.29: Zustandsdichten in $\text{Cu}_{50}\text{Pt}_{50}$ für verschiedene Konfigurationen der ersten beiden Schalen. Links: Cu-DOS, rechts: Pt-DOS. Oben: Summe, Mitte: $d_{3/2}$, Unten: $d_{5/2}$. (—): CPA, (---): erste und zweite Schale mit 18 Pt-Atomen belegt, (-.-): erste und zweite Schale mit 18 Cu-Atomen belegt. Mit Ziffern bezeichnete Maxima: siehe Text.

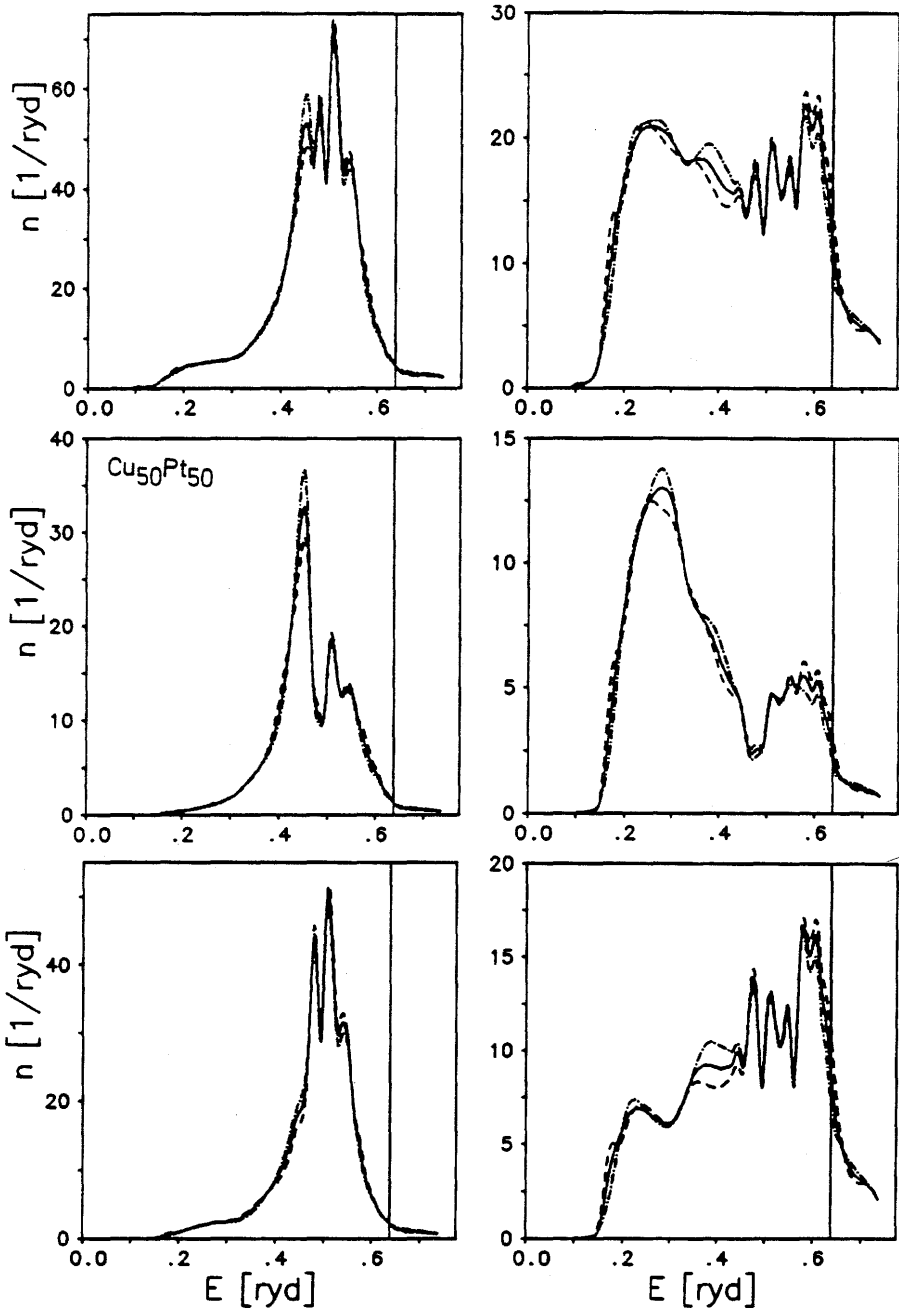


Abbildung 3.30: Zustandsdichten in $\text{Cu}_{50}\text{Pt}_{50}$ für verschiedene Konfigurationen der zweiten Schale. Links: Cu-DOS, rechts: Pt-DOS. Oben: Summe, Mitte: $d_{3/2}$, Unten: $d_{5/2}$. (—): CPA, (---): zweite Schale mit 6 Pt-Atomen belegt, (-.-): zweite Schale mit 6 Cu-Atomen belegt. Erste Schale: CPA-Streuer. Mit Ziffern bezeichnete Maxima: siehe Text.

Interesse, nicht nur Extremkonfigurationen zu untersuchen, sondern alle. Da sich der Rechenaufwand bei Beschränkung auf nur eine Energie erheblich reduziert, ist es möglich, alle nichtäquivalenten Konfigurationen eines einschaligen Clusters zu untersuchen.

Konfigurationsabhängige Zustandsdichte Für eine Reihe von Zusammensetzungen wurden nach Gl. 2.61 die Streupfadoperatoren $\tilde{\tau}^{00}$ für alle 288 nichtäquivalenten²⁷ Konfigurationen der ersten Schale berechnet, um dann mittels Gl. 2.73 konfigurationsabhängige Zustandsdichten zu bestimmen. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Abb. 3.31 zu sehen. Es werden nur die Resultate für Cu₅₀Pt₅₀ gezeigt. Für die anderen Zusammensetzungen ergibt sich ein ähnliches Bild [Ban 88a]. Jede der 144 Konfigurationen für ein vorgegebenes Zentralatom ist durch ein Kreuz markiert. Die Zahl der Konfigurationen ist für je 6 Cu- und Pt-Atome in der ersten Schale am größten, während es für kein oder ein Cu- oder Pt-Atom in der ersten Schale jeweils nur eine nichtäquivalente Konfiguration gibt. Folgende Beobachtungen können gemacht werden:

- Die Streuung der Zustandsdichten für die verschiedenen Konfigurationen mit konstanter Zahl von Cu/Pt-Atomen ist relativ gering, jedoch nicht ganz vernachlässigbar. Die Zustandsdichte hängt daher in erster Linie von der Besetzungszahl der Schale und erst in zweiter Linie von der räumlichen Anordnung der Atome ab.
- Das Resultat für die CPA-Zustandsdichte²⁸ repräsentiert den Mittelwert aller Konfigurationen offensichtlich recht genau. Das ist keine Überraschung, da schon festgestellt worden war²⁹, daß dasselbe für den Streupfadoperator gilt, dessen Imaginärteil die Zustandsdichte bestimmt.
- Die Zustandsdichte variiert gleichmäßig mit der Besetzungszahl der ersten Schale. In Abb. 3.31 sind neben den beiden d-Komponenten die Summe aller Drehimpulsanteile für ein Cu- und ein Pt-Atom im Ursprung gezeigt³⁰. Für ein Cu-Atom im Zentrum nehmen die $d_{3/2}$ - und $d_{5/2}$ -Zustandsdichten und die gesamte Zustandsdichte ab, wenn die Zahl der Cu-Atome in der ersten Schale zunimmt. Für ein Pt-Atom im Ursprung gilt: Die Zustandsdichte nimmt zu, wenn die Zahl der Pt-Atome in der ersten Schale zunimmt.

²⁷ siehe Abschnitt A.2.3

²⁸ Schnittpunkt der horizontalen und vertikalen Linie in Abb. 3.31.

²⁹ Abschnitt 3.4.1

³⁰ alle nicht konzentrationsgewichtet.

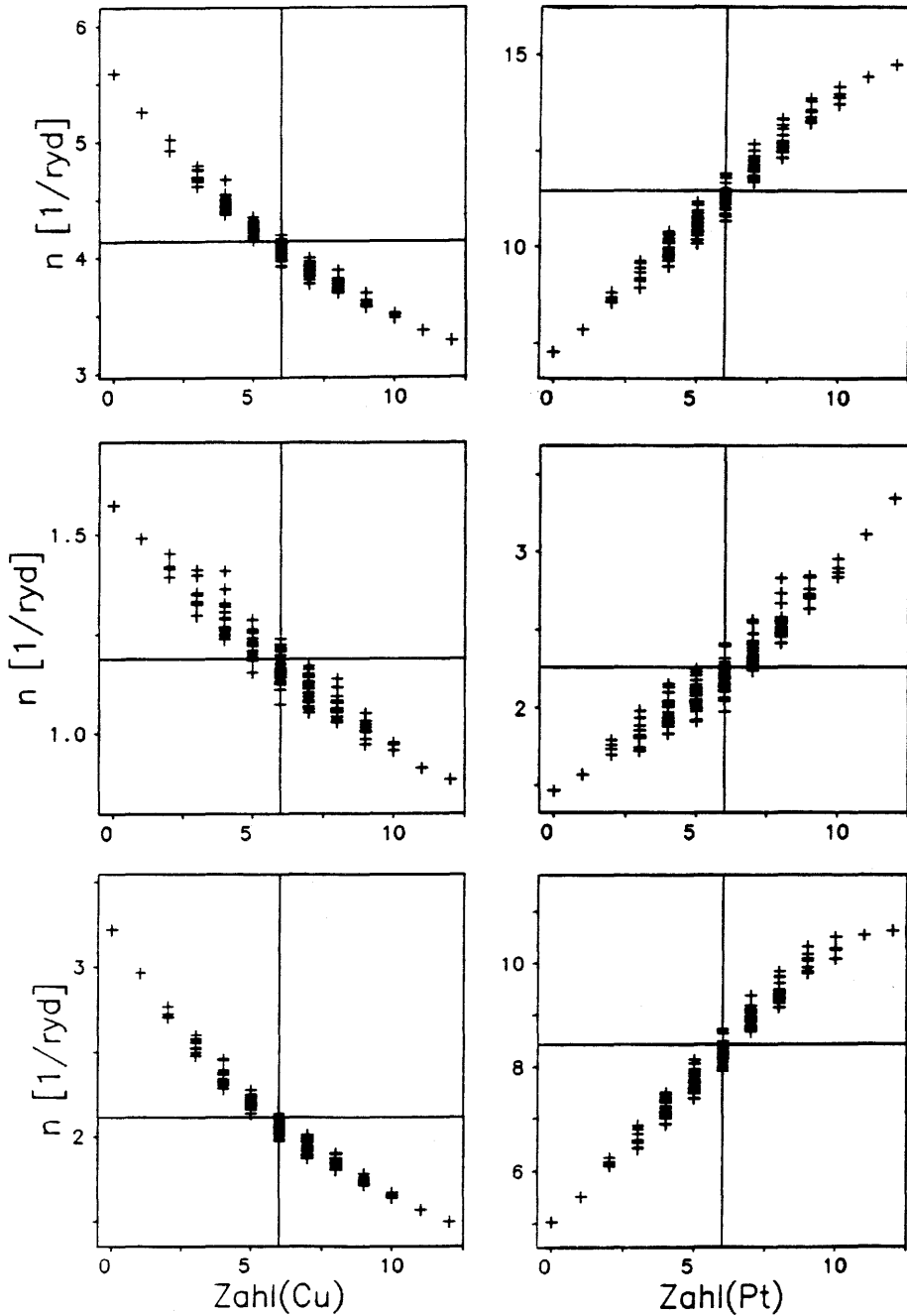


Abbildung 3.31: Zustandsdichten in $\text{Cu}_{50}\text{Pt}_{50}$ für $E=E_F$ und alle nichtäquivalenten Konfigurationen der 1. Schale (Kreuze) (nicht konzentrationsgewichtet). Aufgetragen gegen die Zahl der Atome eines Typs in der 1. Schale. Links: Cu im Ursprung, rechts: Pt im Ursprung. Oben: gesamte Zustandsdichte, Mitte: $d_{3/2}$, Unten: $d_{5/2}$. Horizontale und vertikale Linie: CPA-DOS.

Dieses Verhalten kann man sich plausibel machen, wenn man die nicht konzentrationsgewichtete lokale Pt-Zustandsdichte der CPA an der Fermikante betrachtet (Abb. 3.14). Umgibt man ein Pt-Atom mit mehr Pt-Atomen, als der mittleren Zusammensetzung entspricht (6), so wird für das Pt-Atom die lokale Pt-Konzentration erhöht und die Zustandsdichte an der Fermikante entspricht einer Legierung mit höherem Platingehalt, das heißt sie ist höher. Umgekehrt entspricht eine Umgebung mit weniger als 6 Pt-Atomen einer Legierung mit einer geringeren Pt-Konzentration und die Zustandsdichte sinkt. Für Cu im Ursprung gilt dasselbe, mit dem Unterschied, daß der Effekt kleiner ist, da die Cu-Zustandsdichte an der Fermikante nur schwach konzentrationsabhängig ist. Es ist jedoch zu beachten, daß diese Erklärung nur eine Argumentationshilfe ist, die die Tendenz grob erklärt. Der Unterschied zwischen variierender Clusterbesetzung und verschiedenen makroskopischen Zusammensetzungen ist, daß im ersten Fall die Zahl der Elektronen und damit die Fermienergie konstant ist, während sie sich im zweiten Fall verändert. Eine Vergrößerung der makroskopischen Pt-Konzentration c_{Pt} führt deshalb zu einer weit stärkeren Erhöhung der Zustandsdichte an der Fermikante, als eine Pt-reiche Nachbarschaft bei gleichem c_{Pt} , da sich im ersten Fall die Fermikante ins steile d-Band hinein verschiebt.

Um den Einfluß der zweiten Schale auf die Zustandsdichte zu untersuchen, wurden auch für diese Schale Rechnungen für alle Konfigurationen durchgeführt. Es ist allerdings unmöglich, alle Konfigurationen der ersten und der zweiten Schale zu berücksichtigen, da die Zahl der Konfigurationen, die durch Variation der Besetzung aller 18 Gitterplätze der ersten beiden Schalen entsteht, viel zu groß ist. Außerdem ist die Berechnung einer Zustandsdichte unter Einschluß der zweiten Schale etwa 2.5 mal so rechenintensiv, wie die einer Zustandsdichte der ersten Schale. Es wurde daher eine weniger aufwendigere Lösung gewählt: die erste Schale wurde mit CPA-Streuern belegt, und nur die 6 Atome der zweiten Schale variiert. Für ein bestimmtes Atom im Ursprung gibt es dann jeweils 10 nichtäquivalente Konfigurationen.

In Abb. 3.32 sind die Resultate zu sehen. Der Maßstab wurde wie in Abb. 3.31 gewählt, um einen direkten Vergleich zu erleichtern. Der Hauptunterschied zur Abb. 3.31 liegt in der Cu-Zustandsdichte, die nur ganz schwach mit der Besetzung der zweiten Schale variiert. Dagegen variiert die Pt-Zustandsdichte ähnlich stark mit der Zahl der Pt-Atome in der zweiten Schale, wie es bei der ersten Schale der Fall war. Das ist ein interessantes Ergebnis. Der Grund dafür ist aus Abb. 3.30 ansatzweise zu sehen. Die Energieregion um die Fermienergie ist ausgezeichnet, weil die Abhängigkeit der $d_{5/2}$ -Zustandsdichte von der Besetzung der zweiten Schale dort besonders ausgeprägt ist.

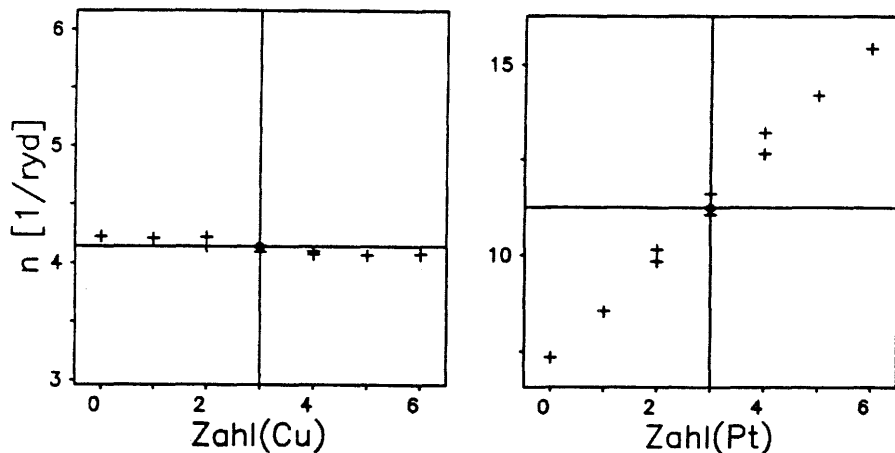


Abbildung 3.32: Wie Abb. 3.31 für die 2. Schale (nur totale DOS gezeigt).

Konfigurationsgemittelte Zustandsdichte Verfügt man über die Zustandsdichten für alle Konfigurationen einer Schale, wie es bei der ersten und mit Einschränkungen bei der zweiten Schale der Fall ist, so kann man mittels Gl. 2.69 den Konfigurationsmittelwert der Zustandsdichte für verschiedene Grade der Nahordnung berechnen.

In Abb. 3.33 (links) sind die Zustandsdichten an der Fermienergie für verschiedene Zusammensetzungen von Cu-Pt in Abhängigkeit vom Nahordnungsparameter der ersten Schale α_1 aufgetragen. Beachte, daß nur für die äquiatomare Zusammensetzung α über den ganzen Bereich von -1 bis 1 läuft, was an der Definition der Nahordnungsparameter liegt³¹. Die Variation der Zustandsdichte mit dem Nahordnungsparameter ist für alle Konzentrationen von Cu-Pt ähnlich: Für alle Zusammensetzungen nimmt die gesamte Zustandsdichte mit dem Nahordnungsparameter α_1 zu, das heißt Segregation erhöht die Zustandsdichte während Nahordnung sie erniedrigt. Die Platin und Kupfer-Zustandsdichten weisen eine entgegengesetzte Nahordnungsabhängigkeit auf: Bei Segregation ($\alpha > 0$) umgibt sich Cu bevorzugt mit Cu, was nach Abb. 3.31 zu einer Reduktion der Cu-Zustandsdichte führt, und Pt mit Pt, was eine Erhöhung der Pt-DOS zur Folge hat. Die Variation der Pt-Zustandsdichte ist jedoch stärker, weshalb sie die Gesamt-tendenz bestimmt. Die Bandbreite der Änderung der Zustandsdichte ist für 50 at.%Cu am größten, da α den ganzen Bereich von -1 bis 1 durchlaufen kann.

Die Abhängigkeit der Zustandsdichte von α_2 ist in Abb. 3.33 (rechts) zu

³¹ siehe Abschnitt 2.4.6.

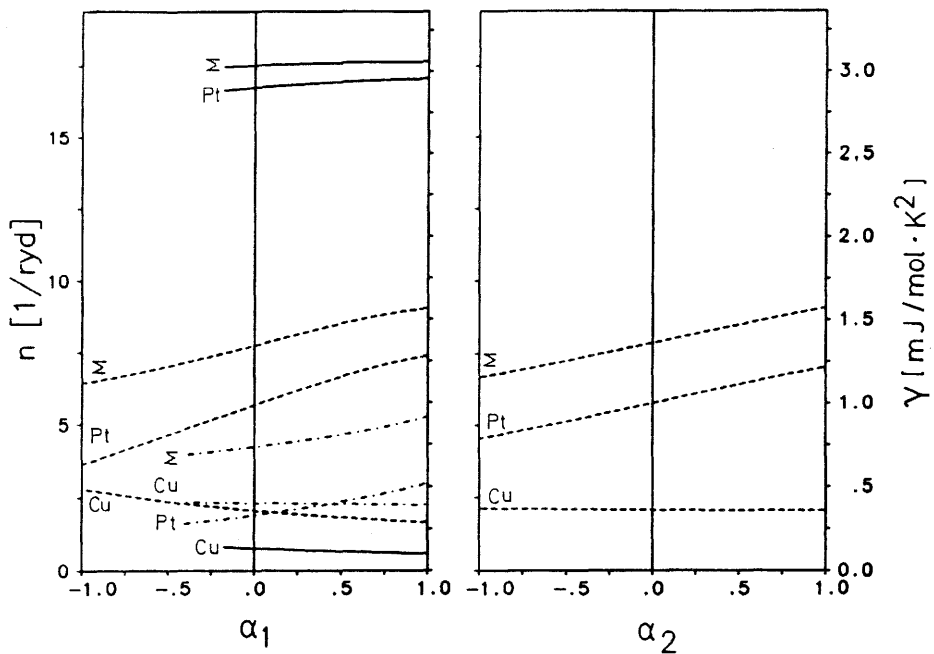


Abbildung 3.33: Konfigurationsgemittelte Zustandsdichte von Cu-Pt. Links: in Abhängigkeit von α_1 , rechts: in Abhängigkeit von α_2 . (—) : 15 at.%Cu, (---) : 50 at.%Cu, (-·-) : 71 at.%Cu. Für jede Zusammensetzung sind die konzentrationsgewichteten lokalen DOS und die Summe Σ angegeben.

sehen. Die Cu-Zustandsdichte variiert hier kaum mit α_2 , die Pt-Zustandsdichte etwas schwächer als mit α_1 . Den Grund dafür kann man aus Abb. 3.32 ablesen. Interessanterweise weist die Summe der Einzelzustandsdichten jedoch fast genau die selbe Abhängigkeit von α_2 auf wie von α_1 .

Reichweite der Nahordnung Wie schon festgestellt worden ist, können bei einzelnen Energien wie zum Beispiel der besonders wichtigen Fermienergie relevante Einflüsse auf die Zustandsdichte auch von Schalen außerhalb der ersten Nachbarschaftsschale kommen. Es ist wichtig zu wissen, wieviele Schalen berücksichtigt werden müssen, um ein volles Bild des Einflusses der Nahordnung auf die Zustandsdichte zu erhalten. Einen interessanten Einblick in den Einfluß der verschiedenen Schalen erhält man, wenn man den Einfluß von Extremkonfigurationen auf die Zustandsdichte des Zentralatoms in Abhängigkeit von der Schalenzahl untersucht [Ban 89b]. In Abb. 3.34 sind die Resultate zusammengetragen. Die betrachteten Konfigurationen sind N-schalige Cluster ($N=1..4$) in denen nur die äußerste Schale ganz mit Cu-

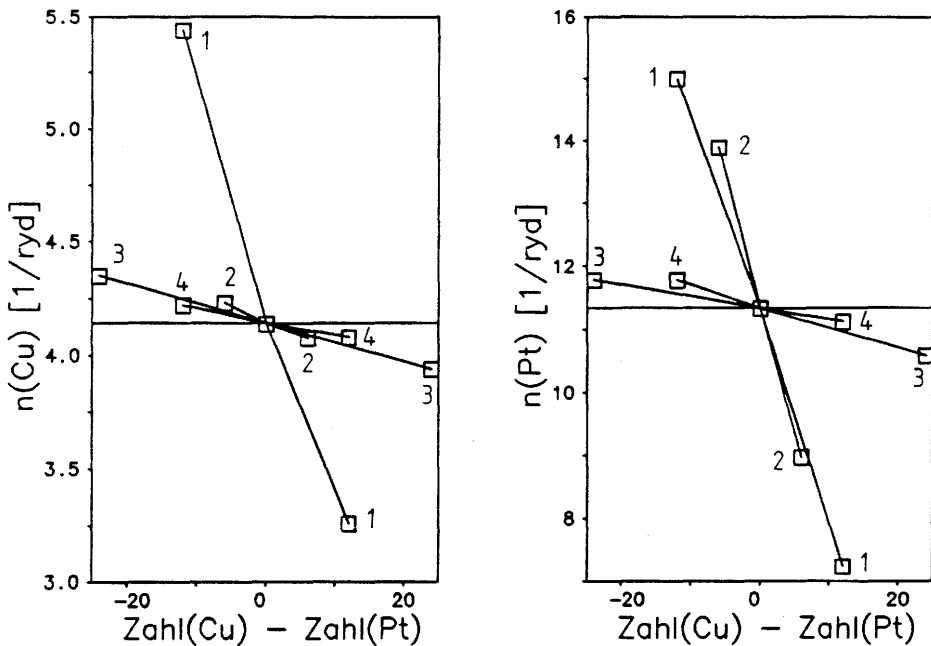


Abbildung 3.34: Reichweite der Nahordnung: Zustandsdichten für $\text{Cu}_{50}\text{Pt}_{50}$ und $E=E_F$ (nicht konzentrationsgewichtet). Quadrate: Werte für ein aus N Schalen bestehendes Cluster (entsprechend den Ziffern), bei dem die äußerste Schale entweder nur mit Cu oder nur mit Pt-Atomen, die inneren Schalen, soweit existent, mit CPA-Streuern belegt sind. Links: Cluster mit Cu im Ursprung, Rechts: Pt im Ursprung. Auf der Abszisse ist die Differenz der Zahl der Cu und der Pt-Atome in der äußersten Schale aufgetragen. Horizontale Linie: CPA-Zustandsdichte.

Atomen oder ganz mit Pt-Atomen besetzt wird, die inneren Schalen jedoch, soweit existent, mit CPA-Streuern belegt sind. Die resultierende lokale Zustandsdichte in bezug auf ein Cu- oder Pt-Zentralatom ist gegen die Differenz der Zahl der Cu- und Pt-Atome in der äußersten Schale des N-atomigen Clusters aufgetragen, so daß die Steigung der Strecken in Abb. 3.34 den Einfluß *pro Atom* der N-ten Schale auf die Zustandsdichte angibt.

Das Ergebnis der Auftragung ist ebenso einfach wie eindrucksvoll. Für die Cu-Zustandsdichte nimmt der Einfluß der Schalenbesetzung von der ersten Schale, wo er schon recht klein ist, zu höheren Schalen auf ca. $\frac{1}{5}$ ab. Für die Pt-Zustandsdichte nimmt der Einfluß höherer Schalen jedoch erst ab der zweiten Schale vergleichbar ab. Jedenfalls ist die Berücksichtigung von zwei Schalen ausreichend, um den Einfluß der Nachbarschaft auf die Zustands-

dichte zu berechnen. Dies ist ein befriedigendes Resultat, denn der Rechenaufwand steigt so gewaltig an, wenn man mehr als zwei Schalen berücksichtigen muß, daß eine systematische Untersuchung von Nahordnungseffekten kaum möglich wäre, wenn die dritte Schale einen größeren Einfluß hätte.

3.4.3 Spin-Gitter-Relaxationszeit (T_1 -Zeit)

Die Spin-Gitter-Relaxationszeit (T_1 -Zeit) hängt nur vom Streupfadoperator an der Fermienergie ab. Somit kann der Nahordnungseinfluß auf die T_1 -Zeit in ähnlicher Weise diskutiert werden wie der auf die Zustandsdichte bei einer Energie.

Konfigurationsabhängige T_1 -Zeit

Es wurde untersucht, wie sich die Spin-Gitter-Relaxationsrate von ^{195}Pt in Cu-Pt verhält, wenn man die Umgebung des Atoms variiert. In den Abbildungen 3.35 und 3.36 sind für drei Zusammensetzungen von Cu-Pt die Relaxationsraten von ^{195}Pt für variierende Besetzungen der ersten Schale abgebildet. Die Auftragung ist analog zu der in Abb. 3.31.

Wie bei der Zustandsdichte ist die Streuung der Relaxationsraten für Konfigurationen mit der selben Anzahl von Cu/Pt-Atomen in der ersten Schale nicht allzu groß. Die Raten der CPA fügen sich ebenfalls gut ein.

Für jede Zusammensetzung sind neben der gesamten Rate die drei dominanten Terme ($s_{1/2}, s_{1/2}$), ($d_{3/2}, d_{3/2}$) und ($d_{5/2}, d_{5/2}$) im einheitlichen Maßstab gezeigt. Der s-Beitrag zur Relaxation ($s_{1/2}, s_{1/2}$), das heißt der Kontaktterm, verhält sich für alle Zusammensetzungen ähnlich. Er ist für eine Kupferumgebung des zentralen ^{195}Pt -Atoms am größten und nimmt in erster Ordnung linear mit der Zahl der Pt-Atome in der ersten Schale ab. Der absolute Wert der Rate ist in der Cu-reichen Legierung am größten. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit denen bei der Diskussion der Relaxation in ungeordneten Legierungen³², wo der s-Beitrag bei den Cu-reichen Legierungen dominant ist. Eine Cu-reiche Umgebung erzeugt daher auch in einer Pt-reichen Legierung eine höhere s-artige Relaxationsrate. Die d-artigen Beiträge ($d_{3/2}, d_{3/2}$) und ($d_{5/2}, d_{5/2}$) verhalten sich dagegen umgekehrt. Sie sind in den ungeordneten Legierungen für die Pt-reiche Seite am stärksten. Folglich ist zu erwarten, daß eine Pt-reiche Umgebung eines ^{195}Pt -Atoms die d-artigen Relaxationsraten erhöht, was in Abb. 3.36 auch beobachtet werden kann: Sowohl der $d_{3/2}$ - als auch der $d_{5/2}$ -Term nehmen mit der Zahl der Pt-Atome in der ersten Schale zu. Auch der Kreuzterm ($d_{3/2}, d_{5/2}$) (nicht abgebildet) zeigt dieses Verhalten. Die p-Terme sind wie

³² siehe Abschnitt 3.3.2.

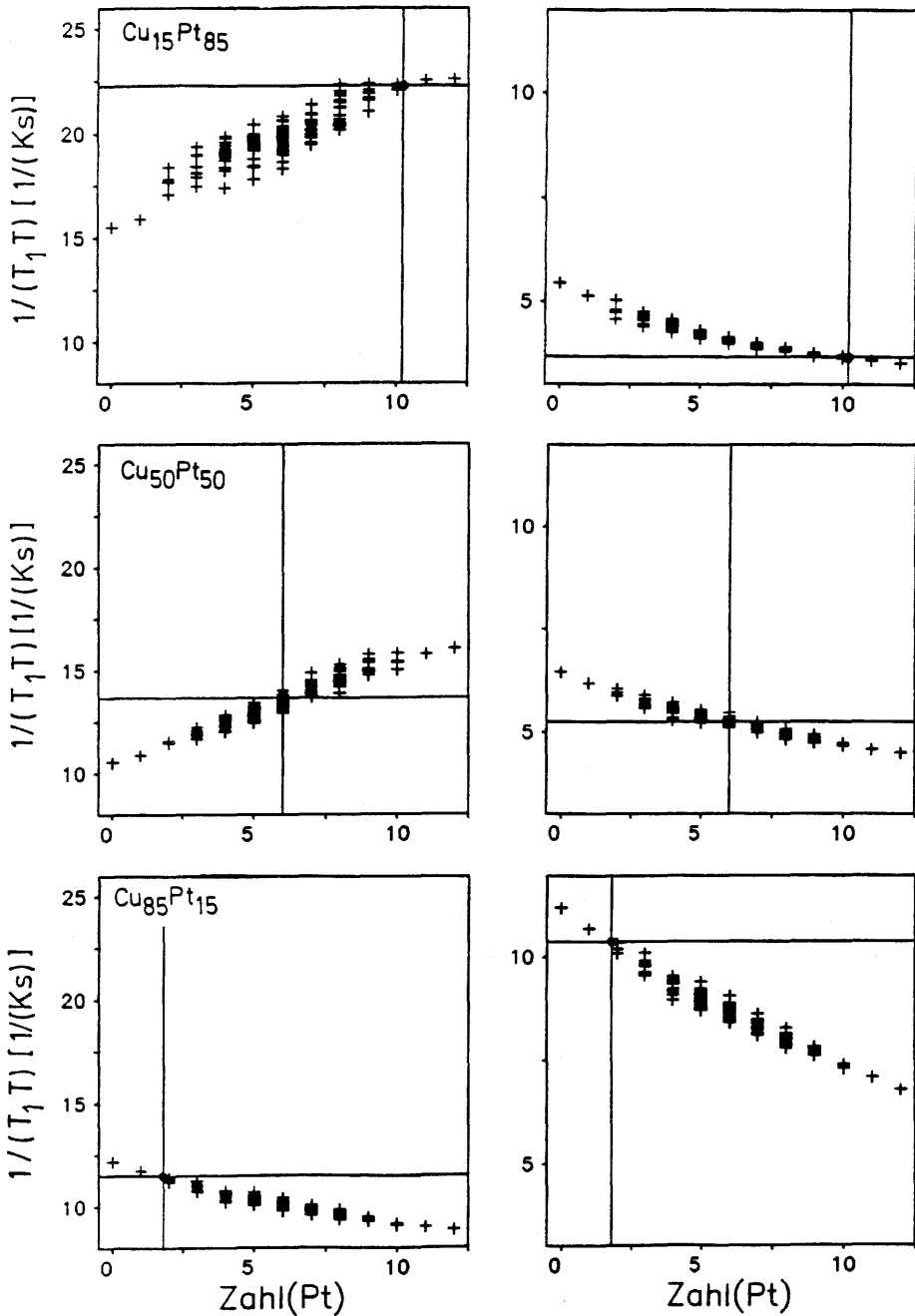


Abbildung 3.35: Relaxationsrate von ^{195}Pt in Cu-Pt für alle nichtäquivalenten Konfigurationen der 1. Schale (Kreuze). Aufgetragen gegen die Zahl der Atome in der 1. Schale. Die horizontalen und die vertikalen Linien markieren die entsprechenden CPA-Werte. Oben: $\text{Cu}_{15}\text{Pt}_{85}$, Mitte: $\text{Cu}_{50}\text{Pt}_{50}$, Unten: $\text{Cu}_{85}\text{Pt}_{15}$. Links: totale Rate, Rechts: $(s_{1/2}, s_{1/2})$ -Anteil der Rate.

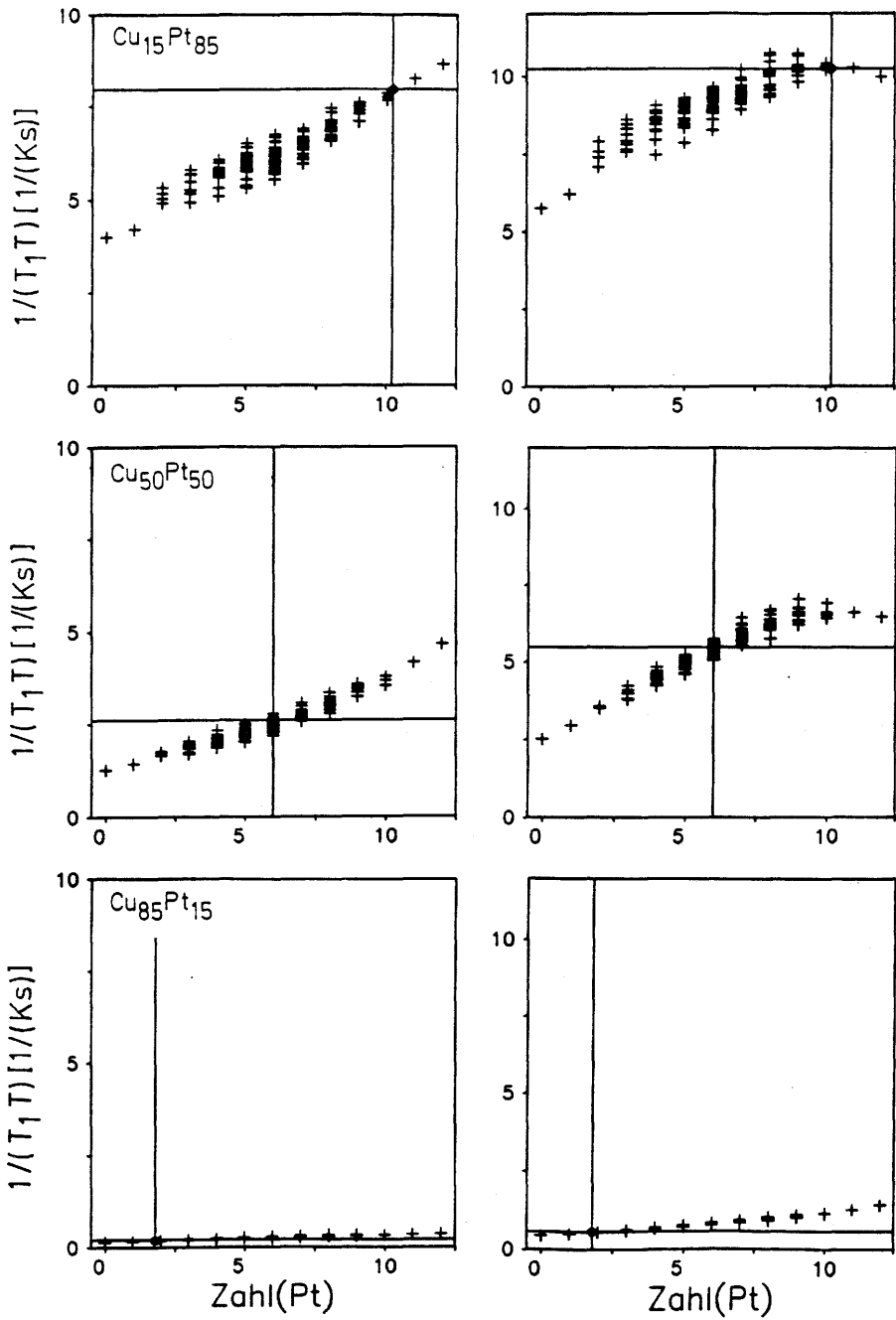


Abbildung 3.36: Relaxationsrate von ^{195}Pt in Cu-Pt. Wie Abb. 3.35 mit links: $(d_{3/2}, d_{3/2})$ -Anteil, rechts: $(d_{5/2}, d_{5/2})$ -Anteil.

bei der CPA alle sehr klein. Sie zeigen die selbe Tendenz wie der s-Beitrag, das heißt sie nehmen mit der Zahl der Pt-Atome in der ersten Schale ab.

Interessant ist die totale Relaxationsrate. Da die Einzelkomponenten in unterschiedlicher Weise zu- oder abnehmen, ist die Tendenz der Summe nicht immer gleich, wie es beispielsweise bei der Zustandsdichte ist. In Abb. 3.35 ist zu sehen, daß für die Legierungen mit 15 und 50 at.%Cu die Zunahme der d-Beiträge mit der Zahl der Pt-Atome in der ersten Schale die Abnahme der s-Beiträge kompensiert. Die gesamte Rate verhält sich deshalb wie die d-Beiträge. Für 85 at.%Cu ist es umgekehrt. Hier setzt sich die Tendenz des s-Beitrages durch und die Rate nimmt mit einer steigenden Zahl von Pt-Atomen in der ersten Schale ab. Der Umschlag zwischen den beiden Tendenzen liegt zwischen 65 und 71 at.%Cu.

Konfigurationsmittelung der T_1 -Zeit

Die Konfigurationsmittelung der T_1 -Zeit oder der Relaxationsrate ist nicht in der einfachen Weise wie bei der Zustandsdichte möglich. Grund dafür ist, daß die T_1 -Zeit die Zeitkonstante für den exponentiellen³³ Relaxationsverlauf des Kernspinsystems ist. Wenn die Kerne jedoch alle aufgrund einer leicht verschiedenen Umgebung verschiedene Relaxationszeiten haben, ist die makroskopisch meßbare Relaxationskurve ein Mittelwert aus den Einzelrelaxationen. Die Überlagerung von mehreren Exponentialfunktionen ist jedoch keine Exponentialfunktion mehr, so daß der Begriff T_1 -Zeit für ein konfigurationsgemitteltes System strenggenommen keinen Sinn mehr hat. Bei der experimentellen Auswertung von Relaxationskurven stellt man jedoch fest, daß innerhalb der Meßgenauigkeit die Meßpunkte einer exponentiellen Kurve folgen. Offensichtlich bewirkt die Überlagerung einer Anzahl von Exponentialkurven, deren Relaxationszeiten relativ dicht beieinander liegen wie im vorliegenden Fall, eine nahezu exponentiell verlaufende Summe.

Um diese Beobachtung zu untersuchen, wurden eine Reihe von Relaxationskurven berechnet. Mittels Gl. 2.69 wurden für 100 verschiedene Zeiten t die auf eins normierten Magnetisierungen $M_J(t) = 1 - e^{-\frac{t}{T_1}}$ konfigurationsgemittelt. So erhält man gemittelte Magnetisierungskurven $\langle M(t) \rangle$. In Abb. 3.37 ist für fünf verschiedene Werte des Nahordnungsparameters α_1 die zeitliche Entwicklung der Kernspinmagnetisierung von ^{195}Pt in $\text{Cu}_{50}\text{Pt}_{50}$ zu sehen. Mit Hilfe des selben Programms, mit dem bei der Auswertung experimenteller Daten exponentielle Relaxationskurven an Meßdaten angepaßt werden, wurden dann solche Kurven an die berechneten Werte angepaßt. Diese Kurven sind in Abb. 3.37 mit eingezeichnet. Die Anpassung ist in der Tat so gut, daß man von T_1 -Zeiten der gemittelten Kurven reden kann. Sie

³³ falls der Kernspin $I = \frac{1}{2}$ ist.

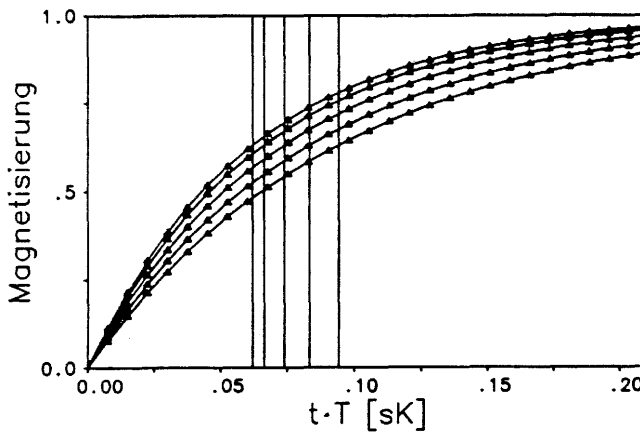


Abbildung 3.37: Relaxation der Magnetisierung von ^{195}Pt in $\text{Cu}_{50}\text{Pt}_{50}$. Dreiecke: Berechnete Werte für $\langle M(t) \rangle$ für $\alpha = -1, -\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, 1$ (von unten nach oben). Durchgezogene Linie: An die Punkte nach kleinsten Fehlerquadrate angepasst exponentielle Kurve. Senkrechte Linien: den Kurven entsprechende T_1 -Zeiten (links: $\alpha_1 = 1$, rechts: $\alpha_1 = -1$).

sind in der Abb. 3.37 mit senkrechten Linien markiert.

Trägt man diese mittleren T_1 -Zeiten $\bar{T}_1(\alpha)$ gegen den Nahordnungsparameter auf, so erhält man die zur Abb. 3.33 analoge Abb. 3.38. Im Gegensatz zur Situation bei den Zustandsdichten bekommt man für die verschiedenen Zusammensetzungen verschiedene Abhängigkeiten der Relaxationsrate vom Nahordnungsparameter. Ursache ist die oben besprochene verschiedene Nahordnungsabhängigkeit der s- und der d-Terme und die Tatsache, daß der s-Term bei der Spin-Gitter-Relaxation dominant sein kann, während er zur Zustandsdichte immer nur wenig beiträgt. Für Kupferkonzentrationen von 15, 30 und 50 at.%(untere drei Kurven in Abb. 3.38) bewirkt eine Erhöhung von α_1 , das heißt eine stärkere Tendenz zur Segregation im Mittel eine höhere Anzahl von Pt-Atomen in der ersten Schale um das zentrale ^{195}Pt -Atom und damit einen stärkeren d-Beitrag zur Relaxation, der sich gegen den schwächer werdenden s-Beitrag durchsetzt. Stärkere Relaxation bedeutet kürzere Relaxationszeit weshalb man monoton fallende Kurven beobachtet. Für noch höhere Cu-Konzentrationen beginnt die Situation umzuschlagen. Für 71 at.%Cu ist eine ab- und zunehmende Tendenz zu beobachten, während für 85 at.%Cu der s-Beitrag schon so dominant ist, daß die Relaxationszeit mit dem Nahordnungsparameter steil ansteigt. Dieses vom Verhalten der Zustandsdichte abweichende Verhalten der T_1 -Zeit demonstriert, daß die Spin-Gitter-Relaxationszeit eine Größe ist, die Erkenntnisse über die elektro-

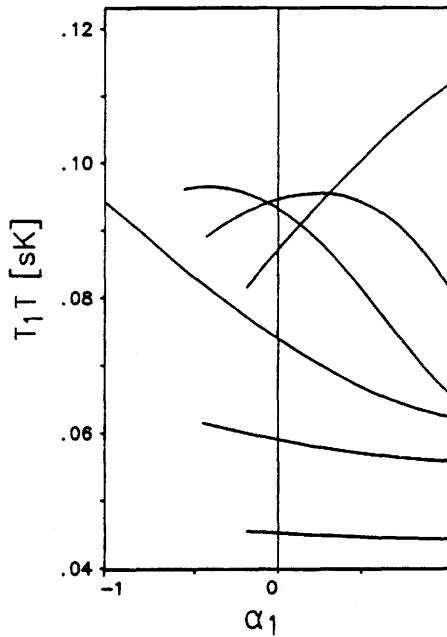


Abbildung 3.38: Konfigurationsgemittelte T_1 -Zeit in Abhängigkeit vom Nahordnungsparameter α_1 für ^{195}Pt in Cu-Pt. Die verschiedenen Kurven entsprechen verschiedenen Zusammensetzungen. In der Reihenfolge ihres Wertes bei $\alpha = 1$ von unten nach oben: 15, 30, 50, 65, 71 und 85 at.%Cu.

nische Struktur eines metallischen Systems liefern kann, welche über die Zustandsdichte (zum Beispiel in Form von gemessenen γ -Werten) nicht gewonnen werden können. Soll die so berechnete Abhängigkeit der T_1 -Zeit von der Nahordnung experimentell nachgewiesen werden, so muß folgendes beachtet werden. Die elektronische Struktur beeinflusst auch die Knight-Verschiebung in Legierungen und damit die Resonanzfrequenz oder Feldstärke. In Legierungen mit Nahordnung haben damit Kerne mit nicht äquivalenten Umgebungen verschiedene Resonanzpositionen im NMR-Spektrum. Nur wenn es bei einer T_1 -Messung gelingt, alle Kerne gleichermaßen anzuregen, sind die oben vorgestellten Ergebnisse gültig. Andernfalls müßte bei der Konfigurationsmittelung der Magnetisierung eine zusätzliche Gewichtsfunktion ergänzt werden, die den Prozentsatz der angeregten Kerne für jede Konfiguration angibt. Eine solche Situation könnte zum Beispiel im System Rh-Pd vorliegen³⁴. Die Linien in diesem System sind allerdings extrem breit. In Cu-

³⁴siehe Überlegungen dazu in [Ebe 85c, S.248].

Pt mit den viel schmäleren Linien dürfte sich dies viel schwächer auswirken.

3.5 Fernordnung

Struktur

Das System Cu–Pt weist neben dem ungeordneten Zustand (fcc) und verschiedenen naheordneten Zuständen auch noch mehrere Phasen mit einer Fernordnung auf. Die ferngeordnete Phase von $\text{Cu}_{50}\text{Pt}_{50}$ (CuPt) wurde untersucht. Sie ist vom Typ $L1_1$ und CuPt ist der Prototyp dieser Struktur. Abb. 3.39 zeigt die Anordnung der Atome in dieser Phase [Lin 37]. Netzebenen in (111)-Richtung sind immer abwechselnd entweder nur von

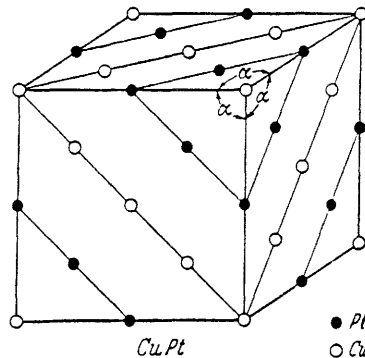


Abbildung 3.39: Anordnung der Atome in der $L1_1$ -Struktur [Lin 37]

Cu- oder nur von Pt-Atomen besetzt. Die abgebildete Einheitszelle enthält 32 Atome und hat die doppelte Kantenlänge wie die ungeordnete fcc-Struktur. Das Gitter ist leicht trigonal verzerrt, da die (111)-Ebenen in CuPt einen etwas kleineren senkrechten Abstand haben als im ungeordneten Kristall, wobei der Winkel α etwa 91° beträgt [Lin 37, Wal 52].

Durch Abzählen der Gitterplätze erhält man die Verteilung der Atome auf die verschiedenen Schalen. Tabelle 3.5 führt für den ungeordneten und geordneten Kristall die Besetzungen der ersten vier Schalen auf. Die Besetzungszahl der ungeradzahlgigen Schalen ist offensichtlich unabhängig davon, ob Ordnung oder Unordnung vorliegt. Innerhalb dieser Schalen ändert der Übergang zwischen Ordnung und Unordnung also höchstens die räumliche Aufteilung der beiden Atomsorten auf die Gitterplätze, was aber, wie schon

Schale	Atome	Abstand vom Ursprung	ungeordnet		geordnet	
			Cu	Pt	Cu	Pt
0	1	0	0	1	0	1
1	12	$\sqrt{2}/2$	6	6	6	6
2	6	1	3	3	6	0
3	24	$\sqrt{6}/2$	12	12	12	12
4	12	$\sqrt{2}$	6	6	0	12

Tabelle 3.5: Schalenbelegung einer CuPt-Struktur (Pt im Ursprung)

diskutiert wurde³⁵, nur einen geringen Einfluß auf die Zustandsdichte und auf die T_1 -Zeit hat. Die geradzahlgigen Schalen sind jedoch ab der zweiten im geordneten Zustand immer abwechselnd nur mit Cu oder Pt besetzt, während im ungeordneten Zustand Gleichverteilung herrscht. Ausgedrückt durch die Nahordnungsparameter sind die Zustände also folgendermaßen zu beschreiben:

$$\begin{aligned}
 \text{ungeordnet: } & \alpha_0 = 1 \\
 & \alpha_i = 0 \quad i \in N, i > 0 \\
 \text{geordnet: } & \alpha_{2i} = (-1)^i \quad i \in N \\
 & \alpha_{2i+1} = 0 \quad i \in N
 \end{aligned}$$

Zustandsdichte über den ganzen Energiebereich

Zur Berechnung der elektronischen Struktur von CuPt müßte man ein Verfahren wie beispielsweise das LMTO-Verfahren³⁶ benützen, um der Translationssymmetrie des Gitters Rechnung zu tragen. Es wurde jedoch in der vorliegenden Arbeit eine Möglichkeit gefunden, die Fernordnung im Rahmen des selben Formalismus zu behandeln wie die Nahordnung. Die Erfahrung aus der Diskussion der Nahordnung, die gezeigt hat, daß die Einflüsse entfernter Schalen auf die Zustandsdichte und die T_1 -Zeit mit wachsendem Abstand zum Zentrum schnell kleiner werden, legt nahe, sich auch bei den Effekten der Fernordnung auf den Einfluß einiger Schalen zu beschränken. Man betrachtet ein Nachbarschaftscluster das entsprechend der $L1_1$ -Struktur mit Cu- und Pt-Atomen besetzt ist. Da sich die Besetzungen der Schalen für den geordneten und ungeordneten Kristall erst ab der zweiten Schale unterscheiden, müssen bei einer Behandlung dieser Quasi-Fernordnung mindestens zwei Schalen berücksichtigt werden.

³⁵Siehe Seite 91 (1.Punkt) und Seite 97.

³⁶siehe Abschnitt 2.2 und [Skr 84, Chr 87].

In Abb. 3.40 sind die Zustandsdichten der CPA mit denen der Quasi-Fernordnung verglichen. Der Unterschied zwischen beiden ist für die Cu-Zustandsdichte minimal, für die Pt-Zustandsdichte recht klein. Das ist nicht verwunderlich, da der ungeordnete und der geordnete Kristall sich in der Besetzungszahl der ersten Schale nicht unterscheiden.

Diese Beobachtung ist interessant, da bei Methoden wie der GPM³⁷ der ungeordnete Zustand als Referenzzustand verwendet wird, um eine Reihenentwicklung der Energie für den geordneten Zustand nach dem Ordnungsparameter durchzuführen. Die Tatsache, daß die Zustandsdichten der geordneten und ungeordneten Strukturen so ähnlich sind, begünstigt eine störungstheoretische Entwicklung natürlich [Ban 89b].

Zustandsdichte an der Fermienergie

Konzentriert man sich auf die Fermienergie, so können die berechneten Zustandsdichten für den ungeordneten Zustand und für den Zustand der Quasi-Fernordnung mit experimentellen Daten verglichen werden.

Dafür stehen eine Reihe von Messungen des linearen Koeffizienten der spezifischen Wärme zur Verfügung. Tabelle 3.6 gibt eine Übersicht. Die

Ordnungstyp	[Roe 64]	[Mart 78]	[Kue 88b]
ungeordnet	1.59	—	1.55
geordnet	1.02	1.040	1.04

Tabelle 3.6: Linearer Koeffizient der spezifischen Wärme von ungeordnetem und geordnetem $\text{Cu}_{50}\text{Pt}_{50}$ (in $\text{mJ}/(\text{mol} \cdot \text{K}^2)$)

Werte von Roessler enthalten in der Originalveröffentlichung einen numerischen Fehler und sind um den Faktor 1.93 zu niedrig [Mart 78]. Korrigiert man die Werte entsprechend, so findet man eine ausgezeichnete Übereinstimmung aller drei Quellen. Die Messungen von Kuentzler erfolgten an Proben, die nach dem in Kapitel 4 beschriebenen Verfahren hergestellt wurden.

Die Rechnungen für die Quasi-Fernordnung wurden für ein zweischaliges und für ein vierschaliges Nachbarschaftscluster durchgeführt. In Tabelle 3.7 sind die berechneten Zustandsdichten aufgeführt und mit den entsprechenden experimentellen, auf Einheiten der Zustandsdichte umgerechneten Werten des linearen Koeffizienten der spezifischen Wärme verglichen. Die Werte für den ungeordneten Zustand wurden bereits diskutiert³⁸. Der berechnete Wert für die Zustandsdichte an der Fermikante liegt unter dem experimentellen γ -Wert, da die nicht elektronischen Beiträge nicht vernachlässigbar

³⁷ Generalized Perturbation Method (siehe Abschnitt 1.1.2).

³⁸ siehe Abb. 3.13.

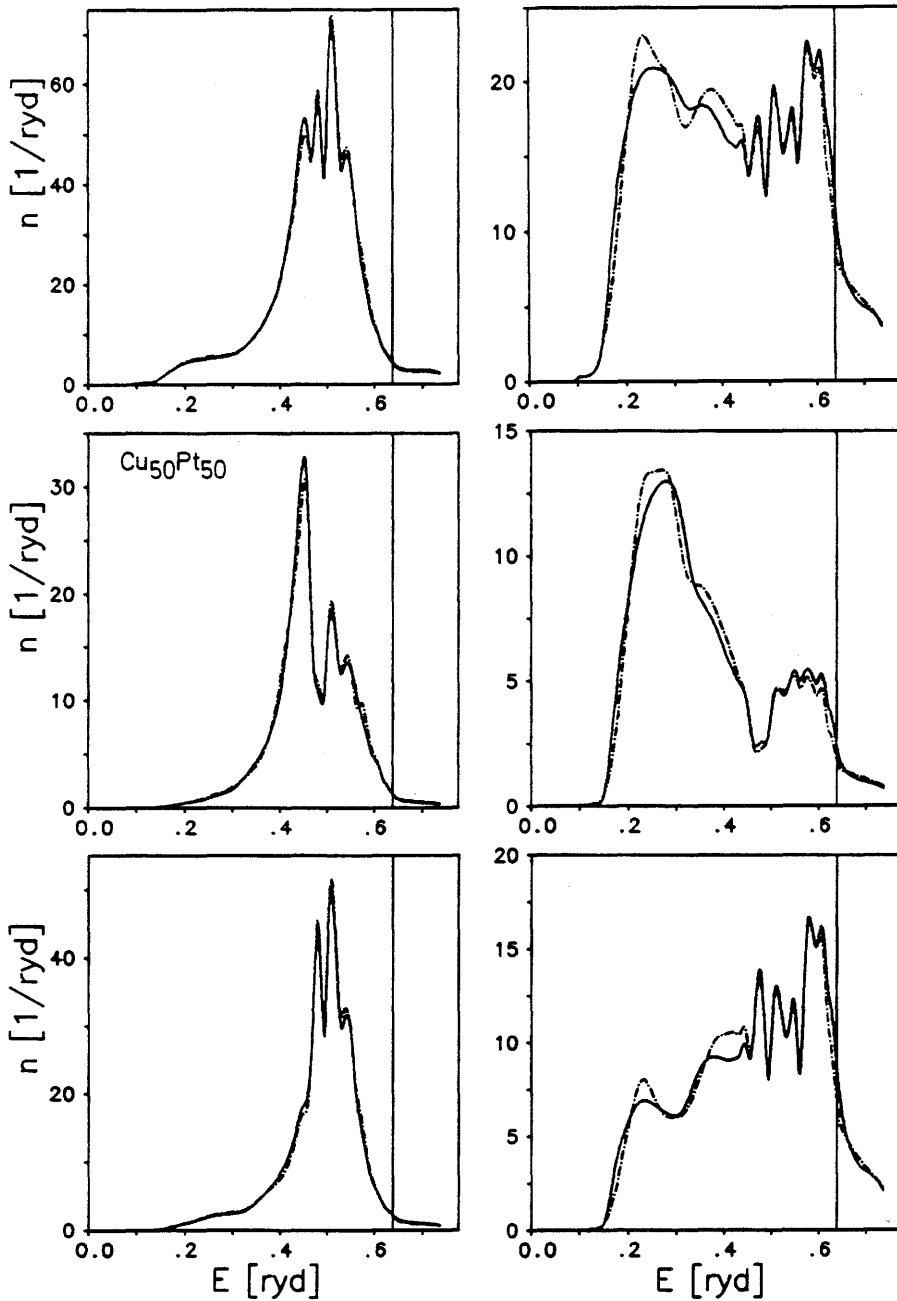


Abbildung 3.40: Zustandsdichten für Cu₅₀Pt₅₀. Oben: totale DOS, Mitte: $d_{3/2}$ -DOS, Unten: $d_{5/2}$ -DOS. (—): CPA, (---): Quasi-Fernordnung: die ersten zwei Schalen sind entsprechend der CuPt-Struktur mit Atomen besetzt.

Ordnungstyp	Cu-DOS	Pt-DOS	tot. DOS	γ
Unordnung	2.07	5.67	7.74	8.94– 9.17
LRO 2 Schalen	1.91	4.29	6.20	5.88– 6.00
LRO 4 Schalen	1.96	5.03	6.99	

Tabelle 3.7: Zustandsdichten für CuPt bei $E = E_F$ für Unordnung (CPA) und Quasi-Fernordnung mit 2 und 4 Schalen (lokale Zustandsdichten sind konzentrationsgewichtet). Einheiten: ryd^{-1} . Experimentelle Werte für γ [Roe 64, Mart 78, Kue 88b] sind in ryd^{-1} umgerechnet.

sind³⁹. Für die Fernordnung liefert die Approximation durch zwei- und vier-schalige Cluster Zustandsdichten, die kleiner sind, als die Werte des ungeordneten Zustandes. Das liegt daran, daß für ein Pt-Atom im Ursprung die geordnete Struktur einer Besetzung der zweiten Schale nur mit Cu entspricht (siehe Tabelle 3.5). Durch diese Besetzung wird die nicht konzentrationsgewichtete Pt-Zustandsdichte um etwa 2.5 ryd^{-1} abgesenkt, wie man aus Abb. 3.34 abschätzen kann. Berücksichtigt man auch die vierte Schale, die ganz mit Pt besetzt ist, so führt das zu einer Anhebung der Pt-Zustandsdichte um etwa 0.5 ryd^{-1} . Eine Berücksichtigung der sechsten Schale, die wieder ganz mit Cu besetzt ist, würde wahrscheinlich wieder zu einer ganz leichten Absenkung führen. Die Zustandsdichte der Quasi-Fernordnung liegt demnach über dem experimentellen Wert und ist damit zu hoch. Hier zeigt sich, daß die Annäherung der Fernordnung durch eine Quasi-Fernordnung nur Tendenzen aufzeigen kann, jedoch keine genauen Ergebnisse. Schließlich hat die ferngeordnete Struktur eine anders strukturierte Zustandsdichte und damit auch eine andere Fermienergie als die ungeordnete Struktur. Die Rechnung gibt jedoch die Abnahme der Zustandsdichte beim Ordnen richtig wieder, unterschätzt diese aber (exp.: -35% , berechnet mit 2/4 Schalen: $-20\%/ -10\%$).

Qualitativ kann mit der Abnahme der Zustandsdichte beim Ordnen auch die korrespondierende Abnahme der magnetischen Suszeptibilität⁴⁰ erklärt werden, wenn man annimmt, daß die Suszeptibilität überwiegend von der Zustandsdichte an der Fermienergie bestimmt wird.

³⁹entsprechend einem $\lambda = 0.18$ in Gl. 2.78.

⁴⁰siehe Abb. 3.15.

Spin-Gitter-Relaxationszeit

Für die T_1 -Zeit sind die Resultate in Tabelle 3.8 aufgeführt. Theorie und

Ordnungstyp	berechnet	gemessen
Unordnung	73.3	82–90
LRO 2 Schalen	95.7	132
LRO 4 Schalen	99.8	

Tabelle 3.8: T_1 -Zeit in CuPt für Unordnung (CPA) und Quasi-Fernordnung mit 2 und 4 Schalen. Einheiten: ms·K. Gemessene Werte: siehe Kapitel 5.

Experiment ergeben eine Zunahme der T_1 -Zeit beim Ordnen. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, wird auch bei der T_1 -Zeit der Ordnungseffekt durch die Näherung der Quasi-Fernordnung dem Vorzeichen nach richtig vorhergesagt aber der Größe nach unterschätzt. Die Resultate werden im Detail in Kapitel 5 diskutiert.

Zusammenfassung von Kapitel 3

- Mittels der CPA wurde erstmalig die elektronische Struktur von Cu-Pt für den ganzen Zusammensetzungsbereich untersucht. Verbesserungen des Algorithmus zur Lösung der CPA-Gleichungen führten zu einer wesentlich größeren Effizienz und Genauigkeit des relativistischen CPA-Verfahrens.
- Die Phasenverschiebungen und Streuamplituden geben Aufschlüsse über die Elastizität der Streuung.
- Die Zustandsdichten vermitteln ein konsistentes Bild von der elektronischen Struktur und passen gut zu den experimentellen γ -Werten und zu den Photoelektronen-Emissionsspektren.
- Die errechneten T_1 -Zeiten stimmen mit eigenen und fremden Meßwerten gut überein.
- Blochsche Spektralfunktionen führen zum Bild von Fermiflächen und Bändern in Legierungen, liefern Werte für den elektrischen Widerstand, die mit früheren Experimenten gut übereinstimmen und erklären die experimentellen Resultate der diffusen Elektronenstreuung.

- Der Einfluß der Umgebung eines Atoms manifestiert sich in den Zustandsdichten in Form einer Fülle von Details.
- Nur die erste Schale um das Zentralatom und bei einigen Energien auch die zweite haben einen nennenswerten Einfluß auf die Zustandsdichte, der Einfluß der dritten und vierten Schale ist dagegen gering.
- Durch Konfigurationsmittelung können Zustandsdichten und T_1 -Zeiten in Abhängigkeit von makroskopischen Nahordnungsparametern berechnet werden.
- Für die Behandlung der Fernordnung wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem der ferngeordnete Kristall durch zwei- oder vierschalige Cluster angenähert wird. Die Übereinstimmung mit experimentellen γ - und T_1 -Werten ist gut.

Kapitel 4

Restwiderstandsmessungen an Cu–Pt

Unter den vielen Methoden, die bei der experimentellen Untersuchung von Ordnungsphänomenen zur Anwendung kommen, ist die Messung des elektrischen Restwiderstandes durch besondere Einfachheit und Genauigkeit ausgezeichnet. Der elektrische Widerstand reagiert sehr empfindlich auf kleinste Veränderungen in der Anordnung der Atome in einem Kristall. So können Gleichgewichtskurven der Nahordnung und Fernordnung exakt nachgewiesen werden. Ferner können Untersuchungen zur Kinetik der Relaxation zwischen Zuständen verschiedener Ordnung durchgeführt werden. Mittels Widerstandsmessungen können Phasendiagramme erstellt oder verifiziert werden. Der Nachteil der Methode ist, daß der Zusammenhang der Meßgröße, elektrischer Restwiderstand, mit den makroskopischen Ordnungsparametern und damit mit der Temperatur nur unzulänglich bekannt ist. Auch der Zusammenhang des elektrischen Restwiderstandes mit der elektronischen Struktur ist bisher nur im Rahmen von recht groben Näherungen zu verstehen. Der Widerstand wird daher nur mit Einschränkungen zur quantitativen Bestimmung von Ordnungsparametern oder elektronischen Größen benützt und hauptsächlich als Indikator für einen bestimmten Ordnungszustand eingesetzt. So kann beispielsweise aus der Beobachtung, daß nach einer thermischen Behandlung der elektrische Restwiderstand einen stationären Wert erreicht hat, geschlossen werden, daß ein Gleichgewichtszustand erreicht wurde und damit auch der Ordnungsparameter stationär ist, ohne daß daraus Aussagen über den Wert des Ordnungsparameters getroffen werden können. Die weitere Entwicklung theoretischer Verfahren, die im Abschnitt 2.5.5 schon angedeutet wurde, könnte diesen Mangel aber beheben.

4.1 Verhalten des Widerstandes bei Ordnungsvorgängen

4.1.1 Allgemeines

Der elektrische Widerstand ρ kann in zwei Terme aufgespalten werden¹:

$$\rho(T) = \rho_r + \rho_p(T) \quad (4.1)$$

wobei der Restwiderstand ρ_r nur von der Struktur der Legierung abhängt, während der Anteil ρ_p , der durch Phononenstreuung entsteht, die Temperaturabhängigkeit enthält. Der Restwiderstand ρ_r wird von einer Vielzahl von Effekten beeinflusst². Im Zusammenhang der vorliegenden Arbeit ist nur der Einfluß der Besetzung des als ideal angenommenen Gitters mit Legierungsatomen interessant. Alle anderen Beiträge werden als Störeinflüsse betrachtet und durch die Wahl der Versuchsbedingungen nach Möglichkeit klein gehalten. Der Einfluß des thermischen Beitrages zum Widerstand wird durch die Wahl einer niedrigen (77 K) und konstanten Meßtemperatur T_M eliminiert, so daß die Änderungen in der Atomanordnung gut nachgewiesen werden können. Der elektrische Widerstand³ reagiert auf Änderungen bezüglich der Nahordnung und der Fernordnung auf verschiedene Weise.

Fernordnung

Ein Übergang vom ungeordneten Zustand zu einer ferngeordneten Struktur bewirkt in nichtmagnetischen Systemen immer eine Abnahme des Restwiderstandes. Im Zustand der perfekten Fernordnung ist nämlich der Kristall translationsinvariant, so daß keine Elektronenstreuung bezüglich substitutioneller Unordnung auftritt und damit der Unordnungsbeitrag zum elektrischen Restwiderstand verschwindet. Natürlich ist der Restwiderstand in realen Kristallen nie Null, weil es unmöglich ist, einen Kristall durch Temperaturbehandlung perfekt zu ordnen und alle Verunreinigungen zu beseitigen. Außerdem findet jede Messung bei $T > 0$ statt, so daß immer ein thermischer Beitrag zum Widerstand existiert.

In Abb. 4.1 ist der Restwiderstand in Abhängigkeit von der Zusammensetzung für die Legierungsreihe Cu-Pt abgebildet [Lin 37]. Verglichen sind Messungen an Proben, die kaltgewalzt, an Proben, die von einer Temperatur

¹ Diese Aussage wird auch als verallgemeinerte Matthiessenregel bezeichnet [Ross 87].

² siehe Abschnitt 2.5.5.

³ Im folgenden wird keine Unterscheidung mehr zwischen Restwiderstand und Widerstand gemacht.

oberhalb der Phasengrenze⁴ abgeschreckt und an Proben, die durch Temperaturbehandlung geordnet wurden. Offensichtlich führt bei bestimmten Zusammensetzungen die Fernordnung zu einem stark verminderten Restwiderstand gegenüber den Werten der gewalzten oder abgeschreckten Proben. Die stärkste Widerstandsabnahme ist bei 50 at.%Cu und zwischen 75 und

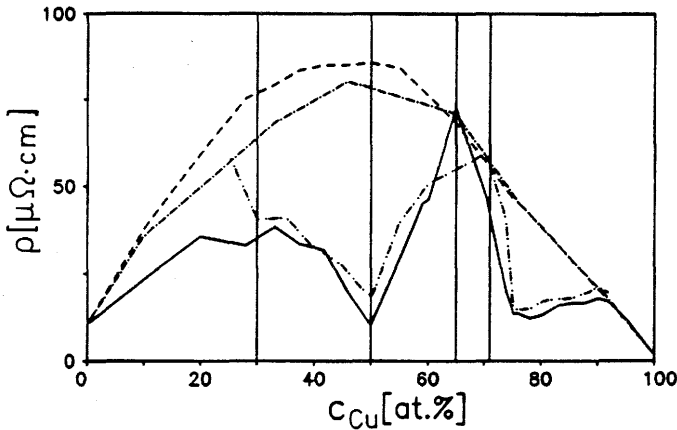


Abbildung 4.1: Elektrischer Restwiderstand von Cu-Pt bei 18°C .

(—) : geordneter Zustand nach [Lin 37] (Proben wurden 400^h geglüht),
 (---) : geordneter Zustand nach [Joha 27], (---) : ungeordneter Zustand
 nach [Lin 37] (Proben hartgewalzt), (---) : ungeordneter Zustand [Lin 37]
 (Proben bei 900°C geglüht und abgeschreckt). Die vertikalen Linien zeigen
 die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Zusammensetzungen an (30, 50,
 65, 71 at.%Cu).

80 at.%Cu zu erkennen. Die Bereiche dieser Widerstandsminima entsprechen etwa den beiden Maxima im Phasendiagramm (Abb. 4.2). Die kupferreichen Legierungen bilden eine geordnete L₁₂-Struktur (AuCu₃-Struktur). Sie ist im Bereich zwischen 72 und 90 at.%Cu nachweisbar [Col 76, Han 58]. Zwischen 10 und 70 at.%Cu bildet sich die L₁₁-Struktur (CuPt-Struktur), die bei 25 und 50 at.%Cu stöchiometrische Zusammensetzungen hat (CuPt und CuPt₃). Vor allem bei den stöchiometrischen Zusammensetzungen mit 50 und 75 at.%Cu ist die Widerstandsreduktion besonders ausgeprägt. Der Phasenübergang vom ungeordneten Zustand in die geordnete L₁₁-Struktur⁵ ist erster Ordnung, also heterogen, was sich durch das Auftreten eines Zweiphasengebietes um die stöchiometrische Zusammensetzung (50 at.%Cu) herum bemerkbar macht [Ira 70, Ira 73].

⁴ siehe Phasendiagramm von Cu-Pt in Abb. 4.2.

⁵ mittlerer Konzentrationsbereich in Abb. 4.2.

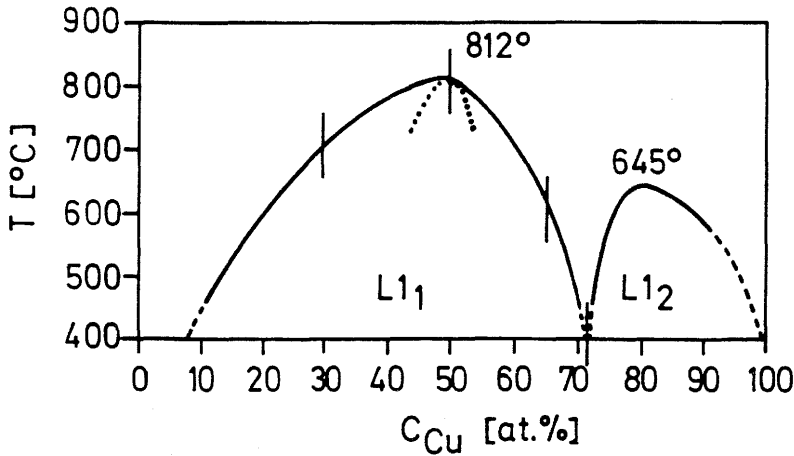


Abbildung 4.2: Phasendiagramm von Cu-Pt [Han 58]. Die senkrechten Linien bezeichnen die Zusammensetzungen der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Legierungen. Punktiert eingezeichnet ist die Grenze zum Zweiphasengebiet im Bereich um 50 at.%Cu nach [Ass 54,Ira 70,Ira 73].

Nahordnung

Wie oben schon erwähnt ist der Zusammenhang zwischen dem Restwiderstand einerseits und den Nahordnungsparametern oder der elektronischen Struktur andererseits nur teilweise bekannt. Eine Reihe von Autoren haben ausgehend von einfachen Legierungsmodellen funktionale Zusammenhänge zwischen dem Restwiderstand und den Nahordnungsparametern hergeleitet. So basieren einige Rechnungen auf der VCA [Gib 56], abgeschirmten Coulomb-Potentialen [Ross 71] oder Pseudopotentialen [Wan 70]. Diesen Modellen gemeinsam ist, daß sie die Änderung des Restwiderstandes bei Nahordnung als Linearkombination einiger Nahordnungsparameter α_r darstellen:

$$\Delta\rho_{SRO} = \lambda_1\alpha_1 + \lambda_2\alpha_2 \dots \quad (4.2)$$

Unter Annahme eines solchen linearen Zusammenhangs kann man aus den gemessenen Widerstandskurven Nahordnungsparameter bestimmen⁶. Interessanterweise können die Koeffizienten λ negatives und positives Vorzeichen haben, das heißt Nahordnung ($\alpha < 0$) kann zu einer Widerstandsreduktion und einer Widerstandserhöhung führen. Das deckt sich mit experimentellen Befunden. So sind beispielsweise die Systeme Ag-Al mit $3.5 \text{ at.\%} \leq c_{Al} \leq 15.5 \text{ at.\%}$ [Mei 83, Abb.1] oder Cu-Mn mit $8 \text{ at.\%} \leq c_{Mn} \leq 16 \text{ at.\%}$ [Rei 85, Abb.2] Beispiele für den ersten Typ, Ag₈₅Au₁₅ für den zweiten [Pfe 88,

⁶siehe zum Beispiel [Pfe 84].

Abb.5]. Cu-Pt ist ein Beispiel dafür, daß bei einer Legierung beide Tendenzen auftreten können [Ban 88c, Ban 89a]. In der Theorie von Rossiter [Ross 71] beispielsweise bestimmt die Zahl der Leitungselektronen pro Atom das Vorzeichen der Widerstandsänderung, so daß die Konzentrationsabhängigkeit der λ_i von Gl. 4.2 in Legierungen, bei denen die Komponenten verschiedene Elektronenzahlen haben, qualitativ erklärt werden kann⁷. Diese einfachen Modelle sollten aber mit Vorsicht verwendet werden. Schließlich ist bekannt, daß sie bei der Beschreibung der elektronischen Struktur von Legierungen oft versagen⁸.

4.1.2 Isochronen

Um mit Hilfe von Widerstandsmessungen einen Überblick über die Ordnungsphänomene zu erhalten, die in einem System prinzipiell auftreten, wird das *Isochronen*experiment durchgeführt. Eine Probe wird bei einer hohen Temperatur T_0 geglüht und dann abgeschreckt, um jede Ordnung weitgehend zu eliminieren. Dann wird die Probe einer Folge von thermischen Behandlungen unterworfen. Das Meßprogramm eines solchen Experiments ist in Abb. 4.3 zu sehen. Der Widerstand der Probe wird bei der Meßtemperatur

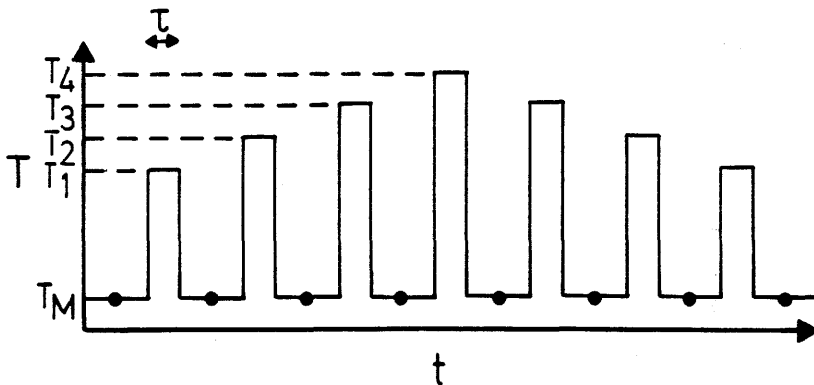


Abbildung 4.3: Temperaturprogramm einer Isochronenmessung im Schema. T_M ist die Meßtemperatur, die Punkte bezeichnen Messungen. T_1 bis T_4 sind hier die Auslagerungstemperaturen.

T_M gemessen (zum Beispiel $T_M = 77$ K). Jeder Punkt entspricht einer Wi-

⁷ Allerdings wird nur s-s Streuung berücksichtigt, so daß die Theorie auf Cu-Pt nicht anwendbar ist.

⁸ siehe beispielsweise Seite 61.

derstandsmessung bei T_M . Zwischen den Messungen wird die Probe für ein Zeitintervall τ (Isochronenhaltezeit) auf eine Auslagerungstemperatur T_i gebracht und dann abgeschreckt. Während der Auslagerung laufen Ordnungsprozesse ab. Die Auslagerungstemperaturen sind zunächst eine monoton und linear steigende Folge von Werten, die von der untersten Temperatur, bei der man Ordnungsprozesse erwartet, bis zur höchsten Temperatur läuft. Anschließend wird die Temperaturfolge in der umgekehrten Richtung durchlaufen. Die Folgen der Meßwerte sollen *Vorwärts-* und *Rückwärtsisochrone* genannt werden.

Bei Systemen, die zur Nahordnung tendieren, sieht eine typische Isochrone aus wie die in Abb. 4.4 schematisch gezeigte⁹. Im Bereich I ist der Widerstand konstant. Auslagerung bei zu niedrigen Temperaturen ruft bei der relativ kurzen Haltezeit keine nennenswerten Veränderungen in der Probe hervor. Im Bereich II beobachtet man zunächst einen leichten Anstieg des Widerstandes, dann bei etwas höheren Temperaturen eine steile Zunahme. Der Grund ist, daß bei einer Auslagerung im Temperaturbereich II der Gleichgewichtszustand des Systems ein Zustand mit einer gewissen Nahordnung ist. Die Probe ist aber nach der Vorbehandlung im ungeordneten Zustand, erfährt deshalb eine treibende Kraft Richtung Nahordnung. Die dazu nötigen atomaren Platzwechsel erfordern eine gewisse Atommobilität. Durch die Abschreckung enthält die Probe eingeschreckte Überschußleerstellen entsprechend der Gleichgewichtskonzentration bei der Abschrecktemperatur T_0 , die in der ersten Stufe in Bereich II zu einer ersten Nahordnung führen. Bei etwas höheren Temperaturen relaxiert die Leerstellenkonzentration auf den zur jeweiligen Temperatur gehörenden Wert. Die Leerstellenkonzentration steigt mit der Temperatur stark an, so daß sich das System jetzt noch schneller ordnen kann. Am oberen Ende von Bereich II ist die Atommobilität so groß geworden, daß die Probe innerhalb der Auslagerungszeit τ einen Gleichgewichtszustand erreichen kann. Während die Meßwerte im Bereich II Nichtgleichgewichtswerte sind, liegen sie im Bereich III auf einer Gleichgewichtskurve. Eine weitere Erhöhung der Temperatur führt zu einem mit T fast linear fallenden Widerstand. Die abnehmende Tendenz ist verständlich, da steigende Temperatur zu einem Abbau der Nahordnung und damit zu einer Reduktion des Widerstandes führt. Bei der Temperatur T_0 erreicht der Widerstand den Wert, den das Ausgangsmaterial hatte. Der Anfang von Bereich IV ist gekennzeichnet durch ein Abkrümmen des Widerstandes von der bisher fast linear fallenden Kurve. Der Grund dafür ist, daß die Atommobilität aufgrund thermischer Leerstellen so groß wird, daß während der kurzen Abschreckzeit bereits Ordnungsprozesse ablaufen.

⁹Bei dieser Isochrone führt Nahordnung zu einer Widerstandserhöhung. Für den umgekehrten Fall ist die Isochrone an der Abszisse zu spiegeln [Pfe 88, Abb.3].

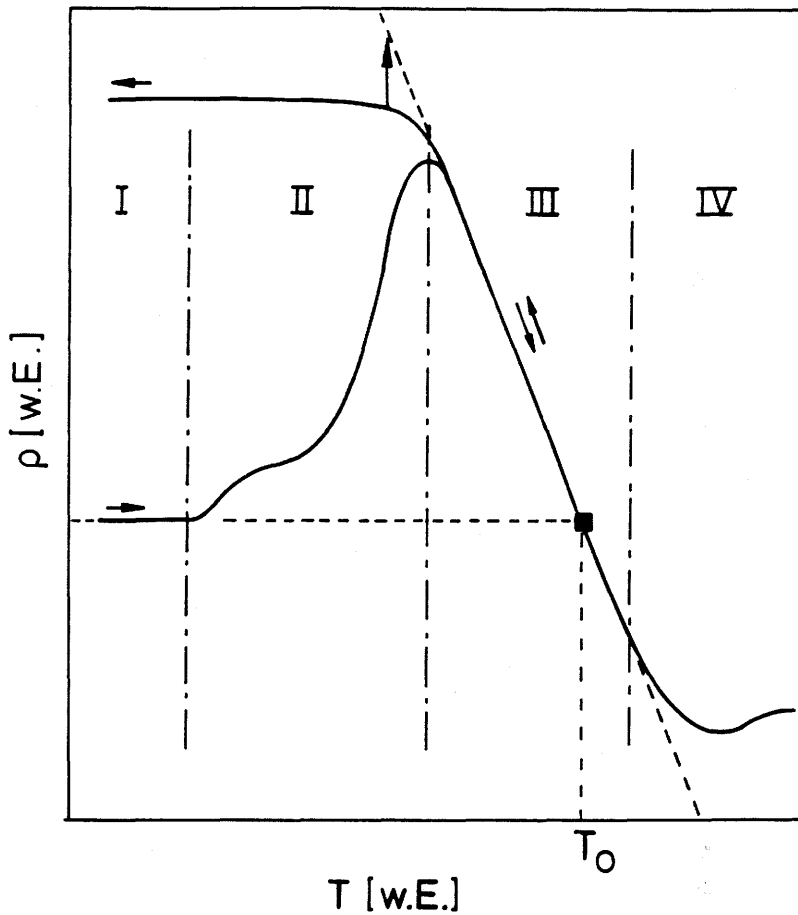


Abbildung 4.4: Typische Isochrone einer Legierung mit Nahordnung, die den Restwiderstand erhöht. Aufgetragen ist der Widerstand ρ gegen die Temperatur T in willkürlichen Einheiten. Die Pfeile bezeichnen die Richtung, in der die Isochrone (durchgezogene Linie) durchlaufen wird. Die strichlierte Linie ist die Gleichgewichtskurve der Nahordnung, das Quadrat bezeichnet den Anfangswert unmittelbar nach der Abschreckung ausgehend von der Temperatur T_0 . Der senkrechte Pfeil dient der Illustration einer isothermen Auslagerung.

Der beobachtete Zustand entspricht dann einem Ordnungsgrad niedrigerer Temperatur. Eine Untersuchung bei noch höheren Temperaturen ist in diesem Fall bei unverändertem apparativen Aufbau nicht mehr sinnvoll.

Die Rückwärtsisochrone verläuft im Bereich III ebenso wie die Vorwärtsisochrone. Für alle Temperaturen werden Gleichgewichtszustände angenommen. Im Bereich II wird dann die Atommobilität zu klein, um das System weiter der Gleichgewichtskurve folgen zu lassen und die gemessene Widerstandskurve schwenkt in die Horizontale ein, die erreicht wird, wenn keine nennenswerten Atomwanderungen mehr stattfinden. Der abgeschreckte Zustand entspricht dann einem Zustand höherer Temperatur und eine weitere Untersuchung bei noch niedrigeren Temperaturen ist dann sinnlos, wenn nicht die Atommobilität beispielsweise durch Bestrahlung erhöht wird.

Folgende Informationen können also aus der Isochrone gewonnen werden:

- Ein Überblick über die Atommobilität bei verschiedenen Temperaturen. Diese ist im allgemeinen von der Zusammensetzung der Legierung abhängig.
- Das Vorzeichen der Widerstandsänderung mit der Nahordnung.
- Hinweise auf die Qualität des Abschreckverfahrens. Wichtig ist, daß im Bereich III der Widerstandswert des Ausgangszustandes bei der gleichen Temperatur T_0 erreicht wird, von der ursprünglich abgeschreckt wurde und daß die Kurve nicht bei Temperaturen $T < T_0$ aufgrund zu kleiner Abschreckraten abkrümmt.
- Hinweise auf die Reproduzierbarkeit der Zustände durch die Rückwärtsisochrone.

Das Temperaturprogramm des Isochronenexperiments¹⁰ stellt insofern eine Idealisierung dar, als rechteckige Temperaturpulse vorausgesetzt werden. In Wirklichkeit ist die Aufheizkurve jedoch eine zeitlich ansteigende Exponentialfunktion der Form $T \sim 1 - e^{-at}$, die Abschreckkurve eine abfallende der Form $T \sim e^{-bt}$. Bei einer Vorwärtsisochronen im Bereich II bewirkt die endliche Aufheizzeit, daß das System vor Erreichen der Solltemperatur T_{soll} schon anfängt zu ordnen. Da die Atommobilität aber mit T drastisch steigt, fällt diese verfrühte Ordnungstendenz nur für Temperaturen dicht unter der Solltemperatur ins Gewicht und kann durch eine kleine Zeitkorrektur berücksichtigt werden. Nach Erreichen der Gleichgewichtskurve hat die endliche Anstiegszeit keinen Einfluß mehr. Zwar bewegt sich das System schon bei $T < T_{soll}$ in Richtung auf einen Gleichgewichtszustand entsprechend $T \neq T_{soll}$ zu, was aber keine Auswirkungen hat, da nach Erreichen der

¹⁰und auch des Isothermenexperiments.

Solltemperatur das System in der Zeit τ vollständig ins Gleichgewicht zur Temperatur T_{soll} kommt. Dasselbe gilt auch für die Rückwärtsisochrone im Bereich III. Im Bereich II spielt die endliche Aufheizzeit für die Rückwärtsisochrone wie bei der Vorwärtsisochronen kaum eine Rolle, da die Atommobilität bei $T < T_{\text{soll}}$ noch kleiner ist, als sie es bei der Solltemperatur schon ist. Wiederum hilft eine kleine Zeitkorrektur den Effekt zu berücksichtigen. Die Abweichung der abfallenden Flanke der Temperaturkurve von der Rechteckform hat das oben schon besprochene Abkrümmen der Gleichgewichtskurve zur Folge. Die Abweichung kann allerdings nicht wie die bei der ansteigenden Flanke korrigiert werden, sondern setzt eine Obergrenze für den untersuchbaren Temperaturbereich.

Die Isochronenmethode ist nicht nur auf die Nahordnung anwendbar, sondern auch auf die Fernordnung [Tor 74, Ban 88c, Ban 89a]. Wegen der Existenz einer Phasengrenze zeigen die Isochronen eines Systems mit Fernordnung jedoch bei der Temperatur des Phasenübergangs ein diskontinuierliches Verhalten. Außerdem sind die Widerstandsänderungen viel größer als bei der Nahordnung. Ein Beispiel ist die Isochrone von $\text{Cu}_{50}\text{Pt}_{50}$ ¹¹.

4.1.3 Isothermen

Das *Isothermen*experiment wird angewendet, wenn die wesentlichen Ordnungstendenzen durch Isochronenexperimente schon analysiert worden sind und noch mehr Informationen wie zum Beispiel über den genauen Verlauf der Gleichgewichtskurve oder über die Kinetik des Systems gewonnen werden sollen. Das Programm eines solchen Experiments ist in Abb. 4.5 dargestellt. Ausgangsmaterial ist eine Probe, die sich in einem Zustand befindet, der zu einer Temperatur T_2 gehört. Sie wird nun einer Reihe von Auslagerungen bei einer Temperatur T_1 unterworfen. Wie bei der Isochronen wird zwischen den Auslagerungen bei der Meßtemperatur T_M der Widerstand gemessen. Die Probe wird bei der ersten Auslagerung anfangen in den Zustand zu relaxieren, der der Temperatur T_1 entspricht, wobei die Relaxationszeit durch die Atommobilität bestimmt wird. Diese Relaxation verläuft oft exponentiell, da die treibende Kraft der Ordnung näherungsweise proportional zur Temperaturdifferenz zwischen Ist- und Sollzustand ist. Man wird also die Auslagerungsintervalle vergrößern, wenn man dem Endzustand näher gekommen ist, was in Abb. 4.5 angedeutet wird. Wird der Widerstand gegen die effektive Auslagerungszeit aufgetragen, so erhält man die Relaxationskurve des elektrischen Widerstandes.

Mit Isothermenexperimenten kann zum Beispiel das Wissen über den Verlauf der Gleichgewichtskurve auf den Bereich II in Abb. 4.4 ausgedehnt

¹¹ siehe Abschnitt 4.3.1.

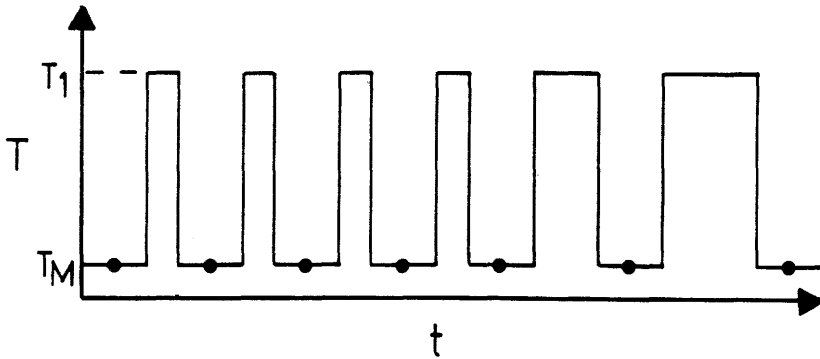


Abbildung 4.5: Temperaturprogramm einer Isotherme im Schema. T_M ist die Meßtemperatur, die Punkte bezeichnen Messungen. T_1 ist die Auslagerungstemperatur.

werden. Man nimmt für Proben, deren Widerstände auf der abgekrümmten Kurve in Bereich II liegen, Isothermen auf und sieht dann, gegen welche Werte die Widerstände streben (senkrechter Pfeil in Abb. 4.4). So werden erweiterte Gleichgewichtskurven gewonnen, wie sie in Abb. 4.4 strichliert eingezeichnet sind.

4.2 Durchführung von Widerstandsmessungen

4.2.1 Glüh- und Abschreckapparatur

Die Durchführung der Isochronen- und Isothermenexperimente erfordert genau definierte Glüh- und Abschreckprozeduren. Wünschenswert ist:

- Eine möglichst genau einstellbare Temperatur
- Schnelle Aufheizung von Raumtemperatur auf die Solltemperatur
- Schnelle Abschreckung

Da das System Cu-Pt als hochschmelzendes Legierungssystem die interessanten Ordnungserscheinungen erst bei relativ hohen Temperaturen aufweist, mußte die Methode, die häufig bei Legierungen wie Ag-Al oder Cu-Mn verwendet wird, nämlich Auslagerung im Ölbad und Abschreckung in flüssigen Stickstoff, verändert werden. Stattdessen wurde im Ofen unter Schutzgas geglüht und in kaltes Wasser abgeschreckt. Da das System Cu-Pt

bei Raumtemperatur keinerlei Ordnungstendenzen mehr zeigt, können die präparierten Legierungen ohne weiteres längere Zeit gelagert werden.

In Abb. 4.6 ist die gesamte Abschreckapparat dargestellt. Kernstück

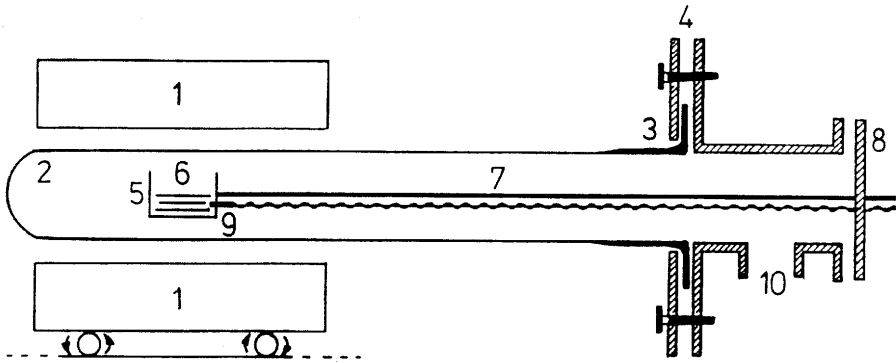


Abbildung 4.6: Aufbau der Auslagerungsapparatur (nicht maßstabsgetreu).

ist das Quarzrohr (2) das etwa 80 cm lang ist und 40 mm Innendurchmesser hat. Es kann mittels eines angeschmolzenen Flansches (3) horizontal an einen Metallansatz (4) anmontiert werden. Das Rohr ragt in die Bohrung des Ofens (1) hinein. Der Ofen ist auf Rädern gelagert und kann auf Schienen verschoben werden. Die Temperatur des Ofens ist elektronisch geregelt und auf ± 3 K genau einstellbar. Zur Aufnahme der Proben wurde eigens ein Probenhalter konstruiert. Er besteht aus einer oben offenen Kupferbox (5) in der die Proben (6) liegen. Die Box ist über eine Edelstahlstange (7) mit dem Flansch (8) verbunden, der das System vakuumdicht abschließt. Um die Probentemperatur genau überwachen zu können, wurde in der Probenbox ein Thermoelement (9) eingebaut, das direkt an den Proben die Temperatur mißt. Die Zuleitungen des Thermoelements sind über einen vakuumdichten Stecker durch den Abschlußflansch geführt und an ein Meßgerät mit Schreiber angeschlossen. Das ganze System kann über den Anschluß (10) evakuiert und unter Schutzgas gesetzt werden.

Ein Glüh- und Abschreckvorgang geht folgendermaßen vonstatten:

1. Der Ofen wird auf die Solltemperatur gebracht und über das Quarzrohr geschoben. Das Rohr wird evakuiert und mit gereinigtem Argongas gefüllt, wobei es mit einem Blindflansch abgeschlossen ist.
2. Sobald thermisches Gleichgewicht herrscht, wird der Blindflansch entfernt und sofort der Probenhalter mit den Proben eingeschoben. Dar-

aufhin wird evakuiert und wieder mit Argongas gefüllt, um eingedrungene Luft zu entfernen.

3. Nach der vorgesehenen Auslagerungszeit (die Temperatur an der Probe wird laufend überwacht und auf einem Schreiber protokolliert) wird der Probenhalter **schnell** herausgezogen und in ein nahe der Öffnung bereitstehendes Wassergefäß getaucht.

Folgendes ist zu bemerken:

- Die Abschreckung ist sehr schnell und effektiv. Die Kupferbox verhindert als Wärmeschild, daß die Proben während des Herausziehens (etwa 0.5 sec.) abkühlen. Bei guter Koordination der Bewegungen fallen die Proben im Wasser sofort aus der Box heraus. Da die Proben recht dünn sind, dürfte die Abkühlrate vor allem im hohen Temperaturbereich über 1000 K/s betragen.
- Üblicherweise werden mehrere Proben durch Glimmerscheiben voneinander getrennt übereinander geschichtet.
- Oxidationserscheinungen durch Lufteinwirkung wurden nicht beobachtet.

4.2.2 Messung des Widerstandes

Da das Augenmerk der Untersuchungen auf die Änderung des elektrischen Widerstandes bei Änderung des Ordnungszustandes gerichtet war, konnte auf eine absolute Bestimmung des Widerstandes verzichtet werden. Es wurde nur die relative Änderung des Widerstandes in Bezug auf eine feste Referenz gemessen. Alle Messungen wurden bei gleicher Temperatur in einem Bad flüssigen Stickstoffs durchgeführt, um thermische Effekte jeder Art auszuschließen.

Auf einem eigens konstruierten Probenhalter konnten bis zu vier verschiedene thermisch behandelte Proben gleichzeitig montiert werden. Über die Stromversorgungsklemmen (1 in Abb. 4.8) waren alle vier Proben und eine fünfte, als Referenzprobe dienende, in Serie geschaltet. Die Referenzprobe blieb permanent ins Stickstoffbad eingetaucht. Dadurch können luftdruckabhängige Schwankungen in der Siedetemperatur des Stickstoffs kompensiert werden. Gemessen wurde mit einer Vierpunkt-Meßanordnung, wie sie in der Schaltskizze in Abb. 4.7 verdeutlicht ist. Die Proben wurden bei der Messung von einem konstanten Strom von etwa 50 mA mit einer Zeitkonstanz von 10^{-5} durchflossen. An den Meßklemmen der Proben (2 in Abb. 4.8) wurden nacheinander durch Umlegen des Schalters S die Spannungsabfälle mit dem Voltmeter V gemessen. Jede Probe einschließlich der

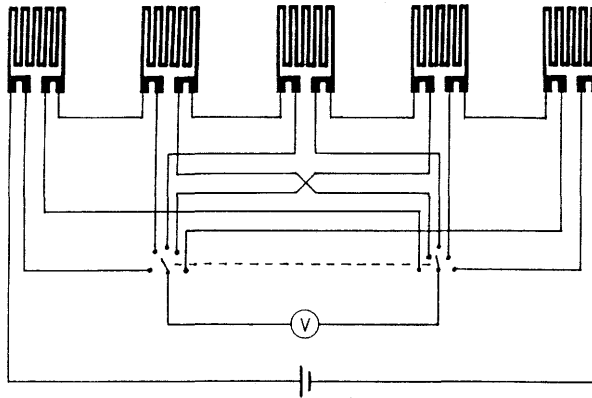


Abbildung 4.7: Schaltskizze der Widerstandsmeßanlage.

Referenzprobe wurde zweimal vermessen um zeitliche Drifteffekte zu erkennen. Die Meßgrößen waren vier Spannungsabfälle U_i , $i = 1..4$ an den thermisch behandelten Proben und der Spannungsabfall an der Referenzprobe U_{ref} . Für die Widerstände der behandelten Proben bezogen auf den der Referenzprobe gilt dann: $\rho_i/\rho_{ref} = U_i/U_{ref}$. Der relative Fehler einer Widerstandsmessung war kleiner als 10^{-4} , so daß der Fehler in den Isochronen hauptsächlich durch die Unsicherheit bei der Temperaturmessung bedingt war.

4.2.3 Probenherstellung

Ausgangsmaterial für die Cu-Pt Legierungen war Pt der Reinheit 99.99% und Cu der Reinheit 99.999%. Die Legierungen wurden von der Firma Degussa aus diesen Materialien in vier Zusammensetzungen hergestellt (30, 50, 65, 71 at.%Cu). Von den zylindrischen Stäben mit 8 mm Durchmesser wurden etwa 1 cm lange Stücke abgetrennt und in mehreren Stufen zu dünnen Folien ausgewalzt. Zwischen den Walzvorgängen wurden die Proben in einer Argonatmosphäre bei 600°C (71 at.%Cu), 700°C (65, 30 at.%Cu) bzw. 850°C (50 at.%Cu) geglüht und dann in Wasser abgeschreckt. Besonders bei der Zusammensetzung Cu₅₀Pt₅₀ erwies sich das Abschrecken von einer Temperatur oberhalb der Phasengrenze (812°C) als wesentlich, da nur so behandelte Proben walzbar waren. Proben die nicht oder bei niedrigeren Temperaturen geglüht worden waren, erwiesen sich als zu spröde, um zu dünnen Folien verarbeitet werden zu können. Dies ist ein Einfluß der Fernordnung, die sich in dieser Weise auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt. Ähnli-

ches ist auch von anderen Autoren berichtet worden [Joha 27, Ira 73, Mit 73].

Vor und nach jedem Glühen und Walzen wurden die Proben in einer Ätzlösung aus HNO_3 (konzentriert) und Ethanol kurz angeätzt, um Oberflächenverschmutzungen zu vermeiden.

Es gelang, von allen Zusammensetzungen Folien von 0.2 mm Dicke in der erforderlichen Größe (35×25 mm) herzustellen. Aus diesen Folien wurden mit einer Funkenerosionsmaschine mäanderförmige Proben herausgestanzt. Abb. 4.8 zeigt die Geometrie der Proben.

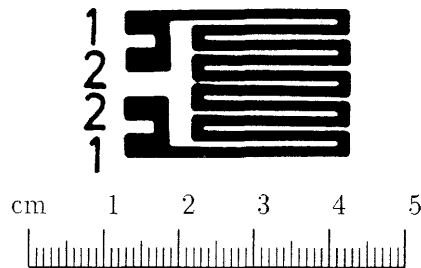


Abbildung 4.8: Geometrie der Widerstandsproben. 1: Anschlüsse zur Stromversorgung, 2: Meßklemmen.

4.3 Messungen am System Cu–Pt

4.3.1 Fernordnung in $\text{Cu}_{50}\text{Pt}_{50}$

Isochronen und Isothermen

Anhand der Isochrone (Abb. 4.9) von $\text{Cu}_{50}\text{Pt}_{50}$ können die wesentlichen Ordnungsprozesse in dieser Legierung diskutiert werden. Ausgangsmaterial waren Proben, die nach den Walzvorgängen mit Zwischenglühungen eine Stunde bei 850°C ausgelagert und dann abgeschreckt wurden. Diese Behandlung reicht aus, um jede Fernordnung im Material zu beseitigen. Die isochronen Auslagerungen wurden zwischen 200°C und 900°C in Schritten von 50 K mit einer Haltezeit τ von 20 Minuten durchgeführt.

Der erste merkbare Effekt tritt bei 300°C in Form einer leichten Widerstandsreduktion auf. Die Reduktion wird dann bei 350°C stärker und setzt sich bis etwa 550°C fort, wo ein Minimum durchlaufen wird. Die Widerstandsreduktion ist sehr signifikant, nämlich -80% das heißt eine Reduktion auf ein Fünftel des Ausgangswertes. Sie ist auf die bei etwa 300°C einsetzende Fernordnung zurückzuführen. In Analogie zum Verlauf der Nahordnungs-isochronen erwartet man, daß beim Umkehrpunkt die Gleichgewichtskurve

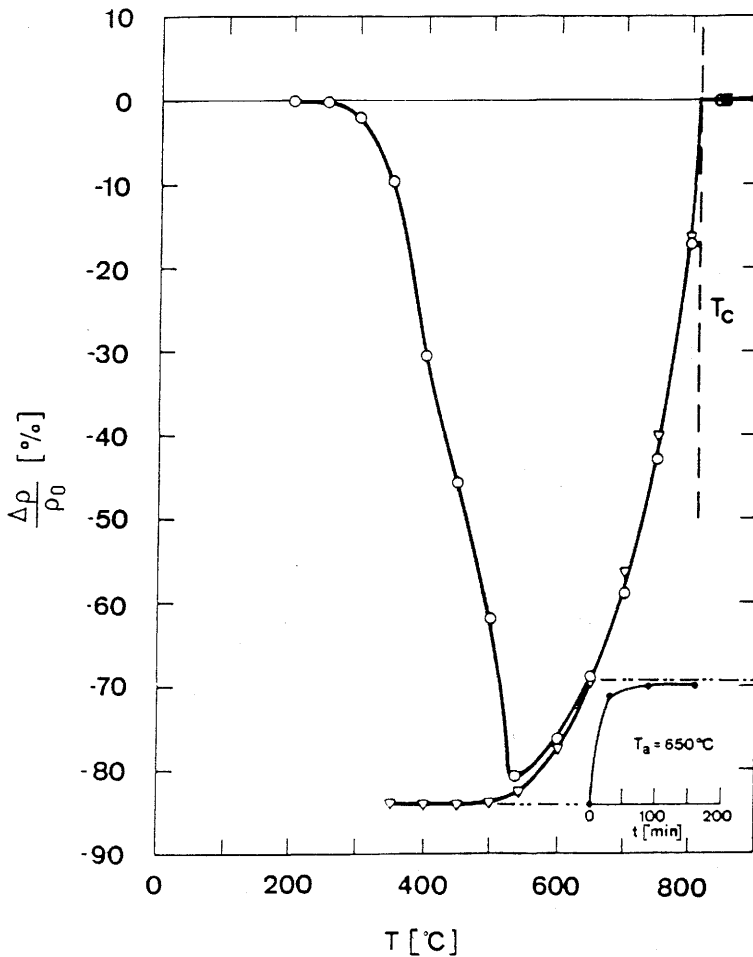


Abbildung 4.9: Isochrone und Isotherme von $\text{Cu}_{50}\text{Pt}_{50}$. Relative Änderung $\frac{\Delta \rho}{\rho_0}$ des gemessenen Widerstandes ρ bei isochroner Auslagerung mit $\tau=20$ Minuten und Temperaturschritten von $\Delta T = 50$ K. $\Delta \rho = \rho - \rho_0$, wobei sich ρ_0 auf den Widerstand der anfänglich von 850°C abgeschreckten Probe bezieht.

Kreise: Vorwärtsisochrone, Dreiecke: Rückwärtsisochrone, verbunden durch durchgezogene Linien. Quadrat: Widerstandswert der Ausgangsprobe. Die vertikale gestrichelte Linie ist die Phasengrenze bei $T_c = 812^\circ\text{C}$ [Han 58]. Unten rechts: Änderung des Widerstandes bei isothermer Auslagerung bei $T_a=650^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit von der Zeit. (---): verbindet Anfangs- und Endwerte des Widerstandes mit den entsprechenden Werten der Isochrone.

erreicht wird. Oberhalb dieser Temperatur steigt der Widerstand wieder an und erreicht bei 850°C wieder exakt den Ausgangswert. Das weist auf die gute Qualität der Abschreckprozedur und das Fehlen von Drifteffekten (zum Beispiel durch Oberflächenreaktionen) hin. Der Anstieg drückt die mit der Zunahme der Temperatur abnehmende Fernordnung aus. Oberhalb der Phasengrenze bei 812°C¹² ist der Widerstand dann innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Da kein Fernordnungseinfluß mehr zu erwarten ist, bedeutet dies, daß auch keine Nahordnung bei diesen Temperaturen mehr nachzuweisen ist. Es ist möglich, daß das Abschrecken von so hohen Temperaturen nicht schnell genug ist, um eine Nahordnung zu konservieren, die der Auslagerungstemperatur entspricht. Dafür sprechen die Beobachtungen bei Cu₃₀Pt₇₀, die auf ein Abkrümmen der Widerstandskurve oberhalb 800°C hinweisen¹³. Im System Cu₅₀Pt₅₀ kann also nur Fernordnung mit Sicherheit nachgewiesen werden¹⁴.

Die Rückwärtsisochrone folgt der Vorwärtsisochronen bis zum Umkehrpunkt bei etwa 550°C recht genau. Unterhalb dieser Temperatur schwenkt die Kurve auf einen konstanten Wert ein. Wie bei der Nahordnung (Abb. 4.3) ist die Atommobilität unterhalb des Minimums der Vorwärtsisochrone zu klein um in der kurzen Isochronenhaltezeit τ noch Ordnungsprozesse zuzulassen.

Die Kurve zwischen 550°C und 812°C scheint im wesentlichen die Gleichgewichtskurve der Fernordnung zu repräsentieren. Um dies genauer zu überprüfen, wurde eine Reihe von Isothermen aufgenommen. Eine davon ist in Abb. 4.9 rechts unten mit eingezeichnet. Nach der letzten isochronen Auslagerung bei 350°C wurde die Probe bei 650°C isotherm behandelt. Schon nach 30 Minuten (erster Punkt) ist der Widerstandswert der Isochrone bei 650°C fast erreicht. Weiteres Auslagern führt zu einer exakten Angleichung des Restwiderstandes an einen stationären Wert. Isothermen bei anderen Temperaturen führten zu ähnlichen Resultaten.

Vergleich mit den Messungen von Johansson und Linde

Johansson und Linde [Joha 27] geben zwei Meßreihen für den spezifischen elektrischen Widerstand von ungeordneten und geordneten Legierungen an. Zur Präparation ungeordneter Legierungen wurde bei einer Temperatur nahe dem Schmelzpunkt geglüht und dann durch Übergießen mit Wasser abgeschreckt, während langsames Abkühlen zu geordneten Legierun-

¹²nach [Han 58]. 820°C nach [Hul 73]

¹³siehe Abschnitt 4.3.2.

¹⁴Mittels anderer Methoden kann man für $T > T_c$ Nahordnung nachweisen [Wal 52, Chev 79, Chev 77, Hash 79].

gen führte¹⁵. Für 50 at.%Cu wird ein spezifischer Widerstand von $92.8 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ($18.6 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ für ungeordnete (geordnete) Proben angegeben (bei 18°C). Das entspricht einer Abnahme um -80% . Die Autoren schreiben, daß "kräftiges Abschrecken" nötig war, um einen hohen Wert für die ungeordneten Legierungen zu bekommen. Zu langsames Abschrecken führte zu teilweiser Ordnung und zu niedrigeren Widerstandswerten.

In einer neueren Arbeit [Lin 37] wird die Widerstandskurve für kaltgewalzte, abgeschreckte und getemperte Proben angegeben¹⁶. Zur Herstellung geordneter Proben wurde 400°C bei von 900 bis 300°C fallenden Temperaturen ausgelagert, zur Herstellung ungeordneter Proben kaltgewalzt oder einige Stunden bei Temperaturen um 900°C geglüht und dann abgeschreckt. Für 50 at.%Cu führt Ordnung zu einer Abnahme des Widerstandes von $85.6 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ (gewalzt) bzw. $78 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ (abgeschreckt) auf $10.15 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ (getempert), was einer Abnahme um -88% bzw. -86% entspricht. Die Abnahme in der vorliegenden Arbeit ist -84% was in Übereinstimmung mit den beiden Arbeiten steht. Die offensichtlich auf etwa -85% limitierte Abnahme des elektrischen Widerstandes drückt die Tatsache aus, daß selbst bei sehr reinen Materialien ein weitergehendes Fernordnen zumindest von Polykristallen durch bloße Temperaturbehandlung nicht möglich ist¹⁷.

Vergleich mit den Messungen von Torfs et al.

$\text{Cu}_{50}\text{Pt}_{50}$ ist von Torfs et al. [Tor 74] untersucht worden. Gemessen wurde zum einen der Widerstand einer Probe, die kontinuierlich (150 K/h) aufgeheizt wurde, wobei die Messung bei der jeweiligen Temperatur (in situ) vorgenommen wurde. Zum andern wurde eine Isochrone des gleichen Typs wie in der vorliegenden Arbeit aufgenommen, allerdings mit etwas anderen Parametern (30 Minuten Haltezeit, Temperaturschritte 20 K , Abschreckrate¹⁸ 20 K/s , Meßtemperatur 4.2 K). Die so gemessenen Daten sind in Abb. 4.10 reproduziert. Die in situ gemessene Kurve zeigt im Groben den gleichen Verlauf wie die Isochrone der vorliegenden Arbeit: Widerstandsabnahme ab 190°C , Minimum bei 610°C und ein scharfer Knick beim Phasenübergang. Die Isochrone (rechts) weist im Temperaturbereich von 200°C bis 700°C einen ähnlichen Verlauf auf, wie die in der vorliegenden Arbeit gemessene. Von 200°C bis 500°C ist eine Abnahme des Widerstandes zu sehen, welche Torfs et al. ebenfalls als Resultat der sich entwickelnden Fernordnung interpretieren. Die Widerstandsabnahme ist maximal bei etwa 500°C und

¹⁵In der Veröffentlichung [Joha 27] sind keine Auslagerungszeiten angegeben.

¹⁶siehe Abb. 4.1.

¹⁷Eine untere Grenze für den Restwiderstand ist der Wert der reinen Komponenten.

¹⁸Abschreckung direkt auf Heliumtemperatur.

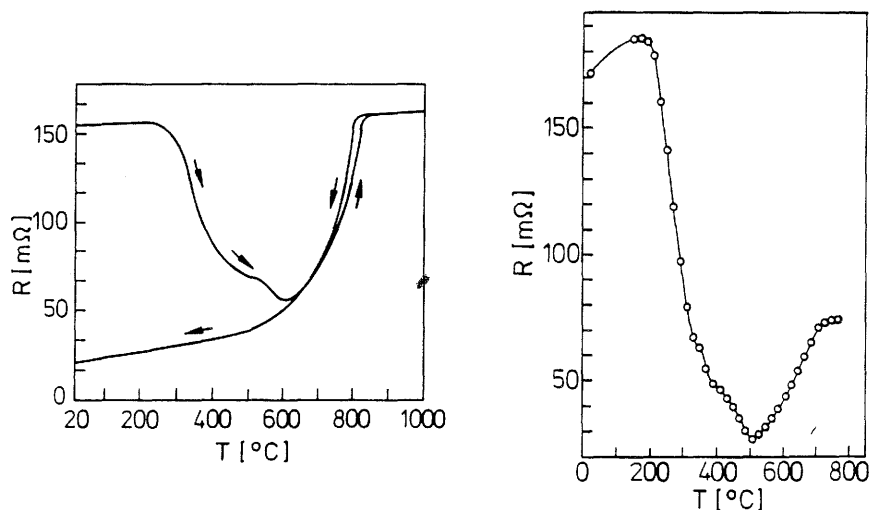


Abbildung 4.10: Isochronen von $\text{Cu}_{50}\text{Pt}_{50}$ [Tor 74]. Links: kontinuierliche Aufheizung und Messung in situ, Rechts: Stufenweises Auslagern und Messung bei 4.2 K.

beträgt -85% bezüglich des Ausgangswerts, was sich mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit (-84%) deckt. Oberhalb 500°C nimmt der Widerstand aufgrund abnehmender Fernordnung zu. Wegen der schlechten Abschreckrate bei den Experimenten von Torfs (etwa 50 mal langsamer als in der vorliegenden Arbeit) kann die Widerstandskurve nicht bis über die Phasengrenze verfolgt werden, sondern krümmt schon bei etwa 700°C in die Horizontale ab. Das bedeutet, daß bei 700°C schon während der Abschreckung, die einige Sekunden dauert, Fernordnung stattfindet, was einen Hinweis auf die Relaxationszeit der Fernordnung liefert. Die Steigung der Isochrone von Torfs et al. ist in etwa gleich groß wie die der Isochrone der vorliegenden Arbeit.

Ein Unterschied besteht unterhalb 200°C , wo die Autoren einen Widerstandsanstieg zwischen Raumtemperatur und 200°C um etwa 20% beobachten. Sie führen den Anstieg auf eine sich entwickelnde Nahordnung zurück, die sie auch in ihren Resultaten der diffusen Elektronenstreuung wahrzunehmen glauben. Diese Interpretation darf jedoch bezweifelt werden. Erstens kann in den Isochronen der vorliegenden Arbeit, auch bei den anderen Zusammensetzungen, bei so niedrigen Temperaturen keinerlei Widerstandsänderung beobachtet werden, und zweitens ist ein Anstieg um 20%

entsprechend der Erfahrungen auch mit anderen Systemen viel zu groß für einen Nahordnungsprozess. Es könnte sich daher um ein experimentelles Artefakt von Torfs et al. handeln.

Präparation von geordnetem CuPt

Zur Untersuchung der Eigenschaften von geordnetem CuPt ist es wichtig, ein Verfahren zu besitzen, mit dem eine Präparation solcher Proben möglich ist. Es ist klar, daß eine perfekte Fernordnung zum Einkristall nicht möglich ist. Beim Ordnen bilden sich kleine Keime, die lokal die Atomanordnung der Fernordnung besitzen und die dann auf Kosten nicht geordneter Bereiche wachsen. Bei tieferen Temperaturen ist jedoch die Atommobilität zu klein, um die Umordnung der Atome weiterführen zu können und es bleibt ein Polykristall zurück, der nur lokal ferngeordnet ist.

Die Ergebnisse der Isochronenmessungen können nun dazu verwendet werden, eine optimale Auslagerungsprozedur zu entwickeln. In Tabelle 4.1 sind Verfahren zur Herstellung von geordnetem CuPt von drei Autoren mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit verglichen. Den drei Arbeiten¹⁹ ist gemeinsam, daß in Unkenntnis der Relaxationszeiten der Fernordnung übermäßig lang geglüht wurde. So glühen alle Autoren bei 750°C einen, drei oder gar 14 Tage, obwohl die Relaxationszeit für die Ordnung bei dieser Temperatur höchstens im Minutenbereich liegt. Auf der anderen Seite ist Glühen bei Temperaturen unterhalb 250°C sinnlos, da wegen der kleinen Atommobilität die bei dieser Temperatur ablaufenden Ordnungsprozesse minimal sind. Auf diesen Überlegungen aufbauend wurde ein Temperaturprogramm geschaffen, das in weniger als einem Zehntel der Zeit abläuft, die bei den Programmen der anderen Autoren benötigt wird. Es ist in der rechten Spalte von Tabelle 4.1 aufgeführt. Ausgehend vom ungeordneten Zustand bei 850°C wird die Gleichgewichtskurve der Rückwärtsisochrone bis 450°C durchlaufen, wobei die Auslagerungsintervalle von 1^h bei 750°C bis 20^h bei 450°C zunehmen. Unter 450°C wird nicht geglüht, sondern lediglich bis 200°C im Ofen ausgekühlt.

Die so präparierten Proben wurden von Kuentzler [Kue 88b] auf den linearen Koeffizienten der spezifischen Wärme hin vermessen. Die gemessenen γ -Werte stimmen sehr genau mit den von Martin [Mart 78] nach 60 Tagen Glühzeit gemessenen überein²⁰. Das zeigt, daß hier Fernordnung zumindest in einem zur Untersuchung elektronischer Größen ausreichenden Maß präpariert wurde.

¹⁹ und anderen wie zum Beispiel [Lin 37, Wal 52].

²⁰ siehe Tabelle 3.6 auf Seite 105.

Autor	Roessler	Chevalier	Martin	
mechanische Vorbehandlung	—	—	—	Walzen mit Zwischen-glühen
Vorglühen	5 ^h 1250–1350°C	2 ^h 1100°C	30 ^d 1100°C	1 ^h 850°C
Auslagerung	850°C → 490°C $\Delta T \approx 50 K$ je 24 ^h 4 ^d 490°C 14 ^d →200°C	Abkühlen auf 760°C 14 ^d 460°C	Abkühlen auf 760°C 3 ^d 750°C 5 ^d 650°C 2 ^d 550°C 4 ^d 450°C 3 ^d 350°C 4 ^d 300°C 7 ^d 250°C	1 ^h 750°C 2 ^h 700°C 8 ^h 600°C 18 ^h 500°C 20 ^h 450°C 2 ^h →200°C
Abkühlen	langsam →20°C	langsam →20°C	langsam →20°C	

Tabelle 4.1: Programme zur Präparation von geordnetem CuPt. Mitte: nach [Roe 64, Chev 79, Mart 78], Rechts: vorliegende Arbeit. Die Behandlung besteht aus den Einzelschritten in der Reihenfolge von oben nach unten.

4.3.2 Nahordnung und Fernordnung in Cu₃₀Pt₇₀

Das Isochronenexperiment wurde auch an Cu₃₀Pt₇₀ ausgeführt (Abb. 4.11). Vor der Messung wurde die Probe eine Stunde bei 700°C geglüht und dann abgeschreckt. Schon bei 200°C kann eine leichte Abnahme des Widerstandes beobachtet werden. Der steile Abfall, der die einsetzende Fernordnung kennzeichnet, beginnt erst bei etwa 450°C. Nach dem Minimum bei 540°C steigt der Widerstand wieder steil an, um bei 700°C den ursprünglichen Wert zu erreichen²¹. Die Abnahme des Widerstandes durch die Fernordnung ist bei dieser Zusammensetzung wesentlich schwächer als bei der äquiatomaren Legierung mit 50 at.%Cu, was eine Folge der Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung ist, bei der die Ordnungstendenz generell am größten ist. Auch setzt die Fernordnung erst bei einer höheren Temperatur ein, als es bei 50 at.%Cu der Fall war, was auch auf die geringere Neigung zur Ordnung in dieser Legierung zurückzuführen ist.

²¹ Abermals ein Zeichen für eine gute Abschreckrate und völlige Reproduzierbarkeit des Verfahrens.

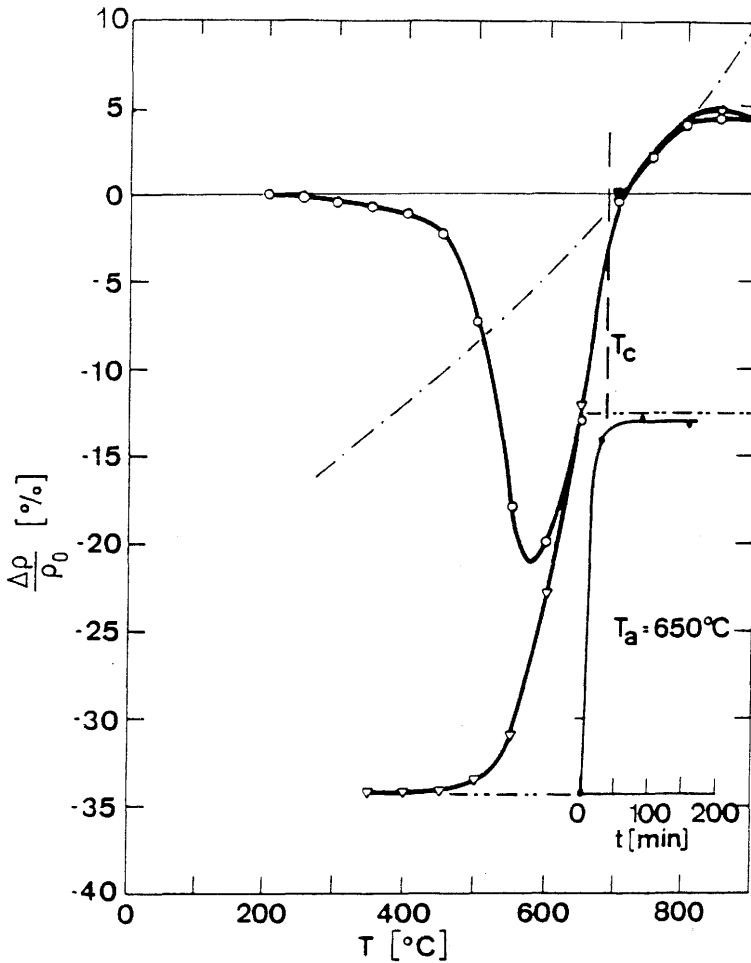


Abbildung 4.11: Isochrone und Isotherme von $\text{Cu}_{30}\text{Pt}_{70}$. Relative Änderung $\frac{\Delta\rho}{\rho_0}$ des gemessenen Widerstandes ρ bei isochroner Auslagerung mit $\tau=20$ Minuten und $\Delta T = 50$ K. $\Delta\rho = \rho - \rho_0$, wobei sich ρ_0 auf den Widerstand der anfänglich von 700°C abgeschreckten Probe bezieht.

Kreise: Vorwärtsisochrone, Dreiecke: Rückwärtsisochrone, verbunden durch durchgezogene Linien. Quadrat: Widerstandswert der Ausgangsprobe. Die vertikale strichlierte Linie ist die Phasengrenze bei $T_c = 685^\circ\text{C}$ [Han 58]. $(-\cdot-)$: hypothetische Gleichgewichtskurve der Nahordnung.

Unten rechts: Änderung des Widerstandes bei isothermer Auslagerung bei $T_a=650^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit von der Zeit. $(-\cdot-)$: verbindet Anfangs- und Endwerte des Widerstandes mit den entsprechenden Werten der Isochrone.

Im Unterschied zu $\text{Cu}_{50}\text{Pt}_{50}$ steigt der Widerstand oberhalb der Phasengrenze bei 700°C ²² weiter an, bis er bei etwa 800°C stationär wird. Die Widerstandszunahme oberhalb der Temperatur T_c muß auf Nahordnung zurückgeführt werden, die sich im System ausbilden kann. Die Punkte für 700°C , 750°C und 800°C liegen alle etwa auf einer Strecke. Verlängert man sie über die Phasengrenze hinweg nach unten, so erhält man eine hypothetische Gleichgewichtskurve (in Abb. 4.11 miteingezeichnet), die bei verschwindender Fernordnung die Gleichgewichtskurve der Nahordnung angäbe. Die Nahordnung könnte auch für die leichte Widerstandsreduktion im Bereich zwischen 200°C und 400°C verantwortlich sein, indem sie eine treibende Kraft in Richtung auf einen Gleichgewichtszustand hin bewirkte, der einen niedrigeren Widerstand besitzt. Das Abkrümmen der Nahordnungskurve oberhalb 800°C ist ein Effekt zu langsamer Abschreckung. Offensichtlich ist diese Temperatur die Obergrenze, bei der Nahordnung mit den experimentellen Parametern der vorliegenden Arbeit untersucht werden kann, was auch der Grund dafür sein könnte, daß bei $\text{Cu}_{50}\text{Pt}_{50}$ oberhalb der Phasengrenze keine Nahordnung nachgewiesen werden konnte.

Die Rückwärtsisochrone folgt der Vorwärtsisochronen bis etwa 600°C . Bei noch geringeren Temperaturen sinkt sie jedoch auf einen Widerstandswert von -35% ab, bis sie aufgrund zu klein werdender Atommobilität in die Horizontale abkrümmt. Isothermenexperimente zeigen, daß die Rückwärtsisochrone der Gleichgewichtskurve oberhalb 600°C sehr nahe kommt. In Abb. 4.11 ist eine Isotherme bei 650°C zu sehen, die an einer Probe durchgeführt wurde, die bei 350°C auf der Rückwärtsisochronen nicht ins Gleichgewicht gekommen war. Schon nach einer halben Stunde ist der Isochronenwert des Widerstandes bei 650°C wieder erreicht.

Vergleich mit den Messungen von Johansson und Linde

Laut Johansson und Linde [Joha 27] führt Ordnung in $\text{Cu}_{30}\text{Pt}_{70}$ zu einer Widerstandsreduktion von -40% , laut Linde [Lin 37] von -54% . Die in der vorliegenden Arbeit gemessene Reduktion von nur -34% muß darauf zurückgeführt werden, daß in der Auslagerungszeit τ zumindest bei Temperaturen unter 500°C das volle Gleichgewicht noch nicht erreicht wurde. Darauf deutet auch die Diskrepanz zwischen Vorwärts- und Rückwärtsisochrone in Abb. 4.11 hin.

²² nach [Han 58], 685°C [Hul 73]

4.3.3 Nahordnung und Fernordnung in $\text{Cu}_{65}\text{Pt}_{35}$

Abb. 4.12 zeigt die Isochrone von $\text{Cu}_{65}\text{Pt}_{35}$.²³ Das Bild, das sich hier ergibt ist von dem der zwei oben diskutierten Systeme völlig verschieden. Das eine Stunde bei 700°C vorgeglühte und dann abgeschreckte Ausgangsmaterial weist bei isochroner Auslagerung bis etwa 400°C einen leichten Widerstandsanstieg und dann darüber bis 460°C eine starke Zunahme auf. Die gesamte Widerstandsänderung ist jedoch mit etwa 2% wesentlich kleiner als die Widerstandsänderung bei der Fernordnung und außerdem positiv. Es handelt sich offensichtlich um Nahordnung, die im Gegensatz zu der bei $\text{Cu}_{30}\text{Pt}_{70}$ auftretenden den Widerstand vergrößert. Bei 460°C wird ein Maximum durchlaufen, was, wie bei der Diskussion der schematischen Isochrone in Abb. 4.3 festgestellt, das Erreichen der Gleichgewichtskurve der Nahordnung bedeutet. Oberhalb 500°C fällt der Widerstand wieder ab um bei 700°C seinen Ausgangswert anzunehmen²⁴. Die Rückwärtsisochrone folgt der Vorwärtsisochronen recht genau und schwenkt bei etwa 400°C in die Horizontale ein. Die abfallende Kurve stellt also zwischen 460 und 700°C eine Gleichgewichtskurve dar. Zwei Isothermenexperimente, die das belegen, sind in Abb. 4.12 aufgenommen. Isotherme Auslagerung bei 400°C an einem Material, das aufgrund zu kleiner Atommobilität bei der isochronen Auslagerung bei 350°C nicht ins Gleichgewicht gekommen war, führt dazu, daß der Widerstand sich entsprechend einer Zunahme der Nahordnung erhöht und sich auf den Wert einstellt, der auf der Verlängerung der Gleichgewichtskurve liegt. Die Gleichgewichtskurve kann also nach oben weitergeführt werden wie es im Abschnitt 4.1.3 schon diskutiert worden ist. Eine zweite Isotherme bei 650°C führt wieder auf den Widerstandswert, den die Isochrone bei 650°C aufwies.

Bei der ersten Isochrone in Abb. 4.12 wird die Phasengrenze bei einer Temperatur $T_c = 620^\circ\text{C}$ [Han 58] überquert, ohne daß ein Einfluß der Fernordnung erkennbar wäre. Eine in der Abbildung gestrichelt gezeichnete Isochrone zeigt, daß dies nicht selbstverständlich ist. Es ist die Isochrone an einer Probe, die nach dem Walzen nur kurz bei 850°C ausgeglüht wurde und bei der die Haltezeit der Isochrone τ geringfügig länger als 20 Minuten war. Bei tiefen Temperaturen ist ein Widerstandsanstieg infolge der sich entwickelnden Nahordnung zu beobachten. Ab 470°C , also noch vor Erreichen der Gleichgewichtskurve der Nahordnung, beginnt der Widerstand jedoch zu fallen. Er fällt solange ab, bis die Phasengrenze bei 620°C erreicht ist. Bei dieser thermischen Behandlung macht sich offenbar die Fernordnung in-

²³ Die Isochrone wurde für zwei verschiedene Widerstandsproben aus dem selben Material aufgenommen, um etwaige statistischen Schwankungen nachweisen zu können. Beide Meßreihen ergaben aber nahezu identische Resultate.

²⁴ siehe Fußnote auf Seite 130.

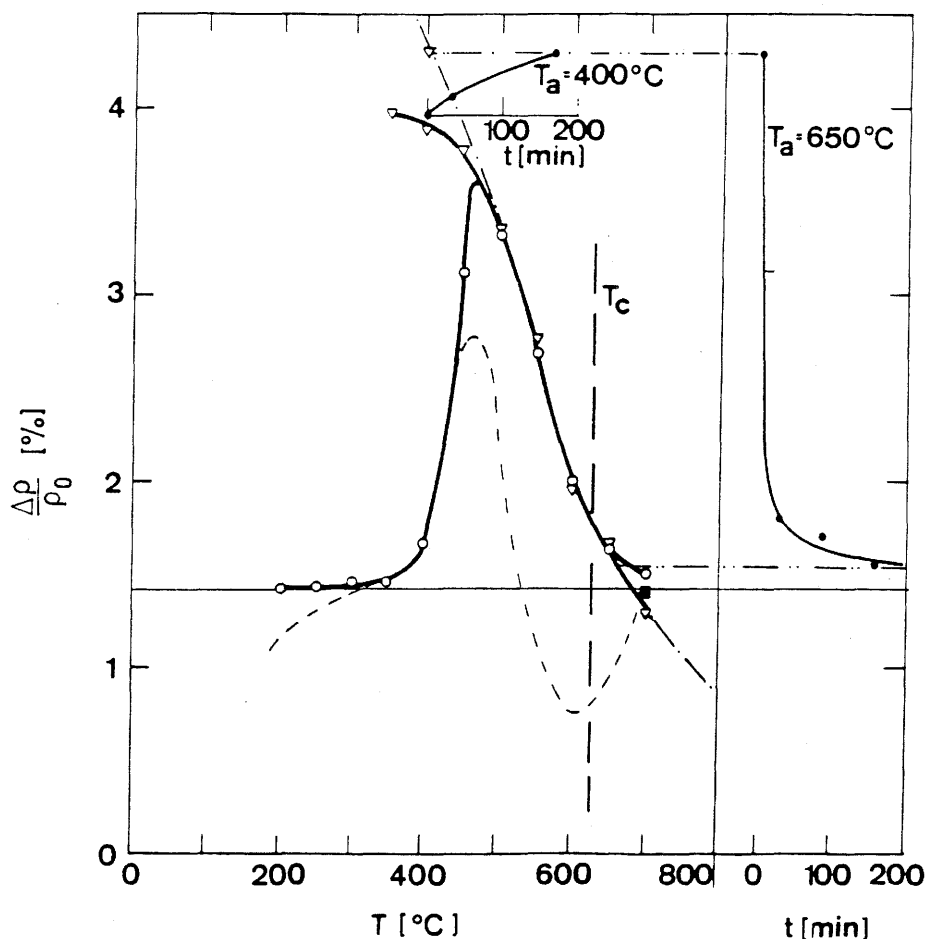


Abbildung 4.12: Isochronen und Isothermen von $\text{Cu}_{65}\text{Pt}_{35}$. Relative Änderung $\frac{\Delta\rho}{\rho_0}$ des gemessenen Widerstandes ρ bei isochroner Auslagerung. $\Delta\rho = \rho - \rho_0$, wobei sich ρ_0 auf den Widerstand der kaltgewalzten Probe bezieht. Die Probe wurde anfänglich bei 700°C gegläht und dann abgeschreckt. Die vertikale gestrichelte Linie ist die Phasengrenze bei $T_c = 620^\circ\text{C}$ [Han 58]. Quadrat: Widerstandswert der Ausgangsprobe.

(—) : 1. Isochrone. $\tau=20$ Minuten, $\Delta T=50$ K. Kreise: Vorwärtsisochrone, Dreiecke: Rückwärtsisochrone, verbunden durch durchgezogene Linien.

(---) : Gleichgewichtskurve der Nahordnung.

(---) : 2. Isochrone. $\tau=25$ Minuten, $\Delta T=50$ K. Probe nur kurz gegläht.

Kleines Bild oben: Widerstand bei isothermer Auslagerung bei $T_a=400^\circ\text{C}$. Bild rechts: $T_a=650^\circ\text{C}$. (---) : verbindet Anfangs- und Endwerte des Widerstandes der Isotherme mit den entsprechenden Werten der Isochrone.

folge der etwas längeren Haltezeit und der zu kurzen Vorglühung schwach bemerkbar. Oberhalb der Phasengrenze kehrt die Widerstandskurve wieder zur Gleichgewichtskurve der Nahordnung zurück, da sich die Fernordnung bei $T > T_c$ vollkommen auflöst. Um zu verifizieren, daß es sich bei der Widerstandsabnahme wirklich um einen Fernordnungseinfluß handelt, wurde die Probe bei 500°C isotherm ausgelagert. Man beobachtet eine starke Widerstandsabnahme um -8% in 6^h (Abb. 4.13, $t \leq 385$ min.). Wird die Probe

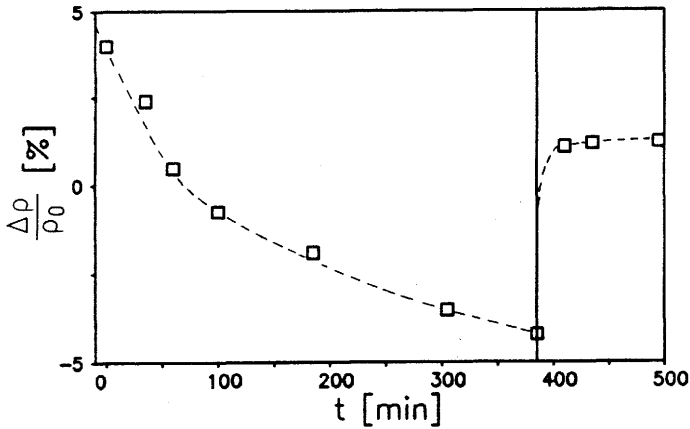


Abbildung 4.13: Isothermen von $\text{Cu}_{65}\text{Pt}_{35}$. Erster Bereich ($0 \leq t \leq 385$ min.: Auslagerung bei 500°C, zweiter Bereich ($385 < t \leq 495$ min.: Auslagerung bei 680°C).

dann bei einer Temperatur $T > T_c$ geglüht, so geht der Widerstand wieder auf den Wert auf der Gleichgewichtskurve der Nahordnung zurück.

Hiermit ist gezeigt, daß Nahordnung und Fernordnung auch bei dieser Zusammensetzung koexistieren können. Allerdings ist das Vorzeichen der Widerstandsänderung bei Nahordnung und Fernordnung verschieden – im Gegensatz zur Situation bei $\text{Cu}_{30}\text{Pt}_{70}$ – so daß die beiden Effekte ohne weiteres getrennt werden können. Das wird auch erleichtert durch die Tatsache, daß die Relaxationszeiten der Nahordnung kürzer sind als die der Fernordnung. So kann man durch kurzes Auslagern bei der isochronen Behandlung die Ausbildung der Fernordnung ganz unterdrücken und über den ganzen Temperaturbereich Zustände reiner Nahordnung präparieren. Zur Unterdrückung der Fernordnung trägt auch ein ausgiebiges Vorglühen oberhalb T_c bei. Dadurch werden etwaige Kristallisationskeime beseitigt, die die Fernordnung erleichtern könnten.

Vergleich mit den Messungen von Johansson und Linde

Die beiden Arbeiten von Johansson und Linde [Joha 27, Lin 37] sagen widersprüchliches über die Widerstandsänderung bei Fernordnung aus. Aus der älteren Arbeit [Joha 27, Abb.4] kann eine Widerstandsabnahme um etwa -15% bei Fernordnung abgeschätzt werden, während die spätere Arbeit [Lin 37] auch nach 400^h Auslagerung bei hohen Temperaturen keinen Fernordnungseinfluß feststellt. Insofern stehen die Meßergebnisse hier mit mehr als -8% in Übereinstimmung mit der älteren Arbeit.

Präparation nahgeordneter Proben

Die durch die Auswertung der Isochronen und Isothermen gewonnenen Erkenntnisse können nun dafür verwendet werden, nahgeordnete Proben herzustellen. Es wurden Proben mit drei verschiedenen Nahordnungsgraden präpariert, an denen dann der lineare Koeffizient der spezifischen Wärme²⁵ und die Spin-Gitter-Relaxationszeit²⁶ gemessen wurden. Die Wärmebehandlung bestand aus folgenden Schritten:

1. Die gewalzten Ausgangsmaterialien wurden langsam mit ≈ 5 K/s auf 850°C erwärmt und bei dieser Temperatur 2 Stunden gehalten.
2. Dann wurden die Proben langsam mit ≈ 2.5 K/s auf Raumtemperatur abgekühlt und dann mit der selben Rate wieder auf 850°C gebracht.
3. Nach 20 Minuten Auslagerung wurde von 850°C abgeschreckt.
4. Alle Proben wurden 20 Minuten bei 700°C geglüht und abgeschreckt. Dann wurde ein Drittel der Probenmenge entnommen ($\rightarrow$ Probe I).
5. Das restliche Probenmaterial wurde bei 550°C 30 Minuten geglüht und dann abgeschreckt. Die Hälfte des Materials wurde entfernt ($\rightarrow$ Probe II).
6. Schließlich wurde das letzte Drittel des Materials 200 Minuten bei 400°C ausgelagert und dann abgeschreckt ($\rightarrow$ Probe III).

Bei diesem Programm wird die Isochrone der Legierung rückwärts durchlaufen, wobei die Haltezeiten so sind, daß Gleichgewichtszustände angenommen werden. Der Zustand der Probe I entspricht dann einem Gleichgewichtszustand der Nahordnung zu 700°C, der der Probe II zu 550°C und der der Probe III zu 400°C.

²⁵ wird zur Zeit von R. Kuentzler gemessen.

²⁶ siehe Abschnitt 5.2.4.

4.3.4 Nahordnung und Fernordnung in $\text{Cu}_{71}\text{Pt}_{29}$

Die Isochrone von $\text{Cu}_{71}\text{Pt}_{29}$ ist in Abb. 4.14 zu sehen. Das Ausgangsmaterial wurde bei 550°C eine Stunde lang gegläht und dann abgeschreckt. Die Temperatur wurde so gewählt, daß sie sicher oberhalb der Temperatur des Phasenübergangs liegt, die bei dieser Temperatur aus dem Phasendiagramm (Abb. 4.2) allerdings nur grob abgeschätzt werden kann (405°C [Han 58, Hul 73]). Wie bei 65 at.%Cu ändert sich der Widerstand erst bei 350°C . Nach einer leichten Abnahme um -0.15% steigt der Widerstand um etwa 1% an, um bei 470°C ein Maximum zu erreichen. Bei noch höheren Temperaturen fällt der Widerstand dann bis 800°C fast linear ab. Der Ausgangswert von 550°C wird wieder gut getroffen²⁷. Die Rückwärtsisochrone folgt bis etwa 520°C der Vorwärtsisochrone, so daß die abfallende Kurve zwischen 520 und 800°C als Gleichgewichtskurve der Nahordnung zu interpretieren ist. Die Nahordnung hat hier die selbe Charakteristik wie bei $\text{Cu}_{65}\text{Pt}_{35}$. Bei Temperaturen unterhalb 500°C nimmt der Widerstand wieder ab. Trotz der für mikrostrukturelle Veränderungen ausreichenden Atommobilität entfernt sich der Wert des elektrischen Widerstandes von der ansteigenden Gleichgewichtskurve. Hier setzt sich offenbar die Fernordnung gegen die konkurrierende Nahordnung durch. Zwei Punkte müssen erwogen werden:

1. Die Phasenübergangstemperatur T_c kann nicht den Wert haben, der aus dem Phasendiagrammen extrapoliert werden kann (405°C), sondern muß etwa 520°C betragen. Entweder sind die Phasendiagramme [Han 58, Hul 73] im Bereich um 70 at.%Cu ungenau, oder der Kupfergehalt der bei der Messung verwendeten Probe war um etwa 3 at.% niedriger als der vorausgesetzte Sollwert.
2. Bei der Vorwärtsisochrone könnte die kleine Widerstandsreduktion bei 350°C mit Fernordnung erklärt werden. Allerdings ist es dann bemerkenswert, daß sich bei 400°C die Nahordnung gegen die Fernordnung durchsetzt und der Widerstand steigt, während bei der Rückwärtsisochrone die Fernordnung dominiert. Es handelt sich hier jedoch um minimale Effekte, so daß die Ursache dieses Hystereseeffekts mikrostrukturelle Veränderungen beim Durchlaufen der Vorwärtsisochrone bei den hohen Temperaturen sein könnten. Sie bewirken eventuell eine Homogenisierung der Probe und haben damit zur Folge, daß sich die Fernordnung leichter einstellen kann.

Eine Isotherme bei 400°C zeigt eine Abnahme des Widerstandes in drei Stunden um -0.3% , was ebenfalls auf eine leichte Fernordnung hindeutet.

²⁷ siehe Fußnote auf Seite 130.

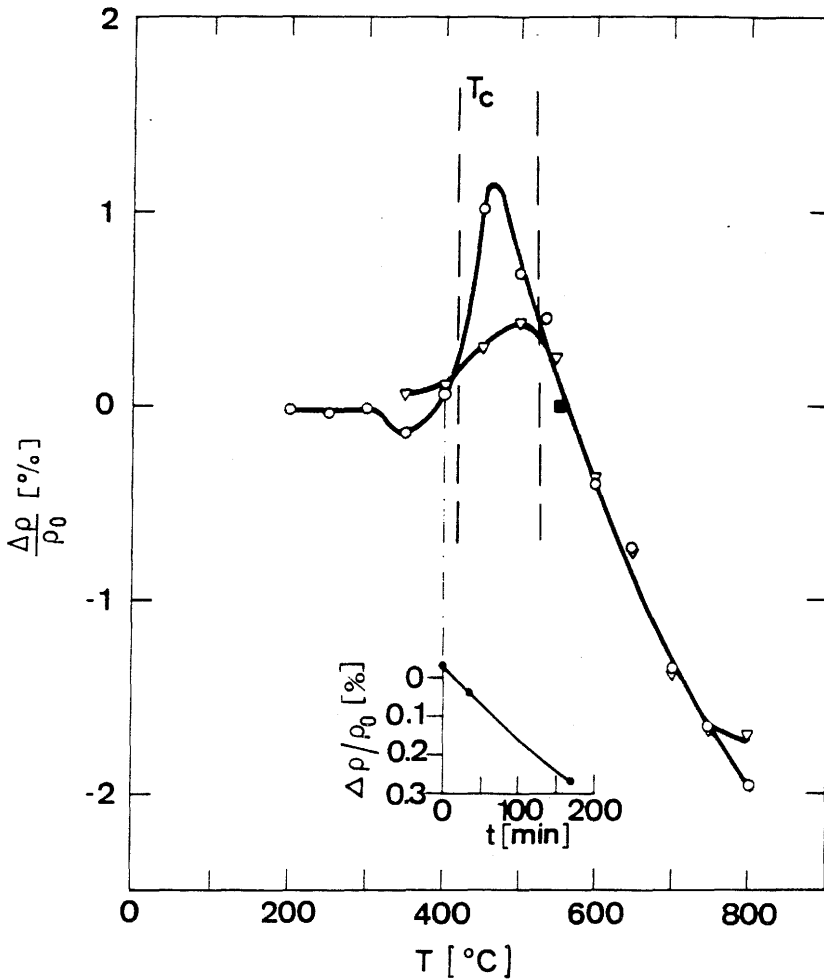


Abbildung 4.14: Isochrone und Isotherme von $\text{Cu}_{71}\text{Pt}_{29}$. Relative Änderung $\frac{\Delta\rho}{\rho_0}$ des gemessenen Widerstandes ρ bei isochroner Auslagerung ($\tau=20$ Minuten, $\Delta T=50$ K). $\Delta\rho = \rho - \rho_0$, wobei sich ρ_0 auf den Widerstand der Ausgangsprobe bezieht, die bei 550°C gegläht und dann abgeschreckt wurde. Die vertikalen strichlierten Linien sind die Phasengrenzen bei $T = T_c$ (links 405°C nach [Han 58, Hul 73], rechts: 520°C vorliegende Arbeit).

Kreise: Vorwärtsisochrone, Dreiecke: Rückwärtsisochrone, verbunden durch durchgezogene Linien. Quadrat: Widerstandswert für die Ausgangsprobe. Kleines Bild: Widerstand in Abhängigkeit von der Zeit bei isothermer Auslagerung bei 400°C .

Vergleich mit den Messungen von Johansson und Linde

Wie bei $\text{Cu}_{65}\text{Pt}_{35}$ stehen die Messungen in Einklang mit der älteren Arbeit [Joha 27], die für Zusammensetzungen von etwa 70 at.%Cu praktisch keine Widerstandsänderung durch Glühen feststellt, und im Widerspruch zur neueren Arbeit [Lin 37] steht, die eine Widerstandsänderung um etwa -18% angibt.

4.3.5 Diskussion

Fernordnung

Der Einfluß der Fernordnung auf den Widerstand ist bei 50 at.%Cu am stärksten und fällt zu 30 at.%Cu leicht und zu 65 at.%Cu stark ab. Das hängt damit zusammen, daß das Phasendiagramm von Cu-Pt (Abb. 4.2) asymmetrisch ist und die Zusammensetzung von $\text{Cu}_{30}\text{Pt}_{70}$ nahe bei der stöchiometrischen Zusammensetzung CuPt_3 liegt. $\text{Cu}_{71}\text{Pt}_{29}$ wurde gewählt, da es genau im Gebiet zwischen der L1_1 - und der L1_2 -Phase liegt, wo der Fernordnungseinfluß äußerst gering ist. Zur Untersuchung der Nahordnung eignet sich deshalb das Gebiet zwischen 65 und 71 at.%Cu am besten.

Nahordnung

Während für Cu-reiche Legierungen (65 und 71 at.%Cu) die Nahordnung den Widerstand erhöht, gilt für die Pt-reiche Legierung (30 at.%Cu) das Gegenteil. Dieser Zeichenwechsel der λ in Gl. 4.2 stimmt mit den Vorhersagen der in Abschnitt 4.1.1 erwähnten vereinfachten Theorien der Ordnungsabhängigkeit des Widerstandes überein. So untersuchen Katsnelson et al. [Kat 67] mittels der Theorie von Asch und Hall [Asch 63] (ausgehend von abgeschirmten Coulomb-Potentialen) fcc-Legierungssysteme mit verschiedenen Konzentrationen von Leitungselektronen und plausiblen Abschirmkonstanten. Sie kommen zum Schluß, daß Nahordnung in der ersten Schale ($\alpha_1 < 0$) für kleine Leitungselektronen-Konzentrationen pro Atom n zu einer Reduktion des Widerstandes führt, während Nahordnung in der zweiten Schale ($\alpha_2 < 0$) für große n zu einer Erhöhung des Widerstandes führt. Nimmt man an daß erstens die Nahordnung in Cu-Pt von den ersten beiden Schalen bestimmt wird und zweitens die Leitungselektronen-Konzentration n von Platin zu Kupfer von Null auf Eins zunimmt, so erklärt dieses Modell den Vorzeichenwechsel, da $\text{Cu}_{30}\text{Pt}_{70}$ eine kleine Leitungselektronen-Konzentration hat ($n=0.3$), während $\text{Cu}_{71}\text{Pt}_{29}$ 0.71 Leitungselektronen pro Atom besitzt.

Rechnungen an nahgeordneten Systemen, die durch einfache Tight-Binding-Hamiltonoperatoren beschrieben werden [Rich 83], ergeben ein ähnliches Bild. Für ein konstantes Gitter und starre Bänder führt eine Verschie-

bung der Fermienergie zu höheren Energien zu einem Vorzeichenwechsel von λ_1 von Minus nach Plus wenn $\alpha_1 = 0.01$ ist. Das paßt zum experimentellen Befund für Cu–Pt, denn relativ zu den Bändern verschiebt sich die Fermienergie mit zunehmender Kupferkonzentration nach oben.

Die Nahordnungseffekte in den kupferreichen Legierungen bewirken Änderungen des elektrischen Widerstandes um etwa 3% über den ganzen untersuchten Temperaturbereich. Nimmt man an, daß sich der Nahordnungsparameter α_1 dabei um höchstens 0.2 verändert, so kann man aus Abb. 3.33 auf Seite 95 ablesen, daß sich die Zustandsdichte infolge der Nahordnung auch etwa um 3% ändert. Da die elektrische Leitfähigkeit über die Spektralfunktionen indirekt auch von den Zustandsdichten abhängt, ist diese Übereinstimmung plausibel.

Abschließend muß bemerkt werden, daß die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Nahordnung zu ungenügend verstanden ist, um weitergehende Interpretationen zuzulassen.

Zusammenfassung von Kapitel 4

- Alle untersuchten Legierungen zeigen Fernordnung.
- Für 30 und 50 at.%Cu können Gleichgewichtskurven der Fernordnung über den ganzen Temperaturbereich gemessen werden.
- Für 30, 65 und 71 at.%Cu tritt Nahordnung auf.
- Die Widerstandsänderung mit der Nahordnung weist einen Vorzeichenwechsel beim Übergang von Pt- zu Cu-reichen Legierungen auf, der mittels einfacher Modelle plausibel gemacht werden kann.
- Durch Ausnützung der verschiedenen Relaxationscharakteristiken von Nahordnung und Fernordnung können beide Ordnungstypen getrennt behandelt und präpariert werden.
- Thermische und mechanische Vorbehandlung beeinflusst die Einstellung von Ordnung.
- Die Widerstandsmeßtechnik erweist sich als sehr nützliches Hilfsmittel um einen genauen Einblick in die Erscheinungsformen und die Kinetik von Ordnungsprozessen zu erhalten.

Kapitel 5

NMR-Experimente an Cu-Pt

Um die theoretisch berechneten Spin-Gitter-Relaxationszeiten der Kernspinresonanz (NMR) für ungeordnete, nahgeordnete und ferngeordnete Cu-Pt Legierungen experimentell überprüfen zu können, wurde eine Reihe von NMR-Messungen durchgeführt. Dabei wurden die selben vier Cu-Pt Legierungen verwendet, wie für die Widerstandsmessungen, da für diese Kenntnisse über die in ihnen ablaufenden Ordnungsprozesse vorlagen.

Die Messung der T_1 -Zeit und des elektrischen Widerstandes unterscheiden sich bezüglich der Genauigkeit. Während Widerstandsänderungen im Bereich von Zehntelprozenten ohne weiteres nachweisbar sind, ist die Unsicherheit bei der Messung der T_1 -Zeit um ein bis zwei Größenordnungen größer. Aus diesem Grunde liegen die Effekte der Nahordnung schon an der Nachweisgrenze der T_1 -Meßtechnik, während sie durch Auswertung von Widerstandsmessungen deutlich zutage treten. Der nicht zu übersehende Vorteil von T_1 -Messungen ist jedoch der direkte Zusammenhang der T_1 -Zeit mit elektronischen Zustandsdichten und damit die einfachere Interpretation der Meßdaten.

5.1 Durchführung der Messungen

5.1.1 NMR-Spektrometer

Die Komponenten des NMR-Pulsspektrometers, die schon in anderen Arbeiten des Arbeitskreises beschrieben worden sind [Herb 79, Soch 80, Ban 85, Grä 89, Soch iV] werden im folgenden nur stichwortartig erwähnt. Nur neue Entwicklungen werden genauer beschrieben.

Magnet: 300 MHz¹ Kryomagnet mit Raumtemperaturbohrung (Oxford Instruments).

Kryostat: Durchflußkryostat mit einer tiefsten erreichbaren Temperatur von 3.8 K (Oxford Instruments).

Empfangsteil: Besteht aus Vorverstärker, Demodulator, Dämpfungsdekade und Empfangsverstärker (Bruker).

Sendeteil: Pulsgenerator (Eigenbau am Arbeitskreis [Herb 79]) zur Erzeugung komplizierter Pulsfolgen. Sender: Das Gerät aus der SXP-Serie leistet im Bereich 4-100 MHz ca. 3 kW, das Gerät aus der CPX-Serie etwas weniger.

Signalverarbeitung: Über einen Transientenrekorder (Datalab DL920) werden die Daten an den Auswertungsrechner (Digital Equipment PDP-11) gesendet und von da zur weiteren Auswertung an andere Rechner weitergeleitet.

Probenkopf: Für die Messungen bei 63–64 MHz wurde eine Spule mit 11 doppeltgewickelten Windungen aus Silberdraht (0.5 mm Stärke) von 35 mm Länge und 11 mm Innendurchmesser verwendet. Für die Ankopplung der Spule an das System wurde von P. Gräf eine induktive Impedanzanpassung entwickelt [Grä 89].

Temperaturmessung: Bisher konnten Temperaturen im Kryostaten nur mittels eines im Kryostatenkörper eingebauten Thermoelements gemessen werden, was folgenden Nachteil hatte:

- Das Thermoelement ist träge und zeigt nicht die Temperatur am Probenort an.
- Das Thermoelement muß über zwei bekannte Referenztemperaturen kalibriert werden. Die Kalibrierung erwies sich jedoch oft als problematisch.

Da einer genauen Temperaturmessung bei der Bestimmung der Größe T_1 T größte Bedeutung zukommt, wurde ein absolut kalibriertes Thermoelement beschafft und unmittelbar oberhalb der Probenspule montiert. Es handelt sich um einen Kohle-Glas-Widerstand (Lake Shore Cryotronics CGR-1-500), der im Temperaturbereich 1.4–80 K kalibriert ist. Die Genauigkeit der Temperaturmessung ist 0.1%. Allerdings gilt dies nur im feldfreien Raum. In einem Magnetfeld von 7 T Stärke ist die Genauigkeit nur 3%². Die Temperaturmessung wurde nach der Vierpunktmethode durchgeführt. Eine Konstantstromquelle (relative Konstanz 10^{-6}) erzeugte einen Strom von 10 μ A,

¹maximale Feldstärke $B_0 \approx 7$ T.

²Wegen der hohen Magnetfelder können auch keine Halbleiterelemente zur Temperaturmessung verwendet werden.

ein Digitalvoltmeter ($6\frac{1}{2}$ -stellig) maß den Spannungsabfall am Meßwiderstand³.

5.1.2 Messung der T_1 -Zeit

Zur Messung der T_1 -Zeit in Festkörpern mit breiten NMR-Linien hat sich die Verwendung der folgenden Pulsfolge bewährt⁴:

$$m \times \left[\underbrace{n \times \left[\frac{\pi}{2} - (\tau_1) \right]}_{\text{Sättigungspulsfolge}} - (\tau) - \underbrace{\left[\frac{\pi}{2} - (\tau_2) - \frac{\pi}{2} - (\tau_2) \right]}_{\text{Detektionspulsfolge}} - M - (\tau_p) \right] \quad (5.1)$$

Durch die einzelnen Pulse des Sättigungskamms wird die Magnetisierung in die Ebene senkrecht zum B_0 -Feld gedreht, wo sie dann in der Zeit τ_1 , die größer als die T_2^* -Zeit ist, zerfällt. Durch geeignete Wahl der Parameter n und τ_1 erhält man nach dem Sättigungskamm einen Magnetisierungszustand mit $M_z \approx 0$. In der (variablen) Zeit τ beginnt das System in den Gleichgewichtszustand zu relaxieren. Die Detektionspulsfolge erzeugt dann bei M das Meßsignal, ein Spin-Echo, dessen Intensität proportional zur Magnetisierung $M_z(\tau)$ ist. Das an der PDP-11 existierende Auswertungsprogramm [Soch iV] übernimmt unter anderem automatisch folgende Funktionen:

- Variation der Verzögerungszeit τ . Verzögerungen werden auf einem festen Zeitraster $\tau_i = \frac{i}{2^N} \tau_{max}$, $i = 1..2^N$ gewählt und der zeitlichen Abfolge nach gemischt.
- Akkumulation der m (bis zu 255) Spin-Echos und Messung der Intensität der aufsummierten Echos.

Bei den Messungen wurde üblicherweise $N = 3..6$ gewählt und zwei oder drei verschiedene maximale Verzögerungszeiten τ_{max} verwendet. Die Meßdaten für die verschiedenen τ_{max} wurden dann bei der Auswertung zusammengesetzt⁵. Ein Beispiel für eine so gemessene Relaxationskurve ist in Abb. 5.1 zu sehen. Der Messung wurde ein Zeitraster von τ -Werten mit $\tau_{max} = 20, 80$ und 240 ms und $N = 4, 4$ und 3 zugrundegelegt.

³etwa 500Ω bei 4.2 K.

⁴siehe auch [Ban 85, Abb.36].

⁵Besser als ein äquidistantes Zeitraster τ_i wäre ein der Form der Relaxationskurve angepaßtes logarithmisches der Form $\ln \tau_i = a + (i-1) \cdot b$, $i = 1..2^N$ mit $a < 0$ und $b = (\ln \tau_{max} - a)/(2^N - 1)$. Das sollte bei der im Rahmen der bevorstehenden Ausmusterung der PDP-11 stattfindenden Neuerstellung der Auswertungsprogramme berücksichtigt werden.

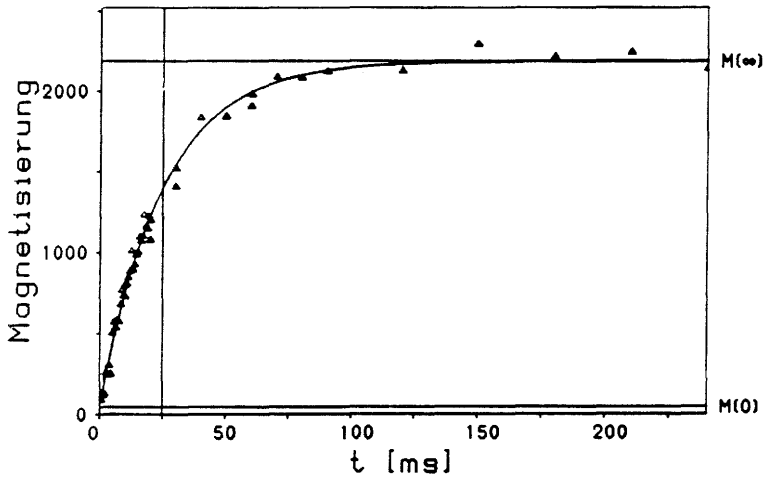


Abbildung 5.1: Relaxation von M_z von ^{195}Pt in $\text{Cu}_{50}\text{Pt}_{50}$ (ungeordnet). Dreiecke: gemessene Werte, durchgezogene Linie: an die Meßwerte angepaßte Exponentialfunktion, senkrechte Linie: T_1 -Zeit. Die Magnetisierung ist in willkürlichen Einheiten angegeben.

Auswertung der Meßdaten

An die Menge der Meßdaten für die zeitlich relaxierende Magnetisierung $M_z(\tau)$ wurde durch diskrete Approximation (durch Minimierung der Abweichungsquadrate) folgende Modellfunktion angepaßt:

$$M(t) = (M_\infty - M_0)(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}) + M_0 \quad (5.2)$$

mit M_0 , M_∞ und T_1 als freien Parametern. M_0 sollte für eine perfekt eingestellte Sättigungspulsfolge, die die ganze Magnetisierung beseitigt, Null sein. In der Praxis konnte erreicht werden, daß $M_0/M_\infty < 0.05$ war⁶.

Fehler bei T_1 -Messungen

Bei der Messung von T_1 sind folgende Fehlerquellen zu berücksichtigen:

1. Fehler bei der Messung von T_1 :

- systematische Fehler:

⁶siehe in Abb. 5.1 eingezeichnete M_0 und M_∞ .

- Die Resonanzfrequenz ist bei der Messung nicht auf die Mittenfrequenz der Resonanzlinie eingestellt. Das kann zur Folge haben, daß nur ein Teil der Kerne zur Resonanz kommt und die gemessene Kurve nicht das Mittel der Relaxationszeiten aller Kerne sondern nur eine Auswahl davon enthält⁷. Die Größe dieses Fehlers ist schwer abzuschätzen und sollte durch sorgfältige Bestimmung der Resonanzposition klein gehalten werden.
- Die Pulsfolge ist nicht optimal eingestellt, so daß für $\tau = 0$ eine Restmagnetisierung $M_z(0)$ vorliegt. Das führt bei der Auswertung zu kleineren Werten für T_1 (bis zu 30%). Nur bei sorgfältiger Wahl der Parameter der Sättigungspulsfolge kann dieser Fehler klein gehalten werden.
- Fehler im Zeitraster der Apparatur durch Rundungsfehler ($< 0.05\%$).
- statistischer Fehler: Entsteht bei der Anpassung der Relaxationskurve an das verrauschte Signal. Der Fehler ist gleich der Standardabweichung bei der Approximation und liegt gewöhnlich je nach Güte des Signals zwischen 2 und 10%.

2. Fehler bei der Messung der Temperatur T:

- systematische Fehler:
 - Unsicherheit bei der Kalibrierung des Thermoelements (3%).
 - Spannungsabfälle in den Zuleitungen zum Thermoelement (2%).
 - Fehler bei der Einstellung und Messung der Meßströme und Meßspannungen (sehr klein).
- statistischer Fehler: ist im statistischen Fehler von T_1 enthalten.

Auf der Grundlage dieser Überlegungen wurde für jede Messung ein Gesamtfehler ermittelt.

5.1.3 Probenpräparation

Für die Messungen wurden Proben in Folienform verwendet. Der Grund dafür war, daß für solche Proben die Glüh- und Abschreckprozedur im Rahmen der Widerstandsmessungen schon erprobt und bewährt war. Die Herstellung der Folien ist in Abschnitt 4.2.3 beschrieben. Im Unterschied zu den Folien dort wurden sie für die NMR bis auf die minimale erreichbare Stärke

⁷ siehe Diskussion auf Seite 102.

von 30–50 μm ausgewalzt. Ein Teil der Folien wurde direkt für die NMR-Messungen verwendet, ein anderer Teil wurde verschiedenen Wärmebehandlungen zur Präparation von Zuständen mit Nahordnung oder Fernordnung unterworfen. Die Fernordnung in $\text{Cu}_{50}\text{Pt}_{50}$ wurde mit der in Tabelle 4.1 auf Seite 130 beschriebenen Auslagerungsprozedur hergestellt, das Verfahren zur Präparation der Nahordnung in $\text{Cu}_{65}\text{Pt}_{35}$ ist auf Seite 136 beschrieben.

Für die NMR-Messungen wurden die Folien in rechteckige Plättchen von 20×8 mm Größe geschnitten. Die Plättchen wurden aufeinandergeschichtet, wobei jeweils zwei Plättchen durch eine Mylarfolie von 35 μm Stärke voneinander elektrisch isoliert wurden. Das ganze Paket aus ca. 20–30 Plättchen wurde schließlich mit Teflonfolie stabilisiert.

5.2 T_1 -Messungen an Cu–Pt

5.2.1 Allgemeine Parameter

Alle Messungen wurden bei einem magnetischen Feld von $B_0 = 6.9583$ T ausgeführt. Die Feldstärke wurde aus der ^{27}Al -Resonanz in einer Lösung aus $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ bestimmt. Die Meßtemperatur lag zwischen 3.9 und 4.1 K. Für die Pulsfolge in (5.1) wurden folgende Parameter gewählt: $n = 15$, $\tau_1 = 1.3$ ms, $\tau_2 = 300$ μs , $m = 100$ Akkumulationen. Die Länge des $\frac{\pi}{2}$ -Pulses war 22–28 μs bei Verwendung des Senders aus der SXP-Serie, 35 μs bei dem der CPX-Serie. Um nicht zuviel Wärmeenergie in die Probe einzustrahlen, wurde eine lange Periode $\tau_p = 2$ Sekunden gewählt. Das Signal war für alle untersuchten Proben ausreichend stark. In Abb. 5.2 ist ein Spin-Echo zu sehen, das mit einer $\frac{\pi}{2} - \pi$ Pulsfolge erzeugt wurde.

5.2.2 Messungen an ungeordneten Legierungen

Die T_1 -Zeit von ^{195}Pt in den kaltgewalzten, ungeordneten Cu–Pt Legierungen wurde für alle vier Zusammensetzungen bestimmt. Für 50 at.%Cu wurden zwei Messungen ausgeführt. Bei der einen wurde die Vertikale zur Plättchenebene parallel zum B_0 -Feld ausgerichtet (Position 2), bei der anderen senkrecht dazu⁸ (Position 1). Damit sollte nachgewiesen werden, daß die T_1 -Zeit unabhängig von der Orientierung von Sandwichproben im Magnetfeld ist, was beispielsweise für die Knight-Verschiebung nicht gilt⁹. Die Resultate der Messungen sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt.

⁸Position 1 war die Normalposition.

⁹siehe [Bak 82].

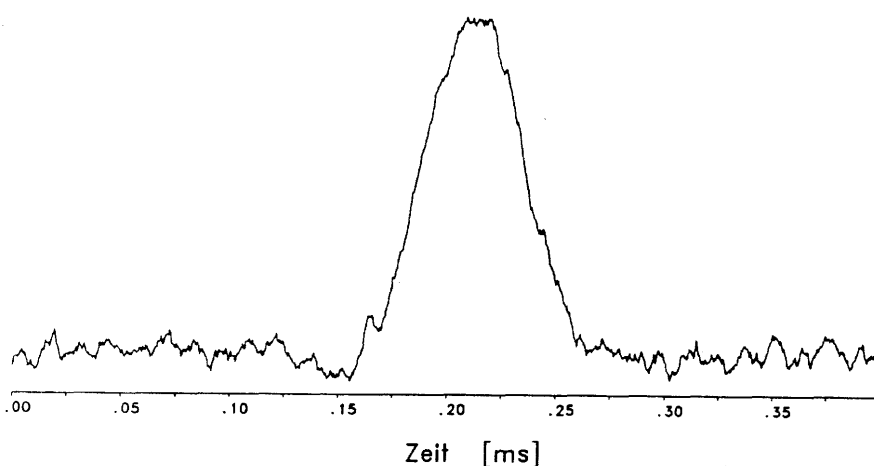


Abbildung 5.2: Spin-Echo von ^{195}Pt in $\text{Cu}_{50}\text{Pt}_{50}$ (ungeordnet) nach 255 Akkumulationen.

at.%Cu	Meßfrequenz	T_1T	Fehler	Bemerkungen
30	63.98	71	± 8	
50	63.60	90	± 7	Position 1
50	63.45	82	± 10	Position 2
65	63.70	85	± 11	
71	63.70	87	± 11	

Tabelle 5.1: T_1T von ^{195}Pt in gewalzten, ungeordneten Cu-Pt Legierungen. $B_0=6.9583\text{ T}$, $T \approx 4\text{ K}$. Einheiten von T_1T : ms·K.

Vergleich mit den Messungen von Itoh et al.

In Abb. 5.3 sind die eigenen Resultate im Vergleich mit denen von Itoh et al. [Ito 64] zu sehen. In der zitierten Arbeit ist zwar kein Hinweis zu finden, welcher Behandlung die Materialien bei der Probenpräparation unterzogen wurden, doch weisen die Resultate darauf hin, daß es ungeordnete Proben waren. Im wesentlichen zeigen die Meßwerte von Itoh et al. den selben Konzentrationsverlauf, wie die eigenen. Kritisch muß vermerkt werden, daß die von den Autoren angegebenen Fehlergrenzen unrealistisch klein sind. Es ist beispielsweise nicht plausibel, warum der Fehler bei der Legierung mit 15 at.%Pt (3%) kleiner sein soll, als bei der mit 90 at.%Pt (14%), da das NMR-Signal in den Pt-reichen Legierungen viel intensiver ist¹⁰

¹⁰ Es sei denn, die Autoren hätten für die Cu-reichen Legierungen eine wesentlich größere Probenmenge zur Verfügung gehabt.

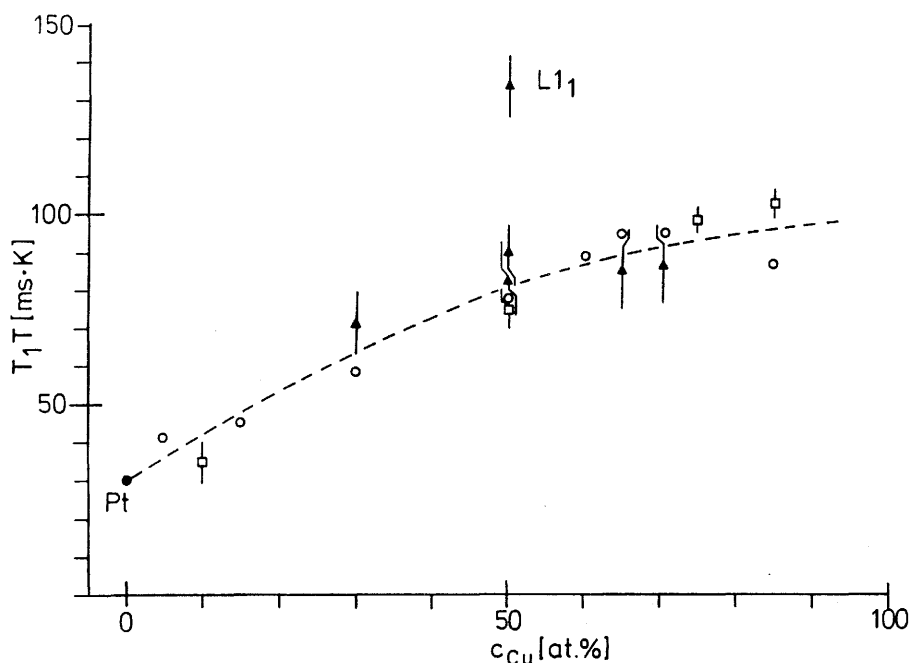


Abbildung 5.3: T_1 -Zeit von ^{195}Pt in Cu-Pt (ungeordnete und geordnete ($L1_1$) Legierungen). Dreiecke: eigene Messungen, Quadrate: nach Itoh et al. [Ito 64, Car 77], Kreise: berechnete Werte (siehe Abb. 3.17). Voller Kreis: Wert für reines Pt [Car 77]. Die senkrechten Striche geben die Fehlergrenzen an. Die strichlierte Linie markiert die generelle Tendenz der T_1 -Zeit und dient der Orientierung.

Vergleich mit den berechneten T_1 -Zeiten

Die im Rahmen der CPA berechneten T_1 -Zeiten passen sich an den experimentell ermittelten, konzentrationsabhängigen Verlauf exzellent an. Die einzige kleine Diskrepanz besteht bei den Cu-reichen Legierungen. Hier ergaben die Rechnungen eine leichte Abnahme der T_1 -Zeit nach einem Maximum bei 70 at.%Cu, den die experimentellen Daten nicht widerspiegeln. Alles in allem kann die Übereinstimmung als beeindruckende Bestätigung der Leistungsfähigkeit der CPA angesehen werden.

5.2.3 Messung an ferneordnetem CuPt

Die experimentelle T_1 -Zeit des geordneten CuPt (50 at.%Cu) ist mit 132 (± 8) ms·K wesentlich länger als die der ungeordneten Probe, was einem

Anstieg von 54% beim Ordnen entspricht¹¹. Der theoretische Ansatz mit der Approximation der Fernordnung durch 2 (4)-schalige Cluster ergibt eine Zunahme von 30% (36%)¹². Wie bei den spezifischen Wärmen wird die Änderung elektronischer Größen beim Ordnen von der Theorie dem Vorzeichen nach völlig richtig vorhergesagt, jedoch absolut etwas unterschätzt. Zur genauen quantitativen Erklärung der Ordnung könnte eine relativistische Bandstrukturrechnung hilfreich sein.

5.2.4 Messungen an nahgeordneten Cu₆₅Pt₃₅-Legierungen

Die Widerstandsmessungen an Cu-Pt ergaben, daß in Cu₆₅Pt₃₅ über einen weiten Temperaturbereich hinweg Zustände mit Nahordnung existieren, die durch geeignete Behandlungsmethoden rein, das heißt ohne eine Fernordnung präpariert werden können. Diese Legierung wurde deshalb zur Untersuchung des Nahordnungseinflusses auf elektronische Größen ausgewählt. Die Resultate für die drei Proben mit verschiedenen Nahordnungsgraden sind in Tabelle 5.2 aufgeführt. Aus den Messungen kann die Schlußfolge-

Probe	T ₁ T	Fehler
SRO 400°C	82	±10
SRO 550°C	86	±10
SRO 700°C	84	±12
ungeordnet	85	±11

Tabelle 5.2: T₁T von ¹⁹⁵Pt in Cu₆₅Pt₃₅. B₀=6.9583 T, ν = 63.70 MHz, T≈4 K. Einheiten von T₁T: ms·K.

rung gezogen werden, daß T₁T innerhalb der Fehlergrenzen nahezu konstant bleibt, wenn man den Nahordnungsgrad variiert. Dieses Resultat deckt sich mit dem theoretischen Befund für diese Legierung (Abb. 3.38 auf Seite 102.) Demnach steigt die T₁-Zeit bei wachsendem Nahordnungsgrad (α wird negativer) leicht an, wobei der Anstieg jedoch höchstens 3–4% ist. Es bleibt abzuwarten, ob der korrespondierende leichte Abfall in der Zustandsdichte in den gleichen Proben mittels der Messung der spezifischen Wärmen¹³ (Genauigkeit 1–2%) aufgelöst werden kann.

¹¹ Bei Verwendung des Mittelwertes der beiden Messungen für ungeordnetes Cu₅₀Pt₅₀.

¹² siehe Abschnitt 3.5.

¹³ Messungen werden gegenwärtig von R. Kuentzler vorbereitet.

5.3 Diskussion

Die generell gute Übereinstimmung von experimentellen und berechneten T_1 -Zeiten sowohl für die ungeordneten als auch für die nah- und ferngeordneten Systeme bestätigt die theoretischen Ansätze. Die T_1 -Zeit eignet sich besonders gut für den Nachweis von Ordnungs-Unordnungs-Übergängen. Eine Untersuchung des Ordnungsverhaltens der beiden anderen geordneten Phasen Cu_3Pt und CuPt_3 wäre deshalb ebenfalls von Interesse. Um die Abhängigkeit der T_1 -Zeit vom Nahordnungsgrad besser studieren zu können, müßte die Genauigkeit der Messung mindestens um den Faktor 5 erhöht werden¹⁴. Da die Genauigkeit der Temperaturmessung nicht mehr wesentlich gesteigert werden kann, müßte die Aufnahme der zeitlichen Relaxationskurve verbessert werden. Das ist theoretisch möglich durch Verwendung größerer Probenmengen, einer größeren Anzahl von Akkumulationen¹⁵ und genauerer Bestimmung der Resonanzposition¹⁶. Jedoch erscheint die Untersuchung der Fernordnung mit Methoden der NMR erfolversprechender zu sein als die der Nahordnung.

Zusammenfassung von Kapitel 5

- T_1 von ^{195}Pt wurde bei etwa 4 K und im Bereich 63–64 MHz bei $B_0=6.9583$ T an ungeordneten, einer ferngeordneten und nahgeordneten Proben gemessen.
- Die Werte für die ungeordneten Proben stimmen mit den Meßwerten von Itoh et al. und mit den berechneten Werten gut überein.
- Die ferngeordnete Probe weist eine deutlich längere T_1 -Zeit auf als die ungeordnete, was der Tendenz nach den Ergebnissen einer Näherungsrechnung zur Fernordnung entspricht.
- Die nahgeordneten Proben haben innerhalb der Fehlergrenzen eine konstante T_1 -Zeit, was mit dem theoretischen Befund übereinstimmt.

¹⁴zumindest wenn die Nahordnungseffekte nicht größer sind als bei Cu–Pt.

¹⁵zur Zeit auf 255 limitiert.

¹⁶gegenwärtig ist am Arbeitskreis ein neuer Sweepgenerator zur kontinuierlichen Veränderung des B_0 -Feldes in Konstruktion, der eine sehr genaue Aufnahme von Spektren erlauben sollte.

Kapitel 6

Ausblick

Obwohl sich die Verwendung von nach empirischen Regeln konstruierten Legierungspotentialen bei den Berechnungen der elektronischen Struktur bewährt hat, ist eine selbstkonsistente Berechnung der Potentiale anzustreben, um Zweifel über die Ursache der (geringen) Differenzen zwischen berechneten und gemessenen Observablen zu beseitigen. Ein voll relativistisches Programm ist dazu zur Zeit in Entwicklung¹.

Sollte es sich zeigen, daß der Grund der leichten Abweichungen beim Vergleich berechneter und gemessener Widerstände von Cu-Pt bei der Verwendung der Boltzmann-Gleichung liegt, wäre eine Anwendung der Kubo-Formel für die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit im Rahmen der KKR-CPA sinnvoll.

Bei der NMR ist wie für die T_1 -Zeit auch für die Knight-Verschiebung eine Nah- und Fernordnungsabhängigkeit zu erwarten. Interessante Experimente, die das belegen, liegen schon vor [Pie 83, Pie 84, Cad 87]. Diese Experimente könnten im Rahmen der ECM-CPA gedeutet werden, wenn es gelänge, aus der Greenschen Funktion die Knight-Verschiebung zu berechnen. Außerdem könnte in diesem Fall daran gedacht werden, für Cu-Pt Proben mit verschiedenen Ordnungszuständen auch die Knight-Verschiebung zu messen. Die Untersuchung der Knight-Verschiebung hat gegenüber der Messung der T_1 -Zeit den Vorteil größerer Meßgenauigkeit, was bei der Untersuchung von Nahordnungseffekten entscheidend ist. Da der Einfluß der Fernordnung auf die Zustandsdichte und die T_1 -Zeit sehr ausgeprägt ist, ist auch eine Untersuchung der anderen geordneten Phasen von Cu-Pt sinnvoll. Für die theoretische Untersuchung der Fernordnung sollte neben dem verwendeten Näherungsverfahren auch eine relativistische Bandstrukturechnung durchgeführt werden².

¹ von P. Weinberger, Technische Universität Wien.

² Relativistische LMTO-Rechnungen werden zur Zeit von H. Ebert vorbereitet.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Schwerpunkt der Arbeit war die Untersuchung von ungeordneten, nahgeordneten und ferngeordneten Zuständen des binären Legierungssystems Cu–Pt mit theoretischen und experimentellen Methoden.

Ausgangspunkt des **experimentellen** Teils war die Aufklärung der in vier verschiedenen Cu–Pt Legierungen ablaufenden Nah- und Fernordnungsprozesse durch Messung des elektrischen Widerstandes. Isochronenexperimente ließen erkennen, für welche Konzentrationen und Temperaturen Nahordnung oder Fernordnung auftritt und welchen Einfluß die thermische und mechanische Vorbehandlung der Proben hat. Isothermenexperimente gaben Aufschluß über die Relaxationsgeschwindigkeiten und über den genauen Verlauf der Gleichgewichtskurven der verschiedenen Ordnungstypen. Wichtige Ergebnisse waren der Nachweis einer Gleichgewichtskurve der Fernordnung und die Erkenntnis, daß die Steigung der Gleichgewichtskurve der Nahordnung ein konzentrationsabhängiges Vorzeichen hat.

Im weiteren Verlauf der experimentellen Arbeiten wurden Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 der NMR und des linearen Koeffizienten der spezifischen Wärme γ an Cu–Pt Legierungen verschiedener Ordnungsgrade vorgenommen. Bei der Präparation der Proben für diese Messungen konnte dabei auf die bei den Widerstandsmessungen gewonnenen Erfahrungen zurückgegriffen werden. Es zeigte sich, daß die T_1 -Zeit und γ wie der elektrische Widerstand ρ beim Ordnungs-Unordnungs-Übergang stark variieren, während bei Nahordnungsvorgängen nur ρ merkliche Veränderungen zeigt, T_1 jedoch innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen konstant bleibt¹.

Ausgangspunkt des **theoretischen** Teils war die Beschreibung der ungeordneten Zustände von Cu–Pt Legierungen durch im Rahmen der KKR–

¹Die Messungen von γ sind noch nicht abgeschlossen.

CPA bestimmte Greensche Funktionen. Die Algorithmen zur Lösung der relativistischen CPA-Gleichungen wurden so optimiert, daß sie ohne numerische Probleme gelöst werden konnten. So ließ sich für die ganze Legierungsreihe eine gute Charakterisierung der elektronischen Struktur erzielen. Für die elektrische Leitfähigkeit wurde erstmals mit einem semiklassischen, auf der Boltzmann-Gleichung beruhenden Ansatz ein voll relativistischer Formalismus entwickelt. So konnte neben den bisher berechenbaren Größen Zustandsdichte, T_1 -Zeit und Blochsche Spektralfunktionen auch die Transportgröße elektrischer Widerstand bestimmt werden. Die Übereinstimmung mit experimentellen Werten war für alle Observablen gut.

Zur Berechnung der elektronischen Struktur nahgeordneter Legierungen kam die voll relativistische ECM-CPA zur Anwendung. So wurden sowohl konfigurationsabhängige Observablen wie die Zustandsdichte und die T_1 -Zeit als auch die entsprechenden vom makroskopischen Nahordnungsparameter abhängigen konfigurationsgemittelten Größen bestimmt. Dazu mußte eine Verallgemeinerung der single-site Approximation für die Greensche Funktion und ein geeignetes Schema zur Konfigurationsmittelung von Observablen entwickelt werden. Es zeigte sich, daß die elektronische Zustandsdichte von der Besetzung der ersten beiden Schalen stark abhängt, während weiter entfernte Schalen die Zustandsdichte kaum beeinflussen. Von diesem Befund ausgehend wurde eine Beschreibung der Fernordnung durch die ECM-CPA geschaffen, indem nur die Variation der Besetzung von bis zu vier Schalen beim Ordnungs-Unordnungs-Übergang berücksichtigt wurde. So konnte das Vorzeichen der Änderung der gemessenen T_1 -Zeiten und γ -Werte beim Ordnen richtig vorhergesagt werden.

Anhang A

Numerische Aspekte der Rechnungen

A.1 CPA

A.1.1 Darstellung der Streugrößen

Bei der Realisation der CPA verwendet man eine Matrixdarstellung der Operatoren in einem von freien Partialwellen ψ_Q mit $l \leq l_{max}$ aufgespannten Unterraum des Zustandsraums¹. Bei einer Beschränkung auf $l_{max} = 2$ ergibt das eine Matrixgröße von $(l_{max} + 1)^2 = 9$ (n.rel.) bzw. 18 (rel.). Die komponentenspezifischen Größen t_A und t_B hängen nur von der azimutalen Quantenzahl q ab, sind diagonal in Q und haben 3 (n.rel.) bzw. 5 (rel.) unabhängige Komponenten. Nützt man die Kristallsymmetrie aus (in dieser Arbeit kubisch), so erhält man auch vereinfachte Darstellungen für die Operatoren t_{CPA} und τ_{CPA} des effektiven Mediums. Im nichtrelativistischen Fall hat man 4 unabhängige Komponenten und diagonale Matrizen. Im relativistischen Fall verwendet man nicht die einfache Drehimpulsdarstellung (Λ -Darstellung) mit 10 unabhängigen Komponenten, sondern eine symmetrieangepaßte Darstellung gleicher Dimension (γ -Darstellung), in der die Matrizen nur 6 unabhängige Komponenten haben. Allerdings treten nicht-diagonale Elemente auf [Sta 80b, Sta 80a].

A.1.2 Brillouin-Zonen-Integration

Die Auswertung des dreidimensionalen Integrals in Gl. 2.43 ist der numerisch aufwendigste Teil einer CPA-Rechnung. Da der Integrand von Gl. 2.43

¹Zur Definition der Quantenzahlen siehe Seite 24.

kubische Symmetrie hat, kann man die Integration auf ein irreduzibles $\frac{1}{48}$ Volumenelement (IBZ) der Brillouin-Zone (BZ)² beschränken:

$$\tau^{00} = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{BZ} d^3k \tau(\vec{k}) = \frac{1}{V_{BZ}} \cdot 48 \cdot \int_{IBZ} d^3k \tau(\vec{k}) \quad (\text{A.1})$$

In der vorliegenden Arbeit wurde die Richtungs-Integrationsmethode verwendet. Das Volumenintegral wird dabei durch eine Summe von Linienintegralen längs bestimmter spezieller Richtungen $\vec{e}_i$ ersetzt:

$$\int_{IBZ} d^3k \tau(\vec{k}) \approx \sum_{i=1}^N w_i \int_0^{k_i^{max}} dk k^2 \tau(k\vec{e}_i) \quad (\text{A.2})$$

Für die Richtungen³ wurde der Satz von 21 Richtungsvektoren $\vec{e}_i$ und Gewichten w_i von Fehlner und Vosko genommen [Feh 76]. k^{max} ist durch die Geometrie der Brillouin-Zone bestimmt.

Es verbleibt die Aufgabe, das Linienintegral auszurechnen. Eine gängige Methode ist das *zoom-in*-Verfahren. Die Funktion $\tau(k_j\vec{e}_i)$ wird auf einem äquidistanten Raster von Stützstellen k_j , $j = 1..M$ berechnet. Wo die Funktionswerte stark differieren, d.h. wo die ersten Ableitungen groß sind, werden solange weitere Stützstellen eingeschoben, bis die Differenzen zwischen je zwei benachbarten Funktionswerten kleiner als eine vorgegebene Schranke sind. Der Vorteil dieses Verfahrens gegenüber Verfahren mit festem Stützstellenraster ist, daß man die Stützstellen der "Steile" der zu integrierenden Funktion anpassen kann. Das ist dann von Vorteil, wenn eine Klasse von sehr verschiedenen Funktionen mit dem selben Algorithmus integriert werden soll. Unbefriedigend ist, daß dieses Verfahren recht "unmathematisch" ist. In dieser Arbeit tauchte außerdem die Anforderung an ein festes Stützstellenraster auf, da sich dann die Berechnung der nichtdiagonalen Elemente von τ^{ij} vereinfacht.

Es gibt exakte Verfahren, zu einer vorgegebenen Stützstellenzahl die optimale Verteilung der Stützstellen zu berechnen, bezüglich derer sich Funktionen eines bestimmten Typs exakt oder mit vorgegebenem Fehler integrieren lassen [Häm 78]. Eines davon ist das *Gauss'sche Integrationsverfahren*. Der Ansatz ist:

$$\int_0^{k_s} k^2 \tau(k) dk = k_s^3 \int_0^1 z^2 \tau(zk_s) dz \approx k_s^3 \sum_{i=1}^M g_i \tau(s_i) \quad (\text{A.3})$$

Die M Stützstellen s_i und Gewichte g_i werden so bestimmt, daß jedes Polynom der Ordnung $(2M - 1)$ exakt integriert wird. Für $M \leq 8$ sind diese

² siehe Abb. 3.19.

³ Andere Sätze von Richtungsvektoren sind in Gl. A.21 definiert.

Werte tabelliert [Abr 65], für größere M wurden sie von P. Marksteiner berechnet [Mark 86]. Mit diesem Integrationsverfahren erzielt man gute Resultate. Zwischen einer Integration mit 100 und 200 Stützstellen ist meist kein Unterschied mehr zu erkennen.

A.1.3 Iteration der CPA-Gleichungen

Das Gleichungssystem Gl. 2.52–2.54 für den CPA-Streupfadoperator τ_{CPA} und den CPA-T-Operator t_{CPA} läßt sich für den dreidimensionalen Fall als System nichtlinearer Integralgleichungen nur iterativ lösen. Die Iterationsmethode besteht darin, ausgehend von einem Startwert für t_{CPA} (z.B.: t_{ATA}) immer wieder mittels Gl. 2.54 τ_{CPA} zu berechnen und daraus ein neues t_{CPA} zu bestimmen, das wieder als Ausgangswert dient, bis schließlich Konvergenz eintritt.

$$t_{ATA} = t_{CPA}^{(1)} \xrightarrow{(Gl.2.54)} \tau_{CPA}^{(1)} \xrightarrow{(*)} t_{CPA}^{(2)} \xrightarrow{(Gl.2.54)} \tau_{CPA}^{(2)} \dots \quad (A.4)$$

Für den Schritt (*) könnte man im einfachsten Fall aus τ_{CPA} ein neues t_{CPA} berechnen, dieses dem alten t_{CPA} beimischen und fortfahren. Da man aber den analytischen Zusammenhang zwischen t_{CPA} und τ_{CPA} kennt, kann man in diesem Fall auch das (bessere) *Newton-Raphson-Verfahren* verwenden [Häm 78, S.146]. Die zu iterierende Gleichung wird zunächst in die Form

$$\mathcal{F}(t_{CPA}, \tau_{CPA}) = 0 \quad (A.5)$$

gebracht. Der Zusammenhang zwischen dem r -ten und $(r+1)$ -ten Wert von t_{CPA} ist dann:

$$\begin{aligned} (t_{CPA}^{-1})^{r+1} &= (t_{CPA}^{-1})^r + \left[\frac{\partial \mathcal{F}(t_{CPA}, \tau_{CPA})}{\partial t_{CPA}^{-1}} \right]^{-1} \Big|_{(t_{CPA})^r, (\tau_{CPA})^r} \\ &\times \mathcal{F}((t_{CPA})^r, (\tau_{CPA})^r) \end{aligned} \quad (A.6)$$

Die Ableitung in Gl. A.6 ist die Fréchet-Ableitung von $\mathcal{F}$ nach t_{CPA}^{-1} [Rud 85, S.248]. In der in Abschnitt A.1.1 definierten Darstellung lautet Gl. A.6 für die Komponenten von t_{CPA} , $((t_{CPA})_i, i = 1, N)$:

$$\begin{aligned} (t_{CPA}^{-1})_i^{r+1} &= (t_{CPA}^{-1})_i^r + \sum_{j=1}^N \left(\left[\frac{\partial \mathcal{F}_i(t_{CPA}, \tau_{CPA})}{\partial (t_{CPA}^{-1})_j} \right]^{-1} \Big|_{(t_{CPA})^r, (\tau_{CPA})^r} \right. \\ &\times \left. \mathcal{F}_j((t_{CPA})^r, (\tau_{CPA})^r) \right), \quad i = 1..N \end{aligned} \quad (A.7)$$

Für den nichtrelativistischen Fall sind die darstellenden Matrizen diagonal und man erhält 4 unabhängige Gleichungen, da $\mathcal{F}_i$ nur noch für $i = j$ von $(t_{CPA})_j$ und $(\tau_{CPA})_j$ abhängt.

Im relativistischen Fall hat man 6 Komponenten, wobei 2 über den nicht-diagonalen Term gekoppelt sind. Man iteriert also 4 unabhängige und 2 gekoppelte Gleichungen. Die nichtdiagonale Komponente (Spin-flip-Komponente) muß nicht iteriert werden, da sie aus den anderen Komponenten berechnet werden kann [Sta 80b, Gl. 3.7].

Für die Funktion A.5 kann man verschiedene Ausdrücke verwenden. Ein häufig gebrauchter ist:

$$\mathcal{F}(t_{CPA}, \tau_{CPA}) = -t_{CPA}^{-1} + c_A t_A^{-1} + c_B t_B^{-1} + (t_A^{-1} - t_{CPA}^{-1}) \tau_{CPA} (t_B^{-1} - t_{CPA}^{-1}) \quad (A.8)$$

Man erhält den Ausdruck durch Multiplikation der CPA-Gleichung 2.53 mit D_A^{-1} , D_B^{-1} und τ_{CPA}^{-1} . Er ist einfacher zu handhaben als Gl. 2.53 hat aber einen Nachteil: Durch die Umformungen hat er immer eine triviale Lösung mit $t_{CPA} \approx 0$. Dann ist nämlich in Gl. 2.54 $t_{CPA}^{-1} \gg G$ und damit $\tau_{CPA} \approx t_{CPA}$ und damit $\mathcal{F} \approx 0$ [Pin 83]. Dies hat zur Folge, daß die CPA-Iteration instabil wird und nicht konvergiert, wenn eine Komponente von t_{CPA} sehr klein wird. Bei den relativistischen Rechnungen bedeutet das, daß im Energiebereich, in dem der Realteil der $s_{1/2}$ -Komponente von t_{CPA} einen Nulldurchgang hat und die Imaginärkomponente sehr klein ist, die CPA-Gleichungen nicht gelöst werden können. Verwendet man jedoch in Gl. A.5 eine Form von Gl. 2.53:

$$\mathcal{F}(t_{CPA}) = c_A [1 + \tau_{CPA}(t_A^{-1} - t_{CPA}^{-1})]^{-1} + c_B [1 + \tau_{CPA}(t_B^{-1} - t_{CPA}^{-1})]^{-1} - 1 \quad (A.9)$$

so entfallen die Schwierigkeiten, da hier $t_{CPA} \approx 0$ keine Lösung ist. Der Nachteil ist, daß die Ausdrücke für die Ableitungen von $\mathcal{F}$ komplizierter sind, dafür konvergiert die Iteration im ganzen Energiebereich ohne Probleme.

Mills-Verfahren. Ein weiteres Iterationsverfahren beruht auf einer physikalischen Argumentation [Mil 83, Gin 88]. Ausgangspunkt ist eine modifizierte Form der CPA-Gleichung⁴:

$$c_A [(t_{CPA}^{-1} - t_A^{-1})^{-1} \overline{\not{X}} \tau_{CPA}]^{-1} + c_B [(t_{CPA}^{-1} - t_B^{-1})^{-1} \overline{\not{X}} \tau_{CPA}]^{-1} = 0 \quad (A.10)$$

Erfüllt die Lösung des r -ten Iterationsschritts diese Gleichung nicht, so ist die rechte Seite gleich einer Größe $X_{CPA} \neq 0$. Dieser Wert kann gleich

⁴Diese Gleichung erhält man aus Gl.2.53 durch Multiplikation mit τ_{CPA} , anschließen der Anwendung der Operatoridentität $(A+B)^{-1} = A^{-1} - A^{-1}B(A+B)^{-1}$ und Zusammenfassung der entstehenden Ausdrücke.

einem Term gesetzt werden, der den Unterschied zwischen dem r -ten und $(r + 1)$ -ten Medium beschreibt:

$$\mathbf{X}_{CPA} = \left[\left((\mathbf{t}_{CPA}^{-1})^{(r)} - (\mathbf{t}_{CPA}^{-1})^{(r+1)} \right)^{-1} - (\boldsymbol{\tau}_{CPA})^{(r)} \right]^{-1} \quad (\text{A.11})$$

was zu einem Ausdruck für das $(r + 1)$ -te Medium führt:

$$(\mathbf{t}_{CPA}^{-1})^{(r+1)} = (\mathbf{t}_{CPA}^{-1})^{(r)} - \left[(\mathbf{X}_{CPA}^{-1} + (\boldsymbol{\tau}_{CPA})^{(r)} \right]^{-1} \quad (\text{A.12})$$

Es wurde gezeigt [Mil 83] daß dieser Algorithmus immer konvergiert, wenn als Startwert $\mathbf{t}_{ATA}$ gewählt wird. Die Mills-Methode wurde alternativ zum Newton-Raphson Verfahren getestet.

A.1.4 Strukturkonstanten

In die Brillouin-Zonen-Integration der inversen KKR-Matrix $\boldsymbol{\tau}(\vec{k})$ (Gl. A.1) gehen die k-Raum Strukturkonstanten $G_{0,QQ'}(\vec{k})$ ein. Ein sehr effizientes Verfahren zur schnellen Berechnung dieser Konstanten wurde von Stocks et al. [Sto 79] angegeben. Die Grundidee ist die getrennte Behandlung der Anteile, die an bestimmten Stellen Singularitäten enthalten und der regulären Anteile, die sich gut durch Polynome niedriger Ordnung darstellen lassen. Die regulären Beiträge werden durch Tschebyschevpolynome vom Grad 5 in der Energie und vom Grad 7 in k approximiert, während der singuläre Anteil für jeden Pol explizit berechnet wird. Singularitäten treten im k-Raum dort auf, wo die Bedingung $E = \|\vec{k} + \vec{k}_s\|^2$ erfüllt ist, wobei $\vec{k}_s$ ein beliebiger reziproker Gittervektor ist. Da aber E und k nur in einem bestimmten Bereich variieren können, gibt es nur eine kleine Zahl von $\vec{k}_s$, für die die Bedingung erfüllt ist. Bei den CPA-Rechnungen waren es vier Vektoren⁵. Bei den Integrationen zur Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit wurden weitere drei reziproke Gittervektoren⁶, also insgesamt 7 berücksichtigt.

A.1.5 Bestimmung der Fermienergie

Die genaue Bestimmung der Fermienergie ist gerade bei Problemstellungen, die elektronische Größen genommen an der Fermikante beinhalten, von größter Bedeutung. Es sind zwei Methoden möglich:

⁵(0, 0, 0), (−1, −1, −1), (−1, 1, −1), (0, 0, −2) wobei die Orientierung des irreduziblen Teils der Brillouin-Zone wie in Abb. 3.19 ist.

⁶(1, −1, −1), (1, 1, −1), (−2, 0, 0).

1. Man integriert die Gesamtzustandsdichte $n(E)$ über E und bestimmt E_F so daß

$$\int_{E_0}^{E_F} n(E) dE = \sum_{\alpha} c_{\alpha} z_{\alpha} \quad (\text{A.13})$$

wobei z_{α} die Zahl der Leitungselektronen der Komponente α ist, E_0 die Energie der unteren Kante des Leitungsbandes. Der Nachteil dieser Methode ist, daß bei stark strukturierten Zustandsdichten das Integral bei den üblichen Stützstellenzahlen (50-200) recht ungenau wird.

2. Man kann die integrierte Zustandsdichte auch direkt aus der modifizierten Lloyd-Formel erhalten [Gyo 77, IV-18]. Diese Formel wurde auf den Fall N-komponentiger Legierungen verallgemeinert und lautet dann:

$$N(E) = N_0 - \frac{1}{\pi} \text{Im} \left[\frac{1}{V_{IBZ}} \int_{IBZ} d^3k \ln \det (t_{CPA}^{-1} - G(\vec{k})) + \sum_{\alpha} c_{\alpha} \ln \det D_{\alpha} \right] \quad (\text{A.14})$$

falls die CPA-Bedingung Gl. 2.53 erfüllt ist⁷. Der erste Term ist die integrierte Phase der KKR-Determinante und gäbe in einem geordneten System die korrekte integrierte Zustandsdichte an. Da das CPA-Potential komplex und energieabhängig ist, fallen noch Korrekturterme an, in die jeweils $\frac{\tau_{\alpha}}{\tau_{CPA}}$ eingeht. Für den Grenzfall einer reinen Komponente A ($c_A \rightarrow 1$) geht $\tau_A \rightarrow \tau_{CPA}$ und die Korrekturterme verschwinden.

Für die Rechnungen zu Cu-Pt wurde das zweite Verfahren verwendet, für die Rechnungen zum ternären System Ag-Rh-Pd das erste. Abb. A.1 zeigt die integrierte Zustandsdichte von Cu₅₀Pt₅₀. Offensichtlich ergibt die integrierte Phase allein einen völlig falschen Verlauf so daß die Korrekturterme (oberer Teil von Abb. A.1) eine wichtige Bedeutung haben. Der Nullpunkt der integrierten Zustandsdichte⁸ wurde auf die untere Kante des Leitungsbandes gelegt, so daß die Fermienergie da liegt, wo die Kurve 10.5 Elektronen anzeigt.

Bei der Berechnung der integrierten Phase muß beachtet werden, daß der Integrand in Gl. A.14 als Funktion von k bei den Eigenwerten der freien Elektronen⁹ um π springt und entsprechend korrigiert werden muß. Außerdem weisen die Korrekturterme als Funktion der Energie Sprünge um 2π

⁷Mit D_{α} aus Gl. 2.52.

⁸willkürlich durch den Summanden N_0 in Gl. A.14

⁹bei den Singularitäten von Abschnitt A.1.4.

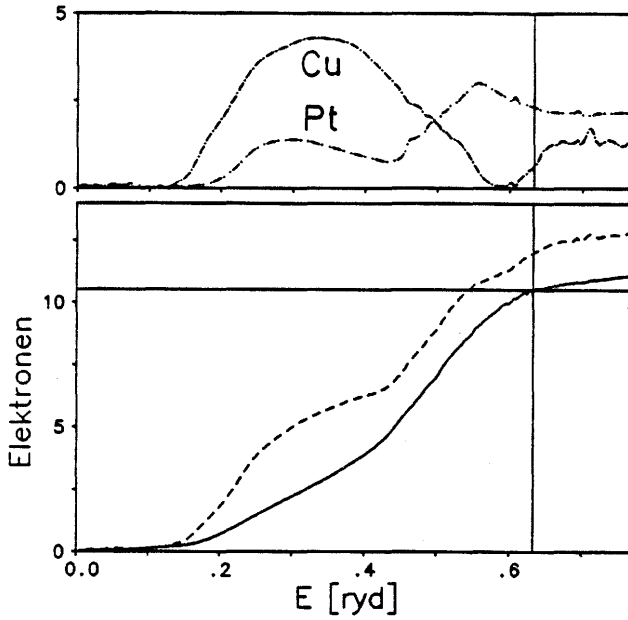


Abbildung A.1: In der Formel für die integrierte Zustandsdichte auftretende Größen: Beispiel $\text{Cu}_{50}\text{Pt}_{50}$. Unterer Teil : (—) : Integrierte Zustandsdichte, (---) : integrierte Phase. Oberer Teil : (---) : Korrekturterme zur Phase für Cu und Pt.

auf, da der komplexe Logarithmus beim Schneiden der negativen reellen Achse 2π -indefinit ist [Mark 87]. In Abb. A.1 sind die um diese Sprünge korrigierten Funktionen gezeigt.

A.1.6 Elektrische Leitfähigkeit

Zur Auswertung von Gl. 2.90 müssen die Größen $\tau(\vec{k}_F)$ und $|\vec{v}(\vec{k}_F)|$ berechnet werden. Nimmt man an, daß die Blochschen Spektralfunktionen lorentzförmig verbreiterte δ -Distributionen sind, so gilt:

$$A_B(\vec{k}, E) = A_B(E) = \sum_n \frac{1}{|E - E_n(\vec{k})|^2 + \Gamma_n(\vec{k})^2} \quad \text{für } \vec{k} = \text{const.} \quad (\text{A.15})$$

$$A_B(\vec{k}, E) = A_B(\vec{k}) = \sum_n \frac{1}{|\vec{k} - \vec{k}_n(E)|^2 + \gamma_n(E)^2} \quad \text{für } E = \text{const.} \quad (\text{A.16})$$

wobei n der Bandindex ist. Es gilt dann:

$$\vec{v}(\vec{k}_F) = \left[\vec{\nabla}_k E_n(\vec{k}) \right]_{|\vec{k}_F} \quad (\text{A.17})$$

$$\tau(\vec{k}_F) = \frac{\hbar}{\Gamma_n(\vec{k}_F)} \quad (\text{A.18})$$

Für festes $E = E_F$ bestimmen die Maxima von $A_B(\vec{k}, E_F)$ als Funktionen von $\vec{k}$ die Fermivektoren $\vec{k}_F$. Für solch ein festes k_F ist $A_B(\vec{k}_F, E)$ als Funktion von E eine Lorentzkurve der Halbwertsbreite $\Gamma_n(\vec{k}_F)$ mit einem Maximum bei $E_n(\vec{k}_F)$. Die Bestimmung der Maxima und Breiten der lorentzförmigen Maxima erfolgte durch diskrete Approximation der berechneten Blochschen Spektralfunktionen durch Modellfunktionen¹⁰. Eine Berechnung von τ und $\vec{v}$ besteht nun aus den Schritten:

- Für $E = E_F$ bestimmt man in einer Richtung $\vec{e}$ den Fermivektor $\vec{k}_F$ indem man $A_B(|\vec{k}| \cdot \vec{e})$ auswertet (Gl. A.16).
- Für $k = k_F$ bestimmt man $\Gamma_n(\vec{k}_F)$ und $E_n(\vec{k}_F)$ indem man $A_B(E)$ berechnet (Gl. A.15).
- Für einige $\vec{k}$ in der Umgebung von $\vec{k}_F$ bestimmt man ebenfalls $E_n(\vec{k})$ um daraus den Gradienten in Gl. A.17 berechnen zu können.

Will man $\tau(\vec{k}_F)$ und $\vec{v}(\vec{k}_F)$ nicht unbedingt getrennt berechnen, sondern nur das Produkt $\vec{l}(\vec{k}_F)$, so genügt die Berechnung der Blochschen Spektralfunktionen bei konstanter Energie nach Gl. A.16. $\vec{l}(\vec{k}_F)$ steht senkrecht auf der Fermifläche, so daß $\vec{l}(\vec{k}_F) = l(\vec{k}_F) \cdot \vec{n}_F$ ist. Dabei ist $\vec{n}_F$ der Normaleneinheitsvektor der Fermifläche. $l(\vec{k}_F)$ ist das Inverse der Projektion von $2\gamma\vec{e}$ ¹¹ auf die Richtung $\vec{n}_F$, so daß gilt [But 84]:

$$l(\vec{k}_F) = \frac{(2\gamma)^{-1}}{\vec{e} \cdot \vec{n}_F} \quad (\text{A.19})$$

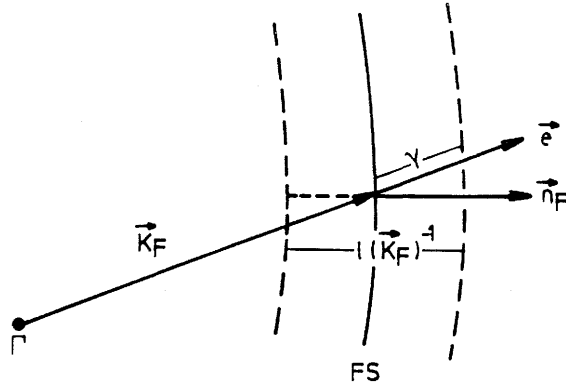
In Abb. A.2 ist der Zusammenhang zwischen den verschiedenen Größen verdeutlicht. Für das Flächenelement gilt in Abhängigkeit vom Raumwinkel-element $d\Omega$:

$$dS(\vec{k}_F) = \frac{k_F^2}{\vec{e} \cdot \vec{n}_F} d\Omega(\vec{k}_F) \quad (\text{A.20})$$

Für die Berechnung des Integrals wurde ein Richtungsraaster verwendet, das in (111)-Richtung dichter ist, um der bei Cu-reichen Legierungen stärkeren

¹⁰ siehe Abschnitt 3.3.4.

¹¹ mit γ aus Gl. A.16 für festes n

Abbildung A.2: Größen bei der Berechnung von $l(\vec{k}_F)$.

Krümmung der Fermifläche in dieser Richtung Rechnung zu tragen. Die (nichtnormierten) Richtungsvektoren¹² sind definiert durch:

$$\vec{a}_{nm} = (n - \frac{1}{2}, m - \frac{1}{2}, p) \quad \text{mit } n, m = 1..p, m \geq n, p \in \mathbf{N} \quad (\text{A.21})$$

p bestimmt die Feinheit des Rasters. Bei der Berechnung des elektrischen Widerstandes wurde $p = 16$ gewählt¹³. Der zur $\vec{a}_{nm}$ gehörige Raumwinkel ist dann:

$$d\Omega_{nm} = \frac{a_z}{\|\vec{a}_{nm}\|^3} \cdot \left(1 - \frac{\delta_{nm}}{2}\right) \quad (\text{A.22})$$

und das Volumenelement ist $dV_{nm} = d\Omega_{nm} dr r^2$. Mit diesem Raster können beliebige Volumen- und Flächenintegrale berechnet werden.

A.2 ECM-CPA

A.2.1 Darstellung der Streugrößen

Die Streuoperatoren der ECM-CPA entstehen aus den CPA-Operatoren durch Ersetzen der Atomplatzindizes durch Clusterindizes. Wählt man die gleiche Drehimpulsdarstellung wie bei der CPA, so kann man die darstellenden Matrizen der ECM aus single-site-Matrizen aufbauen. Besteht das

¹²Die oben benützten $\vec{e}$ sind die normierten $\vec{a}$.

¹³In diesem Fall liegen in der irreduziblen Brillouin-Zone 136 Richtungen. 49 weitere Richtungen entlang des Randes der IBZ waren zur Berechnung der Normalenvektoren $\vec{n}_F$ zu berücksichtigen.

Cluster beispielsweise aus 5 Atomen wie in Abb. 2.4 so haben die Matrizen $\tilde{\tau}_M^{00}$, $\tilde{t}_M$ und $\tilde{t}_J$ folgende Form:

$$\tilde{\tau}_M^{00} = \begin{pmatrix} \tau^{00} & \tau^{01} & \dots & \dots & \tau^{05} \\ \tau^{10} & & & & \vdots \\ \vdots & & & & \vdots \\ \tau^{50} & \dots & \dots & \dots & \tau^{55} \end{pmatrix} \quad (\text{A.23})$$

$$\tilde{t}_M = \begin{pmatrix} t_M & & \dots & \\ & t_M & \mathbf{0} & \vdots \\ & & t_M & \\ \vdots & \mathbf{0} & & t_M \\ & \dots & & t_M \end{pmatrix} \quad (\text{A.24})$$

$$\tilde{t}_J = \begin{pmatrix} t_{\alpha(1)} & \dots & \mathbf{0} \\ & t_{\alpha(2)} & \vdots \\ \vdots & & \dots \\ \mathbf{0} & \dots & t_{\alpha(5)} \end{pmatrix} \quad (\text{A.25})$$

$\alpha(i) \in \{A, B\}$ gibt den Atomtyp auf dem i -ten Platz an.

Die Größe der Cluster-Matrizen nimmt rasch zu, wenn man die Zahl der Schalen um das Zentralatom vergrößert. Da die Rechenzeit für die Inversion der Matrix in Gl. 2.61 dann sehr rasch anwächst, ist die maximale Zahl der Schalen, die berücksichtigt werden kann, begrenzt. In Tabelle A.1 sind die Matrixgrößen für ein fcc-Gitter aufgeführt.

involvierte		Matrixgröße	
Schalen	Atome	n.rel.	rel.
0	1	9	18
1	13	117	234
2	19	171	342
3	43	387	774
4	55	455	990
5	79	711	1422
6	87	783	1566
7	135	1215	2430

Tabelle A.1: Matrixdimensionen für verschiedene Clustergrößen

A.2.2 Brillouin-Zonen-Integration

Ein weiteres Problem stellt auch die Berechnung der nichtdiagonalen Elemente von $\tilde{\tau}_M^{00}$ dar. Diese Größen werden nach Gl. 2.43 berechnet. Im Fall $i = j$ wird der Exponentialfaktor gleich eins und der Integrand hat kubische Symmetrie, was die Integration erheblich vereinfacht (Abschnitt A.1.2). Für $i \neq j$ wird jedoch der Integrand asymmetrisch und die Integration muß über die ganze Brillouin-Zone ausgeführt werden.

Durch Anwendung gruppentheoretischer Methoden gelingt es jedoch, dem Integranden die volle Symmetrie zu geben [Wei 87, Wei 88, Wei iD]. Die Idee ist, die 48 Segmente der Brillouin-Zone durch 48 entsprechende Drehoperationen in *ein* Segment hineinzudrehen. Es werden dabei die folgenden Transformationen durchgeführt:

$$\left. \begin{aligned} \vec{k} &\mapsto \vec{k}' = S_n \vec{k} \\ \tau &\mapsto \tau' = D_n^\dagger \tau D_n \end{aligned} \right\} n = 1..48 \quad (\text{A.26})$$

S sind Drehoperatoren im k -Raum ($\mathbf{R}^3$) und repräsentieren die 48 Operationen der Gruppe O_h . D sind entsprechende "Dreh"-Operatoren im Zustandsraum. Im der üblichen Matrixdarstellung entsprechen den S 3×3 -Matrizen. Die D sind 18×18 -Matrizen (relativistisch), die blockweise die Clebsch-Gordan-Koeffizienten für die irreduziblen projektiven Darstellungen von O_h enthalten. Das Brillouin-Zonen-Integral hat dann die Form:

$$\tau^{ij} = \frac{1}{V_{IBZ}} \int_{IBZ} d^3k \sum_{n=1}^{48} D_n^\dagger \left[\tau(\vec{k}) \right] D_n e^{i(S_n \vec{k}) \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \quad (\text{A.27})$$

Da die Berechnung von $\tau(\vec{k})$ der zeitaufwendigste Teil bei der Auswertung des Integrals ist, wird durch diese Methode der Aufwand wesentlich reduziert, so daß die Berechnung des Integrals dann für $i \neq j$ kaum aufwendiger ist als für $i = j$.

Eine weitere Reduktion der Rechenzeit kann unter Ausnützung der Tatsache erzielt werden, daß $\tau(\vec{k})$ für alle Indexpaare ij nur einmal berechnet werden muß, wenn die Integrale für alle ij parallel ausgeführt werden. Voraussetzung ist allerdings, daß ein festes Stützstellenraster für die Linienintegrale im k -Raum verwendet wird.

Eine erhebliche Vereinfachung ergibt sich auch, wenn man ausnützt, daß τ^{ij} nicht für alle Paare von Platzindizes berechnet werden muß. Gibt es nämlich für ein Indexpaar ij ein Paar kl und ein n so daß gilt

$$\vec{R}_k - \vec{R}_l = S_n(\vec{R}_i - \vec{R}_j)$$

so gilt¹⁴

$$\tau^{kl} = D_n^\dagger \tau^{ij} D_n \quad (\text{A.28})$$

Die Menge der τ^{ij} zerfällt also in Äquivalenzklassen, deren Elemente durch eine Ähnlichkeitstransformation ineinander übergeführt werden können. Das Integral muß nur für einen Repräsentanten jeder Klasse berechnet werden. Tabelle A.2 zeigt, für wieviele Indexpaare τ berechnet werden muß.

Zahl der Schalen	Zahl der Indexpaare	Zahl der Äquivalenzklassen
0	1	1
1	157	5
2	343	7
3	1807	14
4	2971	16

Tabelle A.2: Indexpaare und Äquivalenzklassen im fcc-Gitter

A.2.3 Konfigurationen

In einer binären Legierung kann ein Cluster mit N Atomen 2^N verschiedene Konfigurationen annehmen. Viele Konfigurationen sind aber physikalisch äquivalent. So ist zu erwarten, daß die Zustandsdichte im Ursprung eines einschaligen Clusters, das bis auf ein Atom B in der ersten Schale nur aus A-Atomen besteht, unabhängig davon ist, auf welchem der 12 äquivalenten Gitterplätze das B-Atom sitzt. Bei der Berechnung der τ_J kann man sich folglich auf die Konfigurationen J beschränken, die physikalisch verschieden sind, das heißt nicht durch eine der 48 Drehungen ineinander übergeführt werden können. Für das fcc-Gitter weist ein einschaliges Cluster 288 verschiedene nicht-äquivalente Konfigurationen¹⁵ auf. Gl. 2.55 wird dann zu:

$$\sum_{k=1}^{288} p_{k_J} m_k \tau_{J_k} = \tau_M \quad (\text{A.29})$$

wobei der Index k über alle 288 nicht-äquivalente Konfigurationen läuft, von denen jede äquivalent zu m_k Konfigurationen, also m_k -fach entartet ist.

¹⁴für Schalenzahlen ab 6 muß mit zufälligen Entartungen gerechnet werden [Wei iD].

¹⁵insgesamt sind es $8192 = 2^{13}$.

Anhang B

Rechnungen zum ternären Legierungssystem Ag–Rh–Pd

Außer den binären Legierungen sind auch viele ternäre Legierungen von Interesse. Es ist deshalb wünschenswert, den auf der CPA beruhenden Formalismus so zu erweitern, daß auch die elektronische Struktur ternärer Legierungen damit berechnet werden kann. Die Verallgemeinerung wurde erfolgreich vorgenommen und auf ein Legierungssystem angewandt, um die Brauchbarkeit der CPA-Methode für diesen Fall zu demonstrieren. Es wurde das ternäre System Ag–Rh–Pd mit einem hohen Pd-Anteil gewählt¹.

B.1 CPA-Gleichung für ternäre Legierungen

Die CPA-Bedingung Gl. 2.49 kann ohne weiteres auch auf den Fall von Systemen mit mehr als zwei Komponenten verallgemeinert werden. Man fordert, daß die Streuung an ins CPA-Medium eingebetteten realen Atomen der verschiedenen Spezies A, B, C im Konzentrationsmittel verschwindet:

$$\sum_{\alpha \in \{A,B,C\}} c_{\alpha} \tau_{\alpha} = \tau_{CPA} \quad (B.1)$$

Man kann diese Gleichung in eine Form umwandeln, die rechentechnisch einfacher handzuhaben ist² [Ban 87, Gl. 4] und [Mun 83, Gl.10]:

$$t_{CPA}^{-1} = \sum_{\alpha} c_{\alpha} t_{\alpha}^{-1} + \sum_{\mathcal{P}(\beta,\gamma,\delta)} (1 - c_{\beta}) \Delta_{\gamma} \tau_{CPA} \Delta_{\delta} + \Delta_A \tau_{CPA} \Delta_B \tau_{CPA} \Delta_C \quad (B.2)$$

¹Motiviert durch eine experimentelle Arbeit von [Hah 69].

²siehe Diskussion im Abschnitt A.1.3

$\mathcal{P}$ steht für die drei zyklischen Permutationen der drei Indizes (ABC) und Δ_α für $t_\alpha^{-1} - t_{CPA}^{-1}$. Damit Gl. B.2 gilt, muß allerdings vorausgesetzt werden, daß alle Operatoren kommutieren. Das ist hier der Fall, da die nichtrelativistischen Darstellungen der Operatoren für $l_{max} = 2$ und kubische Symmetrie diagonale Matrizen sind. Diese Form der CPA-Bedingung zusammen mit der Gleichung für die Brillouin-Zonen-Integration (Gl. 2.43) erlaubt die Bestimmung von τ_{CPA} und t_{CPA} für ternäre Systeme.

Obwohl keine Probleme bei der Iteration der CPA-Gleichungen auftreten, ist es sicherlich auch im Hinblick auf relativistische Rechnungen sinnvoll, den Mills-Algorithmus (Abschnitt A.1.3) auch auf ternäre Legierungen anzuwenden. Dazu müßte man lediglich einen Term für die dritte Komponente in Gl. A.10 ergänzen.

B.2 Potentiale und Gitterkonstanten

Die Legierung hat wie die reinen Komponenten fcc-Struktur. Die Gitterkonstante wurde aus den Gitterkonstanten für binäres Ag-Pd und Pd-Rh [Rau 59, Krü 33] abgeleitet und beträgt für $\text{Ag}_5\text{Rh}_5\text{Pd}_{90}$ 0.3889 nm.

Das Potential wurde nach der Mattheiss-Konstruktion³ bestimmt, wobei nichtrelativistische atomare Ladungsdichten [Herm 63] verwendet wurden. Abb. B.1 zeigt Phasenverschiebungen für $l = 2$ in dieser Legierung. Die

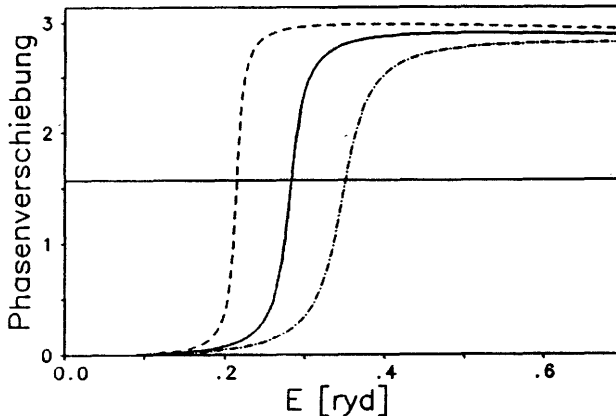


Abbildung B.1: Phasenverschiebungen für $l=2$ in $\text{Ag}_5\text{Rh}_5\text{Pd}_{90}$. (---) : Ag, (—) : Pd, (-.-) : Rh.

schärfste und energetisch am niedrigsten liegende Resonanz ist die von Silber

³siehe Abschnitt 2.1.4

(0.213 ryd), gefolgt von den etwas flacheren Resonanzen von Pd (0.285 ryd) und Rh (0.340 ryd).

B.3 Lösung der CPA-Gleichungen

Die CPA-Gleichungen wurden für etwa 200 Energiewerte gelöst. Die Details der Brillouin-Zonen-Integration sind denen bei Cu-Pt ähnlich⁴. Pro Energiepunkt waren zwischen 3 und 12 Iterationen nötig, um die CPA-Gleichungen selbstkonsistent bezüglich der vier Komponenten der Streuamplitude zu machen.

B.4 Zustandsdichte

Die gesamte Zustandsdichte (Abb. B.2) von $\text{Ag}_5\text{Rh}_5\text{Pd}_{90}$ ähnelt sehr der von reinem Palladium [Mor 77, S.145], da sie bis auf zwei Höcker bei 0.15 und 0.47 ryd im wesentlichen von Pd bestimmt wird. Das Pd-Band ist etwa 0.4 ryd breit und besteht aus einer Reihe von scharfen Maxima auf einem Untergrund von etwa 25 ryd^{-1} . Die Peaks der Legierung entsprechen grob denen des reinen Metalls, sowohl was ihre Höhe als auch was ihre Position angeht. Das ist befriedigend, weil es zeigt, daß die nicht selbstkonsistent konstruierten Legierungspotentiale Ergebnisse liefern, die mit denen des selbstkonsistent konstruierten Palladiumpotentials in Einklang stehen. Offenbar ist der Ladungstransfer in diesem System nicht sehr stark, so daß die Mattheiss-Potentiale eine gute Näherung darstellen.

Die Fermienergie schneidet das steil abfallende d-Band. Die Zustandsdichte an der Fermikante beträgt 17.54 ryd^{-1} , was wenig mehr als die Hälfte von der in reinem Palladium (31.41 ryd^{-1} [Mor 77]) ist. Die Zustandsdichte baut sich offenbar sehr rasch ab, wenn man reines Palladium mit Ag und Rh legiert, eine Situation, wie sie auch in binären Palladiumlegierungen wie z.B. Ag-Pd [Win 83] anzutreffen ist. In Abb. B.3 sind die Zustandsdichten der drei Komponenten nach Drehimpulsanteilen aufgeschlüsselt zu sehen. Alle Komponenten werden von der d-Zustandsdichte beherrscht. Nur um 0.15 ryd herum und für hohe Energien weit über der Fermienergie sind die s- und p-Anteile erwähnenswert. Die Positionen der drei Komponentenbänder liegen auf der Energieskala in der selben Reihenfolge wie die der Phasenverschiebungen der d-Komponente (Abb. B.1). Energetisch am tiefsten liegt Ag, das mit einem Maximum bei 0.15 ryd und einer bis 0.5 ryd abfallenden Struktur beiträgt. Das Maximum ähnelt dem einer einzelnen Ag-Verunreinigung (impurity) in Pd. Dieses impurity-artige Verhalten ist

⁴siehe Abschnitt 3.2.

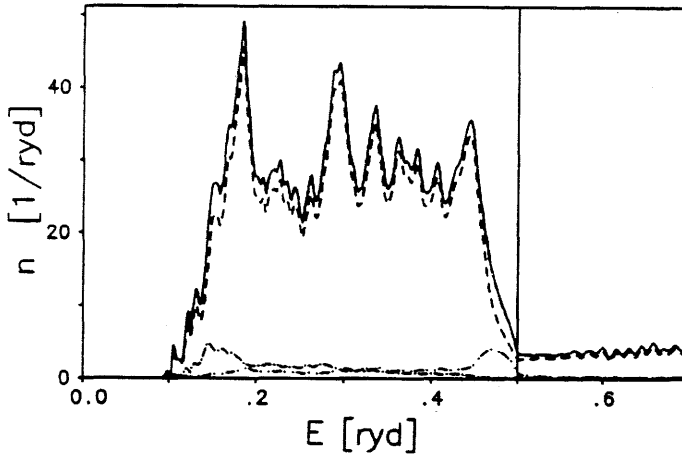


Abbildung B.2: Zustandsdichte von $\text{Ag}_5\text{Rh}_5\text{Pd}_{90}$. (—): Summe aufgeschlüsselt in: (---): Pd-DOS, (-·-·-): Ag-DOS, (·····): Rh-DOS. Senkrechte Linie: Fermienergie.

typisch für die Minoritätskomponente. Rh liegt am höchsten und verhält sich fast spiegelbildlich zu Ag: Ein impurity-artiger Peak bei 0.47 ryd und eine nach unten abfallende Struktur. Die Zustandsdichten von Ag und noch mehr von Rh in $\text{Ag}_5\text{Rh}_5\text{Pd}_{90}$ sind von denen der Metalle [Mor 77, S.141,149] verschieden. Beide Komponenten haben nur einen impurity-artigen Peak in der Legierung aufzuweisen, wo die reinen Metalle eine Reihe von scharfen Peaks zeigen. Für Rhodium fehlt die breite Struktur bei niedrigen Energien, die man im Metall findet, in der Legierung völlig, für Silber taucht in der Legierung eine zusätzliche Struktur auf, wo das reine Metall eine konstante niedrige Zustandsdichte aufweist, was als Hybridisierungseffekt erklärt werden muß. Das demonstriert in überzeugender Weise, daß Zustandsdichten nicht durch Superposition der Komponentenzustandsdichten zusammengesetzt werden können, sondern ein kompliziertes konzentrationsabhängiges Verhalten zeigen, was durch die CPA zufriedenstellend erklärt werden kann.

Zusammenfassung von Anhang B

- Die CPA-Methode wurde auf ternäre Systeme verallgemeinert.
- Für $\text{Ag}_5\text{Rh}_5\text{Pd}_{90}$ konnten die CPA-Gleichungen ohne Probleme gelöst werden.
- Die Zustandsdichten für die Minoritätskomponenten ähneln denen ei-

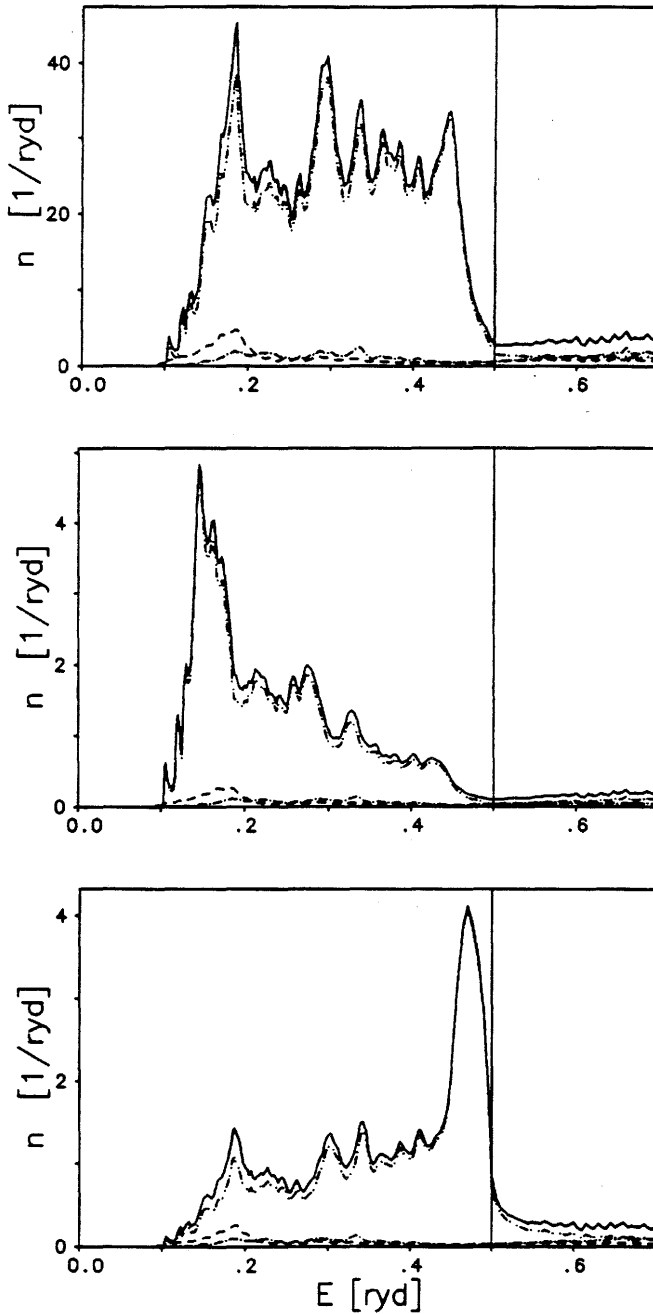


Abbildung B.3: Drehimpulsaufgelöste Zustandsdichten von $\text{Ag}_5\text{Rh}_5\text{Pd}_{90}$. Oben: Pd-DOS, Mitte: Ag-DOS, Unten: Rh-DOS. (—): Summe aufgeschlüsselt in: (---): s (alg), (- - -): p (tlu), (- · - ·): d (t1g plus eg). Die senkrechten Linien zeigen die Fermienergie an.

ner einzelnen Ag- oder Rh-Verunreinigung in Pd, während die Zustandsdichte der Majoritätskomponente Pd der des reinen Metalles nahekommt.

Anhang C

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
APW	Augmented Plane Wave Method
ASF	Augmented Space Formalism
ATA	Averaged T-Matrix Approximation
BZ	Brillouin-Zone
CPA	Coherent Potential Approximation
CVM	Cluster Variation Method
DF	Density Functional
DOS	Density of States
ECM	Embedded Cluster Method
EDC	Energy Distribution Curve
fcc	face centred cubic
FS	Fermi Surface
GPM	Generalized Perturbation Method
HF	Hartree-Fock
HK	Hohenberg-Kohn
IBZ	Irreduzible Brillouin-Zone
KKR	Korringa-Kohn-Rostoker
KS	Kohn-Sham
LDA	Local-Density Approximation
LMTO	Linearized Muffin-Tin Orbitals
MCPA	Molecular CPA
MT	Muffin-Tin
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
TB	Tight Binding
TCA	Travelling Cluster Approximation
VCA	Virtual Crystal Approximation
WS	Wigner-Seitz

Literaturverzeichnis

- [Abr 65] M. Abramowitz, I.A. Stegun: *Handbook of Mathematical Functions*. Dover Publ., New York, (1965)
- [Ande 70] O.K. Andersen: *Electronic Structure of the fcc Transition Metals Ir, Rh, Pt and Ru*. Phys. Rev. **B2**, 883, (1970)
- [Andr 80] J.B. Andrews, R.J. Nastasi-Andrews, R.E. Hummel: *Optical investigations of short-range ordering of α -copper-aluminum alloys*. Phys. Rev. **B22**, 1837, (1980)
- [Asch 63] A.E. Asch, G.L. Hall: *Quantum Theory of the Electrical Resistivity of Disordered Alloys*. Phys. Rev. **132**, 1047, (1963)
- [Ash 81] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin: *Solid State Physics*. Holt Saunders, Philadelphia, (1981)
- [Ass 54] P. Assayag, M. Dodé: *Étude thermodynamique expérimentale de la surstructure platine, cuivre PtCu*. CR Acad. Sci. (Paris) **239**, 762, (1954)
- [Bak 82] I. Bakonyi, P. Panissod, K. Tompa: *Correction of the Knight Shift for Demagnetization Effects*. Phys. stat. sol. (b) **111**, 59, (1982)
- [Ban 85] J. Banhart: *Herstellung metastabiler einphasiger Silber-Kupfer-Legierungen und Untersuchung der magnetischen Suszeptibilität und der Kernspinresonanzeigenschaften*. Diplomarbeit, Universität München, (1985)
- [Ban 86] J. Banhart, H. Ebert, J. Voithländer: *Diamagnetic Susceptibility of Pure Metals and Binary Alloys*. J. Magn. Magn. Mat. **61**, 221, (1986)

- [Ban 87] J. Banhart, H. Ebert, J. Voithländer, H. Winter: *Application of the CPA to Substitutional Ternary Alloys*. Phys. stat. sol. (b) **139**, K19, (1987)
- [Ban 88a] J. Banhart, P. Weinberger, H. Ebert, J. Voithländer: *Nuclear Spin-Lattice Relaxation Rate and Effects of Short-Range Order in $\text{Cu}_x\text{Pt}_{1-x}$* . Sol. State Comm. **65**, 693, (1988)
- [Ban 88b] J. Banhart, P. Weinberger, H. Ebert, J. Voithländer: *Environmental influence on the nuclear spin-lattice relaxation rate in $\text{Cu}_x\text{Pt}_{1-x}$* . J. appl. Phys. **63**, 4130, (1988)
- [Ban 88c] J. Banhart, W. Pfeiler, J. Voithländer: *Detection of short- and long-range order in Cu-Pt alloys*. Phys. Rev. **B37**, 6027, (1988)
- [Ban 89a] J. Banhart, W. Pfeiler, J. Voithländer: *Order-Disorder Transition in Cu-Pt Alloys Investigated by Resistivity Measurement*. In "Alloy Phase Stability", Hrsg.: G.M. Stocks, A. Gonis. NATO-ASI Series Applied Sciences, **E163**, 131, Kluwer Academic Publishers, (1989)
- [Ban 89b] J. Banhart, P. Weinberger, J. Voithländer: *A study of short-range order effects in Cu-Pt*. Phys. Rev. **B40**, 12079, (1989)
- [Ban 89c] J. Banhart, P. Weinberger, J. Voithländer: *Fermi surface and electrical resistivity of Cu-Pt alloys - a relativistic calculation*. J. Phys.: Condens. Matter **1**, 7013, (1989)
- [Bar 84] U. von Barth: *Density Functional Theory for Solids*. In "The electronic structure of complex systems", Hrsg.: P. Phariseau, W.M. Temmerman. NATO-ASI Series Physics, **B113**, 67, Plenum Press, New York, (1984)
- [Bin 79] K. Binder (Hrsg.): *Monte Carlo Method in Statistical Physics*. Springer-Verlag, Berlin, (1979)
- [Bow 56] R. Bowers: *Magnetic Susceptibility of Copper Metal at Low Temperatures*. Phys. Rev. **102**, 1486, (1956)
- [But 76] W.H. Butler: *One-dimensional model for transition metals and their alloys*. Phys. Rev. **B14**, 468, (1976)
- [But 84] W.H. Butler, G.M. Stocks: *Calculated electrical conductivity and thermopower of silver-palladium alloys*. Phys. Rev. **29**, 4217, (1984)

- [But 84] W.H. Butler, G.M. Stocks: *Calculated electrical conductivity and thermopower of silver-palladium alloys*. Phys. Rev. **29**, 4217, (1984)
- [But 85] W.H. Butler: *Theory of electronic transport in random alloys: KKR-CPA*. Phys. Rev. **B31**, 3260, (1985)
- [Cad 87] M.C. Cadville, J.L. Morán-López: *Magnetism and Spatial Order in Transition Metal Alloys: Experimental and Theoretical Aspects*. Phys. Rep. **153**, 331, (1987)
- [Cal 84] J. Callaway, N. H. March: *Density Functional Methods: Theory and Application*. Solid State Physics **38**, 135, (1984). Hrsg.; F. Seitz, D. Turnbull
- [Car 77] G.C. Carter, L.H. Bennett, D.J. Kahan: *Metallic shifts in NMR*. Prog. Mat. Sci. **20**. Pergamon, (1977)
- [Chen 72] A.B. Chen, G. Weisz, A. Sher: *Temperature Dependence of the Electronic Density of States and dc Electrical Resistivity of Disordered Binary Alloys*. Phys. Rev. **B5**, 2897, (1972)
- [Chev 77] J.P. Chevalier, W.H. Stobbs: *Microdiffraction: Application to short-range order in quenched copper-platinum alloy*. Phil. Mag. **36**, 67, (1977)
- [Chev 79] J.P. Chevalier, W.H. Stobbs: *The state of local order in quenched CuPt*. Acta Met. **27**, 285, (1979)
- [Chr 87] T. Christ: *NMR-Untersuchungen an CuZr₂ und CuTi₂*. Diplomarbeit, Universität München, (1987)
- [Chr iv] T. Christ: Dissertation, Universität München, in Vorbereitung.
- [Cla 84] T. Claeson, J.B. Boyce: *Order-disorder transformation in Au-Cu alloys studied by extended X-ray absorption finestructure*. Phys. Rev. **B29**, 1551, (1984)
- [Coh 77] C. Cohen-Tannoudji, B.Diu, F.Laloe: *Quantum Mechanics*. Wiley, (1977)
- [Col 76] E.W. Collings, R.D. Smith, J.C. Ho: *Magnetic Investigations of Order-Disorder Transitions in Copper-Platinum (12.5-27.5%) Alloys*. J. Less Comm. Met. **46**, 189, (1976)

- [Cow 50] J.M. Cowley: *An Approximate Theory of Order in Alloys*. Phys. Rev. **77**, 661, (1950)
- [Das 73] T. P. Das: *Relativistic Quantum Mechanics of Electrons*. Harper and Row, New York, (1973)
- [Def 79] D. deFontaine: *Configurational Thermodynamics of Solid Solutions*. Solid State Physics **34**, 73, (1979). Hrsg: F. Seitz, D. Turnbull
- [Des 71] J.P. Desclaux, D.F. Mayers, F. O'Brien: *Relativistic atomic wave functions*. J. Phys. **B4**, 631, (1971)
- [Dix 67] M. Dixon, F.E. Hoare, T.H. Holdsen: Proc. Phys. Soc. **90**, 253, (1967)
- [Dri 77a] J.W. Drijver, F.van der Woude, S. Radelaar: *Mössbauer study of atomic order in Ni_3Fe . I. Determination of the long-range-order parameter*. Phys. Rev. **B16**, 985, (1977)
- [Dri 77b] J.W. Drijver, F.van der Woude, S. Radelaar: *Mössbauer study of atomic order in Ni_3Fe . II. The order-disorder transition*. Phys. Rev. **B16**, 993, (1977)
- [Duc 76] F. Ducastelle, F. Gautier: *Generalized perturbation theory in disordered transitional alloys: Application to the calculation of ordering energies*. J. Phys. **F6**, 2039, (1976)
- [Dug 77] J.S. Dugdale: *The Electrical Properties of Metals and Alloys*. Edward Arnold, London, (1977)
- [Dur 80] P.J. Durham, B.L. Györffy, A.J. Pindor: *On the fundamental equations of the Korringa-Kohn-Rostoker (KKR)-Version of the coherent potential approximation (CPA)*. J. Phys. **F10**, 661, (1980)
- [Ebe 85a] H. Ebert, P. Weinberger, J. Voitländer: *Electronic structure of Ag_xPt_{1-x} alloys*. Phys. Rev. **B31**, 7557, (1985)
- [Ebe 85b] H. Ebert, P. Weinberger, J. Voitländer: *Relativistic formulation for the nuclear spin-lattice relaxation rate in metallic systems: application to Ag_xPt_{1-x}* . Phys. Rev. **B31**, 7566, (1985)
- [Ebe 85c] H. Ebert: *NMR-Untersuchungen zur elektronischen Struktur metallischer Systeme – Theorie und Experiment*. Dissertation, Universität München, (1985)

- [Ebe 87] H. Ebert, H. Winter, B.L. Györffy, D.D. Johnson, F.J. Pinski: *Theoretical study of the environmental effects on the hyperfine fields of Ni and Fe in $\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}$* . Solid State Comm. **64**, 1011, (1987).
- [Eck 84] H. Eckardt, L. Fritsche, J. Noffke: *Self-consistent treatment of relativistic bandstructure of the noble metals*. J. Phys. **F14**, 97, (1984)
- [Fau 80] J. S. Faulkner, G. M. Stocks: *Calculating Properties with the Coherent Potential Approximation*. Phys. Rev. **B21**, 3222, (1980)
- [Fau 82] J.S. Faulkner: *The modern theory of alloys*. Prog. Mat. Sci. **27**, 1, (1982)
- [Feh 76] W.H. Fehlnner, S.H. Vosko: *A product representation for cubic harmonics and special directions for the determination of the Fermi surface and related properties*. J. Can. Phys. **54**, 2139, (1976).
- [Gib 56] J.B. Gibson: *The Effect of Short-Range Order on Residual Resistivity*. J. Phys. Chem. Sol. **1**, 27, (1956)
- [Gin 88] B. Ginatempo, J.S. Staunton: *The electronic structure of disordered alloys containing heavy elements – an improved calculational method illustrated by a study of a copper-gold alloy*. J. Phys. **F18**, 1827, (1988)
- [Gon 83] A. Gonis, W.H. Butler, G.M. Stocks: *First principles calculations of the cluster density of states and short-range order in $\text{Ag}_x\text{Pd}_{1-x}$ alloys*. Phys. Rev. Lett. **50**, 1482, (1983)
- [Gon 84a] A. Gonis, G. M. Stocks, W. H. Butler, H. Winter: *Local-Environment Fluctuations and Densities of States in Substitutionally Disordered Alloys*. Phys. Rev. **B29**, 555, (1984)
- [Gon 84b] A. Gonis, A. J. Freeman: *Cluster densities of states of nonrandom substitutionally disordered alloys*. Phys. Rev. **B29**, 4277, (1984)
- [Gon 85] A. Gonis, A. J. Freeman: *Self-consistent treatment of short-range order in substitutionally disordered alloys*. Phys. Rev. **B31**, 2506, (1985)

- [Gon 86] A. Gonis: *Multiple Scattering Theory for Clusters of Non-Overlapping Potentials of Arbitrary Shape*. Phys. Rev. **B33**, 5914, (1986)
- [Gon 87] A. Gonis, X.G. Zhang, A.J. Freeman, P. Turchi, G.M. Stocks, D.M. Nicholson: *Configurational energies and effective cluster interactions in substitutionally disordered binary alloys*. Phys. Rev. **B36**, 4630, (1987)
- [Grä 89] P. Gräf: *Anwendung der Multipuls-NMR-Technik auf metallische Systeme*. Diplomarbeit, Universität München, (1989)
- [Gre 58] D.A. Greenwood: *The Boltzmann Equation in the Theory of Electrical Conduction in Metals*. Proc. Phys. Soc. **71**, 585, (1958)
- [Gyo 72] B.L. Györffy: *Coherent-Potential-Approximation for a Muffin-Tin Potential Model of Random Substitutional Alloys*. Phys. Rev. **B5**, 2382, (1972)
- [Gyo 77] B.L. Györffy, G.M. Stocks: *Electronic states in random substitutional alloys: The CPA and beyond*. In "Electrons in finite and infinite structures". Hrsg: P. Phariseau, L. Scheire, NATO-ASI Series Physics, **B24**, 144, Plenum Press, (1977)
- [Gyo 83] B.L. Györffy, G.M. Stocks: *Concentration waves and Fermi surfaces in random metallic alloys*. Phys. Rev. Lett. **B50**, 374, (1983)
- [Hah 69] A. Hahn, W. Treutmann: *Über Suszeptibilitätsmessungen an verdünnten Palladiumlegierungen unter Untersuchung des Fremdatomeinflusses auf die elektronische Zustandsdichte*. Z. angew. Phys. **26**, 129, (1969)
- [Häm 78] G. Hämmerlin: *Numerische Mathematik*. Bibl. Inst., (1978)
- [Han 58] M. Hansen, K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys*. McGraw Hill, New York, (1986)
- [Hase 77] M. Hasegawa, T. Suzuki, M. Hirabayashi: *The Fermi Surfaces of Cu-Pd Alloys studied by Positron Annihilation*. J. Phys. Soc. Jpn. **43**, 89, (1977)
- [Hash 79] S. Hashimoto, H. Iwasaki: *A Microdomain Model Analysis for Diffuse X-ray Scattering from Quenched CuPt Alloy*. Phys. stat. sol. (a) **51**, 673, (1979)

- [Hed 71] L. Hedin, B.I. Lundqvist: *Explicit local exchange correlation potentials*. J. Phys. **C4**, 2064, (1971)
- [Herb 79] H. Herberg: *Magnetische Untersuchungen am Legierungssystem Ag-Pt*. Dissertation, Universität München, (1979)
- [Herm 63] F. Herman, S. Skillman: *Atomic structure calculations*. Prentice Hall, New Jersey, (1963)
- [Hel 75] C.R. Helms, D. Collins: *Novel Photoemission Studies of the Pt-Cu Alloys*. Sol. State Comm. **17**, 459, (1975)
- [Hoh 64] P. Hohenberg, W. Kohn: *Inhomogeneous Electron Gas*. Phys. Rev. **136**, B864, (1964)
- [Hul 73] R. Hultgren: *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*. American Soc. Met., Ohio, (1973)
- [Hwa 86] M. Hwang, A. Gonis, A.J. Freeman: *Transport properties of substitutionally disordered alloys*. Phys. Rev. **B33**, 2872, (1986)
- [Ich 81] M. Ichikawa, H. Iwasaki, S. Endo: *Effect of High Pressure on the Order Disorder Transition in CuPt*. Jap. J. appl. Phys. **20**, 623, (1981)
- [Ira 70] R.S. Irani, R.W. Cahn: *A Classical Phase Transformation: Order-Disorder in CuPt*. Nature **226**, 1045, (1970)
- [Ira 73] R.S. Irani, R.W. Cahn: *The mechanism of crystallographic ordering in Cu-Pt*. J. Mater. Sci. **8**, 1453, (1973)
- [Ito 64] J. Itoh, K. Asayama, S. Kobayashi: *Nuclear Magnetic Resonance of Cu-Ni, Cu-Pd and Cu-Pt alloys*. Proc. Coll. Ampère **13**, 162, (1964)
- [Jan 77] L. Jantscher: *Hilberträume*. Akad. Verlagsgesellschaft Wiesbaden, (1977)
- [Jor 85] R.G. Jordan, G.S. Sohal, B.L. Gyorffy, P.J. Durham, W.M. Temmerman, P. Weinberger: *Angle-resolved photoemission from ordered and disordered Cu₃Au*. J. Phys. **F15**, L135, (1985)
- [Joha 27] C.H. Johansson, J.O. Linde: *Gitterstruktur und elektrisches Leitvermögen der Mischkristallreihen Au-Cu, Pd-Cu und Pt-Cu*. Ann. Phys. **82**, 449, (1927)

- [John 86] D.D. Johnson, D.M. Nicholson, F.J. Pinski, B.L. Gyorffy, G.M. Stocks: *Density-functional theory for random alloys: total energy within the coherent-potential approximation*. Phys. Rev. Lett. **56**, 2088, (1986)
- [Kat 67] K.K. Katsnelson, L.M. Shevchuk: *Effect of short-range-order on the electrical resistivity of solid solutions*. Fiz. Met. Metaloved. **24**, 683, (1967)
- [Kha 83] A.G. Khachaturyan: *Theory of Structural Transformations in Solids*. Wiley, New York, (1983)
- [Kik 51] R. Kikuchi: *A Theory of Cooperative Phenomena*. Phys. Rev. **81**, 988, (1951)
- [Koh 65] W. Kohn, L. J. Sham: *Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Phys. Rev. **140**, A1133, (1965)
- [Kri 69] M.A. Krivoglaz: *Theory of X-Ray and Thermal-Neutron scattering by Real Crystals*. Plenum Press, New York, (1969)
- [Krü 33] F. Krüger, G. Gehm: *Gitterkonstanten und elektrische Leitfähigkeit elektrolytisch beladener Palladium-Silberlegierungen in Abhängigkeit von der Wasserstoffbeladung*. Ann. Phys. **16** 191, (1933)
- [Kub 57] R. Kubo: *Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes*. J. Phys. Soc. Jpn. **12**, 570, (1957)
- [Kue 88a] R. Kuentzler, H. Ebert, P. Weinberger, B. Stöhr, J. Voitländer: *The electronic structure of Ag_xPt_{1-x} at the Fermi level*. Z. Phys. **B70**, 357, (1988)
- [Kue 88b] R. Kuentzler: *private Mitteilung*, (1988)
- [Kur 75] K. Kuribayashi, S. Tanigawa, S. Nanao, M. Doyama: *Positron Annihilation Study of Order-Disorder Transformation in Cu Alloys*. Sol. State Comm. **17**, 143, (1975)
- [Lef 78] S. Lefebvre: *Experimental study of short-range order*. in: "Solid state transformations in metallic alloys", Ecole d'été d'Aussois 179, (1978)
- [Lef 81] S. Lefebvre, F. Bley, M. Fayard, M. Roth: *Neutron Diffuse Scattering Investigation of Different States of Local Order in $^{62}Ni_{0.765}Fe_{0.235}$* . Acta Met. **29**, 749, (1981)

- [Lev 70] K. Levin, B. Velicky, H. Ehrenreich: *Electronic transport in alloys: coherent-potential approximation*. Phys. Rev. **B2**, 1771, (1970)
- [Lie 83] E.H. Lieb: *Density Functionals for Coulomb Systems*. Int. J. Quant. Chem. **24**, 243, (1983)
- [Lin 37] J.O. Linde: *Röntgenographische und elektrische Untersuchung des Cu-Pt Systems*. Ann. Phys. **30**, 151, (1937)
- [Lou 67] T.L. Loucks: *The Augmented Plane Wave Method*. Benjamin, New York, (1967)
- [Mac 81] A.M. MacDonald, J.M. Daams, S.H. Vosko, D.D. Koelling: *Influence of relativistic contributions to the effective potential on the electronic structure of Pd and Pt*. Phys. Rev. **B23**, 6377, (1981)
- [Mac 82] A.M. MacDonald, J.M. Daams, S.H. Vosko, D.D. Koelling: *Non-muffin-tin and relativistic interaction effects on the electronic structure of noble metals*. Phys. Rev. **B25**, 713, (1982)
- [Mark 86] P. Marksteiner: private Mitteilung, (1986)
- [Mark 87] P. Marksteiner: *Die Elektronische Struktur Nichtstöchiometrischer Verbindungen: Hartstoffe und Hochtemperaturlegierungen. Theorie der Winkelintegrierten Photoemission im Röntgenbereich: Hartstoffe und "heavy fermions"*. Dissertation, Technische Universität Wien, (1987)
- [Mart 73] D.L. Martin: *Specific heat of copper, silver and gold below 30K*. Phys. Rev. **B8**, 5357, (1973)
- [Mart 78] D.L. Martin: *Specific heat of ordered CuPt below 30K*. Phys. Rev. **B17**, 1674, (1978)
- [Mat 64] L.F. Mattheiss: *Energy Bands of solid argon*. Phys. Rev. **133** A1399, (1964)
- [Mei 83] P. Meisterle, W. Pfeiler: *Resistometric Study of SRO-Kinetics in α Ag-Al*. Acta Met. **31**, 1543, (1983)
- [Mes 79] A. Messiah: *Quantenmechanik*. deGruyter, Berlin, (1979)
- [Mil 78] R. Mills, P. Ratanavararaska: *Analytic approximation for substitutional alloys*. Phys. Rev. **B18**, 5291, (1978)

- [Mil 83] R. Mills, L.J. Gray, T. Kaplan: *Analytic approximation for random muffin-tin alloys*. Phys. Rev. **B27**, 3252, (1983)
- [Mit 73] R. Mitchell, H.G. Paris, B.G. Lefevre: *Order Hardening in Equiatomic CuPt*. Met. Trans. **4**, 833, (1973)
- [Moo 73] A. Mookerjee: *Averaged density of states in disordered systems*. J. Phys. **C6**, 1340, (1973)
- [Moo 87] A. Mookerjee: *Cluster generalization of the KKR-coherent potential methods for random metallic alloys*. J. Phys. **F17**, 511, (1987)
- [Mor 77] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams: *Calculated Properties of Metals*. Pergamon, New York, (1977)
- [Mos 68] S.C. Moss, P.C. Clapp: *Correlation Functions of Disordered Binary Alloys*. Phys. Rev. **171**, 764, (1968)
- [Mos 69] S.C. Moss: *Imaging the Fermi Surface through Diffuse Scattering from Concentrated Disordered Alloys*. Phys. Rev. Lett. **22**, 1108, (1969)
- [Mou 83] K.R. Mountfield, J.A. Rayne: *Electronic properties of bulk copper-aluminum and copper-zinc alloys*. Phys. Rev. **B27**, 3263, (1983)
- [Mun 83] M.C. Muñoz, B.L. Gyorffy, K. Verhuyck: *A theory of the electronic structure in metallic spin-glass alloys: Al_cMn_{1-c}* . J. Phys. **F13**, 1847, (1983)
- [Mut 56] T. Muto, Y. Takagi: *The Theory of Order-Disorder Transitions in Alloys*. Solid State Physics **1**, 193, (1956). Hrsg: F. Seitz, D. Turnbull.
- [Osh 73] K. Oshima, D. Watanabe: *Electron Diffraction Study of Short-Range Order Diffuse Scattering from Disordered Cu-Pd and Cu-Pt Alloys*. Acta Cryst. **A29**, 520, (1973)
- [Osh 77] K. Oshima, D. Watanabe: *Electron Diffraction Study of Short-Range Order Diffuse Scattering from Disordered Binary Alloys*. Acta Cryst. **A33**, 784, (1977)
- [Par 78] N.G. Parsonage, L.A.K. Staveley: *Disorder in Crystals*. Clarendon Press, Oxford, (1978)

- [Pie 83] V. Pierron-Bohnes, M.C. Cadville, F. Gautier: *Magnetism and local order in dilute FeCo alloys*. J. Phys. **F13**, 1689, (1983)
- [Pie 84] V. Pierron-Bohnes, J. Mirebeau, E. Balanzat, M.C. Cadville: *Evidence of a coupling between magnetic and chemical interactions in FeV alloys: metallurgical aspects*. J. Phys. **F14**, 197, (1984)
- [Pin 83] A.J. Pindor, W.M. Temmerman, B.L. Györffy: *KKR-CPA for two atoms per unit cell: Application to Pd and AgPd hydrides*. J. Phys. **F13**, 1627, (1983)
- [Pfe 84] W. Pfeiler, P. Meisterle, M. Zehetbauer: *Determination of SRO-Parameters of α Ag-Al from Resistivity Measurement*. Acta Met. **32**, 1053, (1984)
- [Pfe 88] W. Pfeiler: *Investigation of short-range order by electrical resistivity measurement*. Acta Met. **36**, 2417, (1988)
- [Rau 59] E. Raub: *Metals and Alloys of the Platinum Group*. J. Less. Comm. Met. **1**, 3, (1959)
- [Rei 85] R. Reihnsner, W. Pfeiler: *Atomic short-range order in Cu-Mn alloys*. J. Phys. Chem. Sol. **46**, 1431, (1985)
- [Rich 83] J. Richter *Electrical Resistivity of Short-Range Ordered Alloys*. In "Sitzungsberichte des 13. Dresdner Seminars für Theoretische Physik". Hrsg: P. Ziesche, 142, (1983)
- [Rie 40] G. Rienäcker, H. Gaubatz: *Überstruktur und Magnetismus der Kupfer-Platin-Legierungen*. Naturwissenschaften **28**, 534, (1940)
- [Roe 64] B. Roessler, J.A. Rayne: *Heat capacity of ordered and disordered CuPt below 4.2 K*. Phys. Rev. **136** A1380, (1964)
- [Rose 71] E. M. Rose: *Relativistische Elektronentheorie*. Bibl. Inst. Mannheim, (1971)
- [Ross 71] P.L. Rossiter, P. Wells: *The dependence of the electrical resistivity on short-range order*. J. Phys. **C4**, 354, (1971)
- [Ross 87] P.L. Rossiter: *The Electrical Resistivity of Metals and Alloys*. Cambridge University Press, (1987)
- [Rud 85] W. Rudin: *Functional analysis*. McGraw Hill, New Delhi, (1985)

- [Sat 70] Y. Sato, J.M. Sivertsen, L.E. Toth: *Low-Temperature Specific-Heat Study of Cu-Pd Alloys*. Phys. Rev. **B1**, 1402, (1970)
- [Scha 86] G. Schadler, P. Weinberger: *Electronic structure of TiFe, TiCo and Ti(Fe_xCo_{1-x}) alloys*. J. Phys. **F16**, 27, (1986)
- [Scho 78] K. D. Schotte: *On the description of transport phenomena*. Phys. Rep. **46**, 93, (1978)
- [Schö 88] K. Schönhammer, O. Gunnarson: *Difference between the quasiparticle and the Kohn-Sham Fermisurface*. Phys. Rev. **B37**, 3128, (1988)
- [Schu 80] M. Schubert, G. Weber: *Quantentheorie*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, (1980)
- [Skr 84] H. L. Skriver: *The LMTO-Method*. Springer, Berlin, (1984)
- [Sla 51] J.C. Slater: *A simplification of the Hartree-Fock method*. Phys. Rev. **81**, 385, (1951)
- [Soch 80] W. Socher: *Entwicklung, Implementierung und Anwendung eines Meßalgorithmus zur Erfassung extrem breiter NMR-Linien*. Diplomarbeit, Universität München, (1980)
- [Soch iv] W. Socher: Dissertation, Universität München, (in Vorbereitung)
- [Sov 67] P. Soven: *Coherent-Potential Model of Substitutional Disordered Alloys*. Phys. Rev. **156**, 809, (1967)
- [Sta 80a] J. Staunton: *Relativistic Effects in Randomly-Disordered Transition Metal Alloys*. Dissertation, University of Bristol, (1980)
- [Sta 80b] J. Staunton, B. L. Gyorffy, P. Weinberger: *On the Electronic Structure of Random Metallic Alloys containing Heavy Elements: A Relativistic Theory*. J. Phys. **F10**, 2665, (1980)
- [Sta 83] J. Staunton, P. Weinberger, B.L. Gyorffy: *On the electronic structure of paramagnetic Ni_xPt_{1-x} alloy*: J. Phys. **F13**, 779, (1983)
- [Ste 87] N. Stefanou, R. Zeller, P.H. Dederichs: *Electronic Structure of CuPd Alloys*: Sol. State Comm. **62**, 735, (1987)

- [Sto 77] G.M. Stocks, B.L. Gyorffy, E.S. Giuliano, R. Ruggeri: *The coherent potential approximation for nonoverlapping muffin-tin potentials: paramagnetic Ni_xCu_{1-x}* . J. Phys. **F7**, 1859, (1977)
- [Sto 79] G.M. Stocks, W.M. Temmerman, B.L. Gyorffy: *Aspects of the Numerical Solution of the KKR-CPA Equations*, in "Electrons in Disordered Metals and Alloy Surfaces", Hrsg.: P. Phariseau, B.L. Gyorffy, L. Scheire. NATO-ASI Series Physics, **B42**, 193, Plenum Press, New York, (1979)
- [Sto 82] G.M. Stocks, W.H. Butler: *Mass and lifetime enhancement due to disorder on Ag_cPd_{1-c} alloys*. Phys. Rev. Lett. **48**, 55, (1982)
- [Sto 84] G.M. Stocks, H. Winter: *A first principles approach to the band theory of random metallic alloys*, in "The electronic structure of complex systems", Hrsg.: P. Phariseau, W.M. Temmerman. NATO-ASI Series Physics, **B113**, 463, Plenum Press, New York, (1984)
- [Sto 85] G.M. Stocks, A.M. Boring, D.M. Nicholson, F.J. Pinski, D.D. Johnson, J.S. Faulkner, B.L. Gyorffy: *Self-consistent Electronic Structure of α -phase Hume-Rothery Electronic Compound Alloys Cu_cZn_{1-c} , Cu_cGa_{1-c} and Cu_cGe_{1-c}* . in "Noble Metals Alloys", Hrsg: T.B. Massalski, W.B. Pearson, L.H. Bennett, Y.A. Chang, (1985)
- [Tay 72] J.R. Taylor: *Scattering Theory*. Wiley, New York, (1972)
- [Tem 78] W.M. Temmerman, B.L. Gyorffy, G.M. Stocks: *The Atomic sphere approximation to the KKR-CPA: Electronic structure of paramagnetic Cu_xNi_{1-x}* . J. Phys. **F8**, 2461, (1978)
- [Tha 87] P.K. Thakur, A. Mookerjee, V.A. Singh: *An augmented space formulation for the density of states of Cu-rich disordered Cu-Ni alloys*. J. Phys. **F17**, 1523, (1987)
- [Tor 74] E. Torfs, L. Stals, J. van Lunduyd, P. Delavignette, S. Amelinckx: *Order-Disorder Transformation in Cu-Pt*. Phys. stat. sol.(a), **22**, 45, (1974)
- [Tsu 72] M. Tsukada: *Contribution to the Many Site Theory of the Disordered System*. J. Phys. Soc. Jpn **32**, 1475, (1972)

- [Tur 88] P.E.A. Turchi, G.M. Stocks, W.H. Butler, D.M. Nicholson, A. Gonis: *First-principles study of ordering properties of substitutional alloys using the generalized perturbation method*. Phys. Rev. **B37**, 5982, (1988)
- [Vel 68] B. Velicky: *Single-Site Approximations in the Electronic Theory of Simple Binary Alloys*. Phys. Rev. **175**, 747, (1968)
- [Vel 69] B. Velicky: *Theory of electronic transport in disordered binary alloys: Coherent potential approximation*. Phys. Rev. **184**, 614, (1969)
- [Vri 78] J. Vrijen, S. Radelaar: *Clustering in Cu-Ni alloys: A diffuse neutron-scattering study*. Phys. Rev. **B17**, 409, (1978)
- [Wal 52] C.B. Walker: *X-ray Measurement of Order in CuPt*. J. appl. Phys. **23**, 118, (1952)
- [Wan 70] K.P. Wang, H. Amar: *Effect of Order on the Residual Resistivity of Cu-Au Alloys above the Critical Temperature*. Phys. Rev. **B1**, 582, (1970)
- [Wat 78] D. Watanabe: *Short-range order diffuse scattering from disordered alloys*. Inst. Phys. Conf. Ser. **41**, 88, (1978)
- [Weib 60] D.L. Weinberg: *Nuclear Magnetic Resonance Intensities in Alloys*. J. Phys. Chem. Sol. **15**, 249, (1960)
- [Wei 82a] P. Weinberger: *Electronic structure of Au and Pt and of the $d^n s^1$ impurities in these metals*. J. Phys. **F12**, 2171, (1982)
- [Wei 82b] P. Weinberger, J.S. Staunton, B.L. Gyorffy: *A relativistic theory of electronic structure in Au_cPt_{1-c} alloys*. J. Phys. **F12**, 2229, (1982)
- [Wei 85] P. Weinberger, A. Gonis, A.J. Freeman, A.M. Boring: *Electronic structure of Pu-rich Pu_xAl_{1-x} alloys*. J. Phys. **F31**, 1971, (1985)
- [Wei 87] P. Weinberger, A. Gonis: *Relativistic Studies in Actinides*. In: Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides. Hrsg: A.J. Freeman, G.H. Lander. Elsevier, (1987)
- [Wei 88] P. Weinberger, R. Dirl, A. M. Boring, A. Gonis, A. J. Freeman: *Fully relativistic KKR-CPA Embedded-Cluster Method . . .* Phys. Rev. **B37**, 1383, (1988)

- [Wei iD] P. Weinberger: *Electron Scattering Theory for Ordered and Disordered Matter*. Oxford University Press, Oxford, (1990)
- [Wil 81] J.W. Wilkins: *Understanding Quasi-particles: observable many-body effects in metals and ^3He* . In "Electrons at the Fermi surface", Hrsg.: M. Springford. Cambridge University Press, Cambridge, (1981)
- [Win 83] H. Winter, G.M. Stocks: *Calculation of self-consistent potentials for substitutionally disordered systems with applications to the $\text{Ag}_x\text{Pd}_{1-x}$ alloy series*. Phys. Rev. **B27**, 882, (1983)
- [Win 86] H. Winter, P.J. Durham, W.M. Temmerman, G.M. Stocks: *Electronic density of states and the X-ray photoelectron spectra of the valence band of Cu-Pd alloys*. Phys. Rev. **B33**, 2370, (1986)
- [Zie 83] P. Ziesche, G. Lehmann: *Ergebnisse der Elektronentheorie der Metalle*. Springer, Berlin, (1983)

Abbildungsverzeichnis

1.1	Attribute von Rechnungen zur elektronischen Struktur	5
2.1	Zusammenhang der Größen der DF-Theorie	18
2.2	ATA-Bedingung im Schema	29
2.3	CPA-Bedingung im Schema	30
2.4	Cluster-Selbstkonsistenz im Schema	34
3.1	Gitterkonstanten von Cu-Pt	52
3.2	Phasenverschiebungen von Cu-Pt	52
3.3	d-Resonanzen von Cu-Pt	53
3.4	CPA und ATA-Steuamplituden von Cu-Pt	54
3.5	Argandplots von Cu-Pt (d-Komponenten)	55
3.6	Phasenverschiebungen und Inelastizität in Cu-Pt	56
3.7	Argandplots von Cu-Pt (Spin-flip-Komponente)	57
3.8	Totale CPA-Zustandsdichten von Cu-Pt	59
3.9	Lokale Cu-Zustandsdichte von Cu-Pt ($d_{3/2}$ und $d_{5/2}$)	60
3.10	Lokale Pt-Zustandsdichte von Cu-Pt ($d_{3/2}$ und $d_{5/2}$)	62
3.11	Lokale CPA-Zustandsdichten von $\text{Cu}_{50}\text{Pt}_{50}$ ($s_{1/2}$, $p_{1/2}$, $p_{3/2}$)	63
3.12	UPS-Energieverteilungen von Cu-Pt	64
3.13	Zustandsdichte von Cu-Pt für $E=E_F$	66
3.14	Lokale Zustandsdichten von Cu-Pt für $E=E_F$	67
3.15	Suszeptibilität und Knight-Verschiebung von Cu-Pt	67
3.16	Drehimpuls aufgelöste Relaxationsraten von ^{195}Pt in Cu-Pt	69
3.17	T_1 -Zeit von ^{195}Pt in Cu-Pt	70
3.18	Blochsche Spektralfunktionen von Cu-Pt für $E=E_F$	71
3.19	Brillouin-Zone der fcc-Struktur	72
3.20	Fermiflächen von Cu-Pt	73
3.21	Diffuse Elektronenstreuung in (110)-Richtung	74
3.22	Fermivektoren von Cu-Pt in (110)-Richtung	75
3.23	Blochsche Spektralfunktionen von Cu-Pt für $\mathbf{k}=(0,0,0)$	77
3.24	Bandstruktur von $\text{Cu}_{60}\text{Pt}_{40}$	78
3.25	Spezifischer elektrischer Widerstand von Cu-Pt	81

3.26	Lokale Cluster-Zustandsdichten von Cu-Pt (1. Schale variiert)	85
3.27	$d_{3/2}$ -Cluster-Zustandsdichte von Cu-Pt (1. Schale variiert)	86
3.28	$d_{5/2}$ -Cluster-Zustandsdichte von Cu-Pt (1. Schale variiert)	87
3.29	Cluster-Zustandsdichten von Cu-Pt (1. und 2. Schale)	89
3.30	Cluster-Zustandsdichten von Cu-Pt (2.Schale)	90
3.31	Konfigurationsabhängige Zustandsdichte von Cu-Pt (1.Schale)	92
3.32	Konfigurationsabhängige Zustandsdichte von Cu-Pt (2.Schale)	94
3.33	Konfigurationsgemittelte Zustandsdichte von Cu-Pt	95
3.34	Reichweite der Nahordnung	96
3.35	Konfigurationsabhängige Relaxationsrate von ^{195}Pt in Cu-Pt	98
3.36	Konfigurationsabhängige Relaxationsrate von ^{195}Pt in Cu-Pt	99
3.37	Relaxation von ^{195}Pt in Cu-Pt mit SRO	101
3.38	Konfigurationsgemittelte T_1 -Zeit von ^{195}Pt in Cu-Pt	102
3.39	CuPt-Struktur ($L1_1$)	103
3.40	Zustandsdichten für die Quasi-Fernordnung	106
4.1	Elektrischer Widerstand von Cu-Pt	113
4.2	Phasendiagramm von Cu-Pt.	114
4.3	Temperaturprogramm einer Isochrone	115
4.4	Typische Isochrone einer Legierung mit Nahordnung	117
4.5	Temperaturprogramm einer Isotherme	120
4.6	Aufbau der Auslagerungsapparatur	121
4.7	Schaltskizze der Widerstandsmeßanlage	123
4.8	Geometrie der Widerstandsproben	124
4.9	Isochrone und Isotherme von $\text{Cu}_{50}\text{Pt}_{50}$.	125
4.10	Isochronen von $\text{Cu}_{50}\text{Pt}_{50}$ (Torfs).	128
4.11	Isochrone und Isotherme von $\text{Cu}_{30}\text{Pt}_{70}$.	131
4.12	Isochronen und Isothermen von $\text{Cu}_{65}\text{Pt}_{35}$.	134
4.13	Isothermen von $\text{Cu}_{65}\text{Pt}_{35}$	135
4.14	Isochrone und Isotherme von $\text{Cu}_{71}\text{Pt}_{29}$	138
5.1	Relaxationskurve von ^{195}Pt in Cu-Pt	144
5.2	Spin-Echo von ^{195}Pt in Cu-Pt	147
5.3	Gemessene T_1 -Zeiten von ^{195}Pt in Cu-Pt (ungeordnet und $L1_1$)	148
A.1	Integrierte Zustandsdichte	161
A.2	Größen bei der Berechnung der Weglänge l	163
B.1	Phasenverschiebungen von $\text{Ag}_5\text{Rh}_5\text{Pd}_{90}$	168
B.2	Zustandsdichte von $\text{Ag}_5\text{Rh}_5\text{Pd}_{90}$	170
B.3	Partielle Zustandsdichten von $\text{Ag}_5\text{Rh}_5\text{Pd}_{90}$	171

Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht über die Grundtypen von Ordnung	13
3.1	Relaxationsraten von ^{195}Pt in Cu-Pt	69
3.2	Freie Weglänge und Fermifläche in Cu-Pt	80
3.3	Elektrische Leitfähigkeit von Cu-Pt	80
3.4	Abweichung des ECM-Mediums von der Selbstkonsistenz . . .	83
3.5	Schalenbelegung von CuPt	104
3.6	Gemessene spezifische Wärmen von Cu-Pt	105
3.7	Zustandsdichte von CuPt für $E = E_F$	107
3.8	T_1 -Zeit von ^{195}Pt in CuPt	108
4.1	Programme zur Präparation von geordnetem CuPt	130
5.1	Gemessene T_1 -Zeiten von ^{195}Pt in Cu-Pt (ungeordnet und $L1_1$)	147
5.2	Gemessene T_1 -Zeiten von ^{195}Pt in Cu-Pt (mit SRO)	149
A.1	Matrixdimensionen für verschiedene Clustergrößen	164
A.2	Indexpaare im fcc-Gitter	166