

Screened Korringa-Kohn-Rostoker-Methode für Vielfachschichten

Dissertation zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Doctor rerum naturalium)

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Peter Zahn

geboren am 12. 12. 1968 in Jena

Institut für Theoretische Physik
Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
Technische Universität Dresden

1998

Für Susann und Manuel.

Gutachter

1. Gutachter: Prof. K.W. Becker, TU Dresden
2. Gutachter: Prof. P.H. Dederichs, FZ Jülich
3. Gutachter: Priv.-Doz. Dr. I. Mertig, TU Dresden

Datum des Einreichens der Arbeit: 13. März 1998

Kurzfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird eine Tight-Binding-Formulierung der KORRINGA-KOHN-ROSTOKER-GREENSchen-Funktionsmethode vorgestellt. Dabei werden mittels eines geeignet gewählten Referenzsystems abgeschirmte Strukturkonstanten konstruiert.

Es werden die Vorteile und Grenzen dieser Transformation des Formalismus diskutiert. Es wird gezeigt, daß der numerische Aufwand zur Berechnung der Elektronenstruktur von Systemen mit langgestreckter Elementarzelle linear mit der Systemgröße wächst. Damit ist eine Behandlung von Systemen mit 500 und mehr Atomen pro Elementarzelle möglich. Anhand von umfangreichen Testrechnungen kann demonstriert werden, daß das neue Verfahren bezüglich seiner Genauigkeit mit dem traditionellen KKR-Verfahren vergleichbar ist.

Es werden Anwendungen zur Berechnung der Elektronenstruktur sowie zur Zwischenlagenaustauschkopplung von Co/Cu(100)-Vielfachschichten vorgestellt.

Abstract

A newly developed *ab-initio* tight-binding-formulation of the KORRINGA-KOHN-ROSTOKER-GREEN's function method for layered systems is presented. Screened structure constants are calculated by means of a repulsive reference system.

Advantages and limits of this transformation of the formalism are discussed in detail. The numerical effort for self consistent electronic structure calculations of systems with a large prolonged supercell scales linearly with the system size. Systems with up to 500 atoms per unit cell can be treated easily. The accuracy of the new method is of the same order as the traditional KKR method.

Applications to electronic structure calculations and magnetic interlayer exchange coupling in Co/Cu(100) multilayers are presented.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Formalismus	7
2.1	Dichtefunktionaltheorie	7
2.2	KKR-Greensche Funktions-Methode	11
3	Screened KKR-Methode	29
3.1	Einführung eines Referenzsystems	29
3.2	Modell harter Kugeln	34
3.3	Abgeschirmte Strukturkonstanten	36
3.4	Zweistufige Lösung der DYSON-Gleichung	41
3.5	Numerischer Aufwand	45
4	Energie-Eigenwertproblem	49
4.1	Überblick	49
4.2	TB-Formulierung des Eigenwertproblems	49
4.3	Hermisches Eigenwertproblem	51
4.4	Intervallschachtelung	54
4.5	Bestimmung der FERMI-Fläche	58
5	Gesamtenergieberechnung	63
5.1	Extremaleigenschaft der Gesamtenergie	63
5.2	Einteilchen- und Doppelzählbeiträge	64
5.3	Komplexe Energieintegration	66
5.4	Frozen-Potential-Näherung	70
6	Test der Screened-KKR Methode	75
6.1	Leeres Gitter - Zustandsdichte	75
6.2	Leeres Gitter - Eigenwertproblem	82
6.3	Referenzsysteme	88
6.4	Kupfer	90
6.5	Oberflächen in Filmgeometrie	93

7 Anwendungen auf Co/Cu-Vielfachschichten	113
7.1 Zwischenlagenaustauschkopplung	113
7.2 Elektronische Struktur und Quantenzustände	121
8 Zusammenfassung	131
A Brillouin-Zonenintegration	135
B Inversion Tridiagonalmatrix	137
C Symmetrie der Oberflächen	141
D Methode der speziellen Punkte	143
E Relevante Cluster	145
F Ergebnisse für die Oberflächen	147
F.1 Cu-Oberflächen	147
F.2 Fe-Oberflächen	151
G Optimierte Eigenwertsuche	157
Abbildungsverzeichnis	163
Tabellenverzeichnis	167
Literaturverzeichnis	169
Verzeichnis der Veröffentlichungen	177
Thesen	179
Danksagung	181
Lebenslauf	183

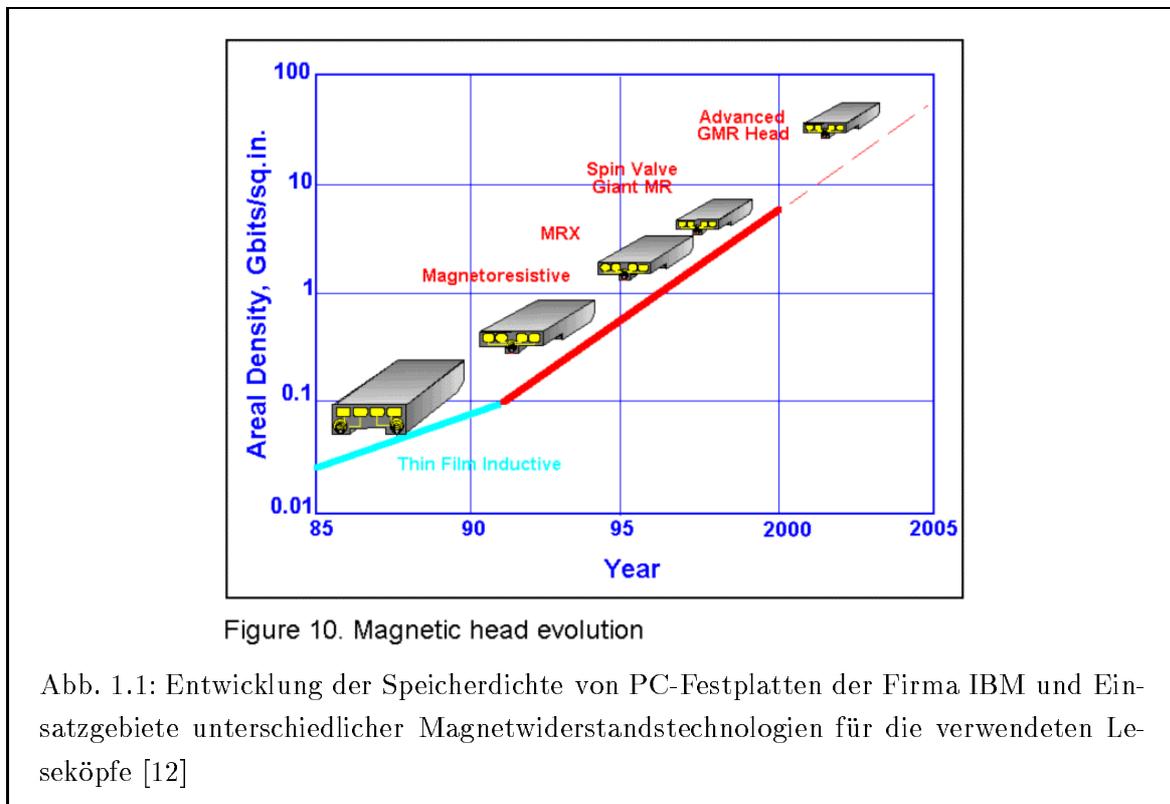
Kapitel 1

Einleitung

In den letzten Jahren haben sich die Präparationsmethoden zur Herstellung von nanostrukturellen Festkörpern enorm weiterentwickelt. Besonders erfolgreich bei der Herstellung von Schichtsystemen sind dabei die Molekularstrahlepitaxie und verschiedene Sputterverfahren. Es ist möglich geworden, Strukturen auf der Längenskala von Atomabständen reproduzierbar herzustellen [1]. Somit können künstliche Festkörper mit einer in gewissen Grenzen frei wählbaren, auch periodischen Struktur erzeugt werden. Auf dem Gebiet der metallischen Systeme fanden in den letzten Jahren Schichtstrukturen aus magnetischen und nichtmagnetischen Materialien besonderes Interesse. In solchen Vielfachschichten sind ferromagnetische Schichten durch nichtmagnetische metallische Zwischenschichten getrennt. In derartigen Schichtsystemen wird das Phänomen der magnetischen Zwischenlagenaustauschkopplung (*interlayer exchange coupling*, IEC) beobachtet. Aufgrund einer intrinsischen magnetischen Wechselwirkung werden die Momente der magnetischen Schichten relativ zueinander orientiert. GRÜNBERG u.a. entdeckten 1986, daß bei einer bestimmten Zwischenschichtdicke eine antiparallele Ausrichtung der Momente benachbarter Schichten bevorzugt wird [2]. Später wurde von PARKIN u.a. gefunden, daß in Abhängigkeit der Zwischenschichtdicke die Kopplung zwischen parallel und antiparallel wechselt [3, 4, 5]. Die Stärke der Kopplung zeigt ein typisches oszillierendes Verhalten, welches im wesentlichen durch die Eigenschaften des Zwischenschichtmaterials bestimmt wird. Inzwischen wurde dieses Phänomen an vielen Systemen unterschiedlicher Materialkombinationen umfassend experimentell untersucht [6, 7, 8]. In den untersuchten Vielfachschichten betragen die Dicken der einzelnen Schichten typischerweise 3 bis etwa 50 Monolagen (ML). Es werden Vielfachschichten hergestellt, die aus bis zu 200 Doppellagen bestehen.

Eng verbunden mit dem Phänomen der Zwischenlagenaustauschkopplung ist der Effekt des Supermagnetwiderstandes (*giant magnetoresistance*, GMR). Als Supermagnetwiderstand wird eine drastische Änderung der elektrischen Leitfähigkeit solcher Schichtsysteme im äußeren Magnetfeld bezeichnet [9, 10]. Das äußere Feld induziert dabei eine Änderung der magnetischen Ordnung. Durch geeignete Materialzusammensetzung lassen sich hochempfindliche Schichten herstellen, in denen bereits das Streufeld von Magnetspeicherplatten zur Änderung der magnetischen Ordnung führt [11]. Die hohe Empfindlichkeit solcher Systeme und die hervorragenden Möglichkeiten ihrer Miniaturisierung haben zu einer sofortigen Anwendung in

der Technologie der Leseköpfe von Magnetspeicherplatten geführt (Abb. 1.1). Weitere Anwendungen als Sensoren für Magnetfelder in der Meß-, Regel- und Steuerungstechnik zeichnen sich ab.



Ebenso wird an Tunnelkontakten zwischen magnetischen Metallen eine Änderung des Widerstandes im äußeren Feld beobachtet, die mit der Ausrichtung der magnetischen Momente in den Kontakten verbunden ist (*tunnel magnetoresistance*, TMR) [13, 14]. Auch diese Systeme besitzen potentiell viele Einsatzmöglichkeiten als Sensoren.

Das große technologische Interesse an diesen Systemen hat neben intensiven experimentellen Untersuchungen umfangreiche theoretische Betrachtungen hervorgerufen. Neben zahlreichen Modellbetrachtungen dieser Phänomene, nehmen die *ab-initio*-Beschreibungen der Elektronenstruktur einen wichtigen Platz ein, da sie durch die Berücksichtigung der materialspezifischen Eigenschaften Einblick in die mikroskopischen Ursachen gestatten. Mit vielfältigen Methoden wurde die Zwischenlagenaustauschkopplung untersucht. Modelle spinpolarisierter freier Elektronen in Potentialtöpfen unterschiedlicher Geometrie bzw. Tight-Binding-Modelle mit parametrisierten Hüpfparametern erbrachten grundlegende Erkenntnisse über die Mechanismen der Wechselwirkung und den Beitrag der Leitungselektronen als Vermittler der Kopplung [15, 16, 17, 18]. Ausgehend von der RKKY-Theorie (**R**uderman, **K**ittel [19], **K**asuya [20] und **Y**osida [21]) konnte das Verhalten der Zwischenlagenaustauschkopplung im wesentlichen durch die Elektronenstruktur des Zwischenschichtmaterials erklärt werden [22, 23, 24, 25, 26]. Eine quantitative Beschreibung jedoch wurde erst durch die Untersuchung der Gesamtenergie basierend auf *ab-initio*-Beschreibungen der Elektronenstruktur von Schichtsystemen möglich. Dabei unterscheidet man die Beschreibung als periodisches System

mittels einer Superzelle [27, 28] oder im Rahmen von endlichen Schichtpaketen, eingebettet in einen unendlich ausgedehnten Wirtskristall [29, 30, 31, 32].

Für die *ab-initio*-Berechnung der Elektronenstruktur hat sich in den letzten Jahren die Dichtefunktionaltheorie, eine effektive Einteilchenbeschreibung, als erfolgreiche Methode etabliert [33]. Im Gegensatz zu vollständig quantenmechanischen Vielteilchenrechnungen ist der numerische Aufwand zur Lösung des effektiven Einteilchenproblems viel geringer, wird jedoch auch durch die Größe des betrachteten Systems bestimmt. Periodische Systeme werden durch die Anzahl der Atome pro Elementarzelle \mathcal{N} charakterisiert. Für die Standardmethoden zur Berechnung der Elektronenstruktur steigt der numerische Aufwand mit der dritten Potenz von \mathcal{N} . Deshalb sind für komplexe Strukturen, wie die metallischen Vielfachschichten, die Möglichkeiten moderner Computer auch heute schnell ausgeschöpft. Im Resultat dessen wurden \mathcal{N} -skalierende Elektronenstrukturverfahren entwickelt, die die Genauigkeit und Parameterfreiheit der *ab-initio*-Verfahren mit den Vorteilen von Tight-Binding-(TB)-Verfahren verbinden.

Im Rahmen von TB-Modellen lassen sich grundlegende Erkenntnisse über die Elektronenstruktur gewinnen. Es wird nur die Kopplung zwischen einer eng begrenzten Zahl von Nachbarn zugelassen. Die kurze Reichweite der Kopplungsparameter verringert dabei die Komplexität und den Aufwand der numerischen Berechnung stark. Aufgrund der Beschränkung der Kopplungsparameter ist mit diesen Modellen nur ein prinzipielles Verständnis der Systeme gegeben. Ihre Einfachheit und Schnelligkeit machen sie jedoch zu grundlegenden Werkzeugen und haben zur Entwicklung einer Vielzahl von Lösungsalgorithmen geführt. In vielen Fällen steigt der Lösungsaufwand linear mit der Systemgröße an. Deshalb wurden besonders in den letzten Jahren Vorschläge zur Verbindung von *ab-initio*-Verfahren mit TB-Algorithmen unterbreitet [34, 35, 36, 37], deren numerischer Aufwand linear mit \mathcal{N} wächst ($O(\mathcal{N})$ -Verfahren). Für die Berechnung der Elektronenstruktur von Vielfachschichten ist das eine unbedingte Voraussetzung, um Systeme mit 30 und mehr Atomen beschreiben zu können.

Am frühesten wurde die Idee der Verknüpfung von *ab-initio*-Verfahren mit TB-Algorithmen in der von ANDERSON und JEPSEN entwickelten TB-LMTO (**L**inear-**M**uffin-**T**in-**O**rbital) umgesetzt [38]. Diese hat zu vielen erfolgreichen Anwendungen, besonders für die elektronische Struktur von Oberflächen geführt [39, 40, 41]. Der Grundgedanke des Verfahrens ist die Einführung von kurzreichweitigen Kopplungsparametern, die jedoch nicht die Wechselwirkungen in dem betrachteten System beschränken.

KORRINGA [42], KOHN und ROSTOKER [43] (KKR) legten die Grundlagen für eines der frühesten, jedoch bis heute eines der genauesten Bandstrukturverfahren. Die Grundlage des KKR-Verfahrens bildet die GREENsche Funktion (GF) des betrachteten Systems. Aus ihr heraus werden die elektronischen Eigenschaften des Systems abgeleitet. Im Rahmen des KKR-Vielfachstreuformalismus zielt die TB-Formulierung auf die Konstruktion von kurzreichweitigen Strukturkonstanten ab, um die Lösung der DYSON-Gleichung zu vereinfachen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird eine TB-Formulierung des KKR-Formalismus unter Einbeziehung eines Referenzsystems vorgestellt, die auf Ideen von SZUNYOGH, ZELLER u.a [44, 45] basiert. Dabei wird die prinzipiell freie Wählbarkeit des Referenzsystems ausgenutzt [46, 47], was schon bei der Berechnung von Punktdefekten [46, 48, 49] und Oberflächen [50]

eingesetzt wurde. Insbesondere für Schichtsysteme wächst der numerische Aufwand zur Beschreibung der Elektronenstruktur innerhalb dieses Verfahrens linear mit der Systemgröße und es können realistische Elementarzellen mit 500 und mehr Atomen behandelt werden.

Es muß hervorgehoben werden, daß durch die Einbeziehung des Referenzsystems und Umschreibung des Formalismus die Genauigkeit des traditionellen KKR-Verfahrens erhalten bleibt. Der Begriff Screened-KKR rührt von der Verwendung abgeschirmter (*screened*) Strukturkonstanten für das Referenzsystem her. Gleichberechtigt dazu wird der Begriff Tight-Binding-KKR (TB-KKR) verwendet. Für das physikalische System werden jedoch keine Einschränkungen wie im Rahmen eines klassischen Tight-Binding-Modells gemacht. Deshalb ist diese Bezeichnung physikalisch inkorrekt und soll im weiteren vermieden werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die TB-Formulierung der KKR-Methode für große, langgestreckte Superzellen vorgestellt, umfangreiche Tests der Methode durchgeführt sowie erste Anwendungen präsentiert.

Im Kapitel 2 wird der Formalismus der KKR-GREENSchen-Funktions-Methode erläutert. Kapitel 3 beschreibt die Transformation des Formalismus durch die Einführung eines Referenzsystems zur Konstruktion von abgeschirmten Strukturkonstanten. Es werden die exakte Gültigkeit der Transformation nachgewiesen und die Grenzen des Verfahrens diskutiert. Es kann gezeigt werden, daß durch entsprechende Wahl des Referenzsystems keine Einschränkungen des Verfahrens bei der selbstkonsistenten Berechnung der elektronischen Struktur von metallischen Systemen auftreten. Es muß hervorgehoben werden, daß die innerhalb des Formalismus verwendeten abgeschirmten Strukturkonstanten formaler Natur sind und die Beschreibung des physikalischen Systems im Sinne eines ursprünglichen TB-Verfahrens nicht einschränken. Im Kapitel 4 wird die Bestimmung der Eigenzustände des Systems im Rahmen der TB-Formulierung der KKR-Methode erläutert. Auch hier ergeben sich aufgrund der kurzreichweitigen Kopplungen des Referenzsystems Vorteile bei der numerischen Behandlung.

Die Berechnung der Gesamtenergie wird im Kapitel 5 erläutert. Um die Stärke der Zwischenlagenaustauschkopplung zu bestimmen, wird die Frozen-Potential-Näherung benutzt.

Kapitel 6 ist umfangreichen Tests zur Qualität der neuen Methode gewidmet. Diese wurden am leeren Gitter (freies Elektronengas), an Volumen-Cu sowie an Cu- und Fe-Oberflächen in Filmgeometrie vorgenommen. Es wurde insbesondere die Genauigkeit des neuen Verfahrens mit der traditionellen KKR-Methode verglichen.

Die Anwendungen der neuen Methode auf Co/Cu(100)-Vielfachschichten werden im Kapitel 7 erläutert. Dabei wurden die Zwischenlagenaustauschkopplung und die elektronische Struktur der Vielfachschichten im Rahmen eines Superzellenzugangs berechnet. Die Ergebnisse für die Austauschkopplung werden mit denen von Schichtrechnungen mittels der traditionellen KKR-Methode [51] verglichen.

Kapitel 2

Dichtefunktionaltheorie und KKR-Greensche Funktionsmethode

2.1 Dichtefunktionaltheorie

2.1.1 Theorem von HOHENBERG und KOHN

Der HAMILTON-Operator für ein System aus N wechselwirkenden Elektronen an den Orten \mathbf{r}_i in einem äußeren Feld V_{ext} hat in Ortsdarstellung folgende Gestalt

$$\begin{aligned}\mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) &= T + U_{ee} + W \\ &= - \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i^N V_{ext}(\mathbf{r}_i) \quad .\end{aligned}\quad (2.1)$$

Dabei beschreibt T die kinetische Energie, U_{ee} die Wechselwirkung der Elektronen untereinander und W die potentielle Energie in einem äußeren Feld V_{ext} . Dieses wird im Festkörper durch positiv geladene Atomkerne bzw. Atomrümpfe hervorgerufen. Die Positionen der Atomkerne sind auf einem Gitter fixiert (adiabatische Näherung). In obiger Darstellung des Hamiltonians wurden atomare Einheiten des RYDBERG-Systems verwendet, d.h. $\hbar = 2m = \frac{e^2}{2} = 1$. Damit werden Längen in Einheiten des Bohrschen Radius $a_0 = 0.529177 \text{ \AA}$ und Energien in Einheiten von $1 Ry = 13.6058 eV$ angegeben.

Die exakten Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichungen zu diesem Hamiltonian sind Vielteilchenwellenfunktionen $\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$, wobei \mathbf{x}_i eine Zusammenfassung von Ortskoordinate \mathbf{r} und Spin σ ist. Aufgrund des Pauliprinzipis ist Ψ vollkommen antisymmetrisch gegen Vertauschung zweier \mathbf{x}_i . Da der Elektron-Elektron-Term U_{ee} einen Zweiteilchen-Operator enthält und somit eine Entkopplung der einzelnen Teilchenkoordinaten verhindert, kann i.a. keine exakte Lösung angegeben werden. Nur für sehr kleine Systeme (Moleküle) können exakte Lösungen oder Näherungslösungen berechnet werden. Deshalb war es nötig, eine Transformation auf ein effektives Einteilchenproblem zu finden. Dazu wird die Teilchendichte $n(\mathbf{r})$ als fundamentale Variable anstatt der komplizierten Vielteilchenwellenfunktion Ψ eingeführt.

Die Teilchendichte $n(\mathbf{r})$ wird definiert durch

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \langle \Psi | \hat{n} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) | \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \rangle \quad . \end{aligned} \quad (2.2)$$

Ausgangspunkt für die Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist das 1964 von HOHENBERG und KOHN aufgestellte Theorem [52]. Es besagt: Für den nichtentarteten Grundzustand eines gegebenen Systems ist das externe Potential $V_{ext}(\mathbf{r})$ ein eindeutiges Funktional der Grundzustandsdichte $n_0(\mathbf{r})$ (bis auf eine additive Konstante). Damit läßt sich zeigen, daß die Gesamtenergie E eines Systems bei vorgegebenem Potential $V_{ext}(\mathbf{r})$ ein eindeutiges Funktional der Dichte $n(\mathbf{r})$ ist

$$E = E\{n(\mathbf{r})\} \quad . \quad (2.3)$$

Dieses Funktional erfüllt ein Variationsprinzip und wird für die Grundzustandsdichte $n_0(\mathbf{r})$ minimal

$$E\{n(\mathbf{r})\} \geq E\{n_0(\mathbf{r})\} = E_0 \quad . \quad (2.4)$$

Ein direkter Beweis des Theorems konnte 1979 von M. LEVY mittels eines Variationsprinzips angegeben werden [53]. Dabei wird die Ψ -Darstellbarkeit der Dichte $n(\mathbf{r})$ benutzt, im Gegensatz dazu setzten HOHENBERG und KOHN die V -Darstellbarkeit der Dichte voraus. Nach LEVY ist das Energiefunktional wie folgt definiert

$$E\{n(\mathbf{r})\} = \min_{A_\Psi} \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle \quad . \quad (2.5)$$

Zur Variation sind alle antisymmetrischen Wellenfunktionen $\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$ zugelassen, die die vorgegebene Dichte reproduzieren

$$A_\Psi \equiv \{ \Psi : \langle \Psi | \hat{n} | \Psi \rangle = n(\mathbf{r}) \} \quad . \quad (2.6)$$

Es zeigt sich, daß das so definierte Funktional für die Grundzustandsdichte die Grundzustandsenergie liefert. Der Grundzustand eines Systems bei vorgegebenem Potential $V_{ext}(\mathbf{r})$ kann somit aus der Minimierung des Energiefunktionals bestimmt werden

$$\delta E\{n(\mathbf{r})\}|_{n=n_0} = 0 \quad . \quad (2.7)$$

Die Erhaltung der Teilchenzahl N wird durch Einführung des LAGRANGE-Parameters μ gewährleistet

$$\delta \left(E\{n(\mathbf{r})\} - \mu \left[\int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) - N \right] \right) = 0 \quad , \quad (2.8)$$

$$\text{bzw.} \quad \left. \frac{\partial E\{n(\mathbf{r})\}}{\partial n(\mathbf{r})} \right|_{n=n_0} = \mu \quad . \quad (2.9)$$

Dabei entspricht μ dem chemischen Potential bzw. der FERMI-Energie.

2.1.2 KOHN-SHAM-Gleichungen

Um das in Gleichung Gl. (2.1) gegebene Problem der N wechselwirkenden Teilchen zu lösen, ist es hilfreich, es auf ein Einteilchenproblem in einem effektiven Potential abzubilden. Dabei nutzten KOHN und SHAM 1965 [54] die Darstellung der Dichte $n(\mathbf{r})$ mittels unabhängiger Einteilchenwellenfunktionen $\psi_\alpha(\mathbf{r})$ aus

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} |\psi_{\alpha}(\mathbf{r})|^2 \quad . \quad (2.10)$$

Das Energiefunktional läßt sich in 3 unabhängige Funktionale der Dichte aufteilen:

$$E\{n(\mathbf{r})\} = T\{n(\mathbf{r})\} + U\{n(\mathbf{r})\} + E_{xc}\{n(\mathbf{r})\} \quad . \quad (2.11)$$

$T\{n(\mathbf{r})\}$ ist das Funktional der kinetischen Energie nichtwechselwirkender Elektronen

$$T\{n(\mathbf{r})\} = - \sum_{\alpha} \langle \psi_{\alpha} | \nabla_{\mathbf{r}}^2 | \psi_{\alpha} \rangle \quad . \quad (2.12)$$

Das Potential $U\{n(\mathbf{r})\}$ enthält alle COULOMB-Beiträge in HARTREE-Näherung und die elektrostatische Energie im äußeren Potential $V_{ext}(\mathbf{r})$

$$U\{n(\mathbf{r})\} = \iint d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) \quad . \quad (2.13)$$

Aufgrund von Austausch- und Korrelationseffekten werden Korrekturen der kinetischen Energie sowie der in der HARTREE-Näherung enthaltenen Selbstwechselwirkungsenergie notwendig. Diese Beiträge werden im Funktional $E_{xc}\{n(\mathbf{r})\}$ zusammengefaßt. Um die Grundzustandsenergie zu bestimmen, werden die Wellenfunktionen $\psi_\alpha(\mathbf{r})$ variiert. Durch Einführung der LAGRANGE-Parameter E_α wird die Normierung $\int d^3\mathbf{r} \psi_\alpha(\mathbf{r}) = 1$ gewährleistet. So ergeben sich für die $\psi_\alpha(\mathbf{r})$ SCHRÖDINGER-artige Bestimmungsgleichungen mit einem effektiven Potential $V_{eff}(\mathbf{r})$

$$(-\nabla_r^2 + V_{eff}(\mathbf{r})) \psi_\alpha(\mathbf{r}) = E_\alpha \psi_\alpha(\mathbf{r}) \quad , \quad (2.14)$$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}\{n(\mathbf{r})\}}{\delta n(\mathbf{r})} \quad . \quad (2.15)$$

Die Parameter E_α von der Dimension einer Energie und die Einteilchenwellenfunktion $\psi_\alpha(\mathbf{r})$ sind rein formal ohne physikalische Entsprechung eingeführt worden, lassen sich jedoch als Eigenenergie und Eigenfunktion eines wechselwirkungsfreien Quasiteilchens interpretieren, das sich im effektiven Potential $V_{eff}(\mathbf{r})$ bewegt. Die KOHN-SHAM-Gleichungen (2.14) und (2.15) beschreiben das wechselwirkende N -Teilchensystem exakt. Alle Schwierigkeiten der

Behandlung der Vielteilcheneffekte sind in dem Funktional $E_{xc}\{n(\mathbf{r})\}$ bzw. dessen Ableitung $\frac{\delta E_{xc}\{n(\mathbf{r})\}}{\delta n(\mathbf{r})}$ enthalten. Um eine Lösung zu ermöglichen, müssen hierzu Näherungen eingeführt werden (s. Abschnitt 2.1.3). Am erfolgreichsten hat sich dabei die Näherung der lokalen Dichte bewährt

$$\frac{\delta E_{xc}\{n(\mathbf{r})\}}{\delta n(\mathbf{r})} = f_{xc}(n(\mathbf{r})) \quad , \quad (2.16)$$

wobei f_{xc} nur eine Funktion der Dichte am Ort \mathbf{r} ist.

Dieser Formalismus läßt sich leicht für die Behandlung spinpolarisierter Elektronensysteme erweitern [55]. Es werden die Elektronendichten $n^\sigma(\mathbf{r})$ der Majoritäts- und Minoritätselektronen ($\sigma = \uparrow, \downarrow$) eingeführt. Damit ergeben sich die Teilchen- und Magnetisierungsdichte wie folgt:

$$n(\mathbf{r}) = n^\uparrow(\mathbf{r}) + n^\downarrow(\mathbf{r}) \quad , \quad (2.17)$$

$$m(\mathbf{r}) = n^\uparrow(\mathbf{r}) - n^\downarrow(\mathbf{r}) \quad . \quad (2.18)$$

Durch Variation erhält man KOHN-SHAM-Gleichungen für die spinpolarisierten Einteilchenfunktionen $\psi_\alpha^\sigma(\mathbf{r})$ [56]

$$(-\nabla^2 + V_{eff}^\sigma(\mathbf{r})) \psi_\alpha^\sigma(\mathbf{r}) = E_\alpha^\sigma \psi_\alpha^\sigma(\mathbf{r}) \quad , \quad (2.19)$$

$$\text{mit} \quad n^\sigma(\mathbf{r}) = \sum_\alpha \psi_\alpha^\sigma(\mathbf{r}) \quad . \quad (2.20)$$

Relativistische Effekte können im Rahmen der skalarrelativistischen Näherung [57] leicht in die Betrachtung einbezogen werden [58]. Für die in dieser Arbeit betrachteten Systeme und Probleme wurden sie jedoch vernachlässigt.

2.1.3 Die lokale (Spin-) Dichtenäherung

Um die Dichtefunktionaltheorie auf realistische Systeme anwenden zu können, muß eine Näherung für die Dichte der Austausch- und Korrelationsenergie $\epsilon_{xc}(\mathbf{r})$ gemacht werden. Im Ansatz der lokalen Dichtenäherung (*local density approximation*, LDA) hängt $\epsilon_{xc}(\mathbf{r})$ nur von der Elektronendichte am Ort \mathbf{r} ab

$$E_{xc}\{n(\mathbf{r})\} = \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\mathbf{r}) \quad , \quad (2.21)$$

$$\epsilon_{xc}(\mathbf{r}) = \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) \quad , \quad (2.22)$$

$$\text{bzw.} \quad \epsilon_{xc}(\mathbf{r}) = \epsilon_{xc}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})) \quad . \quad (2.23)$$

Für ein homogenes Elektronengas ist dieser Ansatz exakt, für reale Systeme würde man Abweichungen aufgrund der auftretenden Dichteveriationen erwarten. Es zeigte sich jedoch, daß dieser Ansatz für viele Systeme sehr gute Resultate liefert [33]. Aus exakten Behandlungen des homogenen Elektronengases sind verschiedene Parametrisierungen von ϵ_{xc} in Abhängigkeit von $n(\mathbf{r})$ vorgestellt worden ([55, 59, 60]. In der vorliegenden Arbeit wurde eine Parametrisierung von VOSKO, WILK und NUSAIR verwendet [61], die auf einer Monte-Carlo-Simulation

von CEPERLEY und ALDER [62] beruht. In der Praxis sind die Unterschiede in den Ergebnissen aufgrund der verschiedenen Parametrisierungen sehr gering. Da im Rahmen der LDA nur die Dichte am Ort \mathbf{r} für den Austausch- und Korrelationsbeitrag Berücksichtigung findet, werden für einige Systeme falsche Ergebnisse erhalten (z.B. Grundzustandsstruktur von Fe [63]). Deshalb wurde vorgeschlagen, außer der Dichte am Ort selbst, auch die Ortsableitung der Dichte mit einzubeziehen (*generalized gradient approximation*, GGA). Dieser Zugang versucht, die Form des Austauschloches möglichst genau zu reproduzieren. Jedoch konnte nur für einige Systeme eine Verbesserung der Ergebnisse erreicht werden (z.B. richtige Grundzustandsstruktur von Fe [64, 65]).

2.2 KKR-Greensche Funktions-Methode

2.2.1 Ursprung und Anwendungen

KORRINGA [42], KOHN und ROSTOKER [43] (KKR) legten die Grundlagen für eines der frühesten, jedoch bis heute eines der genauesten Bandstrukturverfahren. Die Grundlage bildet die GREENSche Funktion (GF) des betrachteten Systems. Aus ihr heraus werden die elektronischen Eigenschaften abgeleitet. Das System wird dabei in eine endliche oder unendliche Anzahl von Streuzentren zerlegt. Die Eigenlösungen des Gesamtsystems entstehen aus der Überlagerung der Streulösungen aller Zentren.

DUPREE [66], BEEBY [67] und HOLZWARTH [68] entwickelten die Methode für die Behandlung von lokalisierten Defekten weiter. ZELLER und DEDERICHS entwickelten den Formalismus soweit, daß damit im Rahmen der DFT die Berechnung realer physikalischer Systeme, z.B. von Defekten in Metallen möglich wurde [46, 48, 69]. In den folgenden Jahren wurde die Methode auf die Behandlung des vollen Zellpotentials [58, 70], die Berechnung von Kräften und Gitterrelaxationen [71, 72], Oberflächen und Schichtsystemen [51, 73], sowie die Behandlung von Punktdefekten an Oberflächen [50, 74, 75] erweitert.

2.2.2 Definition und Eigenschaften der GREENSchen Funktion

Hauptanliegen der KKR-GF-Methode ist die Bestimmung der GREENSchen Funktion eines Systems. Im folgenden soll die GREENSche Funktion $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$ definiert, einige Eigenschaften und die Relation zur elektronischen Ladungsdichte erläutert werden.

Das betrachtete System wird durch den HAMILTON-Operator \mathcal{H} beschrieben. Das Potential sei reell und lokal. Dies gilt im Rahmen der DFT für das effektive Potential $V_{eff}(\mathbf{r})$ (s. Gl. (2.15))

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = -\nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \quad , \quad (2.24)$$

$$\mathcal{H}^T = \mathcal{H} \quad (2.25)$$

Anstatt die Eigenwertgleichung zum Eigenwert E_α

$$\mathcal{H} |\psi_\alpha\rangle = E_\alpha |\psi_\alpha\rangle \quad (2.26)$$

zu lösen, ist es nützlich, die GREENSche Funktion des Systems zu definieren:

$$(E - \mathcal{H})\hat{g}(E) = \mathbb{1} \quad , \quad (2.27)$$

$$\text{bzw. in Ortsdarstellung} \quad (E - H(\mathbf{r})) g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.28)$$

Formal läßt sich $\hat{g}(E)$ auch als $(E - \mathcal{H})^{-1}$ schreiben. Die Lösung von Gl. (2.28) in der komplexen Energieebene ist analytisch in der oberen bzw. unteren Halbebene und hat i.a. auf der reellen Achse Pole und einen Verzweigungsschnitt. Die Konturen von Energieintegrationen lassen sich somit in gewissen Grenzen verschieben.

Aus der Symmetrie von \mathcal{H} folgt die Symmetrie von g in den Ortsindizes

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = g(\mathbf{r}', \mathbf{r}, E) \quad . \quad (2.29)$$

Bezieht man die Eigenlösungen $\psi_\alpha(\mathbf{r})$ von $H(\mathbf{r})$

$$H(\mathbf{r}) \psi_\alpha(\mathbf{r}) = E_\alpha \psi_\alpha(\mathbf{r}) \quad , \quad (2.30)$$

und deren Vollständigkeit ein

$$\lim_{\gamma \rightarrow +0} \sum_{\alpha} (E - E_\alpha) \frac{\psi_\alpha(\mathbf{r}) \psi_\alpha^*(\mathbf{r}')}{E + i\gamma - E_\alpha} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad , \quad (2.31)$$

so läßt sich die Spektraldarstellung für die GREENSche Funktion gewinnen. Die infinitesimale Größe γ sichert die Analytizität der retardierten GREENSchen Funktion auf dem physikalischen Blatt der komplexen Energieebene ($\Im m E \geq 0$)

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \lim_{\gamma \rightarrow +0} \sum_{\alpha} \frac{\psi_\alpha(\mathbf{r}) \psi_\alpha^*(\mathbf{r}')}{E + i\gamma - E_\alpha} \quad . \quad (2.32)$$

In der GREENSchen Funktion sind alle Informationen über die elektronischen Eigenschaften des Systems enthalten. Die lokale Zustandsdichte $n(\mathbf{r}, E)$ eines Systems ist gegeben durch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit aller Zustände mit Energie E am Ort \mathbf{r}

$$n(\mathbf{r}, E) = \sum_{\alpha} \delta(E_\alpha - E) \psi_\alpha(\mathbf{r}) \psi_\alpha^*(\mathbf{r}) \quad . \quad (2.33)$$

Unter Nutzung der DIRAC-Identität

$$\lim_{\gamma \rightarrow +0} \frac{1}{x + i\gamma} = P\left(\frac{1}{x}\right) - i\pi \delta(x) \quad (2.34)$$

läßt sich die Teilchendichte über den Imaginärteil der on-site GREENSchen Funktion bestimmen

$$n(\mathbf{r}, E) = -\frac{1}{\pi} \Im m g(\mathbf{r}, \mathbf{r}, E) \quad . \quad (2.35)$$

Aus dieser komplizierten Funktion lassen sich folgende relevante Größen ableiten: Die Ladungsdichte $n(\mathbf{r})$ bildet die Grundlage der DFT. Sie entsteht durch Energieintegration über alle besetzten Zustände

$$n(\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{\mu} dE n(\mathbf{r}, E) \quad . \quad (2.36)$$

Durch geschickte Wahl des Integrationspfades kann die Ladungsdichte mit hoher Genauigkeit berechnet werden (s. Anhang D). Sie läßt sich somit ohne explizite Lösung des Eigenwertproblems bestimmen. Das ist ein großer Vorteil gegenüber anderen Bandstrukturverfahren (z.B. *Linear Combination of Atomic Orbitals*). Das chemische Potential μ ergibt sich durch die Forderung nach Ladungsneutralität des gesamten Systems.

Integration über das Volumen des betrachteten Gebietes führt zur Zustandsdichte

$$n(E) = \frac{1}{|V|} \int_V d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}, E) \quad . \quad (2.37)$$

Dabei kann V die WIGNER-SEITZ-Zelle um ein bestimmtes Atom umfassen. Ist V das Volumen der Elementarzelle so erhält man die totale Zustandsdichte $n(E)$. Die integrierte Zustandsdichte $N(E)$ gibt die Anzahl der Zustände mit Energien kleiner als E an

$$N(E) = \int_{-\infty}^E dE' n(E') \quad . \quad (2.38)$$

Zur Bestimmung der Valenzladung N_{Val} ist die untere Integrationsgrenze gleich dem Bandboden E_{Bot} und die obere gleich dem chemischen Potential μ zu setzen

$$N_{Val} = \int_{E_{Bot}}^{\mu} dE' n(E') = N(\mu) - N(E_{Bot}) \quad . \quad (2.39)$$

Dies ist gleichzeitig die Bestimmungsgleichung für das chemische Potential μ .

In magnetischen Systemen werden spinabhängige GREENSCHE Funktionen und Ladungsdichten in derselben Weise definiert. Für die Gesamtladungsdichte wird über beide Spinrichtungen summiert (s. Abschnitt 2.1.3).

2.2.3 Streuung am isolierten Potential

Ziel des KKR-Vielfachstreuformalismus ist die Bestimmung der GREENSCHE Funktion eines physikalischen Systems. Betrachtet man Kristalle, so ist das effektive Potential invariant gegen Verschiebungen um Gittervektoren. Man teilt das Raumgebiet in nicht überlappende, den gesamten Raum ausfüllende und an den Orten der Atomkerne zentrierte Volumina ein. Betrachtet man die Potentiale in den einzelnen Zellen als separate Streuzentren, so kann man die elektronischen Zustände aus der Überlagerung der Streulösungen der einzelnen Zentren konstruieren. Die GREENSCHE Funktion des Gesamtsystems kann aus den GREENSCHEN Funktionen der Einzelstreuer und ihrer geometrischen Anordnung zueinander konstruiert werden.

Deswegen soll die Streuung an einem einzelnen, räumlich begrenzten Potential näher betrachtet werden.

Eine oft verwendete Näherung für die Einteilung der Zellen ist die Muffin-Tin-Näherung. Dabei werden die Zellen als nichtüberlappende Kugeln mit größtmöglicher Raumauffüllung gewählt. Das Potential im verbleibenden Raumgebiet, dem Zwischenraum (*interstitial region*), wird konstant gesetzt. Das Potential im Inneren der Kugel mit dem Muffin-Tin-Radius R_{MT} wird als sphärisch symmetrisch angenommen. Wird das Volumen der Kugeln so groß gewählt, daß es gleich dem Gesamtvolumen ist, erhält man die Atomkugelnäherung (*atomic sphere approximation*, ASA). Der Radius der Kugeln entspricht dann dem WIGNER-SEITZ-Radius R_{WS} . Trotz auftretender Überlappung der Atomkugeln führt die größere Raumauffüllung zu verbesserten Ergebnissen.

Im folgenden sollen die Streueigenschaften eines solchen räumlich begrenzten Potentials abgeleitet werden. Dabei beschränken wir uns auf sphärisch symmetrische Potentiale, die außerhalb einer Kugel mit dem Radius S um den Ursprung verschwinden

$$V(\mathbf{r}) = V(|\mathbf{r}|) = \begin{cases} V(r) & r \leq S \\ 0 & r > S \end{cases} . \quad (2.40)$$

Aufgrund der Symmetrie des Problems können die Eigenfunktionen nach Drehimpulsen klassifiziert werden

$$H(\mathbf{r}) = -\nabla_r^2 + V(\mathbf{r}) \quad , \quad (2.41)$$

$$\psi_L(\mathbf{r}) = F_\ell(r, E) Y_L(\hat{r}) \quad , \quad (2.42)$$

$$H(\mathbf{r}) \psi_L(\mathbf{r}) = E \psi_L(\mathbf{r}) \quad . \quad (2.43)$$

$L = (\ell, m)$ ist ein kombinierter Index für die Drehimpulsquantenzahl ℓ und die magnetische Quantenzahl m . \hat{r} bezeichnet den Einheitsvektor in Richtung von \mathbf{r} ($\hat{r} = \frac{\mathbf{r}}{r}$). Die radiale Funktion $F_\ell(r, E)$ erhält man als Lösung der radialen SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E \right] r F_\ell(r, E) = 0 \quad . \quad (2.44)$$

Die Abhängigkeit von m verschwindet aufgrund der sphärischen Symmetrie des Potentials. Deshalb werden die radialen Lösungen nur nach ℓ klassifiziert.

Homogene Lösung

Für den Fall verschwindenden Potentials $V(r) = 0$ erhält man die Eigenlösungen des HAMILTON-Operators freier Elektronen. Zur Beschreibung der Energie wählen wir $\varkappa = \sqrt{E}$ und führen eine neue radiale Variable $x = \varkappa r$ ein. Die Eigenlösungen bezeichnen wir mit $u_\ell(x)$. Sie erfüllen die folgende Differentialgleichung:

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{x^2} - 1 \right] x u_\ell(x) = 0 \quad . \quad (2.45)$$

Die reellen Lösungen von Gl. (2.45) sind die sphärische Besselfunktion $j_\ell(x)$ sowie die sphärische Neumannfunktion $n_\ell(x)$. Deren Verhalten für kleine x wird durch das abstoßende Zentrifugalpotential $\frac{\ell(\ell+1)}{x^2}$ bestimmt, für große x verschwindet dieses Zentrifugalpotential. Daraus leitet sich leicht das Verhalten für diese Grenzfälle ab. Entsprechend dem Verhalten am Ursprung bezeichnet man j_ℓ als die reguläre Lösung und n_ℓ als die irreguläre Lösung.

$$\begin{array}{ccc} & x \rightarrow 0 & x \rightarrow \infty \\ u_\ell^1(x) = j_\ell(x) & \frac{x^\ell}{(2\ell+1)!!} & + \frac{\sin(x - \ell\frac{\pi}{2})}{x} \end{array} \quad (2.46)$$

$$u_\ell^2(x) = n_\ell(x) \quad \frac{(2\ell-1)!!}{x^{\ell+1}} \quad - \frac{\cos(x - \ell\frac{\pi}{2})}{x} \quad (2.47)$$

Die sphärische Hankelfunktion $h_\ell(x)$ ist eine Linearkombination der beiden genannten Grundlösungen

$$h_\ell(x) = n_\ell(x) - \imath j_\ell(x) \quad . \quad (2.48)$$

Die freien Lösungen $xj_\ell(x)$ und $xn_\ell(x)$ erfüllen eine WRONSKI-Relation

$$[a, b]_x := a \frac{\partial}{\partial x} (b) - \frac{\partial}{\partial x} (a) b \quad , \quad (2.49)$$

$$[xj_\ell(x), xn_\ell(x)]_x = 1 \quad . \quad (2.50)$$

Die Lösungen der radialen SCHRÖDINGER-Gleichung für verschwindendes Potential ergeben sich zu

$$\mathring{F}_\ell^1(r, E) = j_\ell(\varkappa r) \quad , \quad (2.51)$$

$$\mathring{F}_\ell^2(r, E) = n_\ell(\varkappa r) \quad . \quad (2.52)$$

Sie erfüllen eine WRONSKI-Relation 2. Art

$$\left[\mathring{F}_\ell^1(r, E), \mathring{F}_\ell^2(r, E) \right]_r = [j_\ell(\varkappa r), n_\ell(\varkappa r)]_r = \frac{1}{\varkappa r^2} \quad . \quad (2.53)$$

Die GREENSche Funktion für ein freies Teilchen, die sogenannte freie GREENSche Funktion, ist die Lösung der Differentialgleichung

$$(-\nabla_{\mathbf{r}}^2 - E) \mathring{g}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad . \quad (2.54)$$

Sie läßt sich leicht aus der Spektraldarstellung mittels ebener Wellen als Eigenlösungen konstruieren [76]

$$\mathring{g}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\imath\varkappa|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad . \quad (2.55)$$

Um das Streuproblem für ein beliebiges sphärisches Potential zu beschreiben, ist es hilfreich, die freie GREENSche Funktion sowie die δ -Distribution nach dem vollständigen Funktionensystem der sphärischen Harmonischen zu entwickeln

$$\hat{g}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \sum_L \hat{g}_\ell(r, r', E) Y_L(\hat{r}) Y_L(\hat{r}') \quad , \quad (2.56)$$

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{rr'} \delta(r - r') \sum_L Y_L(\hat{r}) Y_L(\hat{r}') \quad . \quad (2.57)$$

Die Bestimmungsgleichung für $\hat{g}_\ell(r, r', E)$ lautet

$$\left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - E \right) r \hat{g}_\ell(r, r', E) = -\frac{1}{rr'} \delta(r - r') \quad . \quad (2.58)$$

Die radiale SCHRÖDINGER-Gleichung (2.44) und Gl. (2.58) sind ähnlich, so daß sich $\hat{g}_\ell(r, r', E)$ aus Eigenfunktionen von Gl. (2.44) konstruieren läßt

$$\hat{g}_\ell(r, r', E) = \varkappa j_\ell(\varkappa r_<) h_\ell(\varkappa r_>) \quad . \quad (2.59)$$

Dabei bezeichnet $r_<$ den kleineren bzw. $r_>$ den größeren der Radien r und r' . Der Vorfaktor \varkappa folgt aus der Sprungbedingung, die $\hat{g}_\ell(r, r', E)$ an der Stelle $r = r'$ erfüllen muß

$$\lim_{\eta \rightarrow +0} \frac{\partial}{\partial r} \hat{g}_\ell(r, r', E) \Big|_{r=r'-\eta}^{r=r'+\eta} = \frac{1}{r^2} \quad . \quad (2.60)$$

Inhomogene Lösung

Das Problem eines beliebigen Potentials kann man nun mit Hilfe der freien GREENSchen Funktion lösen

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \hat{V} \quad , \quad (2.61)$$

$$\hat{g} = -(\mathcal{H}_0 - E)^{-1} \quad , \quad (2.62)$$

$$\mathcal{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} \quad . \quad (2.63)$$

Die Eigenlösungen $\psi(\mathbf{r})$ zum Potential $V(\mathbf{r})$ sind mit den freien Eigenlösungen $\hat{\psi}(\mathbf{r})$ über eine Lippmann-Schwinger-Gleichung verbunden

$$\mathcal{H}_0 |\hat{\psi}\rangle = E |\hat{\psi}\rangle \quad , \quad (2.64)$$

$$\mathcal{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad , \quad (2.65)$$

$$|\psi\rangle = |\hat{\psi}\rangle + \hat{g} \hat{V} |\psi\rangle \quad (2.66)$$

bzw. in Ortsdarstellung

$$\psi(\mathbf{r}, E) = \hat{\psi}(\mathbf{r}, E) + \int d^3 \mathbf{r}' \hat{g}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}', E) \quad . \quad (2.67)$$

Entwickelt man die Wellenfunktionen nach sphärischen Harmonischen, so erhält man die radiale Lippmann-Schwinger-Gleichung

$$\hat{\psi}(\mathbf{r}, E) = \sum_L \hat{F}_\ell(\boldsymbol{\varkappa}r) Y_L(\hat{r}) \quad , \quad (2.68)$$

$$\psi(\mathbf{r}, E) = \sum_L F_\ell(r, E) Y_L(\hat{r}) \quad , \quad (2.69)$$

$$F_\ell(r, E) = \hat{F}_\ell(\boldsymbol{\varkappa}r) + \int_0^S dr' r'^2 \hat{g}_\ell(r, r', E) V(r') F_\ell(r', E) \quad . \quad (2.70)$$

Der Radius S gibt die Reichweite des Potentials an. Im Fall der Muffin-Tin-Näherung ist S gleich R_{MT} , in der Atomkugelnäherung ist S gleich R_{WS} . $\hat{F}_\ell(\boldsymbol{\varkappa}r)$ ist eine Linearkombination der beiden freien Grundlösungen $j_\ell(\boldsymbol{\varkappa}r)$ und $n_\ell(\boldsymbol{\varkappa}r)$. Gl. (2.70) beschreibt die Streuung der freien einlaufenden Kugelwelle am Potential $V(r)$. Betrachtet man das Verhalten der Lösungen $F_\ell(r, E)$ in der Nähe des Ursprungs ($r \rightarrow 0$), so findet man eine reguläre Lösung $R_\ell(r, E)$ sowie eine irreguläre Lösung $H_\ell(r, E)$. Mit Gl. (2.59) ergibt sich für das Verhalten in der Nähe des Ursprungs

$$\begin{aligned} F_\ell(r, E) &= \hat{F}_\ell(\boldsymbol{\varkappa}r) + \tilde{\alpha}_\ell(\boldsymbol{\varkappa}) j_\ell(\boldsymbol{\varkappa}r) \quad r \rightarrow 0 \quad , \\ \tilde{\alpha}_\ell(\boldsymbol{\varkappa}) &= \boldsymbol{\varkappa} \int_{+0}^S dr' r'^2 h_\ell(\boldsymbol{\varkappa}r') V(r') F_\ell(r', E) \quad . \end{aligned} \quad (2.71)$$

Reguläre Lösung

Die reguläre Lösung sollte am Ursprung einen endlichen Wert annehmen. Deshalb sollte sie keine Anteile proportional zu $n_\ell(\boldsymbol{\varkappa}r)$ enthalten und es ergibt sich folgende Bestimmungsgleichung

$$R_\ell(r, E) = j_\ell(\boldsymbol{\varkappa}r) + \int_0^S dr' r'^2 j_\ell(\boldsymbol{\varkappa}r_{<}) h_\ell(\boldsymbol{\varkappa}r_{>}) V(r') R_\ell(r', E) \quad . \quad (2.72)$$

Damit ergibt sich für kleine ($r \rightarrow 0$) bzw. große Radien ($r > S$) das folgende Verhalten

$$r \rightarrow 0: \quad R_\ell(r, E) = \alpha_\ell(\boldsymbol{\varkappa}) j_\ell(\boldsymbol{\varkappa}r) \quad , \quad \alpha_\ell(\boldsymbol{\varkappa}) = 1 + \tilde{\alpha}_\ell(\boldsymbol{\varkappa}) \quad , \quad (2.73)$$

$$r > S: \quad R_\ell(r, E) = j_\ell(\boldsymbol{\varkappa}r) + \boldsymbol{\varkappa} t_\ell(E) h_\ell(\boldsymbol{\varkappa}r) \quad , \quad (2.74)$$

$$t_\ell(E) = \int_0^S dr r^2 j_\ell(\boldsymbol{\varkappa}r) V(r) R_\ell(r, E) \quad . \quad (2.75)$$

Die auf diese Art eingeführte Streumatrix $t_\ell(E)$ (t-Matrix, *transition matrix*) beschreibt die Streuung der freien Lösungen am Potential $V(r)$. Die Streumatrix ist energieabhängig und enthält alle relevanten Informationen über das Potential $V(r)$. Im Fall sphärischer Potentiale kann die Streumatrix nach der Drehimpulsquantenzahl ℓ klassifiziert werden. Da im Fall nichtsphärischer Potentiale keine Drehimpulserhaltung gilt, ist hier eine Klassifizierung nach $L = (\ell, m)$ und $L' = (\ell', m')$ notwendig [58]. Auch im Fall sphärischer Potentiale wollen wir diese Notation verwenden, wobei gilt

$$t_{LL'}(E) = \delta_{LL'} t_\ell(E) \quad . \quad (2.76)$$

Den Zusammenhang mit den Streuphasen $\delta_\ell(E)$ erkennt man, wenn man die reguläre Lösung $R_\ell(r, E)$ für das Außengebiet $r > S$ als Linearkombination der freien Lösungen schreibt

$$R_\ell(r, E) \propto \sqrt{E} [\cos \delta_\ell(E) j_\ell(\kappa r) - \sin \delta_\ell(E) n_\ell(\kappa r)] \quad . \quad (2.77)$$

Ersetzt man hierin $n_\ell(\kappa r)$ durch $h_\ell(\kappa r) + \imath j_\ell(\kappa r)$ (s. Gl. (2.48)), erhält man durch Vergleich mit Gl. (2.74) für die Streumatrix

$$t_\ell(E) = -\frac{1}{\kappa} \sin \delta_\ell(E) e^{\imath \delta_\ell(E)} \quad \text{bzw.} \quad (2.78)$$

$$t_\ell^{-1}(E) = -\kappa \cot \delta_\ell(E) + \imath \kappa \quad . \quad (2.79)$$

Irreguläre Lösung

An die irreguläre Lösung $H_\ell(r, E)$ der radialen Lippmann-Schwinger-Gleichung stellt man die Randbedingung, daß sie im Außengebiet gleich der freien Lösung $h_\ell(\kappa r)$ ist

$$H_\ell(r, E) = h_\ell(\kappa r), \quad r > S \quad . \quad (2.80)$$

Diese Bedingung resultiert aus der später noch gezeigten Entwicklung der GREENSchen Funktion des einzelnen Potentials nach dessen Streulösungen $R_\ell(r, E)$ und $H_\ell(r, E)$. Damit ergibt sich für $H_\ell(r, E)$

$$H_\ell(r, E) = \mathring{H}_\ell(r, E) + \int_0^S dr' r'^2 \mathring{g}(r, r', E) V(r') H_\ell(r', E) \quad , \quad (2.81)$$

$$\mathring{H}_\ell(r, E) = h_\ell(\kappa r) \left[1 - \kappa \int_0^S dr' r'^2 j_\ell(\kappa r') V(r') H_\ell(r', E) \right] \quad (2.82)$$

$$= \beta_\ell(E) h_\ell(\kappa r) \quad . \quad (2.83)$$

Für kleine Radien r ergibt sich für $H_\ell(r, E)$ ein Verhalten proportional zu $h_\ell(\kappa r)$. Die freie Lösung $\mathring{H}_\ell(r, E)$ divergiert am Ursprung proportional $r^{-(\ell+1)}$, wohingegen der zweite Term in Gl. (2.81) für ein COULOMB-Potential ($V(r) \sim r^{-1}$) proportional $r^{-\ell}$ ist.

$$r \rightarrow 0 \quad H_\ell(r, E) \cong \mathring{H}_\ell(r, E) + \kappa j_\ell(\kappa r) \int_r^S dr' r'^2 h_\ell(\kappa r') V(r') H_\ell(r', E) \quad (2.84)$$

$$\cong \mathring{H}_\ell(r, E) \quad (2.85)$$

$$\cong \beta_\ell(E) h_\ell(\kappa r) \quad . \quad (2.86)$$

Die Ähnlichkeit der Streulösungen R_ℓ und H_ℓ des Potentials $V(r)$ mit den freien Lösungen j_ℓ und n_ℓ in der Nähe des Ursprungs resultiert aus der Dominanz des Zentrifugalpotentials $\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}$ in der radialen SCHRÖDINGER-Gleichung für dieses Raumgebiet. Die Funktionen $r \cdot R_\ell(r, E)$ und $r \cdot H_\ell(r, E)$ erfüllen eine WRONSKI-Relation, da sie Lösungen einer radialen SCHRÖDINGER-Gleichung (Gl. (2.44)) sind. Die Konstante der rechten Seite ist aus ihrem Verhalten für große Radien ablesbar

$$[r R_\ell(r, E), r H_\ell(r, E)]_r = \frac{1}{\kappa} \quad , \quad (2.87)$$

$$\text{bzw.} \quad [R_\ell(r, E), H_\ell(r, E)]_r = \frac{1}{\kappa r^2} \quad . \quad (2.88)$$

Hieraus ergibt sich die Beziehung zwischen den Faktoren $\alpha_\ell(E)$ und $\beta_\ell(E)$, die das Verhalten in der Nähe des Ursprungs charakterisieren

$$\alpha_\ell(E) = \frac{1}{\beta_\ell(E)} \quad . \quad (2.89)$$

Beide Lösungen wurden so konstruiert, daß sie am Ursprung ein komplementäres Verhalten gegenüber den freien Lösungen zeigen.

GREENSCHE Funktion

Mit Hilfe der KKR-GF-Methode wird die Vielfachstreuung von Elektronen in einem physikalischen System sehr effizient beschrieben. Der gesamte Streuvorgang wird dabei in Einzelstreuungsprozesse an den einzelnen Potentialen innerhalb der Muffin-Tin-Kugeln oder WIGNER-SEITZ-Zellen zerlegt. Somit können die Eigenschaften der Einzelstreuer von ihrer geometrischen Anordnung getrennt werden. Die GREENSCHE Funktion für den gesamten Vielfachstreuungsprozess läßt sich in einen Beitrag von den Einzelstreuern und den aus der Vielfachstreuung herrührenden, sogenannten strukturellen Anteil zerlegen. Im folgenden soll die GREENSCHE Funktion für ein einzelnes Muffin-Tin-Potential abgeleitet werden (*single site* GREENSCHE Funktion). Ähnlich der GREENSCHEN Funktion des freien Teilchens kann man die GREENSCHE Funktion $g_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$ zum Potential $V(r)$ nach sphärischen Harmonischen entwickeln (s. Gl. (2.56)). Dabei treten nur Terme auf, die diagonal in $L = (\ell, m)$ sind

$$g_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \sum_L g_\ell(r, r', E) Y_L(\hat{r}) Y_L(\hat{r}') \quad . \quad (2.90)$$

Für die Koeffizienten $g_\ell(r, r', E)$ ergibt sich eine radiale Differentialgleichung ähnlich Gl. (2.58)

$$\left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E \right) r g_\ell(r, r', E) = -\frac{1}{r r'} \delta(r - r') \quad . \quad (2.91)$$

Somit läßt sich $g_\ell(r, r', E)$ mittels der Eigenlösungen $R_\ell(r, E)$ und $H_\ell(r, E)$ zum Potential $V(r)$ darstellen. Mithilfe der Sprungbedingung an der Stelle $r = r'$ für die Ableitung von $g_\ell(r, r', E)$ (ähnlich Gl. (2.60)) erhält man

$$g_\ell(r, r', E) = \varkappa R_\ell(r_<, \varkappa) H_\ell(r_>, \varkappa) \quad . \quad (2.92)$$

Es wurde wieder die Konvention benutzt, daß $r_<$ den kleineren und $r_>$ den größeren der Radien r und r' bezeichnet.

Mittels der Streumatrix $t_\ell(E)$ und der GREENSCHEN Funktion $g_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$ läßt sich die Streuung an einem einzelnen Potential vollständig beschreiben. Im nächsten Abschnitt betrachten wir die Streuung an einer Anordnung von mehreren solcher Einzelstreuer.

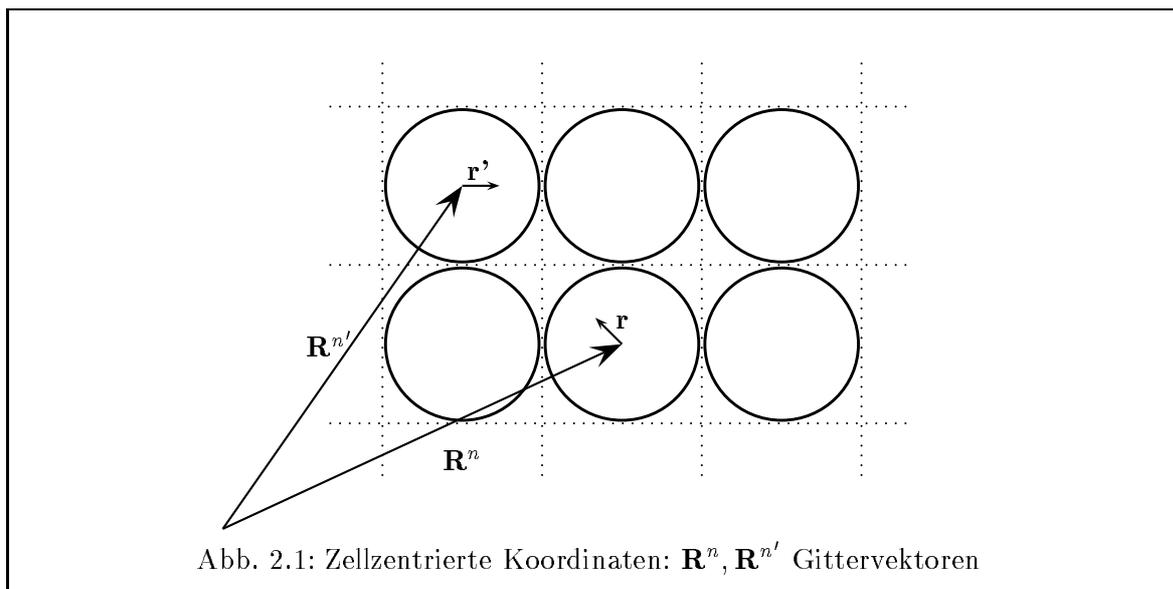
2.2.4 Vielfachstreuung

Wir betrachten nun ein System, das aus mehreren der im Abschnitt 2.2.3 besprochenen Streuern besteht. Dies kann z.B. ein idealer Kristall sein. Die Einzelstreuer entsprechen den Potentialen in den einzelnen Zellen (Muffin-Tin (MT)-, ASA-Kugeln oder WIGNER-SEITZ-Zellen), in die der gesamte Raum zerlegt wird. Mit dem gleichen Formalismus läßt sich auch ein Defekt in einem ansonsten ungestörten Kristall behandeln. Hierbei beschränken wir uns auf das Gebiet in dem der Defekt eine Störung des Potentials und damit verbunden eine Änderung der Elektronendichte hervorruft. Durch die im Rahmen des KKR-Formalismus auftretende Trennung von Einzelstreubeitrag und Beitrag der geometrischen Anordnung der Streuer innerhalb der GREENSchen Funktion lassen sich solche Defektprobleme sehr effizient lösen.

Zellzentrierte Koordinaten

Die einzelnen Streupotentiale, die als sphärisch symmetrisch angenommen werden, seien an den Orten \mathbf{R}^n angeordnet. Die Potentiale werden mit $V^n(r)$ bezeichnet. Für einen idealen Kristall mit einem Atom pro Elementarzelle sind die $V^n(r)$ an allen Plätzen identisch. Dagegen treten in einer geordneten Legierung oder Systemen mit einer regelmäßigen Überstruktur (z.B. Vielfachschichten) verschiedene Streupotentiale $V^n(r)$ auf. Zur Beschreibung der Ortsabhängigkeit führen wir zellzentrierte Koordinaten ein (s. Abb. 2.1).

Die Vektoren \mathbf{R}^n zeigen auf die Zentren der Kugeln und \mathbf{r} beschreibt den Ort innerhalb der



Kugel ($|\mathbf{r}| \leq S$). Ebenso werden die Eigenlösungen der Potentiale $V^n(r)$ mit dem Index n

versehen:

$$\begin{aligned}
\mathbf{r} &\rightarrow \mathbf{R}^n + \mathbf{r} \quad , \\
V(r) &\rightarrow V^n(r) \quad , \\
R_\ell(r, E) &\rightarrow R_\ell^n(r, E) \quad , \\
H_\ell(r, E) &\rightarrow H_\ell^n(r, E) \quad , \\
H = -\nabla_r^2 + V(\mathbf{r}) &\rightarrow H = -\nabla_r^2 + \sum_n V^n(\mathbf{r}) \quad .
\end{aligned} \tag{2.93}$$

Strukturkonstanten

Die GREENSCHE Funktion des Gesamtsystems $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$ sowie die δ -Distribution lassen sich nach dem vollständigen Funktionensystem der sphärischen Harmonischen $Y_L(\hat{r})$ entwickeln

$$g(\mathbf{R}^n + \mathbf{r}, \mathbf{R}^{n'} + \mathbf{r}', E) = \sum_{LL'} g_{LL'}^{nn'}(r, r', E) Y_L(\hat{r}) Y_{L'}(\hat{r}') \quad , \tag{2.94}$$

$$\delta(\mathbf{R}^n + \mathbf{r} - \mathbf{R}^{n'} - \mathbf{r}') = \frac{1}{rr'} \delta_{nn'} \delta(r - r') \sum_L Y_L(\hat{r}) Y_L(\hat{r}') \quad . \tag{2.95}$$

Für die Entwicklungskoeffizienten $g_{LL'}^{nn'}(r, r', E)$ ergeben sich Differentialgleichungen ähnlich Gl. (2.91)

$$\left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V^n(r) - E \right) r g_{LL'}^{nn'}(r, r', E) = \frac{1}{rr'} \delta_{LL'} \delta_{nn'} \delta(r - r') \quad . \tag{2.96}$$

Hierbei wurde die sphärische Symmetrie des Potentials $V^n(r)$ ausgenutzt. Es ergeben sich zwei prinzipiell verschiedene Lösungen für gleiche Indizes n und n' bzw. für unterschiedliche Indizes n und n'

$$\begin{aligned}
n = n' : g_{LL'}^{nn'}(r, r', E) &= \delta_{LL'} g_\ell^n(r, r', E) \\
&= \delta_{LL'} \varkappa R_\ell^n(r_{<}, E) H_\ell^n(r_{>}, E) \quad ,
\end{aligned} \tag{2.97}$$

$$n \neq n' : g_{LL'}^{nn'}(r, r', E) = g_{LL'}^{nn'}(E) R_\ell^n(r, E) R_{\ell'}^{n'}(r', E) \quad . \tag{2.98}$$

Die erste Lösung beschreibt die Streuung an einem einzelnen Streuer und ist identisch mit der *single site* GREENSCHE Funktion, die in Abschnitt 2.2.3 abgeleitet wurde. Die zweite Lösung beschreibt den Einfluß der geometrischen Anordnung der Streuer auf den Vielfachstreuereprozeß. Sie bildet den strukturellen Teil der GREENSCHE Funktion. Die Entwicklungskoeffizienten $g_{LL'}^{nn'}(E)$ werden Strukturkonstanten genannt. Mit den beiden Lösungen von Gl. (2.96) läßt sich die gesamte GREENSCHE Funktion $g(\mathbf{R}^n + \mathbf{r}, \mathbf{R}^{n'} + \mathbf{r}', E)$ angeben

$$\begin{aligned}
g(\mathbf{R}^n + \mathbf{r}, \mathbf{R}^{n'} + \mathbf{r}', E) &= \varkappa \delta_{nn'} \sum_L R_\ell^n(r_{<}, E) H_\ell^n(r_{>}, E) Y_L(\hat{r}) Y_L(\hat{r}') \\
&+ \sum_{LL'} g_{LL'}^{nn'}(E) R_\ell^n(r, E) R_{\ell'}^{n'}(r', E) Y_L(\hat{r}) Y_{L'}(\hat{r}') \quad .
\end{aligned} \tag{2.99}$$

Freie Strukturkonstanten

Für verschwindende Potentiale $V^n(r) \equiv 0$ entspricht Gl. (2.99) der GREENSche Funktion des freien Teilchens und die freien Strukturkonstanten $\hat{g}_{LL'}^{nn'}(E)$ lassen sich explizit angeben ([76])

$$\hat{g}(\mathbf{R}^n + \mathbf{r}, \mathbf{R}^{n'} + \mathbf{r}', E) = \delta_{nn'} \varkappa \sum_L j_\ell(\varkappa r_{<}) h_\ell(\varkappa r_{>}) Y_L(\hat{r}) Y_L(\hat{r}') \quad (2.100)$$

$$+ \sum_{LL'} \hat{g}_{LL'}^{nn'}(E) j_\ell(\varkappa r) j_{\ell'}(\varkappa r') Y_L(\hat{r}) Y_{L'}(\hat{r}') \quad ,$$

$$\hat{g}_{LL'}^{nn'}(E) = 4\pi \varkappa i^{\ell-\ell'} \sum_{L''} i^{\ell''} h_\ell(\varkappa R^{nn'}) Y_L(-\hat{R}^{nn'}) C_{LL'L''} \quad , \quad (2.101)$$

$$\mathbf{R}^{nn'} = \mathbf{R}^{n'} - \mathbf{R}^n, \quad R^{nn'} = |\mathbf{R}^{nn'}|, \quad \hat{R}^{nn'} = \frac{\mathbf{R}^{nn'}}{R^{nn'}} \quad ,$$

$$C_{LL'L''} = \int d\Omega Y_L(\hat{r}) Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}) \quad .$$

Somit ist die GREENSche Funktion für ein System aus Streuern mit verschwindendem Potential bekannt. Dies kann als Ausgangspunkt für die Berechnung der GREENSchen Funktion eines idealen Kristalls genutzt werden. Im Falle von Defekten nimmt man als Ausgangspunkt ein System, das aus den ungestörten Potentialen der Umgebung des Defekts (einschließlich der Defektposition(en) selbst) besteht. Dies wird in diesem Fall als ideales System bezeichnet.

DYSON-Gleichung

Der HAMILTON-Operator des idealen Systems sei

$$H_0(\mathbf{r}) = -\nabla_r^2 + \sum_n \hat{V}^n(r) \quad . \quad (2.102)$$

Die einzelnen Streupotentiale $\hat{V}^n(r)$ werden durch die Streumatrizen $t_\ell^n(E)$ charakterisiert, welche wie in Gl. (2.75) definiert sind. Das gestörte System entsteht aus dem idealen System indem einige oder alle Potentiale $\hat{V}^n(r)$ durch die 'gestörten' Potentiale $V^n(r)$ ersetzt werden

$$\hat{V}^n(\mathbf{r}) \rightarrow V^n(\mathbf{r}) = \hat{V}^n(\mathbf{r}) + \Delta V^n(\mathbf{r}) \quad , \quad (2.103)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_0 \rightarrow \hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \Delta \hat{V} \quad . \quad (2.104)$$

Die 'gestörten' Potentiale $V^n(r)$ werden durch die Streumatrizen $t_\ell^n(E)$ charakterisiert. Die GREENSche Funktion des idealen Systems sei $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$, die des gestörten Systems wird mit $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$ bezeichnet. Aus der Definition beider GREENScher Funktionen folgt, daß sie über eine DYSON-Gleichung miteinander verbunden sind. Diese lautet in Operatorschreibweise

$$\hat{G} = \hat{g} + \hat{g} \Delta \hat{V} \hat{G} \quad , \quad (2.105)$$

bzw. in Ortsdarstellung

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) + \int d^3\mathbf{r}'' g(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', E) \Delta V(\mathbf{r}'') G(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', E) \quad . \quad (2.106)$$

Setzt man in die Ortsdarstellung die obige Entwicklung der GREENSchen Funktionen nach zellzentrierten Koordinaten und sphärischen Harmonischen ein, so kann man die Beiträge der Einzelstreuung und die der Vielfachstreuung trennen. Die Matrixelemente der Potentiale $\mathring{V}^n(r)$ und $V^n(r)$ mit den entsprechenden radialen Eigenlösungen werden durch die oben eingeführten Streumatrizen ersetzt. Man erhält für die Strukturkonstanten $g_{LL'}^{nn'}(E)$ und $G_{LL'}^{nn'}(E)$ ein algebraisches Gleichungssystem, das dieselbe Struktur wie die DYSON-Gleichung besitzt [76]

$$G_{LL'}^{nn'}(E) = g_{LL'}^{nn'}(E) + \sum_{n''L''} g_{LL''}^{nn''}(E) \Delta t_{\ell''}^{n''}(E) G_{L''L'}^{n''n'}(E) \quad , \quad (2.107)$$

$$\Delta t_{\ell}^n(E) = t_{\ell}^n(E) - \mathring{t}_{\ell}^n(E) \quad . \quad (2.108)$$

Die Differenz der Streumatrizen charakterisiert den Einfluß der Potentialdifferenz $\Delta V^n(r)$ auf den Vielfachstreuanteil der GREENSchen Funktion. Formal kann diese algebraische DYSON-Gleichung auch als kompakte Matrixgleichung der Form

$$G = g + g \Delta t G \quad (2.109)$$

geschrieben werden, wobei alle auftretenden Matrizen nach n, n', L und L' indiziert sind. Die Δt -Matrix ist diagonal in den Ortsindizes und für den hier betrachteten Fall sphärischer Potentiale diagonal in den Drehimpulsindizes.

Die Ortsindizes in Gl. (2.107) laufen über alle Zellen des gestörten Bereiches. Für die Berechnung eines idealen Kristalls wären es unendlich viele Zellen. Aufgrund der Periodizität kann das Problem in diesem Fall mittels Fouriertransformation und BRILLOUIN-Zonenintegration gelöst werden. Dies wird im Abschnitt 2.2.5 erläutert. Bei der Behandlung von Defekten umfassen die Ortsindizes alle gestörten Zellen. 1-dimensionale (Liniendefekte) oder 2-dimensionale Defekte (planare Defekte, Oberflächen) besitzen in gewisse Richtungen eine Periodizität. Bezüglich dieser Raumrichtungen ist weiterhin ein Lösung durch Fouriertransformation erforderlich.

Um die Elektronenstruktur eines idealen Kristalls zu berechnen, geht man in der Regel von dem grundlegenden physikalischen System des freien Raumes mit verschwindendem Potential ($V(r) \equiv 0$) als ideales System aus. Dies hat den Vorteil, daß die Strukturkonstanten $\mathring{g}_{LL'}^{nn'}(E)$ analytisch bekannt sind (s. Gl. (2.100)) und die Streumatrizen $\mathring{t}_{\ell}^n(E)$ verschwinden. Die algebraische DYSON-Gleichung lautet für diesen Fall

$$G_{LL'}^{nn'}(E) = \mathring{g}_{LL'}^{nn'}(E) + \sum_{n''L''} \mathring{g}_{LL''}^{nn''}(E) t_{\ell''}^{n''}(E) G_{L''L'}^{n''n'}(E) \quad . \quad (2.110)$$

Zur Lösung müssen die freien Strukturkonstanten $\mathring{g}_{LL'}^{nn'}(E)$ fouriertransformiert werden, was numerisch aufwendig, mittels EWALD-Verfahren geschieht [76, 77, 78]. Besonders aufwendig wird dieses Verfahren, wenn die Elementarzelle viele Atome enthält. Das im Rahmen

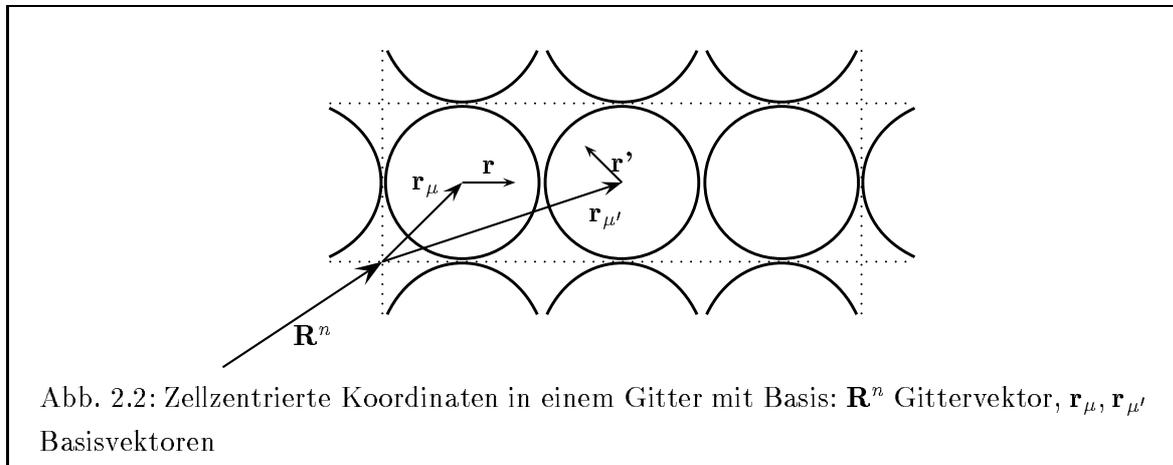
dieser Arbeit implementierte Tight-Binding-Verfahren umgeht diesen Schritt, indem speziell konstruierte, abgeschirmte Strukturkonstanten verwendet werden. Dies wird im Kapitel 3 erläutert. Wie dort gezeigt wird, lassen sich abgeschirmte Strukturkonstanten $g_{LL'}^{nn'}(E)$ konstruieren, so daß der Aufwand zur Lösung der DYSON-Gleichung linear mit der Anzahl der Atome in der Elementarzelle skaliert.

2.2.5 GREENSche Funktion idealer Kristalle

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ein Bandstrukturprogramm zur Berechnung der elektronischen Struktur von Systemen mit großer Periodizität zu implementieren und zu testen. Es soll besonders für die Untersuchung von magnetischen Vielfachschichten sowie von freitragenden dünnen Schichten und Schichtsystemen (*slabs*) sowie deren Oberflächen eingesetzt werden. Diese Systeme zeichnen sich dadurch aus, daß die Periode in einer Richtung (senkrecht zu den Schichten) vielfach größer als die der beiden anderen Richtungen (in der Schichtebene) ist. Diese Systeme werden durch langgestreckte Elementarzellen beschrieben, die einige Hundert Atome enthalten können (Superzellen). Sie bilden sogenannte komplexe Gitter [79].

Komplexe Gitter

Komplexe Gitter werden durch ein BRAVAIS-Gitter und eine Basis charakterisiert (s. Abb. 2.2). Das BRAVAIS-Gitter wird durch die Translationsvektoren \mathbf{R}_1 , \mathbf{R}_2 und \mathbf{R}_3 beschrieben. Die



Punktgruppe des BRAVAIS-Gitters sei mit D^G bezeichnet. Die Zellen des Gitters werden im folgenden mit n bezeichnet, welches als Zusammenfassung der Indizes (i, j, k) der Gittertranslation aufgefaßt werden kann. Der Gittervektor \mathbf{R}^n zeigt vom Ursprung zum Aufpunkt der Zelle n

$$\mathbf{R}^n = i\mathbf{R}_1 + j\mathbf{R}_2 + k\mathbf{R}_3 \quad \{i, j, k\} \subset \mathbb{G} \quad . \quad (2.111)$$

Alle physikalischen Meßgrößen sind translationsinvariant bezüglich der Vektoren \mathbf{R}^n . Die Positionen der Atome in der Elementarzelle werden durch die Basisvektoren \mathbf{r}_μ bezeichnet.

Die Anzahl der Atome in der Elementarzelle wird im folgenden immer mit \mathcal{N} bezeichnet. Der Ort eines Atoms μ in der Zelle n ist dann gegeben durch

$$\mathbf{R}_\mu^n = \mathbf{R}^n + \mathbf{r}_\mu \quad , \quad (2.112)$$

bzw. der Verbindungsvektor zwischen zwei Atomen

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_{\mu\mu'}^{nn'} &= \mathbf{R}_{\mu'}^{n'} - \mathbf{R}_\mu^n \\ &= \mathbf{R}^{n'} - \mathbf{R}^n + \mathbf{r}_{\mu'} - \mathbf{r}_\mu \\ &= \mathbf{R}^{nn'} + \mathbf{r}_{\mu\mu'} \end{aligned} \quad (2.113)$$

mit dem Betrag $R_{\mu\mu'}^{nn'}$. Im folgenden wird n der Zellenindex und μ der Atomindex genannt. Der im Abschnitt 2.2.4 abgeleitete Vielfachstreuformalismus läßt sich rein formal auf ein Gitter mit Basis übertragen. Dazu ist der dort eingeführte Ortsindex n durch Zellenindex n und den Atomindex μ zu ersetzen

$$g_{LL'}^{nn'} \rightarrow g_{LL'}^{\mu\mu'}(E) \quad , \quad (2.114)$$

$$V^n(r) \rightarrow V^\mu(r) \quad , \quad (2.115)$$

$$t_\ell^n(E) \rightarrow t_\ell^\mu(E) \quad . \quad (2.116)$$

Aufgrund der Translationsinvarianz sind die Potentiale $V^\mu(r)$ und damit auch die Streumatrizen $t_\ell^\mu(E)$ vom Zellenindex n unabhängig. Wegen der Basis ist die Punktsymmetrie der gesamten Struktur i.a. geringer als die des BRAVAIS-Gitters. Die Punktgruppe des Gitters mit Basis werde mit D^B bezeichnet. In der vorliegenden Arbeit wurden tetragonale, orthorhombische sowie hexagonale Gitter betrachtet. Die Basis beschreibt dabei die Schichtstruktur entlang der ausgezeichneten Achse. Die Spiegelsymmetrie des BRAVAIS-Gitters bezüglich der Ebene senkrecht zur Vorzugsrichtung kann durch die Basis gebrochen werden. Für diese Systeme ergibt sich, daß die Punktgruppe des BRAVAIS-Gitters D^G das direkte Produkt aus der Punktgruppe der Struktur D^B und der räumlichen Inversion I ($\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$) ist

$$D^G = D^B \times I \quad . \quad (2.117)$$

Diese Beziehung ist hilfreich bei der Ausführung der BRILLOUIN-Zonenintegration unter Ausnutzung der Symmetrie des reziproken Raumes (s. Anhang A).

Fouriertransformation

Nach Einführung der Basis $\{\mathbf{r}_\mu\}$ nimmt die algebraische DYSON-Gleichung die folgende Form an

$$G_{LL'}^{\mu\mu'}(E) = g_{LL'}^{\mu\mu'}(E) + \sum_{n''\mu''L''} g_{LL''}^{\mu\mu''}(E) \Delta t_{\ell''}^{\mu''}(E) G_{L''L'}^{\mu''\mu'}(E) \quad . \quad (2.118)$$

Bezüglich des Zellenindex n kann eine Fouriertransformation vorgenommen werden

$$g_{LL'}^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, E) = \sum_n e^{+i\mathbf{k}\mathbf{R}^{0n}} g_{LL'}^{\mu\mu'}(E) \quad , \quad (2.119)$$

$$g_{LL'}^{\mu\mu'}(E) = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{BZ} d^3\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}^{nn'}} g_{LL'}^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, E) \quad . \quad (2.120)$$

Da die Strukturkonstanten $g_{LL'}^{\mu\mu'}(E)$ bezüglich der Zellenindizes n und n' nur vom Differenzvektor $\mathbf{R}^{nn'}$ abhängen, wurde mit 0 eine beliebige Zelle als Ursprung gewählt. Die Summation über n umfaßt alle Zellen des BRAVAIS-Gitters. Die Integration im reziproken Raum in Gl. (2.120) ist über die 1. BRILLOUIN-Zone zu führen. Ω_{BZ} bezeichnet das Volumen der BRILLOUIN-Zone (BZ). Die algebraische DYSON-Gleichung kann somit \mathbf{k} -abhängig aufgestellt werden

$$G_{LL'}^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, E) = g_{LL'}^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, E) + \sum_{\mu'' L''} g_{LL''}^{\mu\mu''}(\mathbf{k}, E) \Delta t_{\ell''}^{\mu''}(E) G_{L''L'}^{\mu''\mu'}(\mathbf{k}, E) \quad . \quad (2.121)$$

Da die Streumatrizen nicht vom Zellenindex n abhängen, ist hier keine Fouriertransformation notwendig. Um die zur Berechnung der physikalischen Größen notwendigen Strukturkonstanten im Ortsraum zu erhalten, ist eine BRILLOUIN-Zonenintegration durchzuführen. Das Verhalten der fouriertransformierten Strukturkonstanten unter der Wirkung von Symmetrietransformationen der Punktgruppe im reziproken Raum wird später diskutiert. Es kann zu einer effektiven Durchführung der BRILLOUIN-Zonenintegration ausgenutzt werden (s. Anhang A). Die fouriertransformierten freien Strukturkonstanten $\hat{g}_{LL'}^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, E)$ lassen sich prinzipiell ebenso wie in Gl. (2.119) bestimmen. Da die Strukturkonstanten $\hat{g}_{LL'}^{\mu\mu'}(E)$ für positive Energien E nur sehr schwach mit dem Abstand $R_{\mu\mu'}^{nn'}$ abfallen, muß eine aufwendige EWALD-Konstruktion durchgeführt werden [76, 80]. Im Rahmen der Tight-Binding-Formulierung des KKR-Formalismus ist es möglich geworden, die DYSON-Gleichung für ein physikalisches System ohne Benutzung der freien fouriertransformierten Strukturkonstanten zu lösen. Dies erhöht die numerische Effizienz entscheidend.

Es kann gezeigt werden [80], daß die freien Strukturkonstanten $\hat{g}_{LL'}^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, E)$ in einfacher Weise vom Verbindungsvektor $\mathbf{r}_{\mu\mu'}$ der Basisatome μ und μ' abhängen

$$\hat{g}_{LL'}^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, E) \propto e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_{\mu\mu'}} \quad . \quad (2.122)$$

Unter Benutzung von Transformationsmatrizen für die sphärischen Harmonischen $Y_L(\hat{r})Y_{L'}(\hat{r}')$ lassen sich die Strukturkonstanten $g_{LL'}^{\mu\mu'}(D\mathbf{k}, E)$ zu einem mittels der Symmetrioperation D transformierten \mathbf{k} -Vektor bestimmen (s. Anhang A). Aus der Struktur der algebraischen DYSON-Gleichung ergibt sich, daß dieses Transformationsverhalten auch für die Strukturkonstanten $g_{LL'}^{\mu\mu'}(D\mathbf{k}, E)$ eines beliebigen Systems, das als ideales System benutzt wird, gilt. Weiterhin läßt sich leicht unter Ausnutzung des lokalen Potentials das Verhalten der \mathbf{k} -abhängigen

Strukturkonstanten bei Inversion von \mathbf{k} ableiten (s. Anhang A)

$$g_{LL'}^{\mu\mu'}(-\mathbf{k}, E) = g_{L'L}^{\mu'\mu}(\mathbf{k}, E) \quad . \quad (2.123)$$

Für die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Systeme ergab sich somit, daß die \mathbf{k} -abhängige DYSON-Gleichung nur im irreduziblen Teil der BRILLOUIN-Zone gelöst werden muß.

Lösung der DYSON-Gleichung

Die Matrixgleichung (2.121) kann formal auf verschiedene Arten nach den gesuchten Strukturkonstanten G aufgelöst werden. Dabei wird eine komplexe Matrixschreibweise gewählt und die Abhängigkeit von \mathbf{k} und E nicht explizit angegeben

$$\begin{aligned} G &= [1 - g \Delta t]^{-1} g \\ &= [g^{-1} - \Delta t]^{-1} \\ &= g - g M^{-1} g \\ &= -\Delta t^{-1} - \Delta t^{-1} M^{-1} \Delta t^{-1} \quad , \end{aligned} \quad (2.124)$$

mit $M = g - \Delta t^{-1} = -\tau^{-1}$.

Die Matrix M ist die sogenannte KKR-Matrix, die auch zur Bestimmung des Energieeigenwertspektrums des gestörten Systems benutzt wird (siehe Kapitel 4). Das Inverse der KKR-Matrix entspricht dem Streupfadoperator τ . Im Rahmen dieser Arbeit wurde die letzte der angegebenen Lösungen verwendet, die für sphärische Potentiale die folgende Gestalt hat

$$\begin{aligned} G_{LL'}^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, E) &= -\delta_{LL'} \delta_{\mu\mu'} [\Delta t^{-1}(E)]_{\ell}^{\mu} \\ &\quad - [\Delta t^{-1}(E)]_{\ell}^{\mu} [(g(\mathbf{k}, E) - \Delta t^{-1}(E))^{-1}]_{LL'}^{\mu\mu'} [\Delta t^{-1}(E)]_{\ell'}^{\mu'} \quad . \end{aligned} \quad (2.125)$$

Die Struktur der KKR-Matrix M entspricht im wesentlichen der GREENSchen Funktion g des idealen Systems, da die Δt -Matrix diagonal bezüglich der Ortsindizes n ist. Die Inversion der Δt -Matrix beschränkt sich auf die Inversion der Diagonalblöcke der Dimension $(\ell_{max} + 1)^2$. ℓ_{max} entspricht dem maximalen Drehimpuls, der in die Entwicklung der GREENSchen Funktion einbezogen wurde. Für sphärische Potentiale ist die Δt -Matrix auch diagonal bezüglich der L-Indizes und der numerische Aufwand zur Inversion ist vernachlässigbar. Den größten numerischen Aufwand erfordert die Inversion der KKR-Matrix $M(\mathbf{k}, E) = g(\mathbf{k}, E) - \Delta t^{-1}(E)$. Sie hat eine Blockmatrixgestalt. Jeder Block ist nach Drehimpulsen L und L' indiziert und hat die Dimension $(\ell_{max} + 1)^2$. Die Blöcke sind nach den Basisatomen μ und μ' indiziert. Die Dimension bezüglich der Blöcke ist gleich der Anzahl der Basisatome \mathcal{N} in der Elementarzelle. Bei vorgegebenem ℓ_{max} der Drehimpulsentwicklung der GREENSchen Funktion skaliert der numerische Aufwand für die Inversion der KKR-Matrix im allgemeinen Fall mit der dritten Potenz der Anzahl der Basisatome. Durch Konstruktion eines speziellen 'idealen'

Systems kann man erreichen, daß die Strukturkonstanten $g_{LL'}^{nn'}(E)$ exponentiell mit dem Abstand $R_{\mu\mu'}^{nn'}$ abklingen. Dann sollte die KKR-Matrix unter Vernachlässigung kleiner Elemente in eine dünnbesetzte Matrix bzw. bei quasi-1-dimensionaler Anordnung der Basisatome in der Elementarzelle in eine zyklische Blocktridiagonalmatrix übergehen. Der numerische Aufwand verringert sich für diese Spezialformen wesentlich und ermöglicht eine effiziente Beschreibung auch von Systemen mit großer Elementarzelle. Die Konstruktion und die Eigenschaften dieser abgeschirmten Strukturkonstanten werden in Kapitel 3 vorgestellt. Die Lösung von Gl. (2.118) geschieht durch BRILLOUIN-Zonen-Integration der Lösung von Gl. (2.121) in Form von Gl. (2.124). Bei der Verwendung der freien Strukturkonstanten $\hat{g}_{LL'}^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, E)$ als ideales System tritt die Schwierigkeit auf, daß die KKR-Matrix an den Punkten der freien Lösung

$$(\mathbf{k} + \mathbf{K}_n)^2 = E \quad (2.126)$$

singulär wird (\mathbf{K}_n ist ein beliebiger Vektor des reziproken Gitters). Dieses Problem wird mit den abgeschirmten Strukturkonstanten vermieden, da diese ein System beschreiben, das in dem betrachteten Energieintervall keine propagierenden Zustände besitzt (s. Kapitel 3).

Kapitel 3

Screened KKR-Methode

In Abschnitt 2.2 wurde der KKR-Vielfachstreuformalismus zur Berechnung der GREENSchen Funktion beschrieben. Den größten Aufwand erfordert dabei die Bestimmung der freien fouriertransformierten Strukturkonstanten (s. Abschnitt 2.2.5) sowie die Matrixoperationen bei der Lösung der algebraischen DYSON-Gleichung (2.125). Deshalb ist dieser Formalismus auf die Behandlung relativ kleiner Systeme mit typischerweise 20 Atomen pro Elementarzelle beschränkt. Vom Standpunkt der *ab initio* Beschreibung aus, sind diese Systeme sehr groß bzw. besitzen eine große Elementarzelle, die viele Atome enthält. Die Vorteile der kurzreichweitigen Kopplungsparameter im Rahmen von Tight-Binding-Modellen lassen sich mit der genauen Beschreibung der Elektronenstruktur durch die *ab initio* Methoden verbinden. Im folgenden wird eine Transformation des KKR-Formalismus unter Einbeziehung eines Referenzsystems beschrieben. Durch die Wahl eines geeigneten Referenzsystems wird erreicht, daß der numerische Aufwand linear mit der Anzahl der Atome \mathcal{N} in der Elementarzelle steigt.

Im Abschnitt 3.1 wird die exakte Umschreibung des Formalismus unter Einbeziehung eines geeigneten Referenzsystems beschrieben. Die Eigenschaften der abgeschirmten Strukturkonstanten (Abschnitt 3.3) sowie die zweistufige Lösung der algebraischen DYSON-Gleichung (Abschnitt 3.4) werden im folgenden behandelt. In Abschnitt 3.5 wird der numerische Aufwand der neuen Methode mit dem des traditionellen Formalismus in Abhängigkeit der Systemgröße verglichen.

3.1 Einführung eines Referenzsystems

Ein großer Vorteil des KKR-Vielfachstreuformalismus besteht in der hierarchischen Struktur der GREENSchen Funktion. Ist die GREENSche Funktion $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$ eines Systems bekannt, läßt sich daraus mittels der DYSON-Gleichung (2.106) die GREENSche Funktion $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$ eines anderen Systems berechnen. Lassen sich beide Systeme in derselben räumlichen Anordnung in Einzelstreucentren zerlegen, kann man die DYSON-Gleichung aus der Ortsraumdarstellung in ein algebraisches Gleichungssystem für die Strukturkonstanten überführen (Abschnitt 2.2.4).

Die Lösung dieses Gleichungssystems erfordert im wesentlichen eine Matrixinversion

$$G = g + g \Delta t G \quad , \quad (3.1)$$

$$G = -\Delta t^{-1} - \Delta t^{-1} M^{-1} \Delta t^{-1} \quad , \quad (3.2)$$

$$M = g - \Delta t^{-1} \quad . \quad (3.3)$$

Die Dimension der zu invertierenden KKR-Matrix M wird durch zwei Faktoren bestimmt. Der erste Faktor ist der maximale Drehimpuls ℓ_{max} , der in der Entwicklung der GREENSchen Funktion berücksichtigt wurde. Dieser wird durch die chemische Zusammensetzung des Systems bestimmt. Für Elemente mit s- und p-Elektronen ist eine Entwicklung bis $\ell_{max} = 2$ ausreichend. Für die Behandlung von 3d-Übergangsmetallen ist wenigstens eine Entwicklung bis $\ell_{max} = 3$ erforderlich. Zweitens bestimmt die Anzahl \mathcal{N} der Atome in der Elementarzelle die Dimension der Matrix M . Die Dimension von M beträgt $(\ell_{max} + 1)^2 \cdot \mathcal{N}$. Somit kann M als Blockmatrix der Dimension \mathcal{N} mit Blöcken der Dimension $(\ell_{max} + 1)^2$ geschrieben werden

$$M = \begin{pmatrix} M^{11} & M^{12} & \dots & M^{1\mathcal{N}} \\ M^{21} & M^{22} & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ M^{\mathcal{N}1} & \dots & \dots & M^{\mathcal{N}\mathcal{N}} \end{pmatrix} \quad . \quad (3.4)$$

Ist die Besetzung der Elemente von M beliebig, so skaliert der numerische Aufwand zur Inversion bei festem ℓ_{max} mit der dritten Potenz von \mathcal{N} . Dies verhindert die numerisch effiziente Behandlung von großen Systemen. Es wurde deshalb nach einer Umschreibung des Formalismus gesucht, in dem M nicht von allgemeiner Gestalt ist.

Besitzt M Blocktridiagonalform, so ist der Aufwand zur Bestimmung der inversen Matrix proportional \mathcal{N}^2 . Im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie wird die GREENSche Funktion zur Bestimmung der elektronischen Zustandsdichte benutzt. Somit werden von der inversen Matrix von M nur die Diagonalblöcke $[M^{-1}]^{ii}$ benötigt (s. Anhang B). Bei Verwendung spezieller Algorithmen [81, 82, 83, 84, 85, 86] können die Elemente $[M^{-1}]^{ii}$ mit numerischem Aufwand proportional \mathcal{N} berechnet werden. Im Fall von Superzellen sind weiterhin die Blöcke $M^{1\mathcal{N}}$ und $M^{\mathcal{N}1}$ von Null verschieden. Eine Erweiterung der obengenannten Algorithmen zur Inversion von M garantiert jedoch auch in diesem Fall \mathcal{N} -Skalierung.

Exponentiell abklingende Strukturkonstanten, die eine dünn besetzte Matrix M gewährleisten, wurden zunächst ausgehend von der TB-LMTO-Methode [38] entwickelt. Dabei gestatten energieabhängige Abschirmparameter eine Tight-Binding-KKR-Formulierung [87]. Diese Parameter wurden in langwierigen Optimierungsprozessen ermittelt. SZUNYOGH u.a. [44] vereinfachten die Prozedur, jedoch blieb der empirische Charakter der Abschirmparameter erhalten. ZELLER u.a. [45] gelang eine physikalisch transparente Berechnung der abgeschirmten Strukturkonstanten, deren Grundgedanken im folgenden dargestellt werden.

Die freien Strukturkonstanten $\hat{g} = \{\hat{g}_{LL'}^{nn'}(E)\}$ sind analytisch bekannt (s. Abschnitt 2.2.4). Die Strukturkonstanten $G = \{G_{LL'}^{nn'}(E)\}$ des betrachteten physikalischen Systems, das durch die Streumatrizen $t = \{t_\ell^n(E)\}$ beschrieben wird, sind über eine algebraischen DYSON-Glei-

chung mit \hat{g} verbunden

$$G = \hat{g} + \hat{g} t G \quad . \quad (3.5)$$

Die Gleichung ist in einer kompakten Matrixschreibweise gegeben. Wir führen nun ein System ein, daß durch die Streumatrizen $\tilde{t} = \{\tilde{t}_\ell^n(E)\}$ beschrieben wird. Dieses System wird im weiteren Referenzsystem genannt. Die geometrische Struktur des Referenzsystems entspricht der des physikalischen Systems. Die Strukturkonstanten des Referenzsystems $\tilde{g} = \{\tilde{g}_{LL'}^{nn'}(E)\}$ genügen einer algebraischen DYSON-Gleichung

$$\tilde{g} = \hat{g} + \hat{g} \tilde{t} \tilde{g} \quad . \quad (3.6)$$

Damit läßt sich eine Gleichung ableiten, die \tilde{g} und G verbindet

$$\begin{aligned} G &= \tilde{g} + \tilde{g} \Delta t G \quad , \\ \Delta t &= t - \tilde{t} \quad . \end{aligned} \quad (3.7)$$

Die Äquivalenz der Lösungen der Gln. (3.5), (3.6) und (3.7) ist leicht sichtbar, wenn man sie in folgender Form schreibt (vgl. Gl. (2.124))

$$G^{-1} = \hat{g}^{-1} - t \quad , \quad (3.8)$$

$$\tilde{g}^{-1} = \hat{g}^{-1} - \tilde{t} \quad , \quad (3.9)$$

$$G^{-1} = \tilde{g}^{-1} - \Delta t \quad . \quad (3.10)$$

Diese Umschreibung trägt rein formalen Charakter und ist vollkommen exakt. Die Lösung von Gl. (3.5) wird in zwei Schritte zerlegt. Der Vorteil davon ist, daß sich durch die Wahl des Referenzsystems (charakterisiert durch \tilde{t}) das Lösungsverhalten der Gln. (3.6) und (3.7) beeinflussen läßt. Es wird ein solches Referenzsystem gesucht, dessen Strukturkonstanten \tilde{g} stark mit dem Abstand $R^{nn'}$ abfallen, wodurch die Matrix \tilde{g} Blocktridiagonalform annimmt und die linear mit \mathcal{N} skalierenden Lösungsverfahren für Gl. (3.7) anwendbar werden.

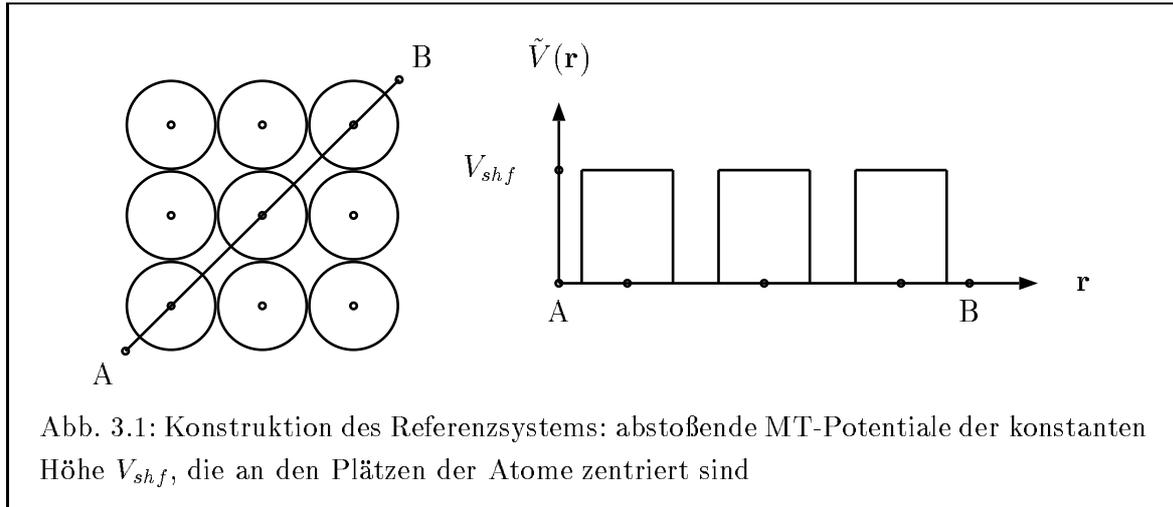
Repulsives Referenzsystem

Die besetzten Valenzbandzustände eines Metalls befinden sich in einem relativ schmalen Energiebereich. Nimmt man als Nullpunkt der Energieskala das mittlere Potential im Zwischengittergebiet (auch Muffin-Tin-Zero genannt) so liegen sie etwa in einem Bereich zwischen 0 und $1Ry$. Von den freien Strukturkonstanten ist bekannt, daß sie für negative Energien exponentiell abklingen. Dies folgt aus der Spektraldarstellung der GREENSchen Funktion (s. Gl. (2.32)) und dem exponentiellen Abklingen der Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung. Für diesen Energiebereich existieren keine propagierenden Eigenzustände. Ein geeignetes Referenzsystem muß genau diese Forderung erfüllen. Es darf in dem Energiebereich der Valenzbandzustände (unterhalb $1Ry$) keine Eigenzustände besitzen. Ein einfaches System, das diese Forderung

erfüllt, ist das folgende: An jedem Platz des Gitters sei ein abstoßendes Muffin-Tin-Potential konstanter Höhe zentriert

$$\tilde{V}(r) = \begin{cases} V_{shf} & r < R_{MT} \\ 0 & r > R_{MT} \end{cases} . \quad (3.11)$$

In Abb. 3.1 ist der prinzipielle Potentialverlauf dargestellt. V_{shf} wird als Shift-Potential bezeichnet.



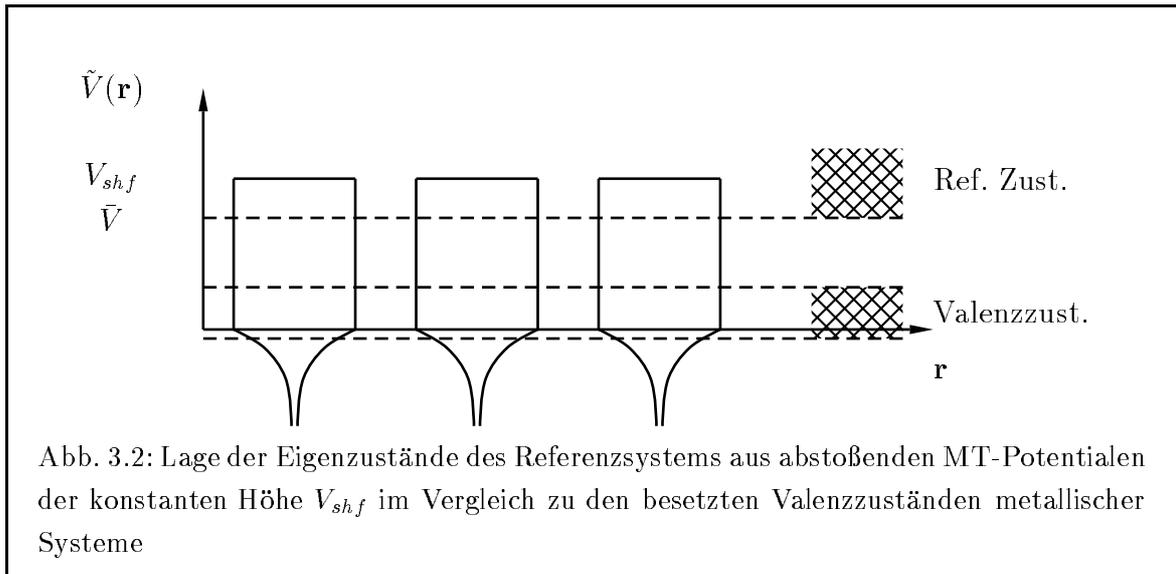
Die Lage der Eigenzustände dieses Systems kann man wie folgt abschätzen: Die Elektronen spüren ein mittleres Potential \bar{V} , das durch die Höhe der Muffin-Tin-Potentiale V_{shf} und der Raumerfüllung der Muffin-Tin-Kugeln gegeben ist

$$\bar{V} = \frac{\Omega_{MT}}{\Omega_{WS}} V_{shf} . \quad (3.12)$$

Ω_{MT} bezeichnet das Volumen der Muffin-Tin-Kugel und Ω_{WS} das der WIGNER-SEITZ-Zelle. Für einen kubisch-flächenzentrierten (*face centered cubic, fcc*) Kristall beträgt das Verhältnis $\frac{\Omega_{MT}}{\Omega_{WS}}$ rund 0.74. Es ist also zu erwarten, daß in einem Referenzsystem mit $2Ry$ hohen Potentialen unterhalb von $1.48Ry$ keine Eigenzustände existieren und die Strukturkonstanten exponentiell mit dem Abstand abklingen. Die Lage der Eigenzustände des Referenzsystems und der besetzten Valenzzustände des physikalischen Systems sind in Abb. 3.2 schematisch dargestellt. Dieses Verhalten wurde prinzipiell bestätigt.

Die genaue Abhängigkeit der unteren Bandkante E_{Bot} (*band bottom*) von der Höhe des Shift-Potentials V_{shf} wird in Abschnitt 6.3 diskutiert. Durch eine geeignete Wahl von V_{shf} besitzt das Referenzsystem im gesamten interessierenden Energiebereich keine Eigenzustände. Durch das Auftreten von Eigenzuständen oberhalb von E_{Bot} sind die Grenzen der Anwendbarkeit des Formalismus klar gegeben und werden in Abschnitt 3.3 genauer diskutiert. Aufgrund der Form der Referenzpotentiale sind die Streumatrizen $\tilde{t}(E)$ diagonal und mit dem gleichen Algorithmus wie die des physikalisch relevanten Systems $t(E)$ bestimmbar.

Die Wirkung des Referenzpotentials kann anschaulich wie folgt verstanden werden. Durch die Einführung des Referenzsystems wird das effektive Potential V_{eff} des betrachteten Sy-

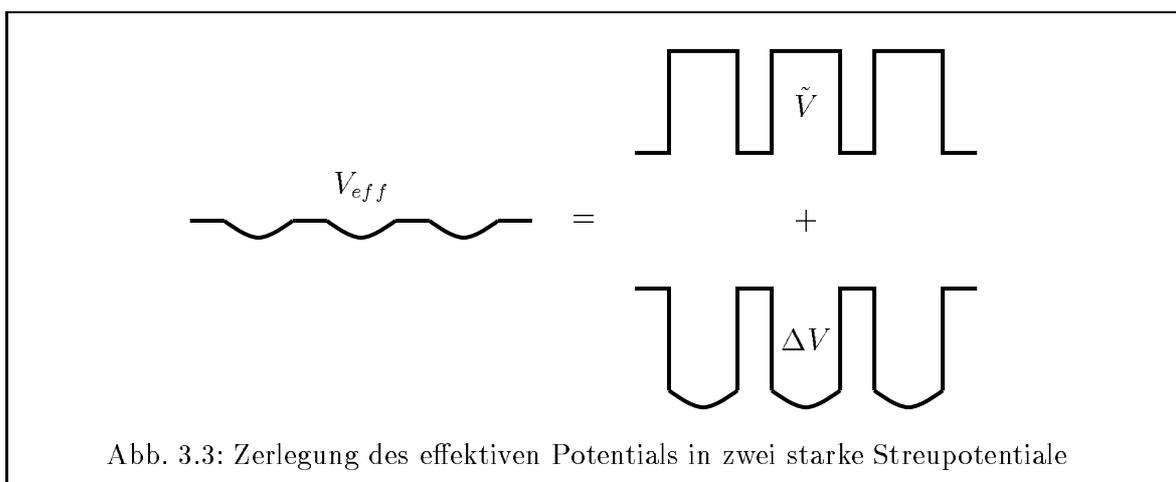


stems als Summe zweier Potentiale dargestellt

$$V_{eff} = \tilde{V} + (V_{eff} - \tilde{V}) \quad (3.13)$$

$$= \tilde{V} + \Delta V \quad (3.14)$$

Aufgrund der Abschirmung der Kernladung durch die Core-Zustände stellt V_{eff} ein relativ schwaches Streupotential dar. Dagegen sind die Potentiale \tilde{V} und ΔV zwei relativ starke Streupotentiale (s. Abb. 3.3). Die Bestimmungsgleichung für die GREENSche Funktion (Gl. (2.28)) hat die Struktur einer Diffusionsgleichung. Für den Fall einer kleinen Diffusionskonstante ($\sim V^{-1}$) ist die Lösung um den Ort der Störung $\delta(r - r')$ lokalisiert und hängt nur wenig von den Randbedingungen ab. Infolgedessen fallen die Strukturkonstanten $\tilde{g}^{nn'}$ rasch mit dem Abstand $R^{nn'}$ ab.



Es konnte gezeigt werden, daß die Einführung eines geeigneten Referenzsystems im Rahmen des KKR-Formalismus physikalisch transparent zu abgeschirmten Strukturkonstanten führt, die eine \mathcal{N} -skalierende Lösung der DYSON-Gleichung ermöglichen.

3.2 Modell harter Kugeln

Das bisher betrachtete Referenzsystem bestand aus Muffin-Tin-Kugeln, in denen das Potential eine konstante Höhe V_{shf} aufweist. In diesem Abschnitt soll der Grenzfall des Systems für unendlich hohes V_{shf} untersucht werden. Dieses Referenzsystem besteht aus harten Kugeln, in die die Elektronen nicht eindringen können. Die Elektronen können nur im Zwischengittergebiet propagieren. Die Lösungen entsprechen denen der SCHRÖDINGER-Gleichung mit verschwindendem Potential unter der Randbedingung, daß sie auf den Oberflächen der Muffin-Tin-Kugeln verschwinden. Ein Kriterium für die Anwendbarkeit eines Potentials als Referenzsystem ist die Höhe des Bandbodens E_{Bot} . Zur Berechnung des Bandbodens wird zunächst die Streumatrix $\tilde{t}^\infty(E)$ eines unendlich hohen Potentialwalls bestimmt.

Streumatrix $\tilde{t}^\infty(E)$

Dazu betrachten wir ein einzelnes Muffin-Tin-Potential der Höhe V^∞

$$\tilde{V}(r) = \begin{cases} V^\infty & r < R_{MT} \\ 0 & r > R_{MT} \end{cases} . \quad (3.15)$$

Dabei soll das Potential V^∞ sehr viel größer als die betrachteten Energien E sein

$$V^\infty \gg E = \kappa^2 . \quad (3.16)$$

Die Streuphasen $\delta_\ell(E)$ ergeben sich aus der logarithmischen Ableitung der regulären Eigenlösung $R_\ell(r, E)$

$$\tan \delta_\ell(E) = \frac{\frac{\partial}{\partial r} j_\ell(\kappa r) - j_\ell(\kappa r) \frac{\partial}{\partial r} \ln R_\ell(r, E)}{\frac{\partial}{\partial r} n_\ell(\kappa r) - n_\ell(\kappa r) \frac{\partial}{\partial r} \ln R_\ell(r, E)} \Bigg|_{r=R_{MT}} . \quad (3.17)$$

Dies folgt aus Gl. (2.77) und der Stetigkeit und Differenzierbarkeit der Lösung auf dem Rand. Da das Potential im Inneren der Muffin-Tin-Kugel konstant ist, ist $R_\ell(r, E)$ in diesem Gebiet proportional zur regulären freien Eigenlösung für die negative Energie $E - V^\infty$

$$\imath \tilde{E} = \sqrt{E - V^\infty} \quad \tilde{E} \in \mathbb{R} , \quad (3.18)$$

$$R_\ell(r, E) \propto j_\ell(\imath \tilde{E} r) . \quad (3.19)$$

Für große Argumente x ist das Verhalten von $j_\ell(\imath x)$ bekannt (vgl. Gl. (2.46))

$$x \rightarrow \infty \quad j_\ell(\imath x) \propto -\frac{e^{-x} - e^{+x}}{x} \approx \frac{e^x}{x} . \quad (3.20)$$

Für die Ableitung und die logarithmische Ableitung von $R_\ell(r, E)$ ergibt sich mit

$$R_\ell(r, E) \xrightarrow{\tilde{E} \rightarrow \infty} \frac{e^{\tilde{E} r}}{r} ,$$

$$\frac{\partial}{\partial r} R_\ell(r, E) = \left(\tilde{E} - \frac{1}{r} \right) R_\ell(r, E) , \quad (3.21)$$

$$\frac{\partial}{\partial r} \ln R_\ell(r, E) = \left(\tilde{E} - \frac{1}{r} \right) . \quad (3.22)$$

Die Ableitung der sphärischen Besselfunktion ist

$$\frac{\partial}{\partial r} j_\ell(\kappa r) = -\kappa j_{\ell+1}(\kappa r) + \frac{\ell}{r} j_\ell(\kappa r) \quad . \quad (3.23)$$

Damit erhält man für den Zähler der rechten Seite von Gl. (3.17)

$$-\kappa j_{\ell+1}(\kappa r) - \frac{\ell}{r} j_\ell(\kappa r) - j_\ell(\kappa r) \left(\tilde{E} - \frac{1}{r} \right) \Big|_{r=R_{MT}} \approx -\tilde{E} j_\ell(\kappa r) \Big|_{r=R_{MT}} \quad . \quad (3.24)$$

Für den Nenner erhält man auf analoge Art $-\tilde{E} n_\ell(\kappa r)$. Für die Streuphase $\delta_\ell(E)$ folgt damit

$$\tan \delta_\ell(E) = \frac{j_\ell(\kappa R_{MT})}{n_\ell(\kappa R_{MT})} \quad E = \kappa^2 \quad , \quad (3.25)$$

und das Inverse der Streumatrix $\tilde{t}_\ell^\infty(E)$ beträgt

$$\tilde{t}_\ell^\infty(E)^{-1} = -\frac{\kappa}{\tan \delta_\ell(E)} + i\kappa \quad (3.26)$$

$$= \kappa \left(-\frac{n_\ell(\kappa R_{MT})}{j_\ell(\kappa R_{MT})} + i \right) \quad . \quad (3.27)$$

Das gleiche Resultat erhält man, wenn man aufgrund des unendlich hohen Potentials das Verschwinden der regulären Lösung auf dem Rand der Muffin-Tin-Kugel fordert [88]. Mit Gl. (2.77) ergibt sich

$$R_\ell(R_{MT}, E) = 0 \quad (3.28)$$

$$= \cos \delta_\ell(E) j_\ell(\kappa R_{MT}) - \sin \delta_\ell(E) n_\ell(\kappa R_{MT}) \quad . \quad (3.29)$$

Somit sind die Streumatrizen dieses Referenzsystems analytisch bekannt. Das verringert den Aufwand zur Berechnung der abgeschirmten Strukturkonstanten mittels Gl. (3.6).

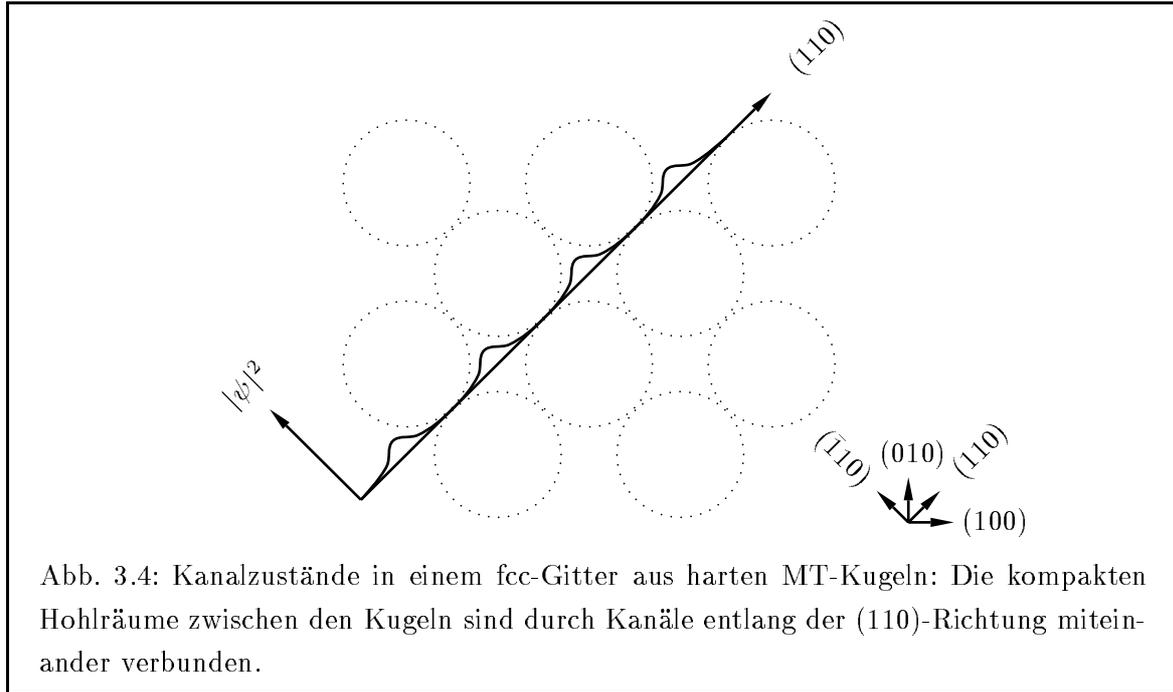
Ein weiterer Vorteil dieses Referenzsystems gegenüber Systemen mit endlichem Shift-Potential besteht in dem höher liegenden Bandboden. Wie in Abschnitt 6.3 näher diskutiert wird, ändert sich die Höhe des Bandbodens E_{Bot} monoton mit dem Shift-Potential V_{shf} . Für den Grenzfall der harten Kugeln ($V_{shf} \rightarrow \infty$) nimmt E_{Bot} den Maximalwert an.

Die Vorteile des vorgestellten Referenzsystems aus harten Kugeln bestehen in der Analytizität der Streumatrix und des vergleichsweise hohen Bandbodens. Der Nachteil besteht in der schlechteren ℓ -Konvergenz der Ergebnisse mit diesem Referenzsystem. Dies wird in Abschnitt 6.3 näher diskutiert.

Bandboden E_{Bot}

Im folgenden soll die Höhe des Bandbodens für eine fcc-Anordnung von harten Muffin-Tin-Kugeln bestimmt werden. Für die Ausbreitung der Elektronen in diesem System verbleibt ein Netz von relativ abgeschlossenen Hohlräumen, die nur durch enge Kanäle in (110)-Richtung miteinander verbunden sind (s. Abb. 3.4). Es ist zu erwarten, daß sich darin sogenannte Kanalzustände ausbilden.

Die freien Strukturkonstanten $\hat{g}_{LL'}^{nn'}$ können leicht bezüglich Gitterkonstante a und Energie E



skaliert werden (s. Gl. (2.100))

$$a \hat{g}_{LL'}^{nn'}\left(\frac{E}{a^2}\right) = const \quad . \quad (3.30)$$

Die Streumatrizen $\tilde{t}_l^\infty(E)$ skalieren in analoger Weise. In Kapitel 4 wird die KKR-Gleichung zur Bestimmung der Energieeigenwerte abgeleitet. Damit ergibt sich für den Bandboden E_{Bot} für eine vorgegebene geometrische Anordnung der harten Muffin-Tin-Kugeln

$$a^2 E_{Bot} = const \quad . \quad (3.31)$$

Für eine Anordnung in einem fcc-Gitter ergibt sich

$$E_{Bot} \cong 340 Ry/a^2 \quad . \quad (3.32)$$

Es wurde der unterste Energieeigenwert am $\bar{\Gamma}$ -Punkt ($\mathbf{k}=0$) mittels der freien fouriertransformierten Strukturkonstanten analog zu Abschnitt 4.2 bestimmt. Für eine Gitterkonstante von $6.76 a.u.$ ergibt sich damit ein Bandboden $E_{Bot} = 4.0 Ry$. E_{Bot} wurde in Abhängigkeit des maximalen Drehimpulses ℓ_{max} in der Entwicklung der GREENSchen Funktion ermittelt. Es zeigt sich eine schlechte Konvergenz bis $\ell_{max} = 10$ (s. Tab. 3.1).

Es wird vermutet, daß dies durch Probleme bei der Bestimmung der freien Strukturkonstanten für solch große Drehimpulse verursacht wird. Außerdem verursacht der Sprung des Potential an den Rändern der Muffin-Tin-Kugeln unstetige erste Ortsableitungen der resultierenden Wellenfunktionen.

3.3 Abgeschirmte Strukturkonstanten

In diesem Abschnitt sollen die Eigenschaften der abgeschirmten Strukturkonstanten des Referenzsystems aus abstoßenden Muffin-Tin-Potentialen diskutiert werden.

Tab. 3.1: Bandboden E_{Bot} für ein fcc-Gitter aus harten MT-Kugeln: Abhängigkeit vom maximalen Drehimpuls ℓ_{max} der Entwicklung der GREENSchen Funktion (Gitterkonstante 6.76 a.u. , $R_{MT} = 2.39 \text{ a.u.}$)

ℓ_{max}	$E_{Bot}[Ry]$
3	3.04
4	5.53
6	6.30
8	??
10	??

Das Verhalten der GREENSchen Funktion ist über die Spektraldarstellung eng mit dem Verhalten der Eigenzustände des Systems verbunden (vgl. Gl. (2.32)). Für ein nicht zu hohes Shift-Potential ($\lesssim 2Ry$) kann man das Potential des Referenzsystems grob durch ein konstantes mittleres Potential \bar{V} nähern (vgl. Abschnitt 3.1). Für ein Referenzsystem mit $V(\mathbf{r}) = \bar{V}$ ergibt sich

$$\lambda^2 = \bar{V} - E_\alpha \quad . \quad (3.33)$$

Das asymptotisches Verhalten der GREENSchen Funktion wird

$$\tilde{g}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) \propto e^{-\lambda|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad . \quad (3.34)$$

Die Abschätzung für das fcc-Gitter ergibt

$$\begin{aligned} V_{shf} &= 2.0 Ry, \quad \bar{V} = V_{shf} \cdot 0.74 \approx 1.5 Ry, \quad E = 0.7 Ry, \quad a = 6.76 \text{ a.u.}, \\ \lambda &\approx 0.9 \approx \frac{6}{a}, \\ \tilde{g}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) &\propto (e^{-6})^{\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}{a}} \approx (10^{-3})^{\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}{a}} \quad . \end{aligned}$$

Das Ergebnis ist äquivalent zum Modell freier Elektronen für negative Energien. Im Abschnitt 3.1 wurde das anschauliche Bild der starken Streuer diskutiert. Daraus ergab sich ebenfalls eine starke Lokalisierung der GREENSchen Funktion $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$ bezüglich des Abstandes $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$. Es sollte also möglich sein, die abgeschirmten Strukturkonstanten aus der Lösung von Gl. (3.6) in einem endlichen Gebiet des Ortsraumes zu erhalten. Um dies zu testen, wurde die GREENSche Funktion für einen Cluster aus Referenzpotentialen bestimmt. Die Anordnung der Plätze entsprach der eines fcc- bzw. bcc-(*body centered cubic*)-Gitters. Die Anzahl der betrachteten Plätze im Cluster wird mit N_C bezeichnet. Die algebraische DYSON-Gleichung nimmt dann folgende Gestalt an

$$\tilde{g}_{LL'}^{nn'}(E) = \hat{g}_{LL'}^{nn'}(E) + \sum_{n''L''} \hat{g}_{LL''}^{nn''}(E) \tilde{t}_{L''}^{n''}(E) \tilde{g}_{L''L'}^{n''n'}(E) \quad . \quad (3.35)$$

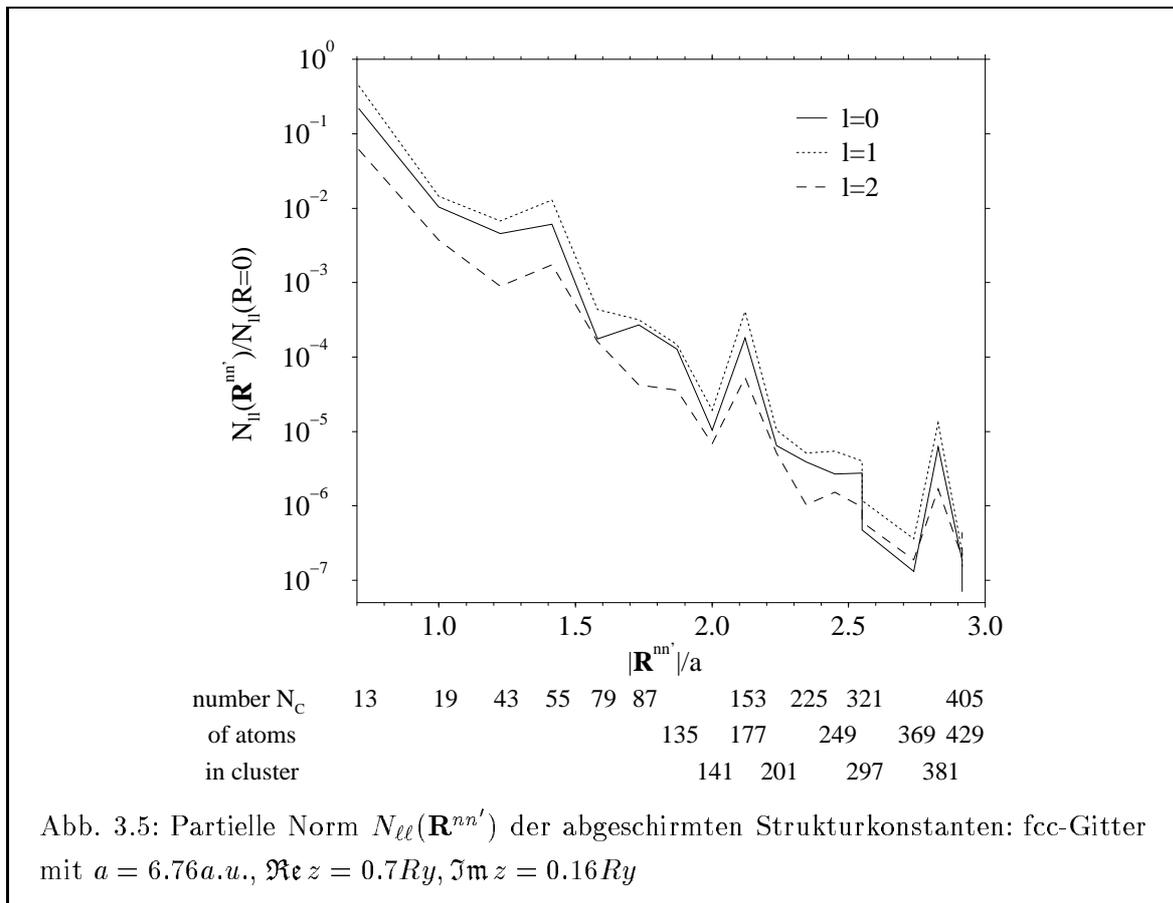
Die Streumatrizen $\tilde{t}_{L''}^{n''}(E)$ sind für alle Plätze identisch. Am Beispiel des Shift-Potentials $2.0Ry$ soll das exponentielle Abklingen der Strukturkonstanten sowie die Konvergenz der

einzelnen Elemente $\tilde{g}_{LL'}^{nn'}$ mit zunehmender Clustergröße untersucht werden. Zur Charakterisierung des Verhaltens in Abhängigkeit des Vektors $\mathbf{R}^{nn'} = \mathbf{R}^n - \mathbf{R}^{n'}$ wird eine partielle Norm eingeführt (vgl. [45])

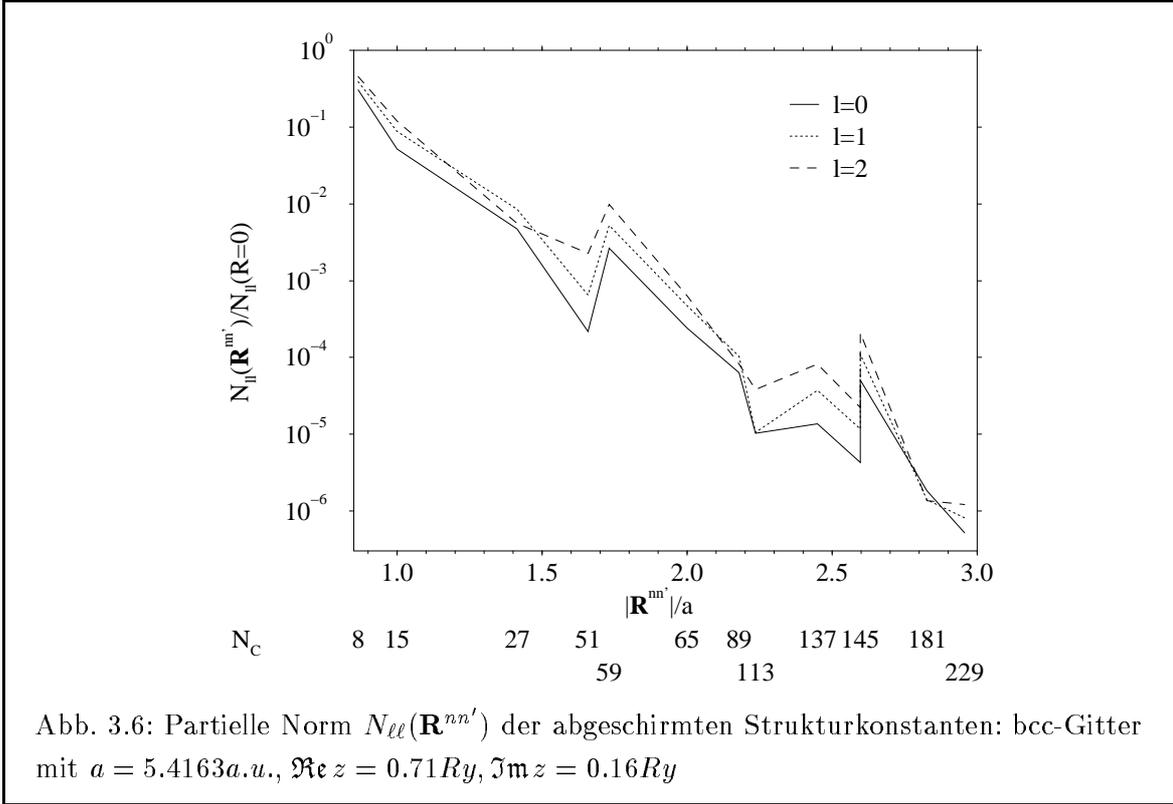
$$N_{\ell\ell'}(\mathbf{R}^{nn'}, E) = \frac{|E|^{(\ell+\ell')/2}}{(2\ell+1)!!(2\ell-1)!!} \left[\sum_{mm'} |\tilde{g}_{LL'}^{nn'}(E)|^2 \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (3.36)$$

Diese zeigt eine Abhängigkeit von der kristallographischen Richtung des Vektors $\mathbf{R}^{nn'}$ für gleiche Abstände $R^{nn'}$. Abb. 3.5 und Abb. 3.6 zeigen die Abhängigkeit der partiellen Norm vom Abstand $R^{nn'}$ für Cluster mit fcc- bzw. bcc-Struktur. Es sind die Diagonalelemente $l = l'$ dargestellt. Die gewählte Energie von $0.7Ry$ ist repräsentativ für die FERMI-Energie metallischer Systeme. Für die fcc-Struktur wurden die Strukturkonstanten auf einem Cluster mit 429 Atomen, für die bcc-Struktur mit 229 Atomen berechnet. Der exponentielle Abfall über den gesamten Bereich ist wie erwartet und stimmt in der Größenordnung mit der obigen Abschätzung gut überein.

Für die fcc-Struktur ist festzustellen, daß die Strukturkonstanten in die gering besetzten



(110)-Richtungen (s. Kanalzustände in Abschnitt 3.2) schwächer abfallen als in die anderen Richtungen. Deutlich sind die Peaks in Abb. 3.5 bei $\frac{|\mathbf{R}|}{a} = 1.41, 2.12$ und 2.83 zu erkennen. Dies entspricht den 2., 3., bzw. 4. Nachbarn in die (110)-Richtung. In der bcc-Struktur ist die entsprechende gering besetzte Richtung die (111)-Richtung. Die Peaks bei $|\mathbf{R}| = 1.73$ und 2.60 entsprechen den (222)- bzw. (333)-Nachbarn im bcc-Gitter. Dies hat jedoch keine praktische



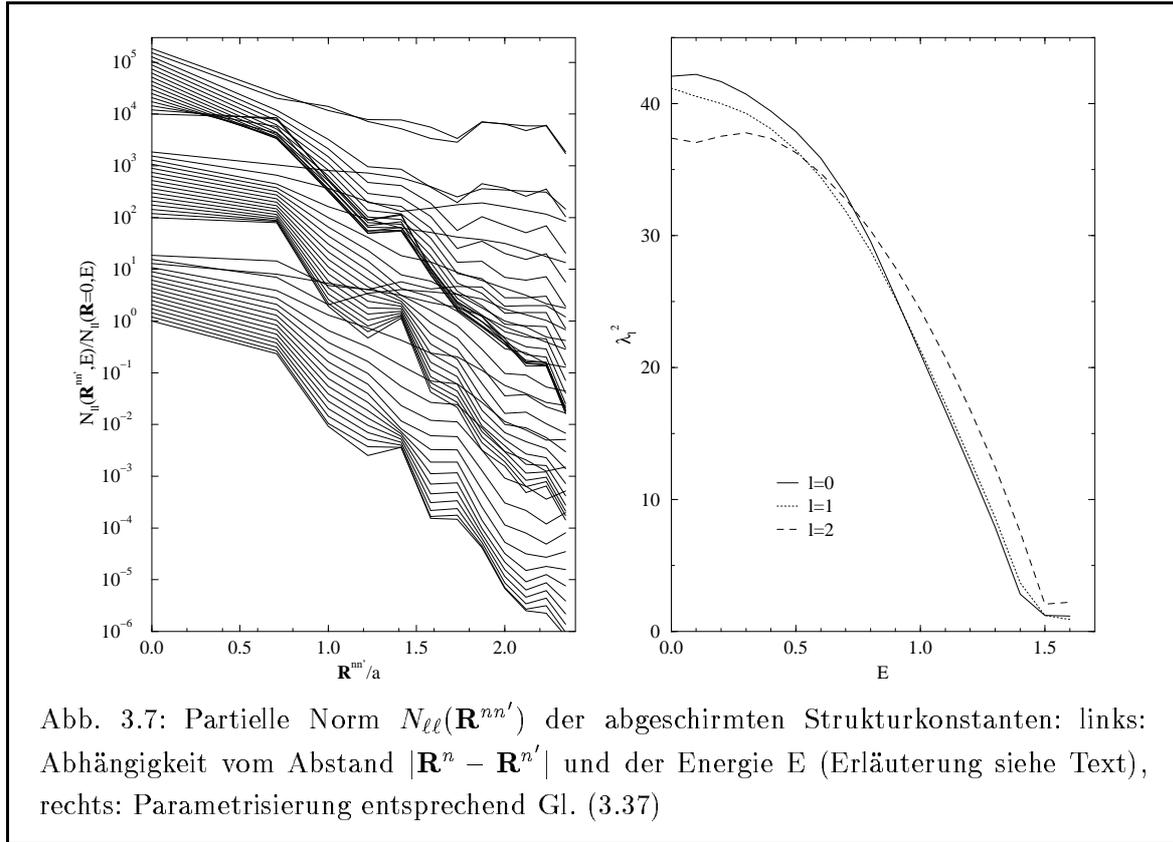
Bedeutung. Wichtig und für die Anwendung des neuen Formalismus entscheidend ist, daß sich die abgeschirmten Strukturkonstanten mit hoher Genauigkeit im Ortsraum berechnen lassen. Die Konvergenz der Ergebnisse für das physikalische System in Abhängigkeit von der Größe des Clusters für die Bestimmung der Strukturkonstanten wird in Kapitel 6 ausführlich diskutiert.

Im folgenden soll das exponentielle Abklingen der Strukturkonstanten im Ortsraum als Funktion der Energie erläutert werden. Dazu wurden die Strukturkonstanten auf einen fcc-Cluster mit 225 Atomen für verschiedene Energien im Bereich von $0..1.7Ry$ berechnet. Die Drehimpulsentwicklung der GREENSchen Funktion wurde bei $\ell_{max} = 2$ abgebrochen. Das Shift-Potential betrug $2.0Ry$. In Abb. 3.7 sind die partiellen Normen für die Diagonalblöcke $\ell = \ell' = 0, 1, 2$ in Abhängigkeit des Abstandes $|\mathbf{R}^n - \mathbf{R}^{n'}|$ aufgetragen. Es wurde eine Skalierung mit dem Faktor $100^\ell 1.2^{\frac{E}{0.1Ry}}$ vorgenommen. Die drei Scharen von Kurven entsprechen den Drehimpulsen $\ell = 0, 1, 2$ und innerhalb jeder Schar nimmt die Energie von der unteren zur oberen Kurve von $0.0Ry$ auf $1.7Ry$ zu.

Es wurde eine Parametrisierung der Form

$$N_{\ell\ell}(|\mathbf{R}^n - \mathbf{R}^{n'}|, E) \propto e^{-\lambda_\ell(E) \frac{|\mathbf{R}^n - \mathbf{R}^{n'}|}{a}} \quad (3.37)$$

für den Bereich $|\mathbf{R}^n - \mathbf{R}^{n'}| > a$ vorgenommen. a entspricht dem Abstand des übernächsten Nachbarn im fcc-Gitter. In Abb. 3.7 (rechts) ist das Verhalten der Koeffizienten $\lambda_\ell(E)$ dargestellt. Es ist das Quadrat von $\lambda_\ell(E)$ über E aufgetragen. In einem großen Bereich ist die lineare Abhängigkeit von $\lambda_\ell^2(E) \propto (E' - E)$ zu erkennen. Parametrisiert man $\lambda_\ell^2(E)$ in der



Form

$$\lambda_{\ell}^2(E) = A_{\ell} a^2 (\bar{V} - E) \quad , \quad (3.38)$$

so erhält man für die Parameter A_{ℓ} Werte von der Größenordnung 1. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit dem einfachen Modell der freien GREENSchen Funktion zu negativer Energie. E' fällt dabei mit dem Bandboden E_{Bot} des Referenzsystems zusammen, was dem untersten propagierenden Eigenzustand des Referenzsystems entspricht. In diesem Fall klingen die Strukturkonstanten nur potenzartig ab. Diese Betrachtungen zeigen deutlich, wie die abgeschirmten Strukturkonstanten die Eigenschaften des Referenzsystems widerspiegeln. Der Energiebereich, in dem die Strukturkonstanten exponentiell abklingen, läßt sich durch Erhöhen von V_{shf} noch etwas erweitern. Jedoch existiert eine obere Grenze, die im Abschnitt 3.2 diskutiert wurde. Die Variation des Bandbodens E_{Bot} mit dem Shift-Potential V_{shf} wird in Abschnitt 6.3 genauer diskutiert.

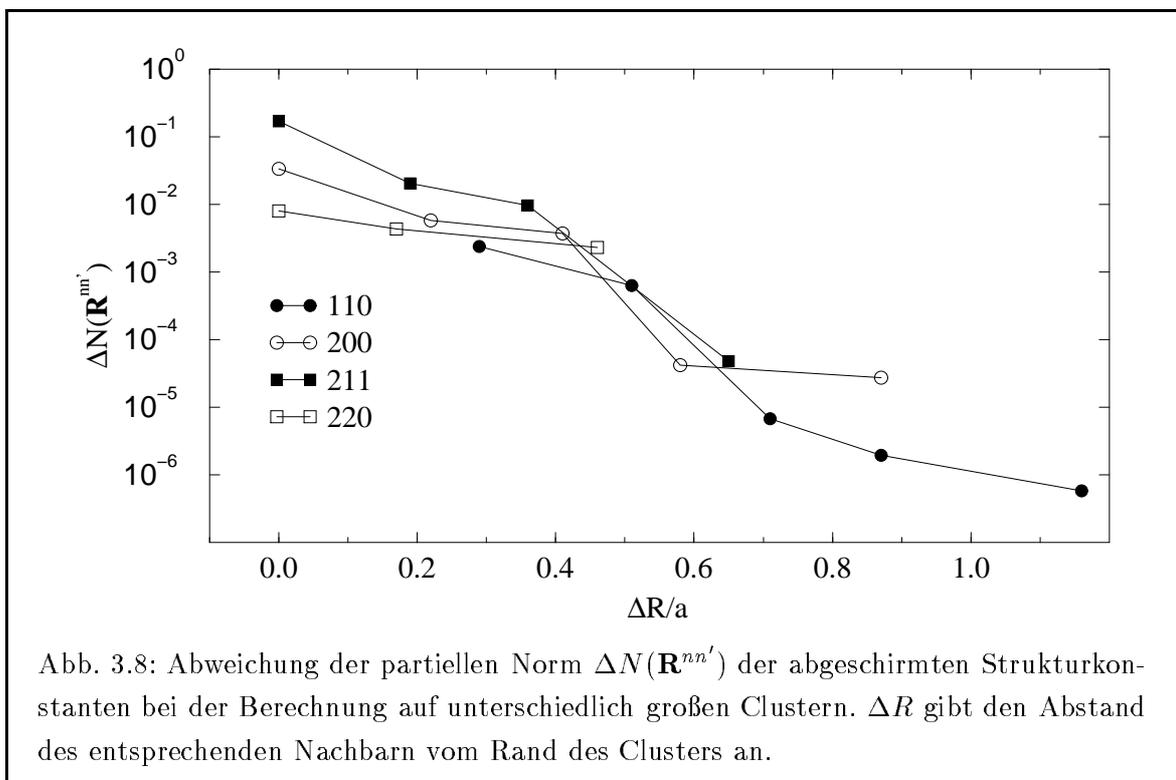
Es ist festzustellen, daß sich die abgeschirmten Strukturkonstanten in dem für die Berechnung der elektronischen Zustandsdichte interessanten Energiebereich mit hoher Genauigkeit auf einem endlichen Cluster im Ortsraum bestimmen lassen. Deutliche Effekte am Rand des Clusters sind nicht zu erkennen. Um diesen Einfluß zu studieren, wurde die Konvergenz von einzelnen Matrixelementen mit zunehmender Clustergröße untersucht. Es wurde die mittlere relative Abweichung der partiellen Norm $\Delta N(\mathbf{R}^{nn'})$ für Nachbarn in (110)-, (200)-, (211)-,

sowie (220)- Richtung ermittelt

$$\Delta N(\mathbf{R}^{nn'}) = \left| \frac{N_{\ell\ell}(\mathbf{R}^{nn'})}{\dot{N}_{\ell\ell}(\mathbf{R}^{nn'})} - 1 \right|^\ell . \quad (3.39)$$

Als Referenzwert $\dot{N}_{\ell\ell}(\mathbf{R}^{nn'})$ diene eine Rechnung auf einem fcc-Cluster mit 225 Atomen. Die Abweichung wurde in Abhängigkeit des Abstandes ΔR des entsprechenden Atoms vom äußeren Rand des Clusters, auf dem die abgeschirmten Strukturkonstanten bestimmt wurden, in Abb. 3.8 aufgetragen.

Es zeigt sich, daß eine gute Konvergenz der Elemente innerhalb der Cluster vorliegt. Die



Elemente der äußersten Schale zeigen eine größere Abweichung ($\lesssim 30\%$) gegenüber dem bezüglich der Clustergröße auskonvergierten Resultat. Schon die Elemente der zweiten Schale (von außen) haben eine Genauigkeit von etwa 1%.

3.4 Zweistufige Lösung der DYSON-Gleichung

In Abschnitt 3.3 wurde gezeigt, daß die abgeschirmten Strukturkonstanten des Referenzsystems mit hoher Genauigkeit auf einem endlichen Cluster aus Referenzpotentialen berechnet werden können. Damit ist Gl. (3.6) in der Form von Gl. (3.35) zu lösen. Die Ortsindizes laufen dabei über alle Gitterplätze im Cluster. Da das physikalische System in dem betrachteten Energiebereich propagierende Eigenzustände besitzt, ist Gl. (3.7) mittels Fouriertransforma-

tion zu lösen

$$G_{LL'}^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, E) = \tilde{g}_{LL'}^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, E) + \sum_{L''\mu''} \tilde{g}_{LL''}^{\mu\mu''}(\mathbf{k}, E) \Delta t_{L''}^{\mu''}(E) G_{L''L'}^{\mu''\mu'}(\mathbf{k}, E) \quad . \quad (3.40)$$

Hierbei wurde die Notation für eine Elementarzelle mit mehreren Atomen gewählt (s. Abschnitt 2.2.5). Im folgenden soll das Vorgehen beim Lösen dieser beiden Gleichungen im Fall einer langgestreckten Elementarzelle erläutert werden. Solche Elementarzellen können zur Beschreibung von Schichten mit zwei freien Oberflächen (*slab*) oder von Vielfachschichten (*multilayer*) benutzt werden. Das BRAVAIS-Gitter der Schichten ist ein ebenes Gitter. Es wird durch zwei Translationsvektoren charakterisiert. Diese Systeme werden im folgenden als 2-dimensionale Systeme (2D-Systeme) bezeichnet. Dagegen werden Volumensysteme (3D-Systeme) durch drei Translationsvektoren charakterisiert.

Im Anhang E wird die Konstruktion der fouriertransformierten, abgeschirmten Strukturkonstanten erläutert. Als erstes werden die relevanten Cluster bestimmt. Auf diesen werden die abgeschirmten Strukturkonstanten in Ortsdarstellung bestimmt. Diese können sehr einfach fouriertransformiert werden. Die spezielle Form der Strukturkonstanten $\tilde{g}_{LL'}^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, E)$ für langgestreckte Elementarzellen erlaubt eine effiziente Lösung von Gl. (3.40). Der numerische Aufwand dafür skaliert linear mit der Anzahl \mathcal{N} der Atome in der Elementarzelle.

O(N)-Verfahren für langgestreckte Superzellen

Die Größe der Cluster wird durch deren Radius R_{max} bestimmt. Dieser definiert den maximalen Abstand der Gitterpunkte vom zentralen Gitterplatz. Die Matrix der abgeschirmten Strukturkonstanten $\tilde{g}^{\mu\mu'}(\mathbf{k})$ enthält Blöcke, die nach den Basisatomen indiziert sind. Die Indizierung nach Drehimpulsquantenzahlen L und L' innerhalb der Untermatrizen und die explizite Energieabhängigkeit sind aus Gründen der Übersichtlichkeit in diesem Abschnitt weggelassen. Wie in Anhang E erläutert, treten nur nichtverschwindende Blöcke für Paare von Basisvektoren \mathbf{r}_μ und $\mathbf{r}_{\mu'}$ auf, deren Abstand $\mathfrak{A}_{\mu\mu'}$ kleiner als R_{max} ist. Dabei muß der Abstand $\mathfrak{A}_{\mu\mu'}$ in diesem Fall als der minimale euklidische Abstand von zwei Basisatomen μ und μ' im vorliegenden Gitter definiert werden

$$\mathfrak{A}_{\mu\mu'} = \min_{\{\mathbf{R}^n\}} |\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_{\mu'} - \mathbf{R}^n| \quad . \quad (3.41)$$

$\{\mathbf{R}^n\}$ bezeichnet die Menge aller Translationvektoren des Gitters (s. Abschnitt 2.2.5). Für 3D-Systeme mit Elementarzellen allgemeiner Gestalt ist die Anordnung der nichtverschwindenden Elemente $\tilde{g}^{\mu\mu'}(\mathbf{k})$ nicht einfach charakterisierbar. Für Elementarzellen mit vielen Atomen \mathcal{N} entsteht eine dünnbesetzte Matrix (*sparse matrix*), bei der die Anzahl der nichtverschwindenden Elemente proportional zu \mathcal{N} ist. Es existieren effiziente Algorithmen zur Behandlung solcher Matrizen [89].

Als erstes sollen 3D-Systeme mit langgestreckten Superzellen betrachtet werden. Sie haben eine geschichtete Struktur, bei der jede Atomlage durch ein Atom oder nur wenige Atome charakterisiert wird. Bei metallischen Vielfachschichten kann i.a. jede Atomlage durch ein Atom charakterisiert werden. Diese werden im folgenden als einfache 3D-Schichtsysteme bezeichnet. Betrachtet man geordnete Legierungen in solchen Schichtsystemen, können auch

mehrere Atome zur Beschreibung einer atomaren Lage notwendig sein. Wir bezeichnen diese als komplexe 3D-Schichtsysteme.

Für einfache 3D-Schichtsysteme entspricht die Struktur von \tilde{g} der einer linearen Kette mit einer Wechselwirkung von endlicher Reichweite. Die Reichweite korrespondiert mit dem Abschneideradius der Cluster R_{max} . Die Position der nichtverschwindenden Elemente in der Matrix $\tilde{g}^{\mu\mu'}(\mathbf{k})$ ist in Abb. 3.9 (links) dargestellt.

Das obere rechte sowie das untere linke Eckelement resultieren aus der Kopplung zu den

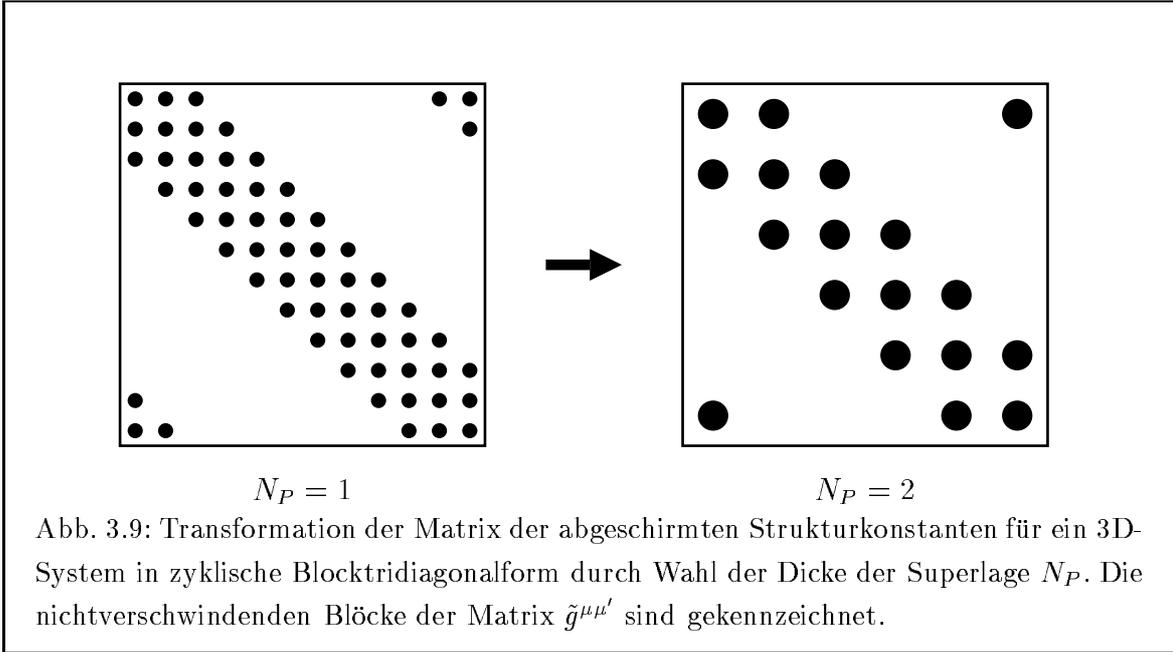


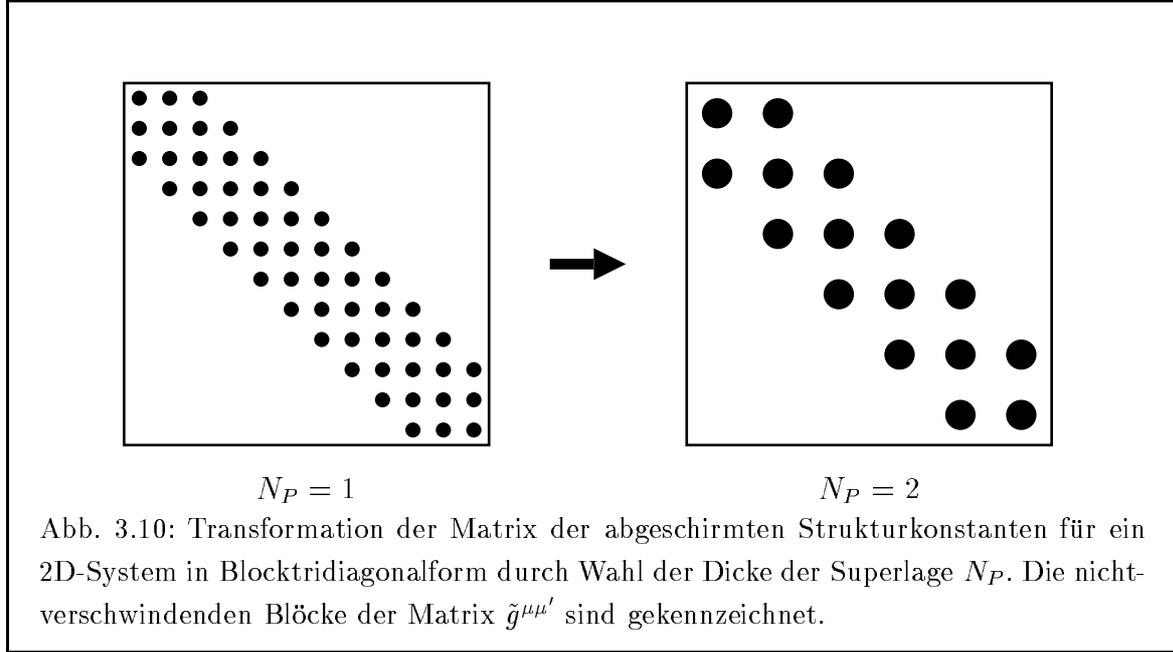
Abb. 3.9: Transformation der Matrix der abgeschirmten Strukturkonstanten für ein 3D-System in zyklische Blocktridiagonalform durch Wahl der Dicke der Superlage N_P . Die nichtverschwindenden Blöcke der Matrix $\tilde{g}^{\mu\mu'}$ sind gekennzeichnet.

benachbarten Elementarzellen entlang der Vorzugsrichtung. Diese Matrix kann auf Blocktridiagonalform transformiert werden. Dazu faßt man eine Anzahl von Atomen zu einer Superlage (*principal layer*) zusammen. Die Anzahl der Atomlagen in einer Superlage wird mit N_P bezeichnet. Da die Reichweite der effektiven Kopplung auf wenige Lagen beschränkt ist, läßt sich immer ein System aus Superlagen mit nur nächster-Nachbar-Wechselwirkung finden. Für komplexe 3D-Schichtsysteme wird eine größere Anzahl an Atomen zu einer Superlage zusammengefaßt. Die Anzahl der Superlagen N_S in der Elementarzelle ergibt sich aus $\mathcal{N} = N_P \cdot N_S$. In den neuen Indizes $\tilde{\mu}\tilde{\mu}'$ ist \tilde{g} eine zyklische Blocktridiagonalmatrix

$$\tilde{g}^{\tilde{\mu}\tilde{\mu}'}(\mathbf{k}) \equiv 0 \quad \text{für} \quad 1 < |\tilde{\mu} - \tilde{\mu}'| < N_S - 1 \quad , \quad (3.42)$$

(Abb. 3.9, rechts). Im Fall von 2D-Systemen erfolgt entlang der ausgezeichneten Richtung keine periodische Fortsetzung. Dadurch entfallen die Eckelemente. \tilde{g} läßt sich in Blocktridiagonalform darstellen (Abb. 3.10).

Zur Lösung von Gl. (3.40) und der Bestimmung der elektronischen Zustandsdichte sind nur



die Diagonalblöcke der Inversen der KKR-Matrix M notwendig (s. Gl. (2.124))

$$\begin{aligned}
 G^{\tilde{\mu}\tilde{\mu}} &= -(\Delta t^{-1})^{\tilde{\mu}} - (\Delta t^{-1})^{\tilde{\mu}}(M^{-1})^{\tilde{\mu}\tilde{\mu}}(\Delta t^{-1})^{\tilde{\mu}} \quad , \quad (3.43) \\
 G^{\tilde{\mu}\tilde{\mu}} &= \{G_{LL'}^{\tilde{\mu}\tilde{\mu}}(\mathbf{k}, E)\} \quad , \\
 \Delta t^{\tilde{\mu}} &= \{\Delta t_{\ell}^{\tilde{\mu}}(E)\} \quad , \\
 M^{\tilde{\mu}\tilde{\mu}'} &= \{\tilde{g}_{LL'}^{\tilde{\mu}\tilde{\mu}'}(\mathbf{k}, E) - \delta_{\tilde{\mu}\tilde{\mu}'}\delta_{LL'}[\Delta t_{\ell}^{\tilde{\mu}}(E)]^{-1}\} \quad .
 \end{aligned}$$

Die KKR-Matrix $M^{\tilde{\mu}\tilde{\mu}'}$ hat dieselbe Gestalt wie die abgeschirmten Strukturkonstanten $\tilde{g}^{\tilde{\mu}\tilde{\mu}'}$. Für den Fall von Blocktridiagonalmatrizen sind Algorithmen zur Bestimmung der Diagonalblöcke der Inversen bekannt, deren Aufwand linear mit der Dimension der Matrix steigt [82, 84, 85]. Diese lösen unser Problem für den Fall von 2D-Systemen. Bei 3D-Systemen treten nichtverschwindende Eckelemente auf. Dafür wurde von ZELLER [90] ein Algorithmus vorgeschlagen. Dieser wurde im Rahmen dieser Arbeit ausformuliert, implementiert und getestet. Dieser Algorithmus ist im Anhang B erläutert. Er wurde speziell für Blockmatrizen entwickelt. Ein ähnlicher Algorithmus für zyklische Tridiagonalmatrizen findet sich in [86].

\mathcal{N} -Scaling

Der gesamte Aufwand zur Lösung von Gl. (3.35) und Gl. (3.40) skaliert für den betrachteten Fall von 2D- und 3D-Systemen mit langgestreckten Elementarzellen linear mit der Anzahl der Atome \mathcal{N} in der Elementarzelle. In einem Gitter mit einer Basis aus \mathcal{N} Atomen existieren höchstens \mathcal{N} verschiedene relevante Cluster (s. Anhang E). Die Dimension von Gl. (3.35) wird durch den Abschneideradius der Cluster R_{max} bestimmt. Somit ist der Aufwand für den ersten Teil proportional zur Anzahl der relevanten Cluster. Diese Anzahl ist stets kleiner oder gleich \mathcal{N} .

Der Aufwand zur Lösung von Gl. (3.40) ist proportional zu \mathcal{N} . Somit skaliert auch der Gesamtaufwand zur zweistufigen Lösung der DYSON-Gleichung höchstens mit \mathcal{N} . Im Abschnitt

3.5 wird der numerische Aufwand des neuen Screened-KKR-Formalismus im Vergleich zum traditionellen KKR-Schema ausführlich diskutiert. Es wird gezeigt, daß der neue Formalismus auch für relativ kleine Elementarzellen ($\mathcal{N} \gtrsim 7$) effizienter ist.

3.5 Numerischer Aufwand

Jeder Zyklus einer selbstkonsistenten Elektronendichteberechnung kann in zwei Teile zerlegt werden. Der erste umfaßt die Bestimmung der elektronischen Ladungsdichte $n(\mathbf{r})$ im vorgegebenen Potential (Test-Potential $V_{eff}(\mathbf{r})$). Im zweiten Schritt wird aus dem äußeren Potential $V_{ext}(\mathbf{r})$ und der ermittelten Ladungsdichte $n(\mathbf{r})$ das resultierende Potential $V_{eff}(\mathbf{r})$ (Output-Potential) bestimmt. Die Berechnung des Potentials $V_{eff}(\mathbf{r})$ erfolgt im Rahmen der Standard-KKR und der neu entwickelten Screened-KKR auf gleiche Weise. Deshalb soll im folgenden der numerische Aufwand zur Bestimmung der elektronischen Ladungsdichte für beide Verfahren verglichen werden.

Die Ladungsdichte $n(\mathbf{r})$ wird im Rahmen der GREENSchen Funktionsmethode aus dem Imaginärteil der on-site GREENSchen Funktion bestimmt

$$n(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\pi} \int_{E_B}^{E_F} dE \operatorname{Im} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, E) \quad . \quad (3.44)$$

Unter Nutzung der FERMI-DIRAC-Verteilung und der Analytizität von $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, z)$ auf dem physikalischen Blatt der komplexen Energieebene läßt sich der Pfad der Energieintegration von der reellen Achse verschieben (Anhang D). Auf diesem Pfad kann die Integration in eine Summation über die komplexen Energien z_i mit entsprechend zu bestimmenden Gewichtungsfaktoren w_i überführt werden

$$n(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \sum_i w_i G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, z_i) \quad . \quad (3.45)$$

Die Zahl der zu wählenden Energiestützstellen kann für die Standard- sowie die Screened-KKR gleich gewählt werden. Im folgenden soll der Aufwand an einem Energiepunkt betrachtet werden. Für beide Verfahren kann die gleiche Methode für die BRILLOUIN-Zonenintegration verwendet werden.

Für die Abhängigkeit von der Anzahl \mathcal{N} der Atome in der Elementarzelle soll ein analytischer Ausdruck abgeleitet werden. Wir beschränken uns auf die numerisch aufwendigen Schritte zur Lösung der DYSON-Gleichung. Es werden langgestreckte Superzellen zur Beschreibung von 2D- und 3D-Schichtsystemen betrachtet. Das zugrunde liegende prinzipielle Gitter (s. Anhang E) soll einfach sein. Auf den Fall von Gittern mit strukturellen Übergängen sind die Aussagen analog übertragbar.

Im Rahmen der Standard-KKR wird die GREENSche Funktion freier Elektronen benutzt (s. Abschnitt 2.2.5). Dazu ist die Berechnung der \mathbf{k} -abhängigen freien Strukturkonstanten nötig. Der Aufwand dafür skaliert linear mit \mathcal{N} . Die Lösung der DYSON-Gleichung erfordert einen Aufwand proportional \mathcal{N}^3 . Damit ergibt sich für die benötigte Zeit pro \mathbf{k} -Punkt

$$T_{St} = \alpha \cdot \mathcal{N} + \mathcal{N}^3 \quad . \quad (3.46)$$

Der Parameter α beschreibt den Aufwand zur Bestimmung der freien Strukturkonstanten $g_{LL'}^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, E)$ zu einem Paar Basisatome μ und μ' im Vergleich zur Inversion einer Matrix der relativen Größe 1. Diese entspricht bei gegebener Drehimpulsentwicklung ℓ_{max} einer Matrix der Dimension $(\ell_{max} + 1)^2$.

Zur Lösung der DYSON-Gleichung im Rahmen der Screened-KKR-Methode sind zwei Schritte notwendig (Abschnitt 3.4). Die Bestimmung der abgeschirmten Strukturkonstanten auf den relevanten Clustern erfordert pro Energiepunkt ein bestimmtes Zeitintervall γ . Die Anzahl der \mathbf{k} -Punkte im irreduziblen Teil der BRILLOUIN-Zone (*irreducible part of the BRILLOUIN zone*, IB) sei K . In Abhängigkeit des Imaginärteils der Energie wird ein unterschiedlich dichtes Netz gewählt. K soll einen Mittelwert repräsentieren. Die Inversion der KKR-Matrix M im zweiten Schritt erfordert einen Aufwand proportional \mathcal{N} . Der von \mathcal{N} abhängige Faktor $\beta(\mathcal{N})$ beschreibt die Anzahl der Matrixoperationen im implementierten $O(\mathcal{N})$ -Algorithmus zur Matrixinversion (s. Anhang B)

$$\begin{aligned} T_{TB} &= \frac{\gamma}{K} + \beta(\mathcal{N}) \cdot \mathcal{N} \quad , \\ \beta(1) &= 1 \quad , \quad \beta(\mathcal{N} \gg 1) \approx 20 \quad . \end{aligned} \quad (3.47)$$

Um den Aufwand für verschieden große Systeme vergleichen zu können, nehmen wir eine konstante Dichte von \mathbf{k} -Punkten an. Da sich bei gleichem atomaren Volumen das Volumen der BRILLOUIN-Zone proportional \mathcal{N}^{-1} verringert, ist

$$\delta = \mathcal{N} \cdot K \quad (3.48)$$

ein Maß für die Dichte des \mathbf{k} -Netzes. Für durchgeführte Testrechnungen an Kupfer beträgt $\delta \approx 1800$ (Anhang D). Dadurch ist die Konvergenz der Ergebnisse bezüglich der BRILLOUIN-Zonenintegration gesichert. Die erforderliche Zeit pro \mathbf{k} -Punkt wird folglich proportional zu \mathcal{N}

$$T_{TB} = \mathcal{N} \left(\beta + \frac{\gamma}{\delta} \right) \quad . \quad (3.49)$$

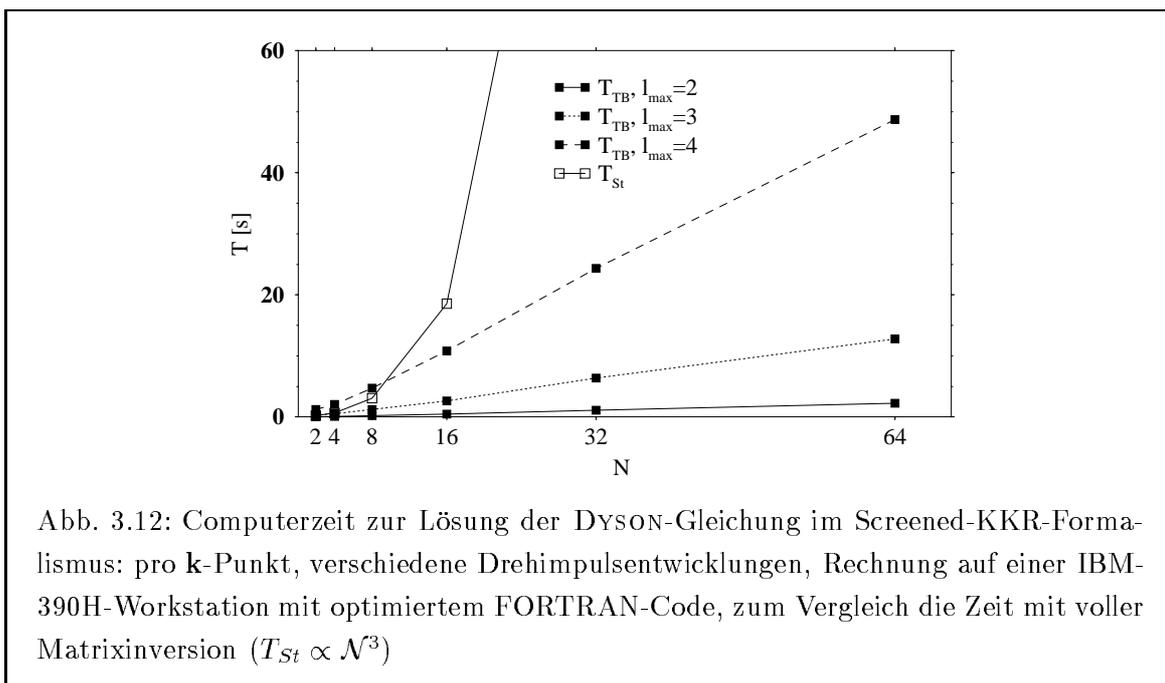
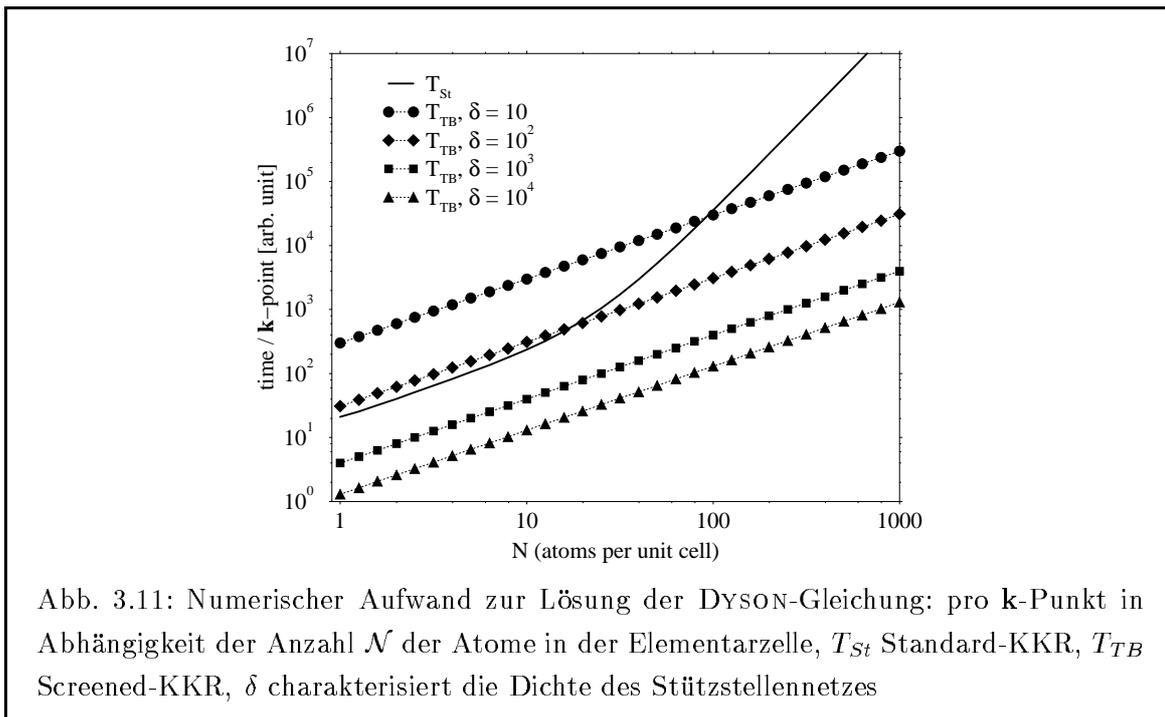
Die Größe der Parameter α und γ wurde aus Testrechnungen von ZELLER [90] abgeschätzt

$$\begin{aligned} \alpha &\approx 20 \quad , \\ \text{bei } N_C = 79 \quad \gamma &\approx 3000 \quad . \end{aligned}$$

In Abb. 3.11 sind die Abhängigkeit von T_{St} sowie T_{TB} über \mathcal{N} dargestellt.

Deutlich ist das lineare Verhalten von T_{TB} gegenüber dem starken Ansteigen von T_{St} zu erkennen. Für Rechnungen mit hoher Genauigkeit ($\delta \gtrsim 150$) ist die Screened-KKR der Standard-KKR schon für kleinste Elementarzellen überlegen. Dies hat zwei Gründe. Zum einen wird die aufwendige Konstruktion der freien Strukturkonstanten (EWALD-Konstruktion) vermieden. Zum anderen kann aufgrund der kurzen Reichweite der abgeschirmten Strukturkonstanten die Lösung der DYSON-Gleichung mittels eines $O(\mathcal{N})$ -Verfahrens durchgeführt werden.

Zum Schluß sollen Testergebnisse für die Screened-KKR vorgestellt werden. Für verschiedene Drehimpulsentwicklungen wurde die Zeit zur Lösung der DYSON-Gleichung (Gln. (3.35)



und (3.40)) pro \mathbf{k} -Punkt untersucht (Abb. 3.12).

Die Rechnungen wurden auf einer IBM-Workstation 390H durchgeführt. Deutlich ist der lineare Anstieg auch für kleine Elementarzellen zu erkennen. Die Größe der Blöcke der KKR-Matrix beträgt $(\ell_{max} + 1)^2$. Daher ist der Anstieg der Geraden proportional $(\ell_{max} + 1)^6$. Dies folgt aus der Größe der einzelnen Blockmatrizen.

Es konnte demonstriert werden, daß die Screened-KKR eine numerisch effizientere Behandlung auch von kleinen Systemen ermöglicht. Dies resultiert aus der Verwendung von

abgeschirmten Strukturkonstanten sowie der Vermeidung der EWALD-Konstruktion für die freien Strukturkonstanten.

Kapitel 4

Energie-Eigenwertproblem

4.1 Überblick

Ein großer Vorteil der KKR-GREENSchen Funktionsmethode gegenüber anderen Bandstrukturverfahren (z.B. LCAO, FLAPW) besteht in der exakten Bestimmung der Elektronendichte. Diese wird durch eine Energieintegration aus der on-site GREENSchen Funktion berechnet. Durch geschickte Wahl des Integrationspfades läßt sich die Integration mit hoher Genauigkeit und numerisch effizient durchführen. Jedoch sind auch die Energieeigenwerte E_α und die zugehörigen Eigenfunktionen ψ_α der KOHN-SHAM-Gleichungen von Interesse. Die Einteilchenwellenfunktionen ψ_α wurden im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie rein formal eingeführt. Es zeigt sich jedoch, daß E_α unter bestimmten Voraussetzungen als Einteilchenenergie mit der zugehörigen Einteilchenfunktion ψ_α interpretiert werden kann [91].

Die Berechnung der Energieeigenwerte und der zugehörigen Eigenfunktionen steht im Mittelpunkt dieses Kapitels. In Abschnitt 4.2 wird die Transformation der KKR-Eigenwertgleichung unter Nutzung der Eigenschaften der abgeschirmten Strukturkonstanten vorgestellt. Abschnitt 4.3 beschreibt die Transformation der KKR-Eigenwertgleichung auf ein numerisch leichter zu behandelndes Problem einer hermiteschen Eigenwertgleichung mit reellen Eigenwerten. Die Bestimmung der Bandstruktur auf einem gegebenen Netz von \mathbf{k} -Punkten erfolgt durch Intervallschachtelung bezüglich der Energie und wird im Abschnitt 4.4 erläutert. Die Berechnung der FERMI-Fläche und FERMI-Geschwindigkeit mittels einer modifizierten Tetraeder-methode wird im Abschnitt 4.5 diskutiert. Im Anhang G wird ein optimiertes Schema zur Bandstrukturbestimmung unter Ausnutzung der abgeschirmten Strukturkonstanten vorgestellt.

4.2 TB-Formulierung des Eigenwertproblems

Im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie wurden die Einteilchenwellenfunktionen ψ_α eingeführt, um die Gesamtteilchendichte zu repräsentieren. Aus einem Variationsansatz für die Gesamtenergie wurden die KOHN-SHAM-Gleichungen abgeleitet (Abschnitt 2.1.2). Als Eigenfunktionen zum effektiven Potential V_{eff} ergeben sich die Wellenfunktionen $\psi_\alpha(\mathbf{r})$. Für translationsinvariante Systeme werden diese nach dem BLOCH-Vektor \mathbf{k} und den Energieei-

genwerten $E_{\mathbf{k}}^{\nu}$ klassifiziert.

KKR-Eigenwertgleichung

Der Zustand $|\psi\rangle$ sei Eigenzustand zum effektiven HAMILTON-Operator \mathcal{H}

$$(E - \mathcal{H})|\psi\rangle = 0 \quad . \quad (4.1)$$

Unter Ausnutzung der Definition der GREENSchen Funktion des Systems (Gl. (2.28)) folgt

$$\hat{G}^{-1}|\psi\rangle = 0 \quad . \quad (4.2)$$

Die GREENSche Funktion \hat{G} des Systems ist mit der freien GREENSchen Funktion \hat{g} über eine DYSON-Gleichung verbunden

$$\hat{G} = \hat{g} + \hat{g} \hat{V}_{eff} \hat{G} \quad , \quad (4.3)$$

$$\text{mit der Lösung} \quad \hat{G}^{-1} = \hat{g}^{-1} (1 - \hat{g} \hat{V}_{eff}) \quad . \quad (4.4)$$

Man geht zu einer Ortsraumdarstellung der GREENSchen Funktion \hat{G} und \hat{g} über und erhält eine algebraische DYSON-Gleichung für die Strukturkonstanten. Die Eigenfunktionen sind Blochfunktionen, die nach den regulären radialen Eigenlösungen der Einzelstreucentren entwickelt werden

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}^n + \mathbf{r}_{\mu} + \mathbf{r}) = \sum_L e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}^n} C_L^{\mu}(\mathbf{k}) R_L^{\mu}(r, E) Y_L(\hat{r}) \quad . \quad (4.5)$$

Es wurde die Notation für ein Gitter mit Basis gewählt. $\{C_L^{\mu}(\mathbf{k})\}$ ist der Eigenvektor. Wählt man normierte radiale Eigenfunktionen

$$\int_0^{S^{\mu}} dr r^2 R_L^{\mu 2}(r, E) = 1 \quad (4.6)$$

charakterisieren die $C_L^{\mu}(\mathbf{k})$ den Drehimpulscharakter der Eigenzustände des Systems.

Wir beschränken uns auf sphärische Streucentren. Analog läßt sich der Formalismus für nichtsphärische Streuer unter Beachtung der nichtdrehimpulserhaltenden Streuung entwickeln. Unter Einbeziehung der Streumatrizen der Einzelstreuer (Def. im Abschnitt 2.2.3) ergibt sich eine algebraische Eigenwertgleichung für den Zustandsvektor

$$\hat{g}^{-1} (1 - \hat{g}t) C = \lambda C \quad , \quad (4.7)$$

$$\hat{g} = \{\hat{g}_{LL'}^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, E)\} \quad , \quad t = \{\delta_{LL'} t_{\ell}^{\mu}(E)\} \quad , \quad C = \{C_L^{\mu}(\mathbf{k})\} \quad .$$

Diese Gleichung hängt parametrisch von \mathbf{k} und E ab. Für λ ergibt sich eine Lösungsschar $\lambda = \{\lambda^{\nu}(\mathbf{k}, E)\}$, deren Nullstellen die Energieeigenwerte $E_{\mathbf{k}}^{\nu}$ definieren

$$\lambda^{\nu}(\mathbf{k}, E_{\mathbf{k}}^{\nu}) = 0 \quad . \quad (4.8)$$

Der zugehörige Eigenvektor $\{C_L^{\mu}(\mathbf{k})\}$ stellt den Zustandvektor dar. Das Problem wird gelöst, indem die Nullstellen der Determinante $1 - \hat{g}t$

$$\det[1 - \hat{g}t] = 0 \quad (4.9)$$

bestimmt werden. Die Lösungen der freien GREENSchen Funktion \hat{g}

$$E_{\mathbf{k}} = (\mathbf{k} + \mathbf{K}^n)^2 \quad (4.10)$$

werden explizit ausgeschlossen. \mathbf{K}^n ist ein Vektor des reziproken Gitters.

Eigenwertgleichung in TB-Formulierung

Wie in Gl. (3.10) gezeigt, läßt sich die GREENSche Funktion des Systems durch die GREENSche Funktion eines Referenzsystems ausdrücken. Für die Strukturkonstanten ergibt sich

$$\begin{aligned}
 G^{-1} &= \tilde{g}^{-1} - \Delta t = \tilde{g}^{-1}(1 - \tilde{g}\Delta t) \quad , & (4.11) \\
 G &= \left\{ G_{LL'}^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, E) \right\} \quad , \\
 \tilde{g} &= \left\{ \tilde{g}_{LL'}^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, E) \right\} \quad , \\
 \Delta t &= \left\{ \delta_{LL'} [t_\ell^\mu(E) - \tilde{t}_\ell^\mu(E)] \right\} = \left\{ \delta_{LL'} \Delta t_\ell^\mu(E) \right\} \quad .
 \end{aligned}$$

Die Nullstellen von \tilde{g}^{-1} beschreiben die Eigenzustände des Referenzsystems, die Nullstellen von G^{-1} die Eigenzustände des betrachteten Systems. Das Referenzsystem wurde so gewählt, daß es im Energiebereich der Valenzzustände des betrachteten Systems (typischerweise $0..1Ry$ relativ zu Muffin-Tin-Zero) keine Eigenzustände besitzt. Die Eigenwertspektren der Referenzsysteme aus abstoßenden und harten Kugeln werden im Abschnitt 6.3 diskutiert. Das heißt

$$\det [\tilde{g}^{-1}] \neq 0 \quad . \quad (4.12)$$

Infolgedessen kann das Eigenwertproblem wie folgt formuliert werden

$$(1 - \tilde{g} \Delta t) C = 0 \quad . \quad (4.13)$$

Mit Hilfe der KKR-Matrix M läßt sich diese Gleichung umformen

$$(\tilde{g} - \Delta t^{-1}) \Delta t C = 0 \quad , \quad (4.14)$$

$$\det[M - \lambda \mathbf{1}] = 0 \quad , \quad (4.15)$$

$$M = \left\{ M_{LL'}^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, E) \right\} = \left\{ \tilde{g}_{LL'}^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, E) - \delta^{\mu\mu'} \delta_{LL'} [\Delta t_\ell^\mu(E)]^{-1} \right\} \quad . \quad (4.16)$$

Die Nullstellen der Lösungsschar $\lambda^\nu(\mathbf{k}, E)$ bestimmen die Energieeigenwerte. Die Zustandsvektoren C können aus den Eigenvektoren $\Delta t C$ von Gl. (4.14) berechnet werden.

Auch an dieser Stelle erweisen sich die abgeschirmten Strukturkonstanten als sehr hilfreich. Die KKR-Matrix hat Blocktridiagonalgestalt, für 3D-Systeme zyklische Blocktridiagonalgestalt. Die Dimension von M ist proportional der Anzahl \mathcal{N} der Atome in der Elementarzelle. Es wird eine LR-Zerlegung vorgenommen (s. Anhang B und [86]). Der Aufwand hierfür skaliert linear mit der Größe von M . Somit wird das Eigenwertproblem von M in Probleme von der Größe eines Blockes von M unterteilt. Die Eigenwerte der einzelnen Blöcke sind numerisch schneller zu berechnen. Auf diese Art lassen sich auch die Eigenwerte von sehr großen Systemen in vernünftigen Zeiten berechnen. Einige Details der Bestimmung der Nullstellen von Gl. (4.15) sind im folgenden Abschnitt beschrieben.

4.3 Transformation auf hermitesches Eigenwertproblem

Im Abschnitt 4.2 wurde das KKR-Eigenwertproblem mit Hilfe der abgeschirmten Strukturkonstanten formuliert. Formal hat die Eigenwertgleichung die gleiche Struktur wie im Rahmen der Standard-KKR. Jedoch hat die KKR-Matrix für große Elementarzellen eine zyklische

Blocktridiagonalgestalt, die eine effiziente numerische Behandlung erlaubt. Um die Nullstellen der Determinante der KKR-Matrix bestimmen zu können, ist eine Transformation auf eine hermitesche Matrix nötig. Diese Transformation und die Bestimmung der Determinanten mittels einer LR-Zerlegung werden in diesem Abschnitt erläutert.

Um die KKR-Matrix $M = \tilde{g} - \Delta t^{-1}$ auf eine komplex hermitesche Form zu transformieren sind zwei Schritte notwendig (vgl. auch [76]):

1. Eliminierung der Phasenfaktoren die die Streuphasen $\tilde{\delta}_\ell^\mu(E)$ des Referenzsystems enthalten und
2. Eliminierung von Phasenfaktoren i^ℓ aus der Definition der freien Strukturkonstanten.

Streuphasen $\tilde{\delta}_\ell^\mu(E)$

Die KKR-Matrix M wurde in Gl. (4.16) für ein Referenzsystem mit nicht verschwindenden Streuphasen formuliert. Die Streumatrizen für das betrachtete System und das Referenzsystem lassen sich mit deren Streuphasen ausdrücken (vgl. Gl. (2.78))

$$t_\ell = -\frac{1}{\varkappa} \sin \delta_\ell e^{i\delta_\ell} \quad , \quad (4.17)$$

$$\tilde{t}_\ell = -\frac{1}{\varkappa} \sin \tilde{\delta}_\ell e^{i\tilde{\delta}_\ell} \quad . \quad (4.18)$$

Die Energieabhängigkeit aller Größen wurde zum Zwecke einer übersichtlichen Darstellung nicht explizit angegeben. Für Systeme mit Basis müssen alle Größen noch mit dem Atomindex μ versehen werden. Für die Differenz der Streumatrizen ergibt sich

$$\Delta t_\ell = t_\ell - \tilde{t}_\ell = -\frac{1}{\varkappa} \sin (\delta_\ell - \tilde{\delta}_\ell) e^{i(\delta_\ell + \tilde{\delta}_\ell)} \quad . \quad (4.19)$$

Das Inverse von Δt_ℓ sollte eine Form analog zu Gl. (2.79) annehmen, damit M eine hermitesche Form annimmt

$$\Delta t_\ell = -\frac{1}{\varkappa} \sin (\delta_\ell - \tilde{\delta}_\ell) e^{i(\delta_\ell - \tilde{\delta}_\ell)} e^{+2i\tilde{\delta}_\ell} \quad , \quad (4.20)$$

$$\Delta t_\ell^{-1} = -\varkappa (\text{ctg} (\delta_\ell - \tilde{\delta}_\ell) + i) e^{-2i\tilde{\delta}_\ell} \quad . \quad (4.21)$$

Faßt man diese Phasenfaktoren zu einer Matrix zusammen

$$P = \{\delta_{LL'} \cdot e^{i\tilde{\delta}_\ell}\} \quad , \quad (4.22)$$

so läßt sich Δt^{-1} mit der Transformation

$$\Delta t^{-1} \rightarrow P \Delta t^{-1} P^T \quad (4.23)$$

in die gewünschte Form bringen.

Phasenfaktoren i^ℓ

Durch Eliminierung der Phasenfaktoren i^ℓ aus der Definition der freien Strukturkonstanten kann die KKR-Matrix in hermitesch komplexe Form überführt werden. Für die transformierten Strukturkonstanten gilt [76]

$$i^{(\ell' - \ell)} \tilde{g}(\mathbf{k}, E) = \tilde{B}_{LL'}(\mathbf{k}, E) + i \varkappa \delta_{LL'} \quad , \quad (4.24)$$

wobei die $\tilde{B}_{LL'}(\mathbf{k}, E)$ rein reell sind. Eine analoge Transformation gilt für Systeme mit Basis

$$I = \{\delta^{\mu\mu'} \delta_{LL'} e^{-i\ell}\} \quad . \quad (4.25)$$

Ebenso kann die oben definierte P-Matrix auf Systeme mit Basis erweitert werden. Diese Erweiterung ist formaler Natur mit dem Zweck, den gesamten Formalismus in kompakter Matrixschreibweise darstellen zu können. Beide Transformationen sind unitär, d.h.

$$|\det P| = |\det I| = 1 \quad . \quad (4.26)$$

Somit kann die KKR-Gleichung folgendermaßen geschrieben werden

$$(\tilde{g} - \Delta t^{-1}) \Delta t C = 0 \quad , \quad (4.27)$$

$$\underbrace{P^T I [\tilde{g} - \Delta t^{-1}] I^{-1} P}_{\tilde{M}} \quad \underbrace{P^{-1} I \Delta t C}_{\tilde{C}} = 0 \quad , \quad (4.28)$$

$$\tilde{M} \quad \tilde{C} = 0 \quad , \quad (4.29)$$

$$\begin{aligned} \tilde{C} &= \left\{ e^{-i\delta_\ell^\mu(E)} i^{-\ell} \Delta t_\ell^\mu C_L^\mu(\mathbf{k}, E) \right\} \quad , \\ \tilde{M} &= \left\{ \left[\tilde{g}_{LL'}^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, E) - \delta_{\mu\mu'} \delta_{LL'} \Delta t_\ell^\mu \right]^{-1}(E) \right\} e^{i(\ell' - \ell)} e^{i\delta_\ell^\mu(E)} e^{i\delta_{\ell'}^{\mu'}(E)} \quad . \end{aligned}$$

In dieser Form ist \tilde{M} komplex hermitesch. Gl. (4.29) kann auch als

$$\det \left[\tilde{M}(\mathbf{k}, E) \right] = 0 \quad (4.30)$$

geschrieben werden. \tilde{M} ist eine zyklische Blocktridiagonalmatrix bezüglich der Superlagen. Die Dimension der einzelnen Blöcke wird durch die Dicke der Superlagen und den maximalen Drehimpuls der Entwicklung der GREENSchen Funktion nach sphärischen Harmonischen gegeben. Analog einer LR-Zerlegung kann \tilde{M} als Produkt einer unteren Dreiecksmatrix L (*lower triangular matrix*), einer Diagonalmatrix D und einer oberen Dreiecksmatrix U (*upper triangular matrix*) dargestellt werden. Die Blöcke von L , D und U entsprechen in ihrer Größe denen von \tilde{M} . Da der gleiche Algorithmus auch zur Bestimmung der Inversen von M zur Lösung der DYSON-Gleichung in Form von Gl. (2.124) benutzt wird, soll hier die gleiche Notation wie im Anhang B verwendet werden

$$\tilde{M} = L^{-1} D^{-1} U^{-1} \quad . \quad (4.31)$$

Die Zerlegung von \tilde{M} wird im Anhang B erläutert. Für die spezielle Form von \tilde{M} ist der numerische Aufwand für die Zerlegung proportional zur Dimension von \tilde{M} . Die Diagonalblöcke von D^{-1} seien $(D^i)^{-1}$. Der Index i durchläuft alle Superlagen

$$D^{-1} = \begin{pmatrix} (D^1)^{-1} & & & 0 \\ & (D^2)^{-1} & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & (D^{N_P})^{-1} \end{pmatrix} \quad . \quad (4.32)$$

Somit läßt sich Gl. (4.29) schreiben als

$$L^{-1} D^{-1} U^{-1} \tilde{C} = 0 \quad . \quad (4.33)$$

Die Determinanten von L und U sind identisch 1. Infolgedessen ergeben sich die Energieeigenwerte $E_{\mathbf{k}}$ aus

$$\det[D^{-1}(\mathbf{k}, E_{\mathbf{k}})] = 0 \quad , \quad (4.34)$$

$$\Leftrightarrow \exists i : \det[(D^i(\mathbf{k}, E_{\mathbf{k}}))^{-1}] = 0 \quad . \quad (4.35)$$

Die Zustandsvektoren C können aus den Eigenvektoren \hat{C} der Matrix D^{-1} bestimmt werden

$$D^{-1} \hat{C} = 0 \quad , \quad (4.36)$$

$$\hat{C} = U^{-1} P^{-1} I \Delta t C \quad , \quad (4.37)$$

$$C = \Delta t^{-1} I^{-1} P U \hat{C} \quad . \quad (4.38)$$

Aufgrund der Hermitizität von \tilde{M} ist die Determinante von D^{-1} reell. Für ein festes \mathbf{k} wechselt die Determinante von D^{-1} an jedem Energieeigenwert $E_{\mathbf{k}}$ das Vorzeichen. Um alle Energieeigenwerte in einem Intervall zu finden, wäre ein sehr enges Netz von Stützstellen nötig. Das Auffinden von entarteten Eigenwerten mit geradem Entartungsgrad ist auf diese Weise ebenfalls unmöglich. Deshalb wird im weiteren nicht das Verhalten von $\det[D^{-1}]$ in Abhängigkeit von \mathbf{k} und E untersucht, sondern die Eigenwerte $\lambda^\nu(\mathbf{k}, E)$ von D^{-1}

$$\det[D^{-1}(\mathbf{k}, E) - \lambda^\nu(\mathbf{k}, E) \mathbb{1}] = 0 \quad , \quad (4.39)$$

$$\det[D^{-1}(\mathbf{k}, E)] = \prod_{\nu} \lambda^\nu(\mathbf{k}, E) \quad . \quad (4.40)$$

Der Vektor $\lambda = \{\lambda^\nu(\mathbf{k}, E)\}$ enthält die Eigenwerte von D^{-1} . Die Bedingungen

$$\lambda^\nu(\mathbf{k}, E_{\mathbf{k}}^\nu) = 0 \quad (4.41)$$

liefern die Energieeigenwerte $E_{\mathbf{k}}^\nu$. Die Diagonalblöcke von D^{-1} sind wiederum hermitesch, da für die L und U Matrizen gilt

$$L^T = U^* \quad . \quad (4.42)$$

Der Vektor der $\lambda^\nu(\mathbf{k}, E)$ ist rein reell. Die $\lambda^\nu(\mathbf{k}, E)$ ändern sich in weiten Energiebereichen monoton und ein effizientes Aufsuchen der Nullstellen ist möglich.

4.4 Intervallschachtelung

Im Abschnitt 4.2 wurde die Energieeigenwertgleichung im Rahmen der Tight-Binding-Formulierung abgeleitet. Die entstandene Gleichung (4.39) hängt parametrisch von \mathbf{k} und E ab. Die Nullstelle eines Eigenwertes $\lambda^\nu(\mathbf{k}, E)$ bestimmt einen Energieeigenwert $E_{\mathbf{k}}^\nu = E$. Somit sind nur die Nullstellen der Lösungsschar $\lambda^\nu(\mathbf{k}, E)$ von Interesse. Für die numerische Lösung des Problems werden folgende Größen eingeführt:

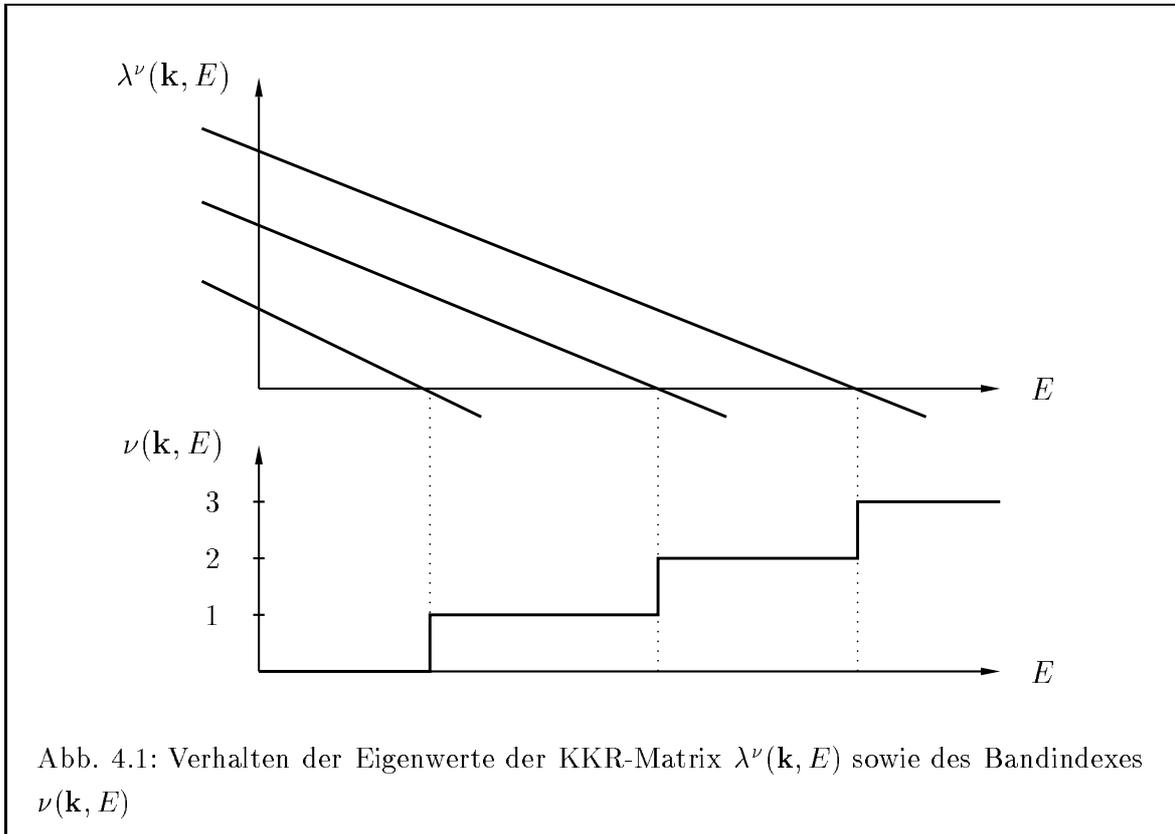
$\nu(\mathbf{k}, E)$ ist die Anzahl der negativen Elemente des Vektors $\lambda^\nu(\mathbf{k}, E)$. Die Sprünge von $\nu(\mathbf{k}, E)$ indizieren den Energieeigenwert $E_{\mathbf{k}}^\nu$. Hieran erkennt man den Zusammenhang von $\nu(\mathbf{k}, E)$ mit dem Bandindex ν . Durch die in Abschnitt 4.3 angegebenen Transformationen erreicht man, daß $\nu(\mathbf{k}, E)$ für Energien unterhalb des untersten Valenzbandes ($E < E_{Bot}$) identisch Null ist. An den Sprüngen von $\nu(\mathbf{k}, E)$ bezüglich E gibt der Wert oberhalb der Sprungstelle den Bandindex des entsprechenden Eigenwertes an

$$\nu(\mathbf{k}, E_{\mathbf{k}}^\nu - \varepsilon) + 1 = \nu(\mathbf{k}, E_{\mathbf{k}}^\nu + \varepsilon) = \nu \quad \varepsilon \rightarrow +0 \quad . \quad (4.43)$$

Bei entarteten Eigenwerten ist die Vielfachheit $\alpha_{\mathbf{k}}^\nu$ entsprechend zu berücksichtigen

$$\nu(\mathbf{k}, E_{\mathbf{k}}^\nu - \varepsilon) + \alpha_{\mathbf{k}}^\nu = \nu(\mathbf{k}, E_{\mathbf{k}}^\nu + \varepsilon) = \nu \quad . \quad (4.44)$$

Der prinzipielle Verlauf der Eigenwerte $\lambda^\nu(\mathbf{k}, E)$ und der Bandindizes $\nu(\mathbf{k}, E)$ bei festem \mathbf{k} ist in Abb. 4.1 dargestellt. Zur Bestimmung der Energieeigenwerte empfiehlt sich daher eine Intervallschachtelung. Um die Ergebnisse der Intervallschachtelung systematisch verbessern



zu können, werden die Variablen $\lambda^+(\mathbf{k}, E)$ und $\lambda^-(\mathbf{k}, E)$ eingeführt. Dabei beschreibt λ^+ den kleinsten der positiven bzw. λ^- den größten der negativen $\lambda^\nu(\mathbf{k}, E)$

$$\lambda^+(\mathbf{k}, E) = \min\{\lambda^\nu(\mathbf{k}, E) > 0\} \quad , \quad (4.45)$$

$$\lambda^-(\mathbf{k}, E) = \max\{\lambda^\nu(\mathbf{k}, E) < 0\} \quad . \quad (4.46)$$

Mit Hilfe von λ^+ und λ^- kann der Energieeigenwert $E_{\mathbf{k}}^\nu$ durch lineare Interpolation zwischen den letzten beiden Werten der Intervallschachtelung bestimmt werden.

Es sollen die Energieeigenwerte am Punkt \mathbf{k} im Intervall zwischen E_0 und $E_0 + \Delta E$ berechnet werden. Die geforderte Genauigkeit der Energieeigenwerte sei ε (Gl. (4.50)). Zuerst soll der unterste Energieeigenwert bestimmt werden. Es werden $\nu_i = \nu(\mathbf{k}, E_i)$, λ^+ und λ^- an folgenden Energiepunkten bestimmt

$$E_0 = E_0, \quad \nu_0 = \nu(\mathbf{k}, E_0), \quad \lambda_0^+ = \lambda^+(\mathbf{k}, E_0), \quad (4.47)$$

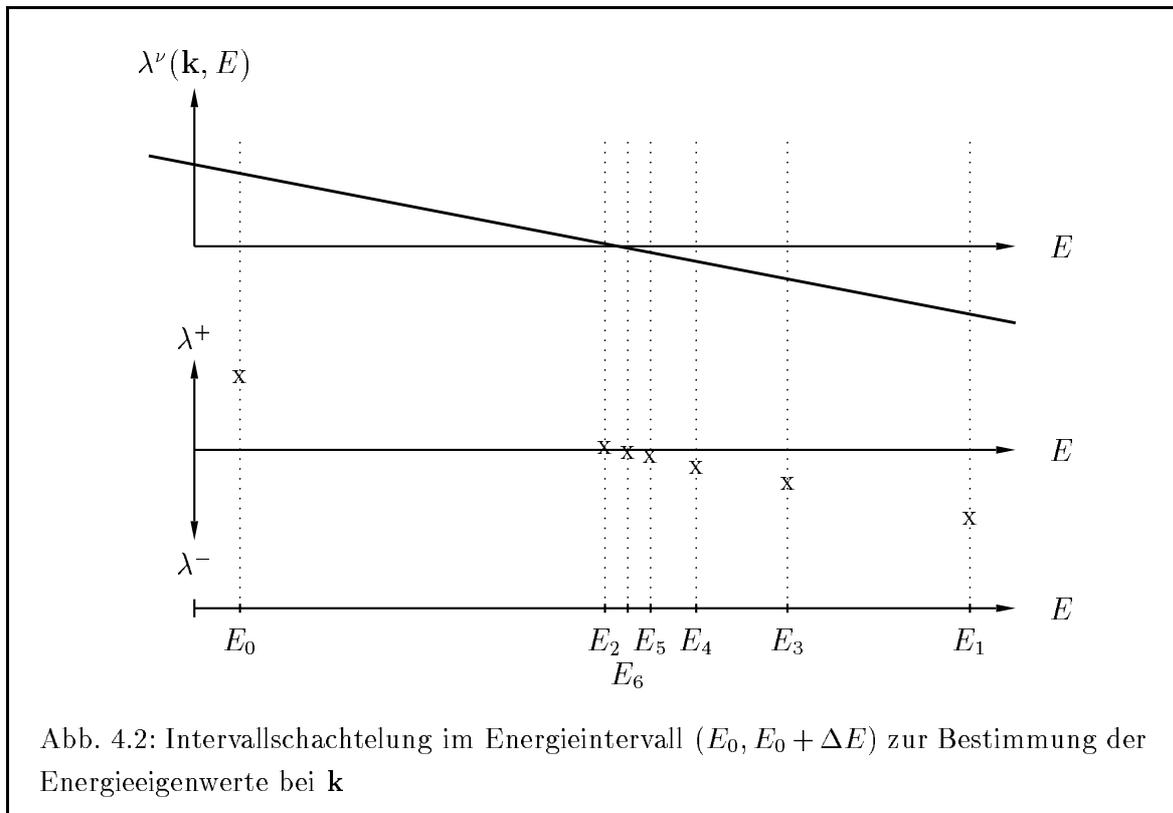
$$E_1 = E_0 + \Delta E, \quad \nu_1 = \nu(\mathbf{k}, E_1), \quad \lambda_1^- = \lambda^-(\mathbf{k}, E_0 + \Delta E) \quad . \quad (4.48)$$

Es sei $\nu_1 > \nu_0$. Ansonsten liegt im betrachteten Intervall $(E_0, E_0 + \Delta E)$ kein Energieeigenwert. Im weiteren wird wie folgt vorgegangen

$$E_{i+1} = \frac{E_i + E_{i-1}}{2}, \quad (4.49)$$

$$\begin{array}{ll} \text{falls} & \nu_{i+1} > \min\{\nu_i, \nu_{i-1}\} & \lambda_{i+1}^- = \lambda^-(\mathbf{k}, E_{i+1}) \\ & & E_i = \min\{E_i, E_{i-1}\} \quad , \\ \text{sonst} & & \lambda_{i+1}^+ = \lambda^+(\mathbf{k}, E_{i+1}) \\ & & E_i = \max\{E_i, E_{i+1}\} \quad . \end{array}$$

Dieses Vorgehen ist in Abb. 4.2 schematisch dargestellt. Um eine Genauigkeit von ε zu errei-



chen, sind N_E Schritte notwendig

$$\Delta E = 2^{N_E} \varepsilon \quad . \quad (4.50)$$

Als Ergebnis der Intervallschachtelung ergibt sich, daß die Energie des Bandes ν am Punkt \mathbf{k} zwischen E_M und E_m liegt

$$E_M > E_{\mathbf{k}}^\nu > E_m \quad , \quad (4.51)$$

$$\nu = \max\{\nu_{N_E}, \nu_{N_E+1}\} \quad , \quad E_M = \max\{E_{N_E}, E_{N_E+1}\} \quad , \quad E_m = \min\{E_{N_E}, E_{N_E+1}\} \quad .$$

Die Eigenwerte der KKR-Matrix ändern sich in größeren Bereichen monoton. Deshalb kann zwischen den Werten λ^+ und λ^- eine lineare Interpolation in dem sehr kleinen Intervall ε ($\simeq 10^{-3} Ry$) durchgeführt werden

$$E_{\mathbf{k}}^\nu = E_m + \frac{\lambda_m^+}{\lambda_m^+ - \lambda_M^-} (E_M - E_m) \quad . \quad (4.52)$$

Testrechnungen ergaben, daß sich eine Genauigkeit von $\simeq \frac{\varepsilon}{100}$ erreichen läßt. Dies ist bei der Vorgabe von ε zu berücksichtigen und bedeutet einen beträchtlichen Rechenzeitgewinn. Weiterhin ist bei der Wahl von ε der systematische Fehler, der durch die Tight-Binding-Formulierung verursacht wird, in Betracht zu ziehen. Dieser kann jedoch durch die Parameter des Referenzsystems auf eine Größe unter $10^{-6} Ry$ reduziert werden (s. Abschnitt 6.2). Müssen Eigenwerte zu mehreren Bändern im Energieintervall $(E_0, E_0 + \Delta E)$ bestimmt werden, so ist das oben angegebene Verfahren im Intervall $(E_M, E_0 + \Delta E)$ zu wiederholen, bis alle Eigenwerte gefunden sind.

Numerischer Aufwand

Für jede Energie E_i sind die folgenden Schritte notwendig, wobei für jeden Schritt eine Abschätzung des numerischen Aufwandes angegeben ist. Dabei wird als Zeiteinheit die Inversion einer Matrix der Dimension $(\ell_{max} + 1)^2$ gewählt.

1. Berechnung der abgeschirmten Strukturkonstanten $\tilde{g}_{LL'}^{nn'}(E_i)$ auf einem Cluster der Größe N_C

$$t_1 \simeq N_C^3 \quad .$$

2. Bestimmung der fouriertransformierten abgeschirmten Strukturkonstanten $\tilde{g}_{LL'}^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, E_i)$

$$t_2 \simeq 1 \quad .$$

3. Aufstellung und Faktorisierung der KKR-Matrix $\tilde{M}_{LL'}^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, E)$

$$t_3 \simeq \beta(N_S) \cdot N_S \cdot N_P^3$$

$$\simeq \beta(N_S) \cdot \mathcal{N} \cdot N_P^2 \quad , \quad \beta(1) = 1 \quad , \quad \beta(N_S \gg 1) \approx 9 \quad .$$

4. Bestimmung der Eigenwerte $\lambda^\nu(\mathbf{k}, E_i)$ der Diagonalblöcke $[D^i(E)]^{-1}$ (s. Abschnitt 4.3)

$$t_4 \simeq N_S \cdot N_P^2 = \mathcal{N} \cdot N_P \quad .$$

5. Bestimmung von $\nu(\mathbf{k}, E_i)$, λ^+ , λ^-

$$t_5 \simeq 0 \quad .$$

Der Gesamtaufwand zur Bestimmung eines Energieeigenwertes steigt linear mit der Anzahl \mathcal{N} der Atome in der Elementarzelle. Jedoch tritt ein großer von \mathcal{N} unabhängiger Zeitaufwand t_1 auf. Dieser entsteht durch die zur Bestimmung der abgeschirmten Strukturkonstanten nötige Inversion einer Matrix der Blockdimension N_C . Für typische Anwendungen mit $N_C \approx 60$ und $N_P = 2$ ergeben sich folgende Zeiten

$$\begin{aligned} t_1 &\cong 200000 & , \\ t_2 &\cong 1 & , \\ t_3 &\cong 36 \cdot N & , \\ t_4 &\cong 2 \cdot N & , \\ t_5 &\cong 0 & . \end{aligned}$$

Selbst für sehr große Elementarzellen dominiert der Aufwand zur Bestimmung der abgeschirmten Strukturkonstanten im Ortsraum. Der Aufwand für die nachfolgende Fouriertransformation ist vernachlässigbar. Im Rahmen einer solchen Bandstrukturberechnung im eigentlichen Sinne, läßt sich der Suchalgorithmus parallelisieren. Parallel heißt hier, daß Energieeigenwerte pro \mathbf{k} -Punkt nicht nacheinander, sondern gleichzeitig für alle \mathbf{k} -Punkte in einem komplexen Algorithmus gesucht werden. Das Prinzip wird in Anhang G vorgestellt. Der wesentliche Vorteil besteht darin, daß die abgeschirmten Strukturkonstanten zu jeder Energie E_i nur einmal im Ortsraum bestimmt werden und für jeden \mathbf{k} -Punkt nacheinander fouriertransformiert werden. Für große Anzahlen von \mathbf{k} -Punkten sinkt der Aufwand auf etwa 20%. Es wurde gezeigt, wie sich mittels einer Intervallschachtelung unter Ausnutzung der Struktur der KKR-Matrix für abgeschirmte Strukturkonstanten die Energieeigenwerte auch für Systeme mit großen Superzellen effizient bestimmen lassen. Der numerische Aufwand pro Energieeigenwert skaliert für 2D- und 3D-Schichtsysteme linear mit der Anzahl der Atome in der Elementarzelle.

4.5 Bestimmung der FERMI-Fläche

Im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie wurden die Einteilchenwellenfunktionen $\psi_\alpha(\mathbf{r})$ und die zugehörigen Energien E_α formal zur Darstellung der Teilchendichte $n(\mathbf{r})$ eingeführt. Diesem Abschnitt liegt ihre Interpretation als Quasiteilchenwellenfunktionen und Quasiteilchenenergie zugrunde, mit denen eine Interpretation und Berechnung von Meßgrößen möglich wird. Dabei werden ausgewählte Eigenschaften (Transportgrößen) metallischer Systeme durch Zustände bei E_F bestimmt. Der Auswahl dieser Zustände im Rahmen des Screened-KKR-Verfahrens ist der folgende Abschnitt gewidmet.

Betrachtet man translationsinvariante, magnetische Systeme wird α i.a. durch BLOCH-Vektor \mathbf{k} , Bandindex ν und Spin σ repräsentiert. Die Spinabhängigkeit σ wird jedoch nicht explizit berücksichtigt, da das vorgestellte Verfahren für beide Spinrichtungen in gleicher Weise anwendbar ist. Die FERMI-Fläche umfaßt alle Punkte des reziproken Raumes mit einem Energieeigenwert gleich der FERMI-Energie

$$FF = \{\mathbf{k}, E_{\mathbf{k}}^\nu = E_F\} \quad . \quad (4.53)$$

Auch die FERMI-Energie E_F bzw. μ war im Rahmen der DFT als LAGRANGE-Parameter zur Erhaltung der Gesamtteilchenzahl eingeführt worden. Die FERMI-Fläche trennt besetzte von unbesetzten Zuständen und Anregungen mit unendlich kleinen Energien sind für diese Zustände möglich. Weiterhin lassen sich Bandstrukturen mittels FERMI-Flächen oder allgemeiner Isoenergieflächen zu verschiedenen Energien in drei Dimensionen gut charakterisieren. Die Topologie dieser Flächen widerspiegelt sehr deutlich Unterschiede in den Bandstrukturen verschiedener Systeme. Für $\nu > 1$ spricht man von vielblättrigen (*multi sheeted*) FERMI-Flächen.

Isoenergieflächen

Zur Bestimmung einer Isoenergiefläche zu vorgegebener Energie E soll eine modifizierte Tetraedermethode vorgestellt werden. Diese basiert auf der in [76, 92, 93] vorgeschlagenen Zerlegung des irreduziblen Teils der BRILLOUIN-Zone in Tetraeder. Jedoch wird die dort nötige lineare Interpolation der Energiedispersion entlang der Tetraederkanten vermieden.

Die KKR-Gleichung hängt parametrisch von \mathbf{k} und E ab

$$\det \left[\tilde{g}_{LL'}^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, E) - \delta^{\mu\mu'} \delta_{LL'} (\Delta t_\ell^\mu(E) + \lambda(\mathbf{k}, E)) \right] = 0 \quad . \quad (4.54)$$

Es bietet sich also an, die Energie zu dem vorgegebenen Wert E zu fixieren. Zur Bestimmung der Eigenwerte im \mathbf{k} -Raum wird der Verlauf der Lösungsschar $\lambda^\nu(\mathbf{k}, E)$ entlang der Kanten der Tetraeder untersucht. Dieses Verfahren ist vergleichbar mit den zur Bestimmung der Spektralfunktion von ungeordneten Systemen angewandten Strahlenmethoden. Es werden somit die exakten Lösungen $E_{\mathbf{k}}^\nu$ auf den Tetraederkanten bestimmt. Dies geschieht mit einer Intervallschachtelung analog Abschnitt 4.4. Im Unterschied zur dort beschriebenen Vorgehensweise wird hier die Energie E fixiert und der Vektor \mathbf{k} entlang einer Strecke $(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$ variiert

$$\begin{aligned} E &= \text{const} \quad , \\ \mathbf{k} &= \mathbf{k}_1 + \alpha(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1) \quad , \quad 0 \leq \alpha \leq 1 \quad . \end{aligned} \quad (4.55)$$

Hierbei erweist sich die Verwendung der abgeschirmten Strukturkonstanten als sehr vorteilhaft. Diese brauchen nur einmal bei der vorgegebenen Energie E im Ortsraum bestimmt werden. Die für jeden betrachteten \mathbf{k} -Punkt nötige Fouriertransformation ist mit einer nur wenige Glieder umfassenden Ortsraumsumme schnell ausgeführt (Anhang E). Somit läßt sich bei Verwendung der abgeschirmten Strukturkonstanten eine Isoenergiefläche mit geringerem numerischen Aufwand als im Rahmen der traditionellen KKR-Methode bestimmen. Es wird die aufwendige Fouriertransformation der freien Strukturkonstanten vermieden. Außerdem kann die spezielle Form der KKR-Matrix $\tilde{g} - \Delta t^{-1}$ für langgestreckte Superzellen zur Berechnung der Eigenwertschar $\lambda^\nu(\mathbf{k}, E)$ und damit der Schnittpunkte der Isoenergieflächen mit der Strecke $(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$ in gleicher Weise ausgenutzt werden. Für die Kanten aller Tetraeder werden so die Schnittpunkte mit der Isoenergiefläche ermittelt. Wird das Tetraedernetz fein genug gewählt, entsteht als Schnittfläche in den Tetraedern ein Dreieck oder ein Viereck. Die Anzahl der Tetraeder, die zu einer Isoenergiefläche beitragen, ist häufig wesentlich geringer

als die Gesamtzahl der Tetraeder im irreduziblen Teil der BRILLOUIN-Zone. Als Approximation für die FERMI-Fläche entsteht eine Menge aus ebenen Vielecken. Diese werden durch die Eckpunkte, den Schwerpunkt sowie den Flächeninhalt charakterisiert

$$j = 1, \dots : \quad \mathbf{k}_1^j, \mathbf{k}_2^j, \mathbf{k}_3^j, (\mathbf{k}_4^j) \quad , \\ \mathbf{q}^j \quad , \\ S^j \quad .$$

FERMI-Geschwindigkeit und Zustandsdichte

Die (totale) Zustandsdichte ist definiert als Anzahl der elektronischen Einteilchenzustände pro Energieintervall (Gl. (2.37)). Aus der Darstellung mittels der δ -Distribution läßt sich eine Form mit Hilfe der Einteilchenenergie finden, die numerisch auswertbar ist

$$n(E) = \sum_{\nu, \mathbf{k}} \delta(E_{\mathbf{k}}^\nu - E) = \sum_{\nu} \oint_{E_{\mathbf{k}}^\nu = E} dS^\nu \frac{1}{|\mathbf{v}_{\mathbf{k}}^\nu|} \quad . \quad (4.56)$$

Die Oberflächenintegration ist über alle Blätter der Isoenergiefläche auszuführen. Die Gruppengeschwindigkeit $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}^\nu$ wird aus der Ableitung der Energieeigenwerte bestimmt

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}}^\nu = \left. \frac{\partial E_{\mathbf{k}}^\nu}{\partial \mathbf{k}} \right|_{E_{\mathbf{k}}^\nu = E} \quad . \quad (4.57)$$

Ist E gleich der FERMI-Energie E_F , so entspricht $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}^\nu$ der FERMI-Geschwindigkeit. Die Gradientenbildung zur Berechnung der Geschwindigkeit kann numerisch durch lineare Interpolation zwischen Isoenergieflächen zu den Energien E und $E + \delta E$ ermittelt werden. Zunächst legt man die Schar der Tetraeder zu den Isoenergieflächen zu E und $E + \delta E$ fest. Entsprechende Schnittflächen in einem Tetraeder seien durch

$$\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 \quad : \quad E_{\mathbf{k}_i}^\nu = E \quad , \\ \tilde{\mathbf{k}}_1, \tilde{\mathbf{k}}_2, \tilde{\mathbf{k}}_3 \quad : \quad E_{\tilde{\mathbf{k}}_i}^\nu = E + \delta E$$

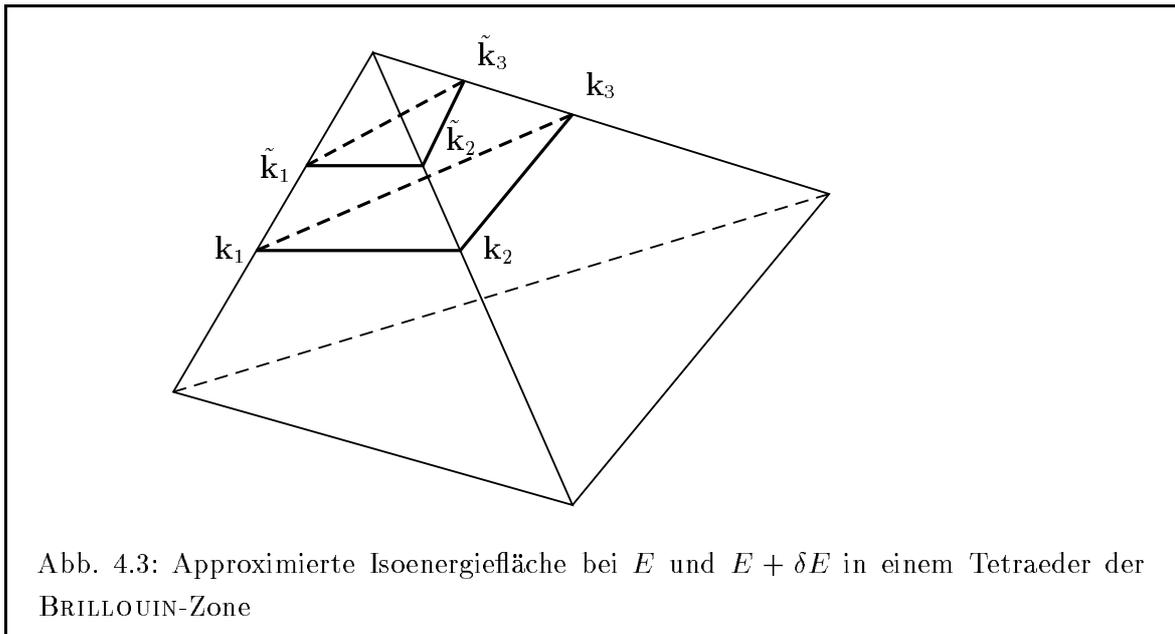
charakterisiert. Dann ergibt sich für den genäherten Vektor der Geschwindigkeit \mathbf{v} das folgende lineare Gleichungssystem

$$(\tilde{\mathbf{k}}_i - \mathbf{k}_i) \mathbf{v} = \delta E \quad i = 1, 2, 3 \quad . \quad (4.58)$$

Die Lage der \mathbf{k} -Punkte ist schematisch in Abb. 4.3 gezeigt. Um die FERMI-Geschwindigkeit mit entsprechender Genauigkeit berechnen zu können, sind δE und das Genauigkeitskriterium $\Delta \mathbf{k}$ zur Bestimmung der Schnittpunkte \mathbf{k}_i und $\tilde{\mathbf{k}}_i$ mittels Intervallschachtelung entsprechend zu wählen

$$|\Delta \mathbf{k}| \cdot |\mathbf{v}| \ll \delta E \quad . \quad (4.59)$$

Die Größe von δE bestimmt wiederum den Fehler der linearen Interpolation von \mathbf{v} . Hier ist ein Kompromiß zwischen Aufwand und numerischer Genauigkeit zu finden. Der systematische



Fehler von \mathbf{v} wird weiterhin durch die Größe der Tetraeder bestimmt. Mittels des Massentensors läßt sich zeigen, daß der Fehler von \mathbf{v} linear mit der Größe der Tetraeder skaliert. Dies wird im Abschnitt 6.2 in einem Test für freie Elektronen demonstriert.

Abschließend sei noch einmal betont, daß die Vorteile der Screened-KKR auch bei der Bestimmung der FERMI-Flächen ausgenutzt werden können.

Kapitel 5

Gesamtenergieberechnung

5.1 Extremaleigenschaft der Gesamtenergie

Im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie wurde ein Funktional der Gesamtenergie $E\{n(\mathbf{r})\}$ eingeführt (Abschnitt 2.1.2)

$$E\{n(\mathbf{r})\} = T\{n(\mathbf{r})\} + W\{n(\mathbf{r})\} \quad , \quad (5.1)$$

$$W\{n(\mathbf{r})\} = U\{n(\mathbf{r})\} + E_{xc}\{n(\mathbf{r})\} \quad . \quad (5.2)$$

In diesem und den folgenden Abschnitten wird der Formalismus zur Berechnung der Gesamtenergie nur für den nicht-spinpolarisierten Fall angegeben. In magnetischen Systemen sind die Teilchendichten $n^\uparrow(\mathbf{r})$ und $n^\downarrow(\mathbf{r})$ für beide Spinrichtungen zu betrachten. Die Gesamtdichte ergibt sich als Summe dieser beiden Beiträge (Gl. (2.17)). Die Austauschwechselwirkung wird im Funktional $E_{xc}\{n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})\}$ berücksichtigt. Durch Variation der Gesamtenergie nach der Teilchendichte $n(\mathbf{r})$ ergibt sich als Minimum die Grundzustandsenergie E_0 . Diese ist ein eindeutiges Funktional der Grundzustandsdichte $n_0(\mathbf{r})$

$$E\{n(\mathbf{r})\} \geq E_0 = E\{n_0(\mathbf{r})\} \quad . \quad (5.3)$$

Die Gesamtenergie erfüllt ein Extremalprinzip bezüglich Variationen der Teilchendichte, bei denen die Gesamtteilchenzahl erhalten bleibt

$$\delta E\{n\} = 0 \quad ((\delta n)^2) \quad , \quad (5.4)$$

$$\int d^3\mathbf{r} \delta n(\mathbf{r}) = 0 \quad . \quad (5.5)$$

Wie von DRITTLER u.a. [94] gezeigt wurde, läßt sich dieses Funktional auch auf nichtteilchenzahlerhaltende Variationen der Teilchendichte erweitern. Es wird ein Energiefunktional konstruiert, das die gleichen Extremaleigenschaften wie das obige besitzt.

$$\tilde{E}\{n(\mathbf{r})\} = E\{n(\mathbf{r})\} - \mu \left[\int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) - N \right] \quad , \quad (5.6)$$

$$\left. \frac{\delta \tilde{E}\{n(\mathbf{r})\}}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n=n_0} = 0 \quad \text{bzw.} \quad (5.7)$$

$$\left. \frac{\delta E\{n(\mathbf{r})\}}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n=n_0} = \left. \frac{\delta T\{n(\mathbf{r})\}}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n=n_0} + \left. \frac{\delta W\{n(\mathbf{r})\}}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n=n_0} = \mu \quad . \quad (5.8)$$

Dies sichert die Stationarität des Funktionals auch für Teilchendichten $n(\mathbf{r})$, die etwa der exakten Grundzustandsdichte $n_0(\mathbf{r})$ entsprechen, jedoch die Teilchenzahl N nicht reproduzieren. Aus der Stationarität der Gesamtenergie ergibt sich auch, daß im Verlauf der iterativen selbstkonsistenten Berechnung der Ladungsdichte der Fehler der Gesamtenergie um eine Größenordnung kleiner als der der Ladungsdichte ist. Bei der Berechnung idealer Systeme wird die Ladungsneutralität des Gesamtsystems über die Variation des chemischen Potentials μ gewährleistet. Da die Ladungsneutralität im Verlauf der Selbstkonsistenziterationen nur langsam konvergiert und nie vollkommen erreicht wird, sichert das modifizierte Energiefunktional $\tilde{E}\{n(\mathbf{r})\}$ eine gute Konvergenz der Gesamtenergie. Im Fall von Defektproblemen ist das chemische Potential durch das ideale System vorgegeben. Hierbei sichert das modifizierte Energiefunktional die Stationarität der Gesamtenergie für Teilchendichten, die die Teilchenzahlerhaltung und damit die Ladungsneutralität des Gesamtsystems verletzen.

Die zweiten Ableitungen beider Funktionale $E\{n(\mathbf{r})\}$ und $\tilde{E}\{n(\mathbf{r})\}$ sind identisch

$$\frac{\delta^2}{\delta n^2} \tilde{E}\{n(\mathbf{r})\} = \frac{\delta^2}{\delta n^2} E\{n(\mathbf{r})\} \quad . \quad (5.9)$$

Für die exakte Grundzustandsdichte $n_0(\mathbf{r})$ geht $\tilde{E}\{n(\mathbf{r})\}$ in $E\{n(\mathbf{r})\}$ über. Deshalb gibt das Minimum von $\tilde{E}\{n(\mathbf{r})\}$ bei Variation von $n(\mathbf{r})$ die Grundzustandsenergie E_0

$$\tilde{E}\{n(\mathbf{r})\} \geq E_0 = \tilde{E}\{n_0(\mathbf{r})\} \quad . \quad (5.10)$$

Somit kann das Energiefunktional zur Bestimmung der Grundzustandsenergie im Rahmen von selbstkonsistenten Ladungsdichteberechnungen effizient eingesetzt werden.

5.2 Einteilchen- und Doppelzählbeiträge

Kinetische Energie

Das Funktional der kinetischen Energie $T\{n(\mathbf{r})\}$ umfaßt die kinetische Energie der wechselwirkungsfreien Einteilchenzustände $|\psi_\alpha\rangle$. Diese wird aus dem Erwartungswert des Operators der kinetischen Energie

$$T\{n(\mathbf{r})\} = \sum_{\alpha} \langle \psi_{\alpha} | -\nabla_{\mathbf{r}}^2 | \psi_{\alpha} \rangle \quad (5.11)$$

bestimmt. Dazu müßten alle Einteilchenzustände $|\psi_\alpha\rangle$, die die Teilchendichte $n(\mathbf{r})$ realisieren, berechnet werden. Außerdem wäre ein hoher numerischer Aufwand notwendig, um die zweiten Ableitungen der Wellenfunktionen zu bestimmen. Mittels der KOHN-SHAM-Gleichungen (Gl. (2.14)) läßt sich eine Umschreibung des Funktionals erreichen. Die Wirkung des Operators der kinetischen Energie $-\nabla_{\mathbf{r}}^2$ wird durch die Einteilchenenergien E_α und das Versuchspotential $\tilde{V}_{eff}(\mathbf{r})$ ersetzt

$$-\nabla_{\mathbf{r}}^2 | \psi_{\alpha} \rangle = (E_{\alpha} - \hat{V}_{eff}) | \psi_{\alpha} \rangle \quad . \quad (5.12)$$

Damit ergibt sich ein Ausdruck für $T\{n(\mathbf{r})\}$, der eine Summe über die Einteilchenenergien und den Erwartungswert des Versuchspotentials enthält

$$T\{n(\mathbf{r})\} = \sum_{\alpha} E_{\alpha} - \sum_{\alpha} \langle \psi_{\alpha} | \hat{V}_{eff} | \psi_{\alpha} \rangle \quad . \quad (5.13)$$

Alle Einteilchenzustände mit Energien unterhalb des chemischen Potentials μ sind besetzt. Unter Nutzung der Definition der Zustandsdichte $n(E)$ lassen sich beide Summen in integraler Form schreiben

$$\begin{aligned} T\{n(\mathbf{r})\} &= \int_{-\infty}^{\mu} dE E n(E) - \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \tilde{V}_{eff}(\mathbf{r}) \\ &= \mu N(\mu) - \int_{-\infty}^{\mu} dE N(E) - \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \tilde{V}_{eff}(\mathbf{r}) \quad . \end{aligned} \quad (5.14)$$

Im zweiten Ausdruck wurde die integrierte Zustandsdichte $N(E)$

$$N(E) = \int_{-\infty}^E dE' n(E') \quad , \quad (5.15)$$

und deren Verschwinden für Energien kleiner E_{Bot} , der Energie des energetisch tiefsten Einteilchenzustandes, benutzt.

Aufteilung des Energiefunktionals

Mittels der gefundenen Umschreibung von $T\{n(\mathbf{r})\}$ läßt sich eine Aufspaltung des Energiefunktionals $\tilde{E}\{n(\mathbf{r})\}$ vornehmen. Sie wird in einen sogenannten Einteilchenbeitrag $E_{SP}\{n(\mathbf{r})\}$ (*single particle*) und einen Doppelzählbeitrag $E_{DC}\{n(\mathbf{r})\}$ (*double counting*) zerlegt

$$\tilde{E}\{n(\mathbf{r})\} = E_{SP}\{n(\mathbf{r})\} + E_{DC}\{n(\mathbf{r})\} \quad . \quad (5.16)$$

Diese Einteilung ist willkürlich

$$\begin{aligned} E_{SP}\{n(\mathbf{r})\} &= T\{n(\mathbf{r})\} + \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \tilde{V}_{eff}(\mathbf{r}) - \mu \left[\int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) - N \right] \\ &= \int_{-\infty}^{\mu} dE (E - \mu)n(E) + \mu N \\ &= - \int_{-\infty}^{\mu} dE N(E) + \mu N \quad , \end{aligned} \quad (5.17)$$

$$E_{DC}\{n(\mathbf{r})\} = - \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \tilde{V}_{eff}(\mathbf{r}) + U\{n(\mathbf{r})\} + E_{XC}\{n(\mathbf{r})\} \quad . \quad (5.18)$$

Der Einteilchenbeitrag enthält nur noch Terme, die sich relativ unkompliziert aus der Einteilchenzustandsdichte ergeben. Diese wiederum erhält man aus der Spur der GREENSchen Funktion. Der Doppelzählbeitrag kompensiert die doppelte Zählung der potentiellen Energie der Ladungsdichte $n(\mathbf{r})$ im Versuchspotential $V_{eff}(\mathbf{r})$ aufgrund der Umschreibung der kinetischen Energie. Er enthält die numerisch aufwendige COULOMB-Wechselwirkung der Elektronen untereinander in HARTREE-Näherung. Außerdem werden die Korrekturen aufgrund von Austausch- und Korrelationseffekten in $E_{DC}\{n(\mathbf{r})\}$ berücksichtigt.

Im weiteren sollen die Eigenschaften der beiden Anteile bezüglich einer Variation der Dichte und des Versuchspotentials diskutiert werden. Daraus ergeben sich die Vorteile der gewählten Unterteilung.

Extremaleigenschaften

Aus der Definition beider Anteile ergibt sich das Verhalten bei Variation der Dichte um die Grundzustandsdichte $n_0(\mathbf{r})$

$$\delta E_{SP}\{n(\mathbf{r})\}|_{n=n_0} = \int d^3\mathbf{r} \left[\frac{\delta T\{n(\mathbf{r})\}}{\delta n(\mathbf{r})}\Big|_{n=n_0} + \tilde{V}_{eff}(\mathbf{r}) - \mu \right] \delta n(\mathbf{r}) \quad . \quad (5.19)$$

Ist $\tilde{V}_{eff}(\mathbf{r})$ eine gute Näherung für das effektive Potential $V_{eff}(\mathbf{r})$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = \frac{\delta W\{n(\mathbf{r})\}}{\delta n(\mathbf{r})}\Big|_{n=n_0} \quad , \quad (5.20)$$

so sind die Abweichungen in erster Ordnung von $\delta n(\mathbf{r})$. Damit ist $E_{SP}\{n_0(\mathbf{r})\}$ extremal bezüglich einer Variation der Teilchendichte. Aus der Stationarität des gesamten Energiefunktionals folgt, daß auch der Doppelzählbeitrag extremal wird

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_{DC}\{n(\mathbf{r})\}}{\delta n(\mathbf{r})}\Big|_{n=n_0} &= - \int d^3\mathbf{r} \left(\tilde{V}_{eff}(\mathbf{r}) - V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \delta n(\mathbf{r}) \\ &= O((\delta n)^2) \quad . \end{aligned} \quad (5.21)$$

Damit ergibt sich auch, daß die Energiebeiträge E_{SP} und E_{DC} um eine Größenordnung genauer sind, als die zu einem Versuchspotential $\tilde{V}_{eff}(\mathbf{r})$ bestimmte Ladungsdichte $n(\mathbf{r})$. Gegenüber einer Variation des Versuchspotentials $\tilde{V}_{eff}(\mathbf{r})$ sind beide Anteile nicht extremal. Es ergibt sich ein entgegengesetztes Verhalten für beide Anteile

$$\delta E_{SP}\{n(\mathbf{r})\} = \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \delta \tilde{V}_{eff}(\mathbf{r}) \quad , \quad (5.22)$$

$$\delta E_{DC}\{n(\mathbf{r})\} = - \delta E_{SP}\{n(\mathbf{r})\} \quad . \quad (5.23)$$

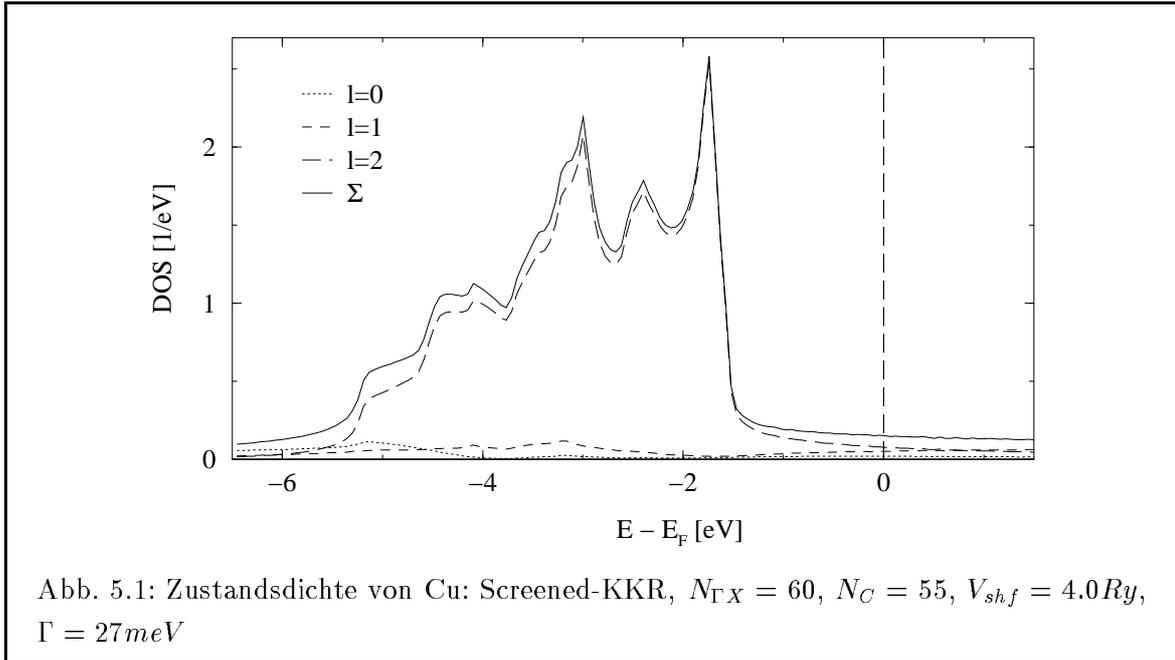
Daraus ergeben sich zwei Konsequenzen. Die Gesamtenergie ist stationär bezüglich Variationen des Versuchspotentials $\tilde{V}_{eff}(\mathbf{r})$. DRITTLER [58] verwies darauf, daß es dazu in numerischen Behandlungen unbedingt notwendig ist, zur Berechnung der Doppelzählbeiträge exakt das gleiche Versuchspotential wie zur Berechnung der Einteilchenenergien zu verwenden.

5.3 Komplexe Energieintegration

Kernpunkt des KKR-GF-Formalismus im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie ist die Berechnung der elektronischen Ladungsdichte. Die stark in Kernnähe gebundenen Rumpfstände werden im Rahmen von Atomrechnungen bestimmt. Die Valenzladungsdichte wird aus der Spur der GREENSchen Funktion ermittelt. Sie wird durch eine Energieintegration über die Diagonalelemente der GREENSchen Funktion $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, E)$ zwischen dem Bandboden der Valenzbänder E_{Bot} und dem chemischen Potential μ

$$n_V(\mathbf{r}) = \int_{E_{Bot}}^{\mu} dE n(\mathbf{r}, E) = -\frac{1}{\pi} \Im \int_{E_{Bot}}^{\mu} dE G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, E) \quad (5.24)$$

bestimmt. Die lokale Zustandsdichte besitzt entlang der rellen Achse eine sehr starke Struktur, die durch VAN-HOVE-Singularitäten geprägt ist. Eine typische Zustandsdichte ist in Abb. 5.1 dargestellt. Um die Integration numerisch auszuführen, wäre ein sehr dichtes Netz mit etwa 1000 Energiestützstellen notwendig.



Komplexe Energiekontur

Die GREENSche Funktion $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, E)$ lässt sich analytisch auf dem physikalischen Blatt der komplexen Energieebene fortsetzen. Unterhalb der reellen Achse besitzt sie einen Verzweigungsschnitt parallel zu dieser. Die δ -artige Struktur des Imaginärteils der GREENSchen Funktion auf der reellen Achse ist für komplexe Energien in Form von LORENTZ-Peaks verbreitert [50]. Die GREENSche Funktion ist für komplexe Energien entfernt von der reellen Achse weniger strukturiert und einer numerischen Behandlung gut zugänglich. Aufgrund der Analytizität der GREENSchen Funktion lässt sich die Kontur der Energieintegration in Gl. (5.24) unter Beibehaltung von Anfangs- und Endpunkt auf dem physikalischen Blatt der komplexen Energieebene verändern [95, 96, 97]. Die Kontur sollte möglichst kurz sein, jedoch aber weit entfernt von der reellen Achse liegen. Da die GREENSche Funktion in der Nähe des chemischen Potentials meist eine komplizierte Struktur besitzt, ist für diesen Teil des Pfades eine hohe Stützstellendichte mit kleinem Imaginärteil der Energie nötig. Es wurde nach einer Kontur gesucht, die in Gebieten der komplexen Energieebene verläuft, in denen die GREENSche Funktion wenig strukturiert ist. Die komplexe Energieintegration erweist sich auch für die Berechnung der GREENSchen Funktion translationsinvarianter Systeme mittels BRILLOUIN-Zonenintegration als vorteilhaft. Die fouriertransformierte GREENSche Funktion $G(\mathbf{k}, E)$ besitzt an den Stellen der Energieeigenwerte $E_{\mathbf{k}}^{\nu}$ δ -förmige Polstellen (s. Abschnitt 2.2.5). Diese Strukturen sind für komplexe Energien verbreitert. Somit lässt sich die Integration im reziproken Raum mit weniger Stützstellen und hoher Genauigkeit ausführen (s. Anhang D). Um eine solche komplexe Kontur zu finden, bot es sich an, eine Besetzungsfunktion für die Einteilchenzustände einzuführen.

FERMI-DIRAC-Verteilung

Von WILDBERGER u.a. wurde vorgeschlagen, die FERMI-DIRAC-Verteilung für die Besetzung der fermionischen Zustände zu benutzen [50, 74]. Die Einteilchenzustände werden entsprechend einer Verteilung bei endlicher Temperatur besetzt

$$\begin{aligned} f_T(E) &= \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1} \quad , \\ n(E) &\rightarrow f_T(E)n(E) \quad , \\ n(\mathbf{r}, E) &\rightarrow f_T(E)n(\mathbf{r}, E) \quad . \end{aligned} \quad (5.25)$$

Jedoch zielt dies nicht darauf ab, die Eigenschaften des Systems bei endlichen Temperaturen zu berechnen. Die Einführung dieser Besetzungsfunktion dient nur dazu, die numerische Handhabbarkeit der Energieintegration zu verbessern. Die verwendeten Temperaturen T sind klein gegen die Entartungstemperatur der Elektronen E_F . Es werden in sehr guter Näherung die Grundzustandseigenschaften des Systems berechnet. In Testrechnungen haben sich Temperaturen zwischen 500 und 1000 K als die günstigsten erwiesen [50, 74]. Der Einfluß auf Ladungsdichte und Gesamtenergien ist sehr gering, jedoch wird die Wahl einer günstigen komplexen Energiekontur ermöglicht.

Um die Stationarität des Gesamtenergiefunktionalen bezüglich der Verteilungsfunktion $f_T(E)$ zu gewährleisten, muß ein Zusatzterm hinzugefügt werden [98]. Im Fall der FERMI-DIRAC-Verteilung läßt sich dieser mit dem Term $-TS$ beim Übergang zum großkanonischen Energiefunktional $\Omega_{\mu,T}\{n(\mathbf{r})\}$ identifizieren [99, 100]. Dabei entspricht S der Entropie wechselwirkungsfreier fermionischer Teilchen bei der Temperatur T . Für allgemeine Besetzungsfunktionen kann gezeigt werden, daß das Energiefunktional die folgende Form annimmt [74]

$$\Omega_{\mu,T}\{n(\mathbf{r})\} = - \int_{-\infty}^{\infty} dE f_T(E) N(E) + \mu N + E_{DC}\{n(\mathbf{r})\} \quad . \quad (5.26)$$

Diese Erweiterung des Energiefunktionalen wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht implementiert. Die Gesamtenergien der betrachteten Systeme wurden nach Gln. (5.17, 5.18) berechnet.

Integrationspfad

Die FERMI-DIRAC-Verteilung wurde in Gl. (5.25) für reelle Energien definiert. Sie kann analytisch auf komplexe Energien z fortgesetzt werden. Sie besitzt jedoch Polstellen an den Energien

$$\begin{aligned} z &= \mu + i(2n - 1)\Gamma, & \Gamma &= \pi k_B T \quad , \\ n &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad . \end{aligned} \quad (5.27)$$

Diese werden als MATSUBARA-Pole bezeichnet. $f_T(z)$ ist periodisch mit

$$f_T(z + i2n\Gamma) = f_T(z), \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad . \quad (5.28)$$

Das heißt, auf einer Geraden parallel zur reellen Achse mit einem Abstand $2n\Gamma$ nimmt sie die gleichen Werte wie auf der reellen Achse an. Somit kann eine günstige Kontur ähnlich der in [74] beschriebenen gewählt werden (s. Abb. 5.2).

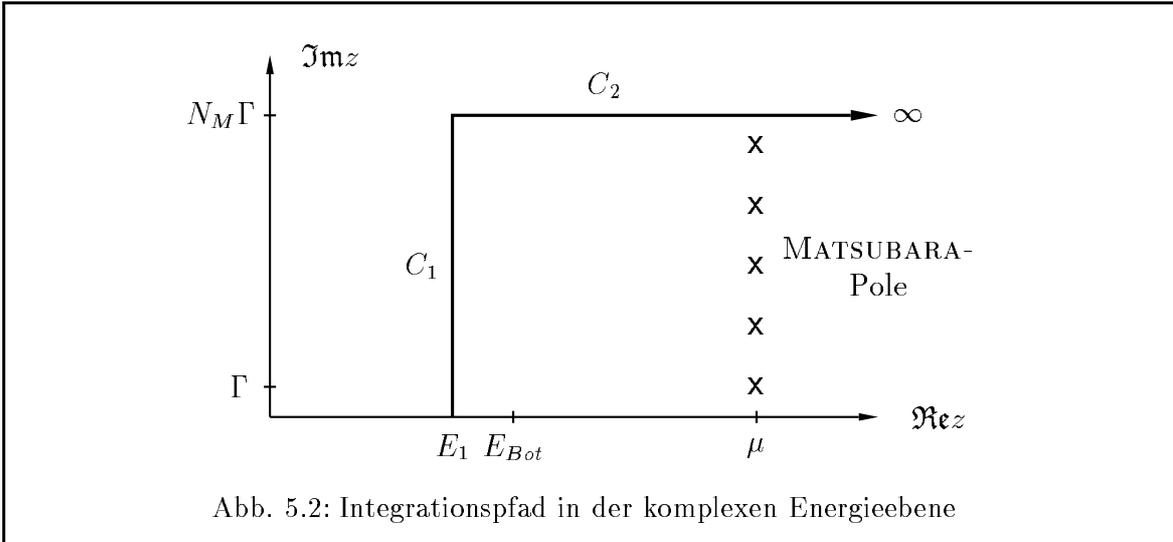


Abb. 5.2: Integrationspfad in der komplexen Energieebene

Unter Benutzung der FERMI-DIRAC-Verteilungsfunktion berechnet sich die Valenzladungsdichte wie folgt

$$n_v(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\pi} \Im \int_{E_{Bot}}^{+\infty} dE f_T(E) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, E) \quad . \quad (5.29)$$

Dieses Integral kann durch ein Konturintegral entlang der Kontur C , bestehend aus den Teilstücken C_1 und C_2 ersetzt werden

$$C_1 = \{z = E_1 + i\alpha 2N_M\Gamma, 0 \leq \alpha \leq 1\} \quad , \quad (5.30)$$

$$C_2 = \{z = E_1 + \alpha + i2N_M\Gamma, \alpha \geq 0\} \quad . \quad (5.31)$$

E_1 ist kleiner als der Bandboden E_{Bot} der Valenzbänder zu wählen. In Testrechnungen hat sich ein Wert von der Größenordnung $2N_M\Gamma$ als ausreichend erwiesen. N_M ist als Parameter wählbar. Es gibt die Anzahl der von der Kontur eingeschlossenen Polstellen z_n an

$$z_n = \mu + i(2n - 1)\Gamma, n = 1, 2, \dots, N_M \quad . \quad (5.32)$$

Die Lage von C_2 ist so gewählt, daß $f_T(z)$ die gleichen Werte wie auf der reellen Achse annimmt. Das ist besonders für die Integration im Bereich von $\Re z \approx \mu$ vorteilhaft. Die Größe von N_M ist als Kompromiß des Abstandes von C_2 von der reellen Achse und der Anzahl der zu berechnenden Polstellen zu wählen. Je weiter C_2 von der reellen Achse entfernt ist, um so strukturloser ist der Verlauf von $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, z)$ und destoweniger Stützstellen sind auf C_2 nötig. Da die FERMI-DIRAC-Verteilung für Energien viel größer als μ verschwindet, kommen die wesentlichen Beiträge auf C_2 von den Stützstellen zwischen E_1 und μ .

Entlang C_1 und C_2 wurde eine Gaußsche Quadraturformel zur Integration benutzt [90]. In der Umgebung von μ ist die Lage der Stützstellen auf C_2 entsprechend dem Verhalten der FERMI-DIRAC-Verteilung modifiziert.

Für die Valenzladungsdichte ergibt sich damit

$$\begin{aligned}
 n_V(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\pi} \Im \left[\int_{C_1+C_2} f_T(z) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, z) + \right. \\
 &\quad \left. 2\pi i \sum_{n=1}^{N_M} \text{Res} (f_T(z_n) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, z_n)) \Big|_{z_n=\mu+i(2n-1)\Gamma} \right], \\
 \Gamma &= \pi k_B T \quad .
 \end{aligned} \tag{5.33}$$

Die Residuen an den Polstellen von $f_T(z_n)$ ergeben sich zu

$$\text{Res} (f_T(z_n) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, z_n)) \Big|_{z_n=\mu+i(2n-1)\Gamma} = -k_B T G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, z_n) \quad . \tag{5.34}$$

Für die im Kapitel 7 vorgestellten Anwendungen wurden 11 Stützstellen auf der Kontur C und $N_M = 5$ Polstellen bei einer Temperatur von 800K verwendet.

Im Anhang D wird ein Kriterium für die Dichte des Stützstellennetzes der BRILLOUIN-Zonenintegration in Abhängigkeit des Imaginärteils der Energie z vorgestellt. Es ergibt sich, daß an den verschiedenen Energiestützstellen sehr unterschiedliche \mathbf{k} -Dichten bei gleichbleibender numerischer Genauigkeit verwendet werden können. Das spart bis zu 85% Rechenzeit ein. Zur Charakterisierung wird jeweils die Dichte des \mathbf{k} -Stützstellennetzes am Pol z_1 mit dem kleinsten Imaginärteil der Energie angegeben. Diese wird durch die Anzahl $N_{\Gamma X}$ der Stützstellen auf der Linie $\bar{\Gamma} - X$ charakterisiert.

5.4 Magnetische Austauschkopplung und Frozen-Potential-Näherung

Mit der *ab-initio* Tight-Binding-Formulierung der KKR-GF-Methode ist es möglich geworden, selbstkonsistente Berechnungen der Elektronenstruktur von sehr großen Elementarzellen durchzuführen. Dies soll zur Beschreibung der magnetischen Zwischenlagenaustauschkopplung (*interlayer exchange coupling*, IEC) im Rahmen eines Superzellenzugangs genutzt werden. Die Ergebnisse werden im Abschnitt 7.1 diskutiert.

Modellierung der Schichtsysteme

Die magnetischen Vielfachschichten werden als ideale Festkörper mit einer künstlichen Überstruktur modelliert. Diese Systeme besitzen eine periodische Schichtstruktur senkrecht zu einer Vorzugsrichtung. Die Schichtnormale entspricht der Wachstumsrichtung. Diese soll im folgenden immer die z -Richtung sein. Die Systeme werden aufgrund der 3-dimensionalen Translationsinvarianz durch eine große, langgestreckte Elementarzelle (Superzelle) charakterisiert.

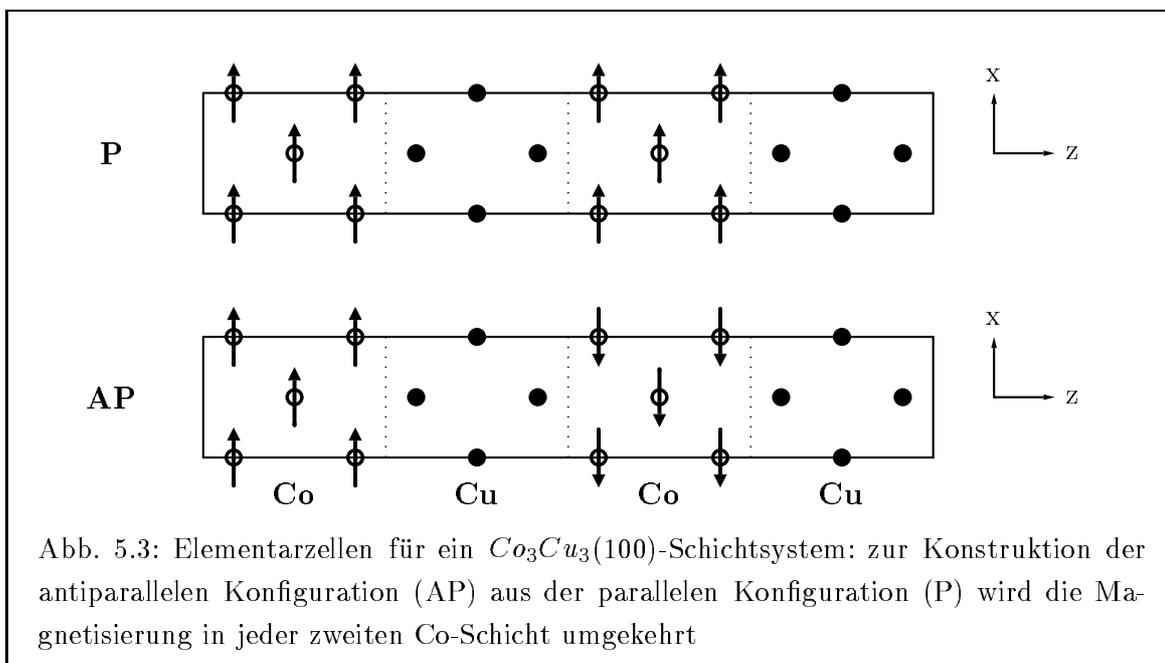
Die Beschreibung im Rahmen einer Superzelle erweist sich im Vergleich zu anderen Verfahren von Vorteil, weil die in diesen Systemen beobachteten Phänomene der Zwischenlagenaustauschkopplung und des Supermagnetwiderstandes auf gleicher Grundlage beschrieben werden können [93, 101, 102].

Strukturfehler, die aus den unterschiedlichen Gitterkonstanten der unterschiedlichen Komponenten herrühren, wie Versetzungen oder Korngrenzen, werden im Rahmen dieses Zugangs vernachlässigt. Die Struktur der Grenzflächen in den experimentell verwendeten Schichtsystemen wird durch die Wachstumsbedingungen bestimmt. In unserem Modell werden ideal glatte Grenzflächen vorausgesetzt. Im folgenden wollen wir uns auf Co/Cu-Vielfachschichten beschränken, deren Vorzugsrichtung die kristallographische (100)-Richtung ist. Beide Metalle kristallisieren in dünnen Schichten in gleicher Symmetrie (fcc). Unter entsprechenden Bedingungen kommt es bei diesem Schichtsystem zu einem guten lagenweisen Wachstum [103] mit relativ glatten Grenzflächen.

Wir nehmen an, daß sich alle Atome auf Gitterplätzen eines fcc-Gitters befinden (prinzipielles Gitter). Dies vernachlässigt die Relaxation des Lagenabstandes aufgrund der unterschiedlichen atomaren Volumina. Es vereinfacht jedoch die Anwendung der Screened-KKR-Methode. Eine Berücksichtigung der Gitterrelaxation würde den numerischen Aufwand erheblich erhöhen. Er würde jedoch trotzdem linear mit der Größe der Elementarzelle skalieren.

Da es sich um reine Metalle handelt, kann die Elementarzelle so gewählt werden, daß jede atomare Lage durch ein Atom charakterisiert wird. Prinzipiell können auch Schichtsysteme behandelt werden, die geordnete Legierungen enthalten. Dann sind i.a. mehrere Atome zur Charakterisierung einer atomaren Lage notwendig.

Wir betrachten Co/Cu(100)-Vielfachschichten bei denen die Dicke der einzelnen Schichten zwischen 3 und 27 Monolagen (ML) variiert wurde. Es wurden Elementarzellen mit bis zu 66 Atomen behandelt. In weiterführenden Rechnungen wurden mittlerweile auch Elementarzellen mit bis zu 512 Atomen behandelt. Aufgrund der Charakteristik der Screened-KKR-Methode steigt der numerische Aufwand dafür linear mit der Zellengröße an.



Eine typische Elementarzelle für ein relativ kleines System mit einer Co- bzw. Cu-Dicke von jeweils 3 Monolagen ist in Abb. 5.3 gezeigt. Die Systeme sollen durch eine Notation der

Form Co_mCu_n beschrieben werden. Es werden jeweils 2 magnetische Konfigurationen des Systems betrachtet - die parallele Konfiguration (P), in der alle Momente der magnetischen Lagen gleichgerichtet sind, und die antiparallele Konfiguration (AP), in der die Momente benachbarter magnetischer Schichten jeweils entgegengesetzt orientiert sind. Die parallele Konfiguration wird selbstkonsistent berechnet. Die erhaltene Gesamtenergie wird mit E_P bezeichnet. Aus dem selbstkonsistenten Potential der parallelen Konfiguration läßt sich ein gutes Versuchspotential $\tilde{V}_{eff}(\mathbf{r})$ zur Beschreibung der antiparallelen Konfiguration konstruieren. Dazu werden in einer der beiden magnetischen Lagen, die die Elementarzelle enthält, und den benachbarten nichtmagnetischen Atomlagen die Potentiale bezüglich der Spinrichtung ausgetauscht. Unter der Annahme eines festgehaltenen chemischen Potentials wird für dieses Testpotential die Gesamtenergie E_{AP} bestimmt. Als Maß für die Stärke der Zwischenlagenaustauschkopplung betrachten wir die Differenz der Gesamtenergien der parallelen bzw. antiparallelen magnetischen Konfiguration

$$\Delta E_{IEC} = E_P - E_{AP} \quad . \quad (5.35)$$

Eine positive Energiedifferenz beschreibt dabei einen Grundzustand mit antiparalleler Ausrichtung der Momente, der auch als Zustand antiferromagnetischer Kopplung bezeichnet wird. Es läßt sich eine effektive Wechselwirkungskonstante J der magnetischen Gesamtmomente \mathbf{m}_1 und \mathbf{m}_2 definieren

$$\Delta E_{IEC} = -2J \mathbf{m}_1 \mathbf{m}_2 \quad . \quad (5.36)$$

Über diese ist ein direkter Vergleich mit den experimentell gefundenen Kopplungskonstanten möglich (s. Abschnitt 7.1).

Frozen-Potential-Näherung

Die Frozen-Potential-Näherung erweist sich als sehr nützlich, um die Stärke der Zwischenlagenaustauschkopplung zu bestimmen. Die Grundzustandsenergien beider magnetischer Konfigurationen sind sehr groß (Größenordnung $10^4 Ry$), deren Differenz, die die Stärke der Zwischenlagenaustauschkopplung bestimmt, ist dagegen nur von der Größenordnung $10^{-4} Ry$. Um die Differenz der Gesamtenergie unterschiedlicher magnetischer Konfigurationen von großen Systemen zu bestimmen, hat sich die Frozen-Potential-Näherung (FPA) bewährt [104, 105, 106]. Es hat sich gezeigt, daß unter bestimmten Voraussetzungen die Änderung der Gesamtenergie bei Änderung der magnetischen Konfiguration durch die Einteilchenbeiträge (Gl. (5.17)) beschrieben werden kann. Diese können mit hoher Genauigkeit aus der Zustandsdichte berechnet werden. Die numerisch aufwendigeren Doppelzählbeiträge können meist vernachlässigt werden. OSWALD u.a [106] haben gezeigt, daß zur Berechnung der magnetischen Austauschwechselwirkung zweier Punktdefekte in einer nichtmagnetischen Matrix die Bestimmung der Einteilchenbeiträge ausreichend ist. Es wird dabei die Stationarität der Einteilchen- und Doppelzählbeiträge gegenüber Dichtvariationen ausgenutzt. Weiterhin muß gegeben sein, daß die Polarisierbarkeit und die Austauschverstärkung des Wirtskristalls gering sind.

In einem metallischen Wirtskristall wird die Störung der Ladungsdichte um einen Defekt

auf der Längenskala der atomaren Abstände abgeschirmt. Für größere Abstände zweier Defekte sind die Dichteveriationen, die durch den anderen Defekt hervorgerufen werden, am Defektort gering. Für Edelmetalle ist die Polarisierbarkeit klein. Deshalb sollten hier die Einteilchenbeiträge die richtige Wechselwirkungsenergie liefern. Dies wurde von HOSHINO u.a. [31, 107] für Co-Defektpaare in Cu bestätigt. Sie fanden auch für geringe Abstände der Defekte eine gute Übereinstimmung der Wechselwirkungsenergie im Rahmen der FPA mit den Ergebnissen selbstkonsistenter Rechnungen. Die Berechnung der Austauschwechselwirkung

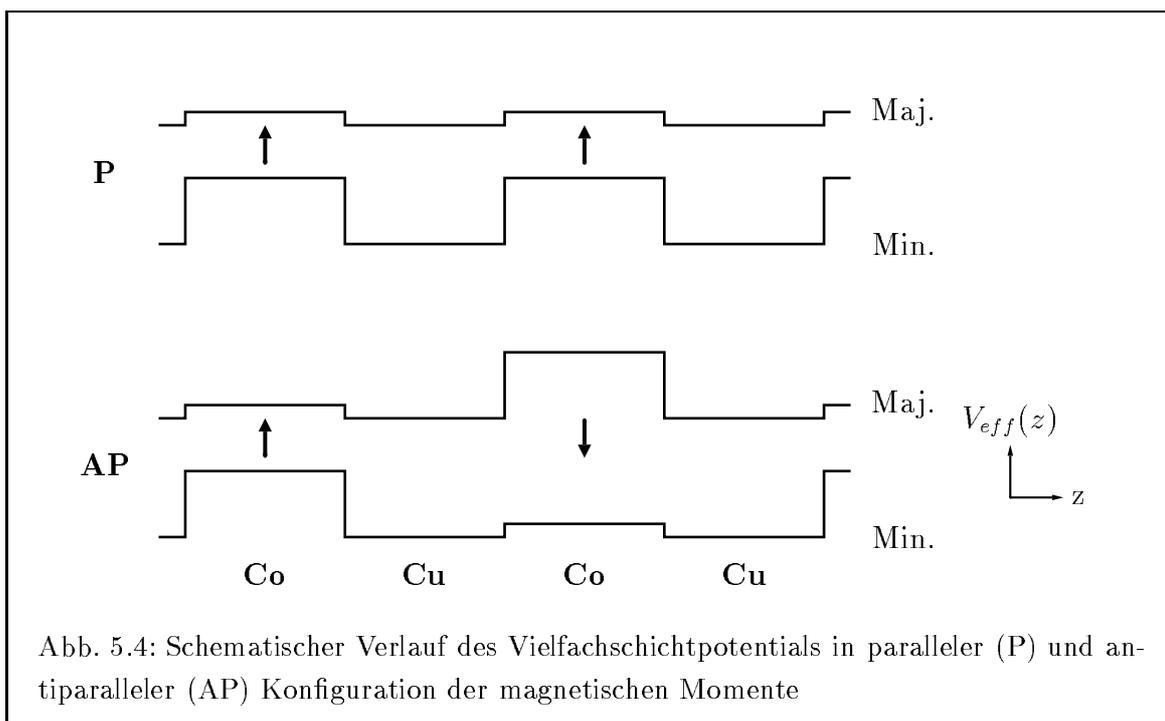


Abb. 5.4: Schematischer Verlauf des Vielfachschichtpotentials in paralleler (P) und antiparalleler (AP) Konfiguration der magnetischen Momente

im Rahmen des Superzellenzugangs ist vergleichbar mit den oben genannten Defektproblemen. Die Co-Schichten können als periodisch wiederholte ebene Defekte in einer Cu-Matrix angesehen werden. Die Ladungs- und Magnetisierungsdichtestörungen klingen mit dem Quadrat des Abstandes von den Co-Schichten im Cu sehr schnell ab. Man kann davon ausgehen, daß das Potential für die antiparallele magnetische Konfiguration, welches aus den selbstkonsistent bestimmten 'eingefrorenen' Potentialen der parallelen Konfiguration konstruiert wurde, ein gutes Versuchspotential ist. Abb. 5.4 zeigt schematisch den Potentialverlauf für beide magnetische Konfigurationen. Im Abschnitt 7.1 wird gezeigt, daß für größere Dicken der nichtmagnetischen Zwischenschicht ($n \gtrsim 7$) die Berechnung der Einteilchenbeiträge ausreichend ist.

Mit Hilfe der Frozen-Potential-Näherung muß für die antiparallele Konfiguration keine selbstkonsistente Potentialbestimmung erfolgen. Die Differenz der Gesamtenergien wird für große Cu-Schichtdicken nur aus den Einteilchenbeiträgen bestimmt.

Kapitel 6

Test der Screened-KKR Methode

6.1 Leeres Gitter - Zustandsdichte

Um die Anwendbarkeit der KKR-Methode in TB-Formulierung zu überprüfen, wurden Testrechnungen an verschiedenen Systemen durchgeführt. Im Mittelpunkt dieses Abschnitts stehen Tests am leeren Gitter. Das leere Gitter bezeichnet ein freies Elektronengas, welches als ein Gitter mit der Kernladungszahl $Z = 0$ aufgefaßt wird. Im Rahmen der MT- oder ASA-Näherung wird das Potential im Inneren der Kugel mit Radius S konstant Null gesetzt. Die Eigenzustände dieses Systems zu positiven Energien sind ebene Wellen. Deswegen stellt die Berechnung der Zustandsdichte sowie der Energieeigenwerte mit einem Formalismus, der auf einer lokalen Basis beruht, eine große Herausforderung dar. Es kann im folgenden gezeigt werden, daß es im Rahmen des Screened-KKR-Formalismus sehr gut gelingt, diese Probleme zu lösen. Der Vorteil des leeren Gitters als Testsystem besteht darin, daß alle Ergebnisse analytisch bekannt sind. Somit sind die auftretenden Abweichungen direkt Unzulänglichkeiten des Formalismus oder seiner numerischen Umsetzung zuzuschreiben.

Da die GREENSche Funktion des leeren Gitters identisch ist mit der des freien Raumes, kann an diesen Systemen die Transformation des KKR-Formalismus in eine TB-Formulierung überprüft werden. Die Transformation sieht schematisch folgendermaßen aus

$$\tilde{g} = (\hat{g}^{-1} - \tilde{t})^{-1} \quad , \quad (6.1)$$

$$G = (\tilde{g}^{-1} - \Delta t)^{-1} \quad , \quad t = 0 \quad , \quad (6.2)$$

$$= (\tilde{g}^{-1} + \tilde{t})^{-1} = \hat{g} \quad . \quad (6.3)$$

Die TB-Formulierung ist formal exakt. Wesentliche Näherungen sind die Lösung von Gl. (6.1) auf einem endlichen Cluster im Ortsraum und die Annahme der endlichen Reichweite der abgeschirmten Strukturkonstanten \tilde{g} . Dies vereinfacht die Lösung von Gl. (6.2) durch Fouriertransformation und BRILLOUIN-Zonenintegration. Die entstehende GREENSche Funktion des leeren Gitters G sollte identisch zu \hat{g} sein und die analytischen Resultate reproduzieren.

Der Energiebereich, in dem diese Transformation des Formalismus möglich ist, wird durch das Auftreten von propagierenden Zuständen im gewählten Referenzsystem festgelegt. Deshalb werden im Abschnitt 6.3 die Eigenschaften der Referenzsysteme (Bandstruktur, Zustandsdichte) näher diskutiert. An den berechneten Größen für das leere Gitter lassen sich

leicht die Grenzen für die Anwendbarkeit des Formalismus ablesen. Es zeigt sich, daß durch eine geschickte Wahl des Referenzsystems im Energiebereich typischer Bandstrukturrechnungen eine sehr hohe Genauigkeit erreichbar ist. Das neue TB-Verfahren ist somit zu genauen Bandstrukturrechnungen von Systemen mit großer Elementarzelle geeignet.

Einfaches Gitter

Es wird die Zustandsdichte eines leeren Gitters mit einer Gitterkonstanten von $6.76a.u.$ berechnet. Das analytische Ergebnis lautet

$$n(E) = \mathcal{V}\sqrt{E} , \quad \mathcal{V} = \frac{V_{at}}{(2\pi)^2} . \quad (6.4)$$

Der Vorfaktor \mathcal{V} sichert die Normierung auf Zustände pro Energieintervall und atomarem Volumen V_{at} . Hierbei wird keine Spinartung berücksichtigt.

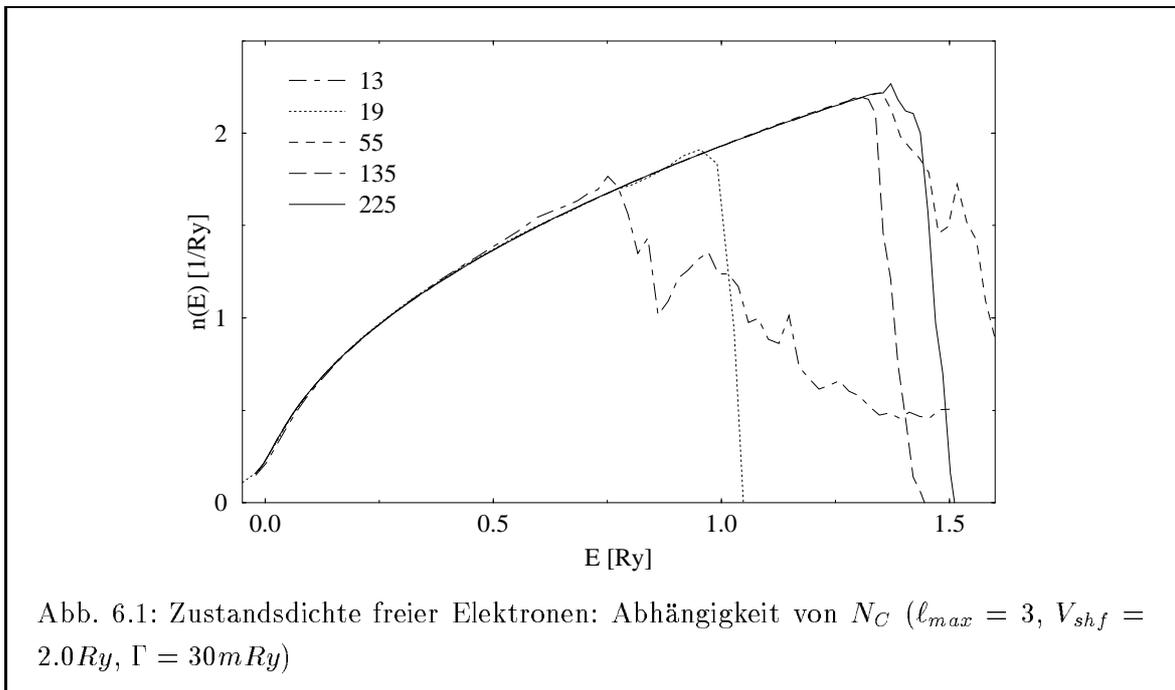
Aufgrund der BZ-Integration mittels der Methode der speziellen Punkte kann die Zustandsdichte nur für komplexe Energien mit einem endlichen Imaginärteil berechnet werden (s. Anhang D). Alle im Rahmen dieser Arbeit berechneten Zustandsdichten wurden auf einer Geraden parallel zur reellen Achse der komplexen Energieebene mit einem konstanten Abstand Γ berechnet. Dieser ist als Parameter jeweils angegeben. Für die Testrechnungen am leeren Gitter wurde ein Γ von $30mRy$ gewählt (entspricht $T = 1500K$). Für die prinzipiellen Aussagen dieser Tests ist das ausreichend und erlaubt eine effiziente BZ-Integration. Für reale Systeme, bei denen die Struktur der Zustandsdichte von Interesse ist, wurde etwa ein Zehntel dieses Wertes genommen. Entsprechend der Größe von Γ sind die Strukturen der Zustandsdichte verbreitert (s. Abschnitt 5.3).

Im folgenden soll zur Charakterisierung der Cluster die Anzahl der enthaltenen Plätze N_C verwendet werden. Um die Zuordnung zu den maximalen Radien R_{max} zu erleichtern, sind in Tab. 6.1 die Größen entsprechender Cluster in einem fcc- bzw. bcc-Gitter zusammengestellt. Zuerst soll der Einfluß der Clustergröße N_C zur Berechnung der abgeschirmten Strukturkonstanten im Ortsraum diskutiert werden. Es wurden abstoßende MT-Potentiale der Höhe $2.0Ry$ als Referenzsystem gewählt.

Tab. 6.1: Anzahl der Atome in einem Cluster mit fcc- bzw. bcc-Symmetrie in Abhängigkeit des Radius R_{max}/a

R_{max}/a	N_C (FCC)	R_{max}/a	N_C (BCC)
0.707	13	0.866	8
1.000	19	1.000	15
1.225	43	1.414	27
1.414	55	1.658	51
1.581	79	2.000	65
1.871	135	2.180	89
2.345	225	2.236	113
2.915	429	2.958	229

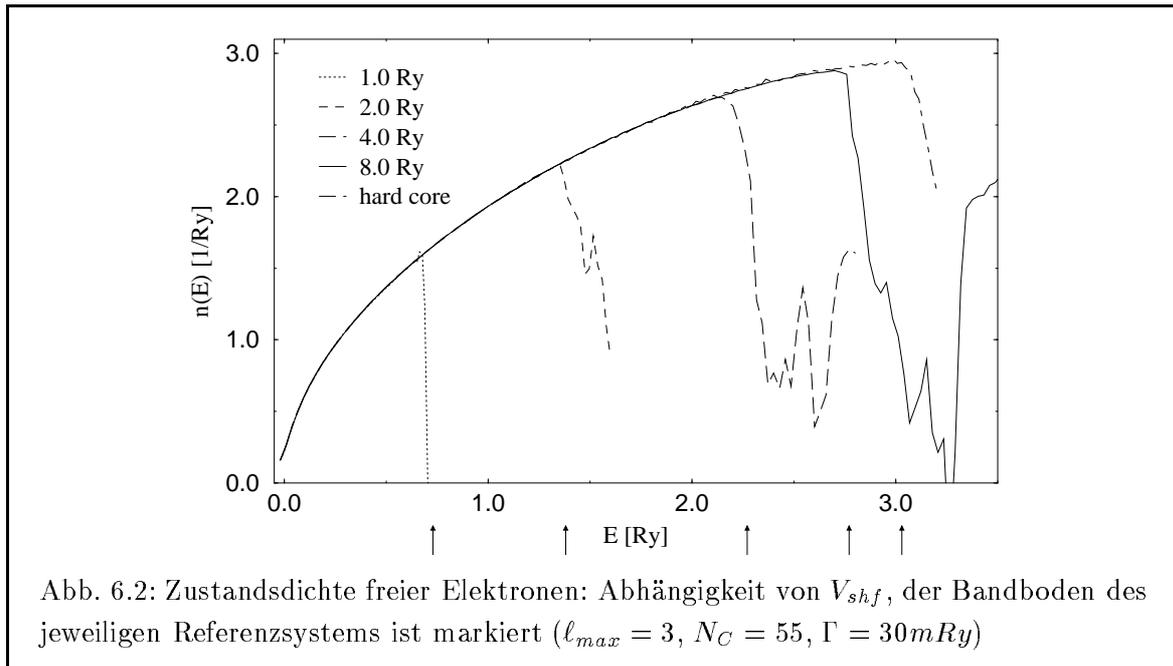
Abb. 6.1 zeigt die berechneten Zustandsdichten $n(E)$ eines leeren fcc-Gitters für verschiedene Clusterdimensionen N_C . Der endliche Wert der Zustandsdichte an der Stelle $E = 0$ wird



durch den Imaginärteil Γ der Energie verursacht. Für sehr kleine Cluster ($N_C = 13, 19$) kann der Verlauf nur für kleine Energien wiedergegeben werden. Besonders für $N_C = 13$ treten für alle Energien systematische Abweichungen auf. Für große Cluster endet der Gültigkeitsbereich des Verfahrens bei etwa derselben Energie. Diese liegt sehr nahe beim Bandboden E_{Bot} des verwendeten Referenzsystems. Für höhere Energien treten sogar negative Zustandsdichten auf. Diese haben keine physikalische Bedeutung. Der Abfall der abgeschirmten Strukturkonstanten mit dem Abstand $R^{n'}$ verlangsamt sich für reelle Energien nahe bei E_{Bot} (s. Abb. 3.7). Deshalb sollte man eine kontinuierliche Abweichung vom exakten Resultat für Energien wenig unterhalb E_{Bot} erwarten. Dies gilt für rein reelle Energien. Durch die analytische Fortsetzung der GREENSchen Funktion in der komplexen Ebene wird der Gültigkeitsbereich des Verfahrens scheinbar vergrößert. In einer weiteren Testrechnung konnte gezeigt werden, daß mit einem entsprechend hohen Wert von Γ auch anscheinend vernünftige Resultate für sehr kleine Cluster bis kurz unter den Bandboden E_{Bot} erhalten werden können. Ab einer Clustergröße von $N_C = 55$ (entspr. $R_{max} = \sqrt{2}a$) wird der Gültigkeitsbereich im wesentlichen durch die Lage des Bandbodens E_{Bot} bestimmt.

Der Einfluß der Höhe der Referenzpotentiale V_{shf} wird in Abb. 6.2 verdeutlicht. Die Lage des Bandbodens E_{Bot} des Referenzsystems ist jeweils markiert. Der Gültigkeitsbereich der Screened-KKR vergrößert sich mit wachsendem V_{shf} entsprechend dem Verhalten von E_{Bot} . Für große Höhen des Shift-Potentials ergibt sich eine Sättigung. Der Grenzfall entspricht dem Modell harter Kugeln mit $V_{shf} \rightarrow \infty$. Die Bandstrukturen der Referenzsysteme werden im Abschnitt 6.3 näher diskutiert.

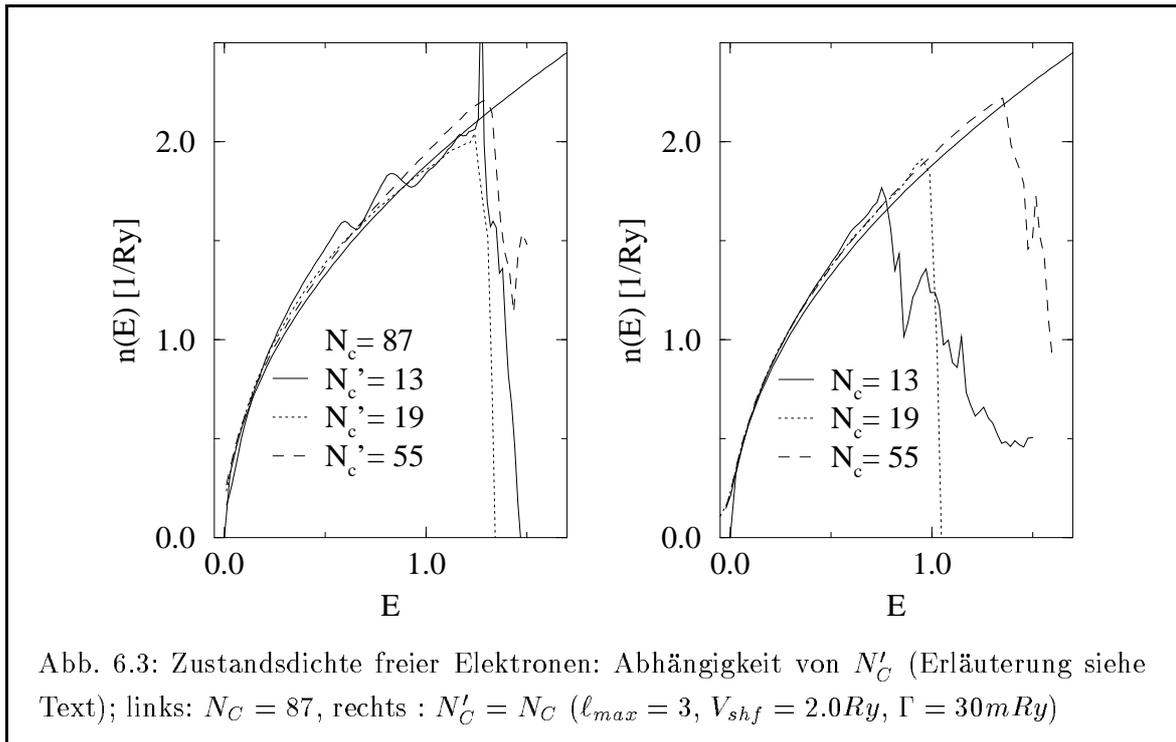
Für typische Bandstrukturrechnungen im Bereich zwischen $0Ry$ und $1Ry$ sollte ein Shift-Potential zwischen $4.0Ry$ und $8.0Ry$ gewählt werden. Für Referenzpotentiale größerer Höhe,



insbesondere für Hard-Core-Potentiale, treten Abweichungen auf, die aus dem Verhalten der radialen Eigenlösungen der einzelnen Potentiale herrühren. Dies wurde auch in Testrechnungen von ZELLER [108] bestätigt.

Im folgenden soll die Frage geklärt werden, was die Ursache für die in Abb. 6.1 gezeigte Abhängigkeit von der Clustergröße ist. Einerseits könnte die Näherung, die abgeschirmten Strukturkonstanten im Ortsraum zu berechnen, versagen. Andererseits könnte die Vernachlässigung von Summanden bei der Fouriertransformation der abgeschirmten Strukturkonstanten in Gl. (E.2) die Ursache sein.

Um dies zu untersuchen, wurden die Strukturkonstanten auf einem Cluster mit 87 Plätzen ($R_{max} = \sqrt{3}a$) berechnet. Zur Berechnung der fouriertransformierten Strukturkonstanten wurden nur N'_C Plätze in Gl. (E.2) berücksichtigt. Die damit erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 6.3 (links) dargestellt. Im rechten Diagramm sind zum Vergleich die Ergebnisse dargestellt, die man für die entsprechenden Clustergrößen unter Einbeziehung aller Plätze in die Fouriertransformation erhält. Außerdem ist die exakte Lösung $\propto \sqrt{E}$ als durchgezogene Linie eingezeichnet. Es zeigt sich, daß sich durch die verbesserte Berechnung der Strukturkonstanten auf einem größeren Cluster der Gültigkeitsbereich des Verfahrens prinzipiell erweitert. Jedoch treten für kleine Energien zusätzliche Fehler auf (siehe $N'_C = 13$). Dieses Phänomen wird als 'Down-Folding' bezeichnet. Es wurde bereits von ZELLER u.a. beschrieben [108, 109]. Durch die Berechnung der Strukturkonstanten auf einem großen Cluster werden die der inneren Schalen mit einer hohen Genauigkeit bestimmt. Wie im Abschnitt 3.3 dargestellt, sind die Fehler der Strukturkonstanten im wesentlichen auf die äußere Schale des Clusters beschränkt und zeigen immer die gleiche Tendenz. Die Beschränkung der Fouriertransformation auf endlich viele Schalen verursacht weitere Fehler. Deshalb ist es möglich, daß sich in bestimmten Fällen die Fehler bei der Berechnung der Strukturkonstanten und die Fehler der Fouriertransformation kompensieren. In Abb. 6.3 (links) sind also die Fehler der Fouriertransformation



erkennbar. Das Abschneiden der Summation in der Fouriertransformation hat nur einen geringen Einfluß. Der in Abb. 6.3 (rechts) dargestellte Verlauf ist wie folgt erklärbar. Für sehr kleine Energien (ca. $0.5Ry$) kompensieren sich die Fehler der Strukturkonstanten und der Fouriertransformation. Deshalb sind die Abweichungen geringer als im linken Diagramm. Die auftretenden systematischen Abweichungen vom \sqrt{E} -Verhalten rühren vom Imaginärteil Γ der Energie her. Für größere Energien werden die Fehler größer, bis an einer bestimmten Energie eine abrupte Zunahme der Abweichungen erfolgt. Dies wird durch einen elektronischen Zustand verursacht, der den endlichen Cluster der Referenzpotentiale durchtunnelt. Dieser ist ähnlich zu den Kanalzuständen im unendlichen Referenzsystem. Für größere Cluster nähert sich die Energie dieses Zustands dem Bandboden E_{Bot} des unendlich ausgedehnten Systems aus Referenzpotentialen.

Anhand dieser Diskussion ist erkennbar, daß sich die systematischen Fehler bei der Verwendung kleiner Cluster nur in einem relativ kleinen Energiebereich klar abschätzen lassen. Durch die Wahl des Shift-Potentials läßt sich dieser Bereich jedoch soweit erweitern, daß auch selbstkonsistente Dichteberechnungen mit moderater Genauigkeit unter Verwendung kleiner Cluster $N_C = 13, 19$ durchführbar sind (s.a. [108] und Abschnitt 6.4).

Struktureller Übergang

Im folgenden soll die Screened-KKR-Methode an einem Gitter getestet werden, dessen lokale Symmetrie von Platz zu Platz variiert. Dies tritt z.B. in Vielfachschichten auf, die aus Materialien bestehen, die in unterschiedlichen Gittern (z.B. fcc und bcc) kristallisieren. Bilden die Gitterkonstanten ein bestimmtes Verhältnis, erfolgt im wesentlichen ein lagenweises Wachstum in einer künstlichen Überstruktur. Ein typischer Vertreter für solche Vielfachschichten

ist Fe/Ag. Die strukturellen und magnetischen Eigenschaften dieses Systems wurden vielfach untersucht [110, 111, 112, 113]. Im folgenden soll ein leeres Gitter untersucht werden, dessen Struktur der einer fcc-bcc-(100)-Überstruktur entspricht.

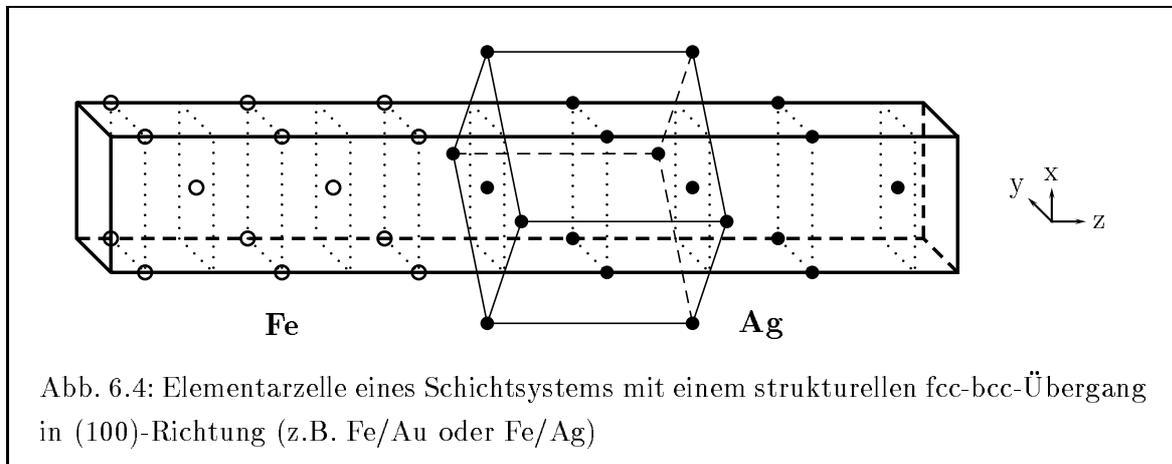
Ein epitaktisches Wachstum erfolgt, wenn die fcc-Gitterkonstante um einen Faktor $\sqrt{2}$ größer als die des bcc-Materials ist

$$a_{FCC} = \sqrt{2}a_{BCC} \quad . \quad (6.5)$$

Für Ag und Fe ergibt sich ein Verhältnis von 1.44 [114]. Bei einem Wachstum entlang der (100)-Richtung ordnen sich die (110)-Richtung der einen Komponente parallel zur (100)-Richtung der anderen Komponente und umgekehrt. Die Gitter wachsen um einen Winkel von 45° gegeneinander gedreht aufeinander.

Für die idealisierte Struktur wurden folgende Gitterkonstanten gewählt. Die in-plane Gitterkonstante a wurde mit $5.46a.u.$ festgelegt. Dies entspricht der Ag-Volumengitterkonstanten. Die Lagenabstände wurden mit $d_{Fe} = 2.66a.u.$, $d_{Ag} = 3.86a.u.$ sowie $d_{Fe-Ag} = \frac{d_{Fe}+d_{Ag}}{2} = 3.26a.u.$ gewählt. Dies gewährleistet die Erhaltung des atomaren Volumens beider Komponenten.

Es wurde eine Superzelle mit 5 Fe-Plätzen und 5 Ag-Plätzen betrachtet, die eine Schichtstruktur in (100)-Richtung repräsentiert. Die Umgebung der zentralen Fe-Plätze besitzt bcc-Symmetrie, die der zentralen Ag-Plätze fcc-Symmetrie. Der Aufbau der Elementarzelle und die relative Lage der fcc- und bcc-Symmetrieachsen zueinander ist in Abb. 6.4 dargestellt. Zur Verdeutlichung ist die kubische Elementarzelle der fcc-Struktur angedeutet.



Für das Referenzsystem wurden MT-Potentiale mit einer Höhe von $4.0Ry$ gewählt. Die Radien der Kugeln an den Fe- bzw. Ag-Plätzen wurden unterschiedlich gewählt, um eine gleichmäßige Raumauffüllung zu gewährleisten. Zur Berechnung der abgeschirmten Strukturkonstanten wurden Cluster mit Radien von $1a$ bzw. $\sqrt{2}a$ betrachtet. Damit ergab sich, daß sich das prinzipielle Gitter mit 6 verschiedenen Clustern vollständig überdecken läßt. Die Anzahl der Plätze in den einzelnen Clustern variierte für den kleinen Radius zwischen 19 und 27 und für den größeren Radius zwischen 55 und 65.

Es wurde die lokale Zustandsdichte für die einzelnen ASA-Kugeln in der Elementarzelle berechnet. Die Clustergröße sowie die Dicke der Superlage N_P wurden variiert. Die erhaltenen

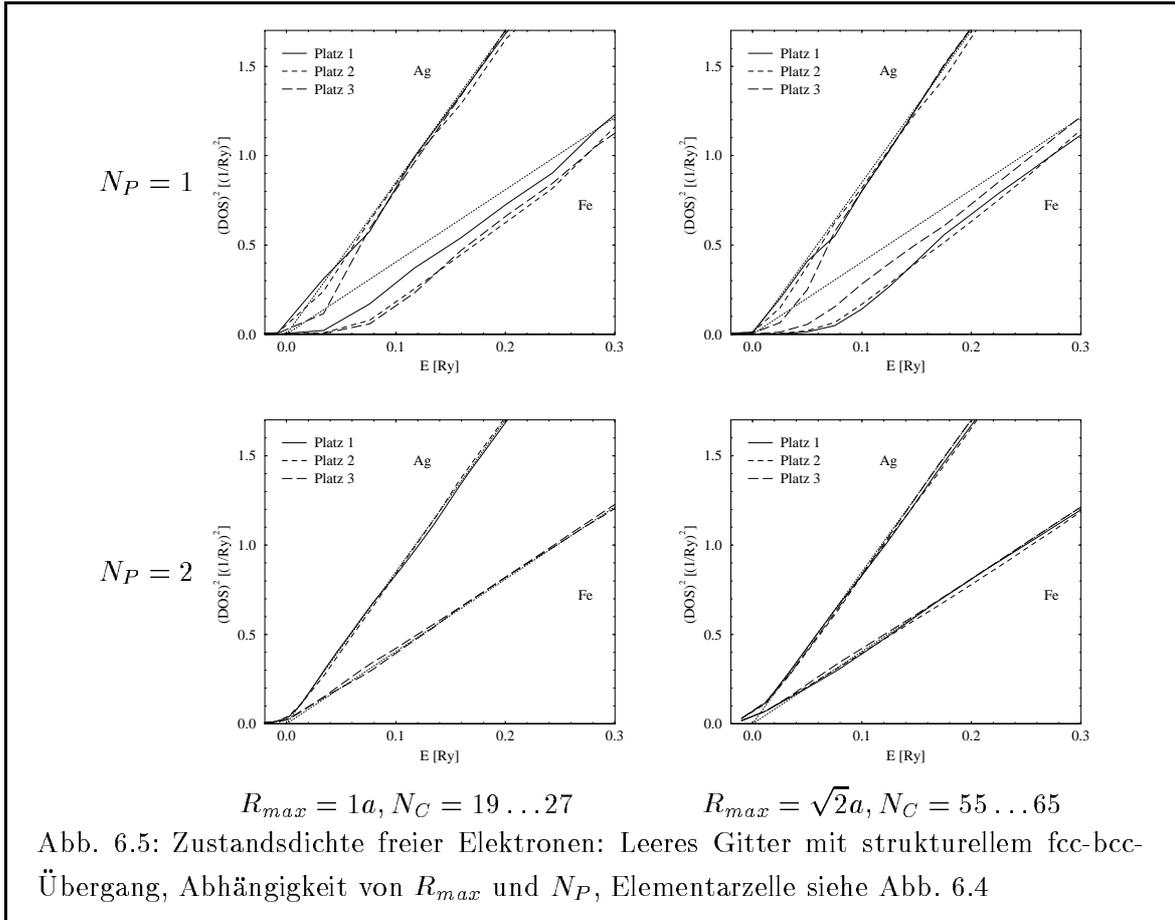


Abb. 6.5: Zustandsdichte freier Elektronen: Leeres Gitter mit strukturellem fcc-bcc-Übergang, Abhängigkeit von R_{max} und N_P , Elementarzelle siehe Abb. 6.4

Ergebnisse für Energien kleiner $0.3Ry$ sind in Abb. 6.5 dargestellt. Zur besseren Verdeutlichung der Abweichungen ist das Quadrat der Zustandsdichte dargestellt. Die analytischen Resultate sind zum Vergleich mit gepunkteten Linien gezeigt. Bei einer Dicke der Superlage N_P von 1 treten für beide Clustergrößen systematische Fehler auf. Diese resultieren aus der Vernachlässigung der Fourierkomponenten der abgeschirmten Strukturkonstanten mit einem Lagenabstand größer 1. Innerhalb der Lage wurde die Summation stets über alle Plätze im Cluster geführt. Für eine Dicke der Superlage von 2 treten diese Fehler für beide Clustergrößen nicht auf. Das bedeutet, daß zur Berechnung solcher langgestreckter Superzellen mindestens die Kopplungen in den Strukturkonstanten bis zur übernächsten Atomlage berücksichtigt werden müssen. In den im Kapitel 7 vorgestellten Rechnungen zu Co/Cu(100)-Vielfachschichten wurde dies stets beachtet. Die Berechnung der abgeschirmten Strukturkonstanten auf den größeren Clustern hat nur wenig Einfluß in diesem Energiebereich. In Rechnungen für einen größeren Energiebereich zeigt sich, daß sich dadurch der Gültigkeitsbereich des TB-Formalismus vergrößert. Dies entspricht dem in Abb. 6.1 dargestellten Verhalten.

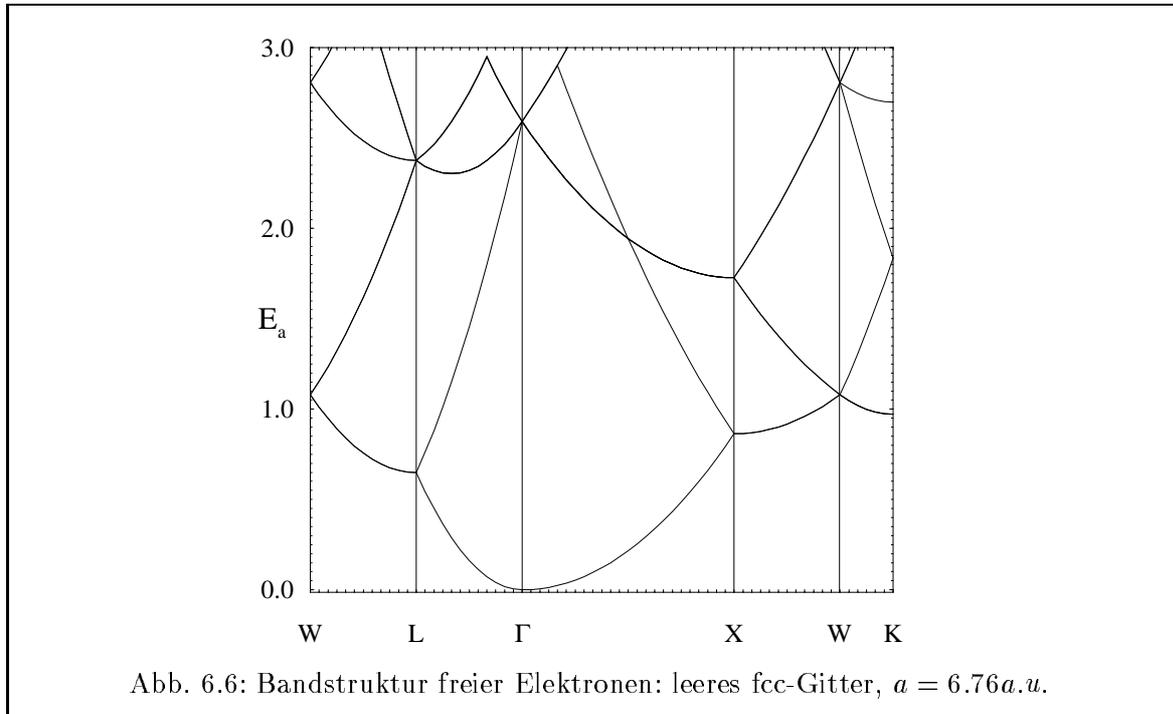
6.2 Leeres Gitter - Eigenwertproblem

Energieeigenwerte

Im folgenden soll die Genauigkeit der Bestimmung der Energieeigenwerte im Rahmen der Screened-KKR-Methode untersucht werden. Der Formalismus wurde im Kapitel 4 erläutert. Dieser Test wird wiederum an einem leeren Gitter vorgenommen. Die Eigenzustände sind ebene Wellen und folgen einer quadratischen Dispersion

$$\begin{aligned}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &\propto e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad , \\ E_{\mathbf{k}} &= |\mathbf{k}|^2 \quad .\end{aligned}\tag{6.6}$$

Aufgrund der Betrachtung als Gitter tritt eine Faltung der freien Dispersion ein. Im folgenden soll ein fcc-Gitter mit einer Gitterkonstante von $6.76a.u.$ untersucht werden. Die entstehende Bandstruktur ist für einige Symmetrielinien auf dem Rand der 1. BRILLOUIN-Zone in Abb. 6.6 dargestellt. Am Punkt X der BRILLOUIN-Zone



$$X = (1, 0, 0) \frac{2\pi}{a}\tag{6.7}$$

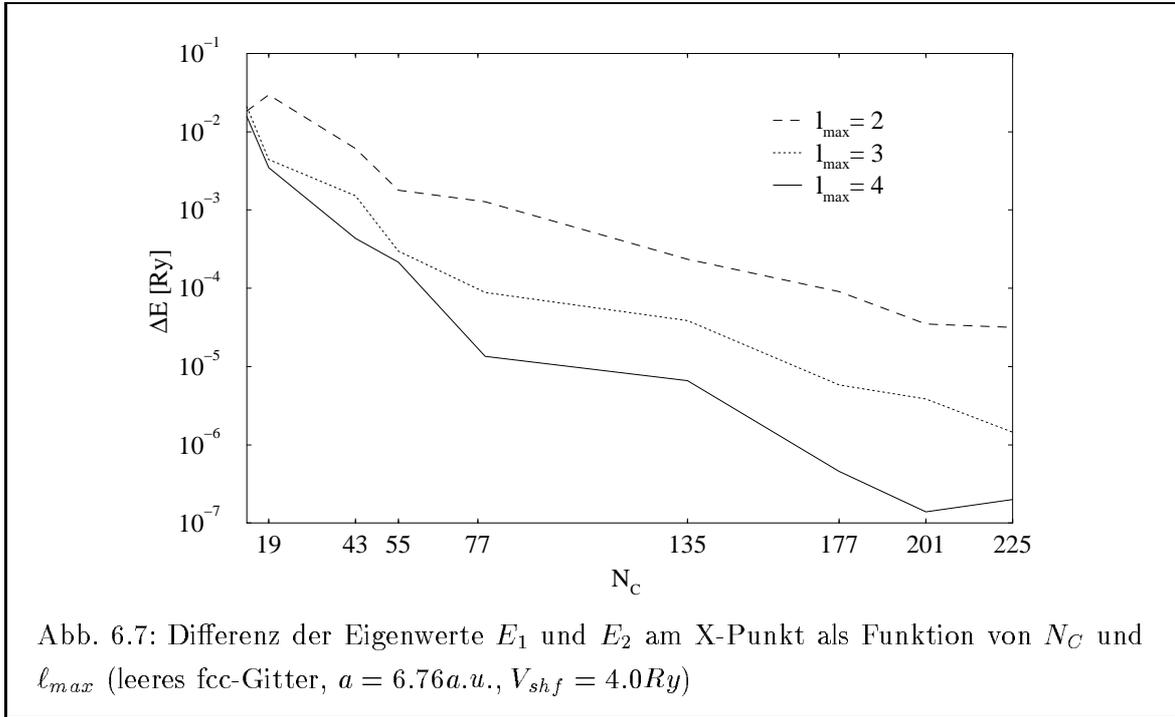
entsteht ein zweifach entarteter Energieeigenwert mit dem exakten Wert

$$E_1^X = E_2^X = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 \approx 0.8639 \quad .\tag{6.8}$$

Es wurden für unterschiedliche Clustergrößen N_C und maximale Drehimpulse ℓ_{max} der Entwicklung der GREENSchen Funktion die Eigenwerte E_1 und E_2 am Punkt X bestimmt. Der der Abstand der Energieeigenwerte ist wie folgt definiert

$$\Delta E = |E_1 - E_2| \quad .\tag{6.9}$$

Beide sollten im Idealfall verschwinden. Es wurden MT-Referenzpotentiale der Höhe $4.0Ry$ verwendet. In Abb. 6.7 ist die Abhängigkeit von den Parametern N_C und ℓ_{max} dargestellt. Die



Konvergenz mit wachsendem ℓ_{max} resultiert aus der besseren Darstellbarkeit der Eigenvektoren mit dem größeren Basissatz. Die Eigenvektoren der freien Elektronen in einer Drehimpulsentwicklung sind analytisch einfach bestimmbar. Dies wird im folgenden Abschnitt näher erläutert. Es ergibt sich, daß bei einem bestimmten ℓ_{max} die Eigenvektoren nicht vollständig nach der zur Verfügung stehenden Basis entwickelt werden können. Der Betrag der nicht entwickelbaren Anteile für $E = 0.869$ ist in Tab. 6.2 angegeben. Diese Anteile sind schon für $\ell_{max} = 2$ sehr gering und verschwinden mit wachsendem ℓ_{max} rasch. Daraus erklärt sich die schon mit $\ell_{max} = 4$ erreichbare hohe Genauigkeit der Energieeigenwerte in diesem Energiebereich. Für höhere Energien sind noch größere Drehimpulse erforderlich.

Tab. 6.2: Summe der nicht darstellbaren Anteile der Eigenvektoren eines freien Elektronengases (ebene Welle) in einer Drehimpulsentwicklung bis ℓ_{max} (leeres fcc-Gitter mit $a = 6.76a.u.$, $E = 0.869Ry$)

ℓ_{max}	Δc
2	$3 \cdot 10^{-2}$
3	$3 \cdot 10^{-3}$
4	$2 \cdot 10^{-4}$

Die Konvergenz mit wachsender Clustergröße N_C resultiert aus der genaueren Bestimmung der abgeschirmten Strukturkonstanten $\tilde{g}(\mathbf{k}, E)$. Es zeigt sich, daß bei genügender Genauigkeit der Drehimpulsentwicklung eine Clustergröße von $N_C = 79$ ausreicht, um Energieeigenwerte mit einer Genauigkeit von $10^{-4}Ry$ zu bestimmen. Da die Basisfunktionen der Symmetrie

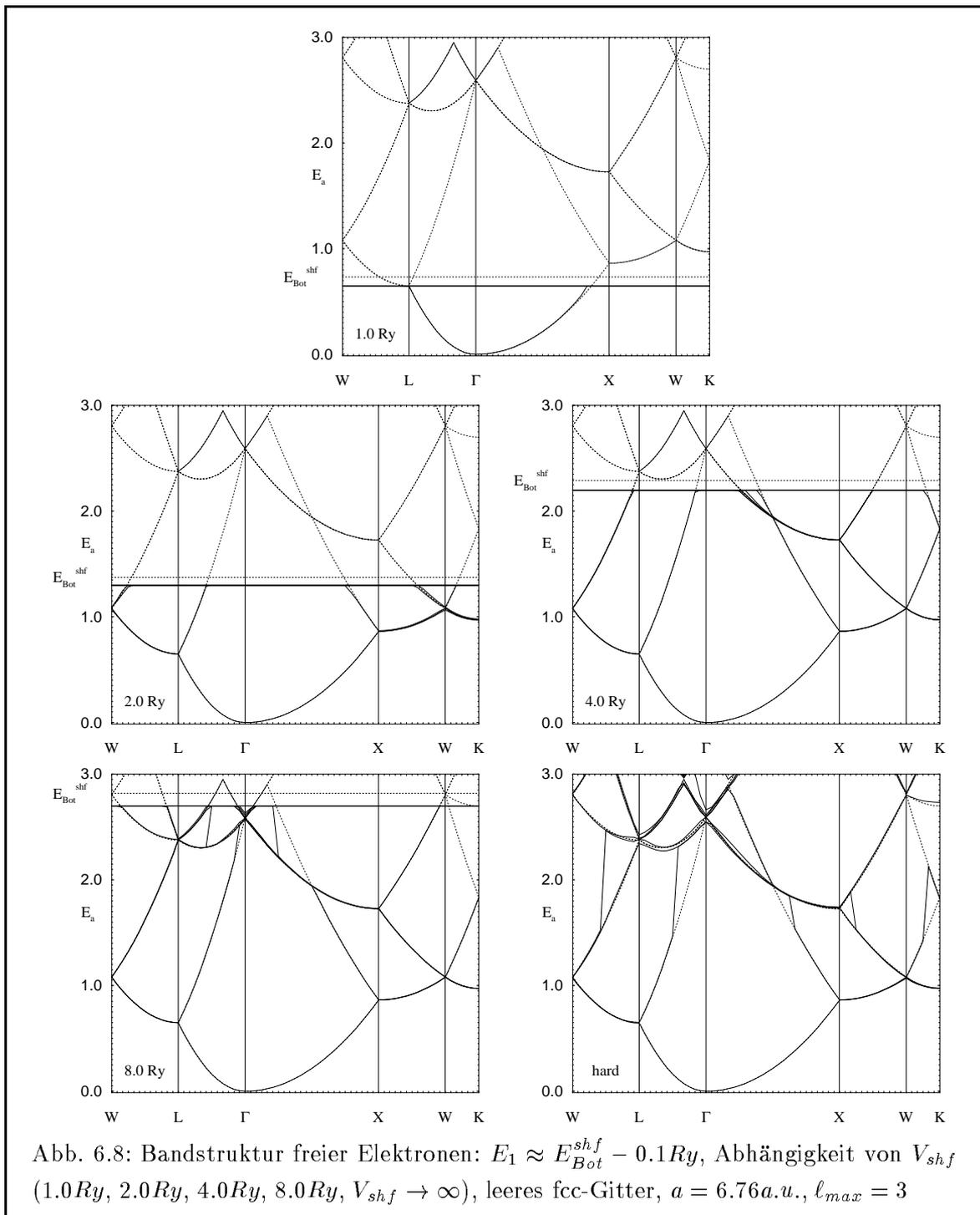
der Eigenzustände in den physikalischen Systemen gut angepaßt sind, ist zu erwarten, daß deren Energieeigenwerte mit ähnlich hoher Genauigkeit bestimmt werden können. Im Abschnitt 6.3 wird die Konvergenz der Energieeigenwerte in Abhängigkeit des verwendeten Referenzpotentials diskutiert. Es zeigt sich, daß für den Energiebereich zwischen 0 und $1.0Ry$ Referenzpotentiale zwischen $4.0Ry$ und $8.0Ry$ Höhe am besten geeignet sind.

Im Abschnitt 4.2 wurde die Bestimmungsgleichung der Energieeigenwerte (Gl. (4.16)) unter Verwendung der abgeschirmten Strukturkonstanten abgeleitet. Dabei wurde angenommen, daß das Referenzsystem in dem betrachteten Energiebereich keine Eigenzustände besitzt. Anderenfalls ist die Gleichung in der dort angegebenen Form falsch und zur Bestimmung der Eigenwerte des realen Systems unbrauchbar. Weiterhin läßt sich die GREENSche Funktion des Referenzsystems in dem Energiebereich propagierender Eigenzustände des Referenzsystems nicht mit dem im Anhang E angegebenen Ortsraumverfahren bestimmen.

In Abb. 6.8 sind die berechneten Bandstrukturen für ein leeres Gitter in Abhängigkeit der Höhe des Referenzpotentials V_{shf} dargestellt. Die Höhe wurde zu 1, 2, 4, $8Ry$ bzw. unendlich hoch gewählt. Weiterhin wurde eine Drehimpulsentwicklung bis $\ell_{max} = 3$ und eine Clustergröße von $N_C = 55$ verwendet. Der Gültigkeitsbereich des TB-Formalismus vergrößert sich mit wachsendem V_{shf} . Zur Verdeutlichung ist die Lage des Bandbodens E_{Bot}^{shf} des Referenzsystems jeweils angegeben. Die analytische Bandstruktur eines leeren fcc-Gitters ist in durchbrochenen Linien eingezeichnet. Der Energiebereich für die Eigenwertsuche wurde auf ein Intervall eingeschränkt, das ca. $0.1Ry$ unterhalb des Bandbodens des Referenzsystems endet ($E_1 < E_{Bot}^{shf}$, vgl. Abschnitt 4.4). Die Energieeigenwerte können in diesem Bereich mit hoher Genauigkeit bestimmt werden. Bei entsprechender Wahl des Referenzsystems ist es möglich, die Bandstruktur auch für relativ hohe Energien zu berechnen. Somit können auch die für Spektren wichtigen unbesetzten Zustände wenigstens teilweise beschrieben werden.

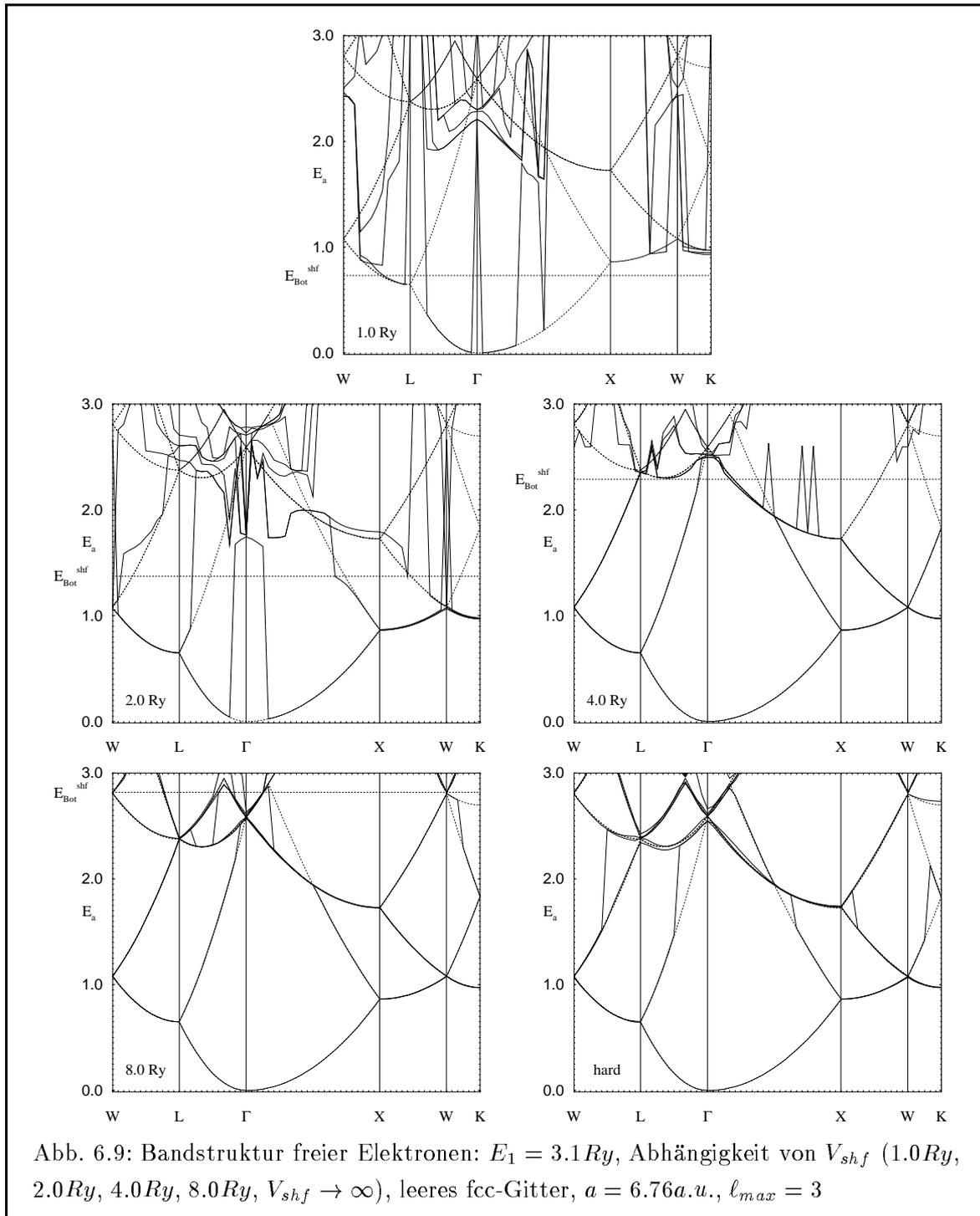
Die Energieeigenwerte werden durch Intervallschachtelung auf Grundlage der Eigenwerte der KKR-Matrix bestimmt. Dazu ist es jedoch notwendig, daß diese Nullstellen mit den Eigenwerten des realen Systems zusammenfallen. Das ist insbesondere für Energien oberhalb des Bandbodens E_{Bot} des Referenzsystems nicht gegeben. Hier besitzt die GREENSche Funktion des Referenzsystems Polstellen und die im Abschnitt 4.2 erläuterten Umformungen der Eigenwertgleichung sind nicht möglich. Durch die Spezifik des verwendeten Algorithmus kommt es zu Fehlern bei der Bestimmung von Eigenwerten die unterhalb von E_{Bot} liegen, wenn der Energiebereich für die Intervallschachtelung oberhalb von E_{Bot} endet. Zur Illustration wurde die Bandstruktur des leeren Gitters in einem festen Intervall zwischen 0.0 und $3.1Ry$ unter Verwendung verschieden hoher Referenzpotentiale bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.9 dargestellt. Die sonstigen Parameter entsprechen denen von Abb. 6.8. Es ist deutlich zu erkennen, daß schon für Energien weit unterhalb E_{Bot} gravierende Fehler bei der Eigenwertbestimmung auftreten.

Für reale Systeme lassen sich diese Fehler vermeiden, indem ein entsprechend hohes Referenzpotential gewählt und der Energiebereich für die Eigenwertsuche genügend eingeschränkt wird.



Eigenvektoren

Zur *ab-initio*-Berechnung von Meßgrößen eines elektronischen Systems sind außer dem Energiespektrum oft die Eigenzustände erforderlich. Diese werden z.B. zur Berechnung von Übergangswahrscheinlichkeiten bzw. Streuraten benötigt. Die Eigenzustände des Systems werden nach einer geeigneten Basis entwickelt. Der Vektor dieser Entwicklungskoeffizienten ist der in Gl. (4.5) definierte Eigenvektor $C_L(\mathbf{k})$. Es wird eine Darstellung für ein primitives



Gitter gewählt. Im Rahmen des KKR-GF-Formalismus werden als Basis die Eigenlösungen der einzelnen Streuzentren verwendet. Die Eigenvektoren ergeben sich als Eigenvektoren der KKR-Matrix an deren Nullstellen (Gl. (4.14)). Die drehimpulsabhängigen Charaktere der

Wellenfunktion werden wie folgt definiert

$$c_\ell(\mathbf{k}) = \sum_{m=-\ell}^{+\ell} |C_L(\mathbf{k})|^2 \quad ,$$

mit

$$\sum_{\ell=0}^{\ell_{max}} c_\ell(\mathbf{k}) = 1 \quad . \quad (6.10)$$

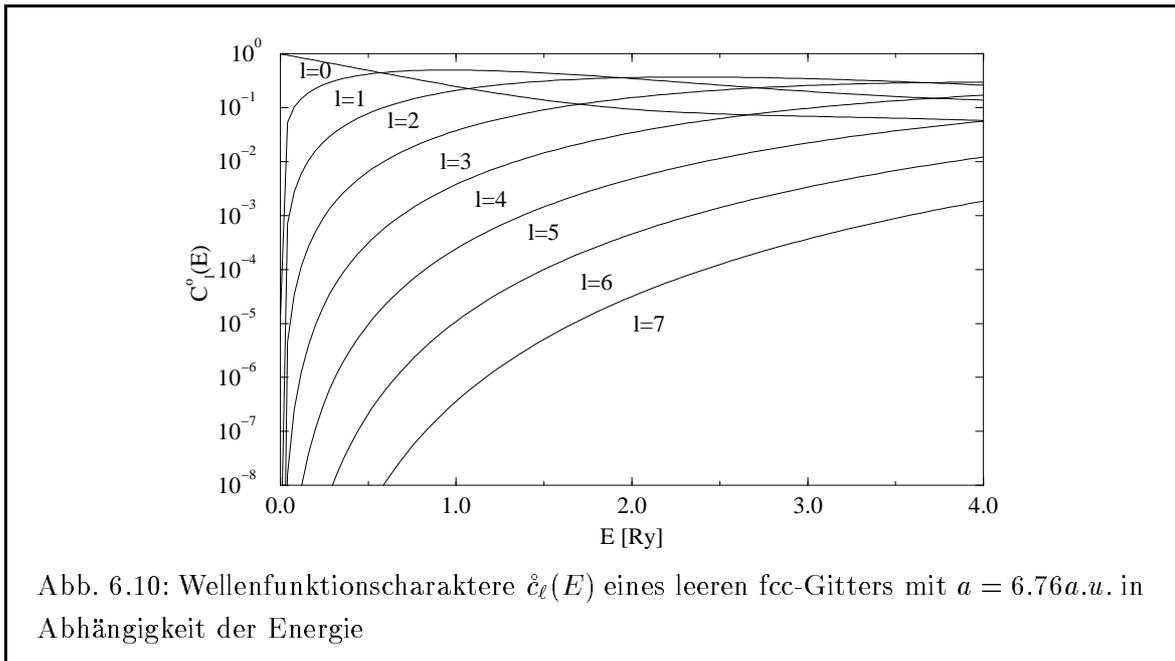
Die zweite Gleichung ist Ausdruck der Normierung des Eigenvektors.

Für ein leeres Gitter lassen sich die Koeffizienten $\hat{c}_\ell(E)$ aus der Drehimpulsentwicklung einer ebenen Welle gewinnen. Dabei tritt keine Abhängigkeit von der Richtung von \mathbf{k} auf [76]

$$E = \mathbf{k}^2 = \varkappa^2 \quad ,$$

$$\hat{c}_\ell(E) = \frac{4\pi}{V_{at}} (2\ell + 1) \int_0^{R_{WS}} dr r^2 j_\ell^2(\varkappa r) \quad . \quad (6.11)$$

R_{WS} entspricht dem WIGNER-SEITZ-RADIUS und $V_{at} = \frac{4\pi}{3} R_{WS}^3$ dem atomaren Volumen. Das Verhalten der Wellenfunktionscharaktere $\hat{c}_\ell(E)$ eines leeren Gitters mit einem atomaren Volumen von $77.23a.u.$ ist in Abb. 6.10 dargestellt. Dies entspricht einem fcc-Gitter mit einer



Gitterkonstanten von $6.76a.u.$. Aus Gl. (6.11) folgt für kleine Energien ein potenzartiges Verhalten der $\hat{c}_\ell(E)$

$$\hat{c}_\ell(E) \propto E^{2\ell} \quad . \quad (6.12)$$

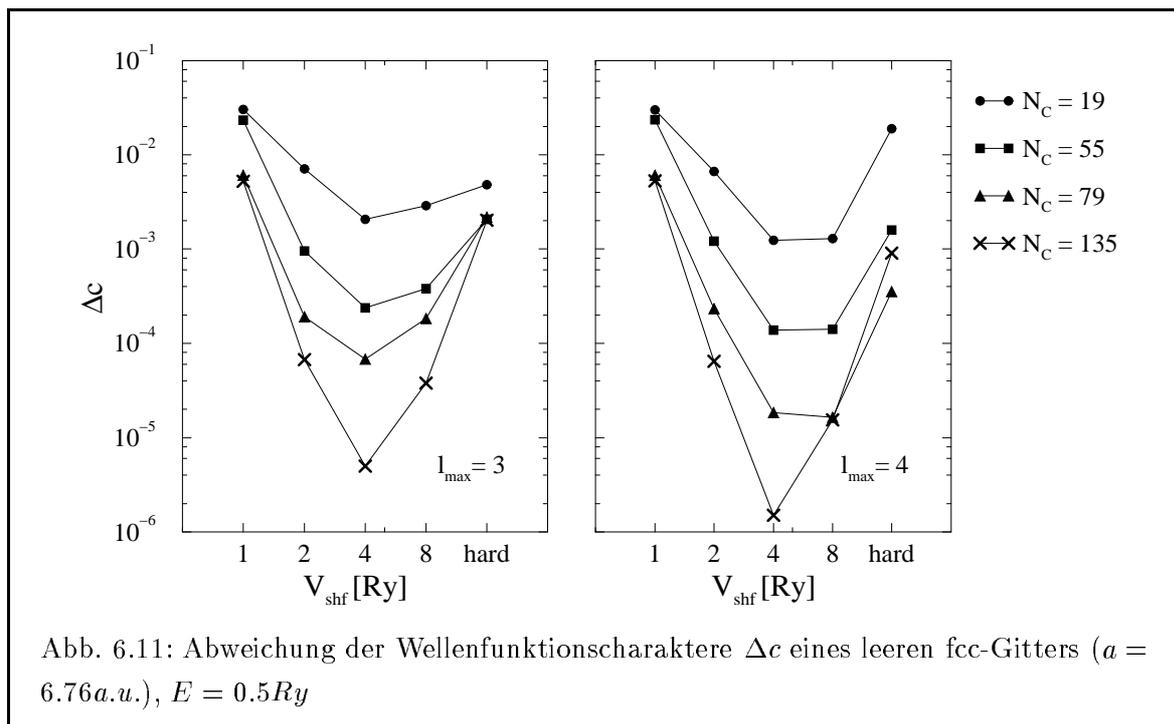
Zum Test der neuen Screened-KKR-Methode wurde eine Energie von $0.5Ry$ ausgewählt. Es wurden die Eigenvektoren auf der zugehörigen Isoenergiefläche $\mathbf{k}^2 = E$ ermittelt und die ℓ -abhängigen Wellenfunktionscharaktere über die Richtung von \mathbf{k} gemittelt

$$\bar{c}_\ell(E) = \overline{c_\ell(\mathbf{k}, E = \mathbf{k}^2)}_{\hat{\mathbf{k}}} \quad . \quad (6.13)$$

Die Clustergröße N_C , die Höhe der Referenzpotentiale V_{shf} sowie die Drehimpulsentwicklung der GREENSchen Funktion werden im folgenden variiert. Die Abweichungen der gefundenen Werte vom exakten Resultat nach Gl. (6.11) sind in Abb. 6.11 dargestellt. Dabei wurde die Abweichung Δc folgendermaßen definiert

$$\Delta c = \sum_{\ell=0}^{\ell_{max}} |\bar{c}_\ell(E) - \hat{c}_\ell(E)| \quad . \quad (6.14)$$

Sie gibt den mittleren Fehler der Eigenvektoren an. Es ergibt sich eine deutliche Verbesserung



der Ergebnisse mit wachsender Clustergröße. Dies entspricht einer genaueren Bestimmung der abgeschirmten Strukturkonstanten. Um die Eigenvektoren mit einer Genauigkeit von 10^{-4} zu bestimmen, ist mindestens eine Clustergröße von $N_C = 55$ (entspr. $R_{max} = \sqrt{2}a$) zu wählen. In Abhängigkeit der Höhe der Referenzpotentiale V_{shf} gibt es einen optimalen Bereich für die Bestimmung der Eigenvektoren in diesem Energiebereich. Es empfiehlt sich die Verwendung von 4.0 bis 8.0 Ry hohen Referenzpotentialen. Für niedrigere Referenzpotentiale klingt die GREENSche Funktion im Ortsraum schwächer ab. Für das Referenzsystem aus harten Kugeln treten relativ hohe Abweichungen auf. Diese verschwinden erst bei höherem $\ell_{max} \geq 5$. Für die exakte Bestimmung von Eigenvektoren ist das Referenzsystem aus harten Kugeln damit ungeeignet.

FERMI-Flächen-Integrale

Zum Abschluß soll die Konvergenz von Integralen über die FERMI-Fläche diskutiert werden. Im Rahmen einer quasiklassischen Betrachtung läßt sich die Gleichstromleitfähigkeit aus der Lösung der linearisierten BOLTZMANN-Gleichung ableiten [76]. Verwendet man eine Näherung

mit zustandsunabhängiger Relaxationszeit τ , so erhält man für den Tensor der Leitfähigkeit in atomaren Einheiten

$$\begin{aligned}\underline{\underline{\sigma}} &= \tau \underline{\underline{\hat{\sigma}}}, \\ \underline{\underline{\hat{\sigma}}} &= \int d^3\mathbf{k} \delta(E_{\mathbf{k}} - E_F) \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \circ \mathbf{v}_{\mathbf{k}}.\end{aligned}\quad (6.15)$$

Das Integral $\underline{\underline{\hat{\sigma}}}$ entspricht einer gewichteten Summation über die FERMI-Fläche. Der Einfluß der Streuung wird nur durch den Parameter τ charakterisiert.

Um das Integral $\underline{\underline{\hat{\sigma}}}$ numerisch auswerten zu können, wird der \mathbf{k} -Raum diskretisiert und die FERMI-Fläche durch eine Anzahl ebener Flächenstücken genähert

$$\begin{aligned}\underline{\underline{\hat{\sigma}}} &= \int_{E_{\mathbf{k}}=E_F} \frac{dS}{|\mathbf{v}_{\mathbf{k}}|} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \circ \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \\ &= \sum_i \frac{dS_i}{|\mathbf{v}_i|} \mathbf{v}_i \circ \mathbf{v}_i.\end{aligned}\quad (6.16)$$

Die Bestimmung der FERMI-Fläche und der genäherten FERMI-Geschwindigkeiten im Rahmen der Screened-KKR-Methode ist im Abschnitt 4.5 erläutert.

In analoger Weise kann die Zustandsdichte an der FERMI-Energie in ein Integral bzw. in eine Summe über die FERMI-Fläche überführt werden

$$\begin{aligned}\hat{n} &= \int d^3\mathbf{k} \delta(E_{\mathbf{k}} - E_F) \\ &= \int_{E_{\mathbf{k}}=E_F} \frac{dS}{|\mathbf{v}_{\mathbf{k}}|} \\ &= \sum_i \frac{dS_i}{|\mathbf{v}_i|}.\end{aligned}\quad (6.17)$$

Weiterhin soll die mittlere FERMI-Geschwindigkeit und die Fläche der approximierten FERMI-Fläche in Abhängigkeit der Dichte des \mathbf{k} -Netzes untersucht werden

$$\begin{aligned}\bar{v}_F &= \sqrt{\frac{1}{\hat{n}} \sum_i \frac{dS_i}{|\mathbf{v}_i|} |\mathbf{v}_i|^2}, \\ \hat{S} &= \sum_i S_i.\end{aligned}\quad (6.18)$$

Für ein freies Elektronengas sind diese Größen in Abhängigkeit der Energie analytisch gegeben

$$\begin{aligned}\hat{\sigma}_{ii} &= 8\pi E^{\frac{3}{2}}, \\ \hat{n} &= 2\pi E^{\frac{1}{2}}, \\ \hat{v}_F &= 2E^{\frac{1}{2}}, \\ \hat{S} &= 4\pi E.\end{aligned}\quad (6.19)$$

Die Dichte des \mathbf{k} -Netzes wird durch den Abstand der \mathbf{k} -Punkte auf der Linie $\bar{\Gamma} - X$ charakterisiert

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \frac{|\bar{\Gamma}X|}{N_{\Gamma X}} = \frac{2\pi/a}{N_{\Gamma X}} \propto (N_{\Gamma X})^{-1}.\quad (6.20)$$

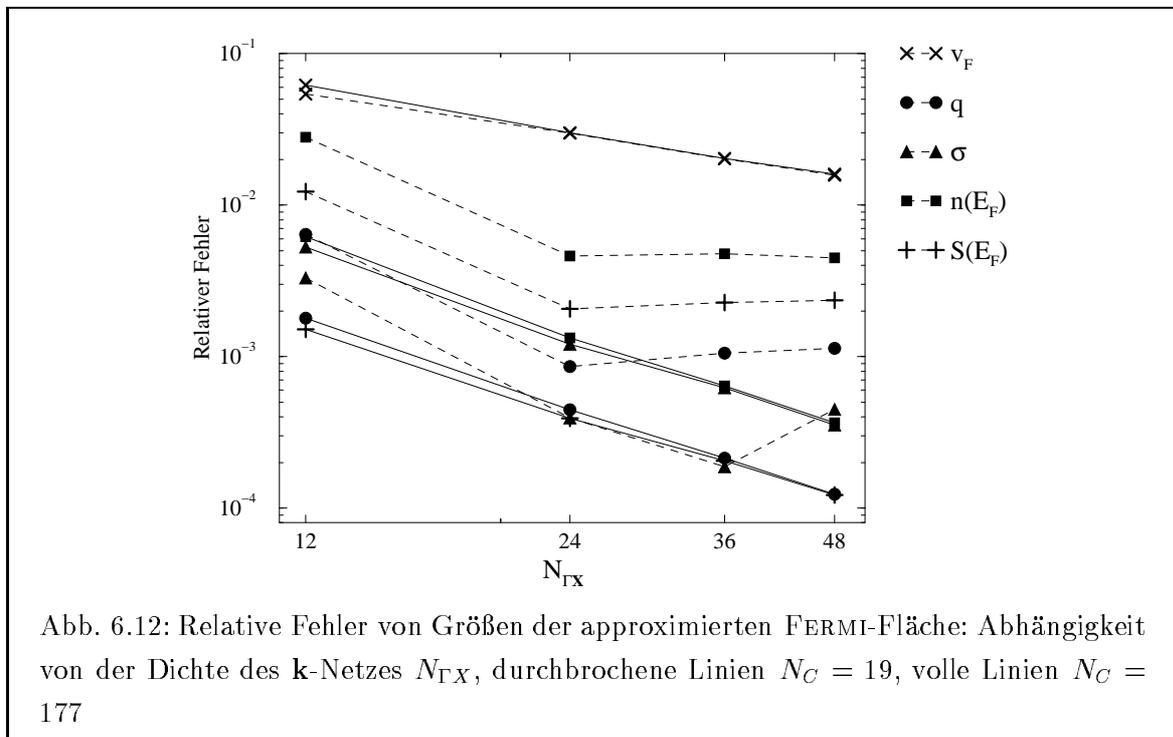
Für den Test wird ein leeres fcc-Gitter verwendet. Die Abhängigkeit der relativen Fehler der einzelnen Größen von der Dichte des \mathbf{k} -Netzes kann grob abgeschätzt werden. Die Größe jedes Tetraeders wird durch $\Delta_{\mathbf{k}}$ charakterisiert. Aufgrund der linearen Interpolation ist der Fehler der FERMI-Geschwindigkeit proportional zu $\Delta_{\mathbf{k}}$

$$\left| \frac{\Delta v_F}{v_F} \right| \propto \Delta_k \quad . \quad (6.21)$$

Für die Approximation des Flächeninhalts der FERMI-Fläche ergibt sich eine Abweichung in 2. Ordnung von Δ_k

$$\left| \frac{\Delta S}{S} \right| \propto \Delta_k^2 \quad . \quad (6.22)$$

In Abb. 6.12 sind die relativen Fehler der obigen Größen bei einer Energie von $0.5Ry$ dargestellt. Es wurde die Dichte des \mathbf{k} -Netzes ($N_{\Gamma X}$) sowie die Clustergröße N_C variiert. Für größere



Cluster wird das Verhalten der relativen Fehler durch die obigen Beziehungen wiedergegeben. Die Genauigkeit der Ergebnisse wird hier durch die Fehler der linearen Interpolation im Rahmen der Tetraedermethode bestimmt. Für kleine Cluster ist eine starke Streuung aufgrund der großen Fehler bei der Eigenwertbestimmung (s.a. Abb. 6.7) festzustellen.

Der mittlere Fehler der FERMI-Geschwindigkeit ist aufgrund des konstanten Massentensors besonders hoch. Bei FERMI-Flächen mit unterschiedlicher Krümmung sollte eine Selbstmitteilung auftreten. Der Fehler der Leitfähigkeit sowie des Flächeninhalts ist aufgrund dieses Effekts um Größenordnungen kleiner als der der FERMI-Geschwindigkeit.

Es wird festgestellt, daß bei entsprechender Wahl des Referenzsystems und der Dichte des \mathbf{k} -Netzes die FERMI-Flächen-Integrale mit hoher Genauigkeit berechnet werden können.

6.3 Referenzsysteme

Im Rahmen der Screened-KKR-Methode wurde ein Referenzsystem eingeführt. Dieses muß die Forderung erfüllen, daß in dem Energiebereich der Valenzzustände des betrachteten Systems keine Eigenzustände existieren. Der typische Energiebereich, in dem besetzte Valenzzustände bei Metallen existieren, liegt etwa zwischen 0 und $1.0Ry$. Als einfaches System, das diese Forderung erfüllt, wurde von ZELLER u.a. [45] ein System aus abstoßenden MT-Potentialen konstanter Höhe V_{shf} vorgeschlagen. Gegenüber dem leeren Gitter verschiebt sich dadurch der Bandboden zu höheren Energien. Durch geschickte Wahl von V_{shf} kann man erreichen, daß die Eigenzustände des Referenzsystems bei genügend hohen Energien liegen. In diesem Abschnitt werden die Bandstruktur, der Bandboden E_{Bot} sowie die Zustandsdichte der Referenzsysteme in Abhängigkeit der Höhe der MT-Potentiale diskutiert. Als Grenzfall unendlich hoher Potentiale wird das Modell aus harten Kugeln betrachtet.

Bandstruktur

Es wurde die Bandstruktur von Referenzsystemen mit unterschiedlichen Potentialhöhen bestimmt. Dazu wurde das entsprechende System an Stelle des physikalischen Systems betrachtet, und ein Referenzsystem mit $8.0Ry$ hohen MT-Potentialen verwendet. Somit konnten die Bandstrukturen etwa bis $2.6Ry$ bestimmt werden ($\ell_{max} = 3$). Die erhaltenen Bandstrukturen sind in Abb. 6.13 dargestellt. Zum Vergleich ist jeweils die Dispersion freier Elektronen in einem konstanten Potential der Höhe E_{Bot} dargestellt. Für wachsende Potentialhöhen verschiebt sich der Bandboden E_{Bot} zu höheren Werten. Bis zu einer Potentialhöhe von etwa $1Ry$ ergibt sich eine freie Dispersion. Das Potential kann durch ein konstantes mittleres Potential \bar{V} genähert werden. Die Bandaufspaltung, die durch die Struktur des Referenzsystems auftritt, ist an den Rändern der BRILLOUIN-Zone besonders deutlich erkennbar. Sie wird mit wachsendem V_{shf} größer. Beginnend von etwa $2.0Ry$ ist das unterste Band durch eine Lücke von den nächsten getrennt. Die Zustände werden zwischen den Töpfen stärker lokalisiert. Die Bandbreite nimmt ab. Die effektive Masse der Elektronen steigt an. Für die Verwendung als Referenzsystem ist wichtig, daß der unterste Eigenzustand bei möglichst hohen Energien liegt. Deshalb soll im folgenden das Verhalten des Bandbodens in Abhängigkeit der Potentialhöhe V_{shf} untersucht werden.

Bandboden

Der tiefste elektronische Eigenzustand ist in einem Kristall am $\bar{\Gamma}$ -Punkt ($\mathbf{k} = (0, 0, 0)$) zu erwarten. Um den Bandboden E_{Bot} zu bestimmen, genügt die Berechnung der Energieeigenwerte am $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Diese Situation kann für verschiedene Potentialhöhen der Referenzsysteme auf zwei unterschiedlichen Wegen erreicht werden. Wie im Abschnitt 4.2 dargestellt, kann die KKR-Eigenwertgleichung für ein System unter Verwendung verschiedener Referenzsysteme

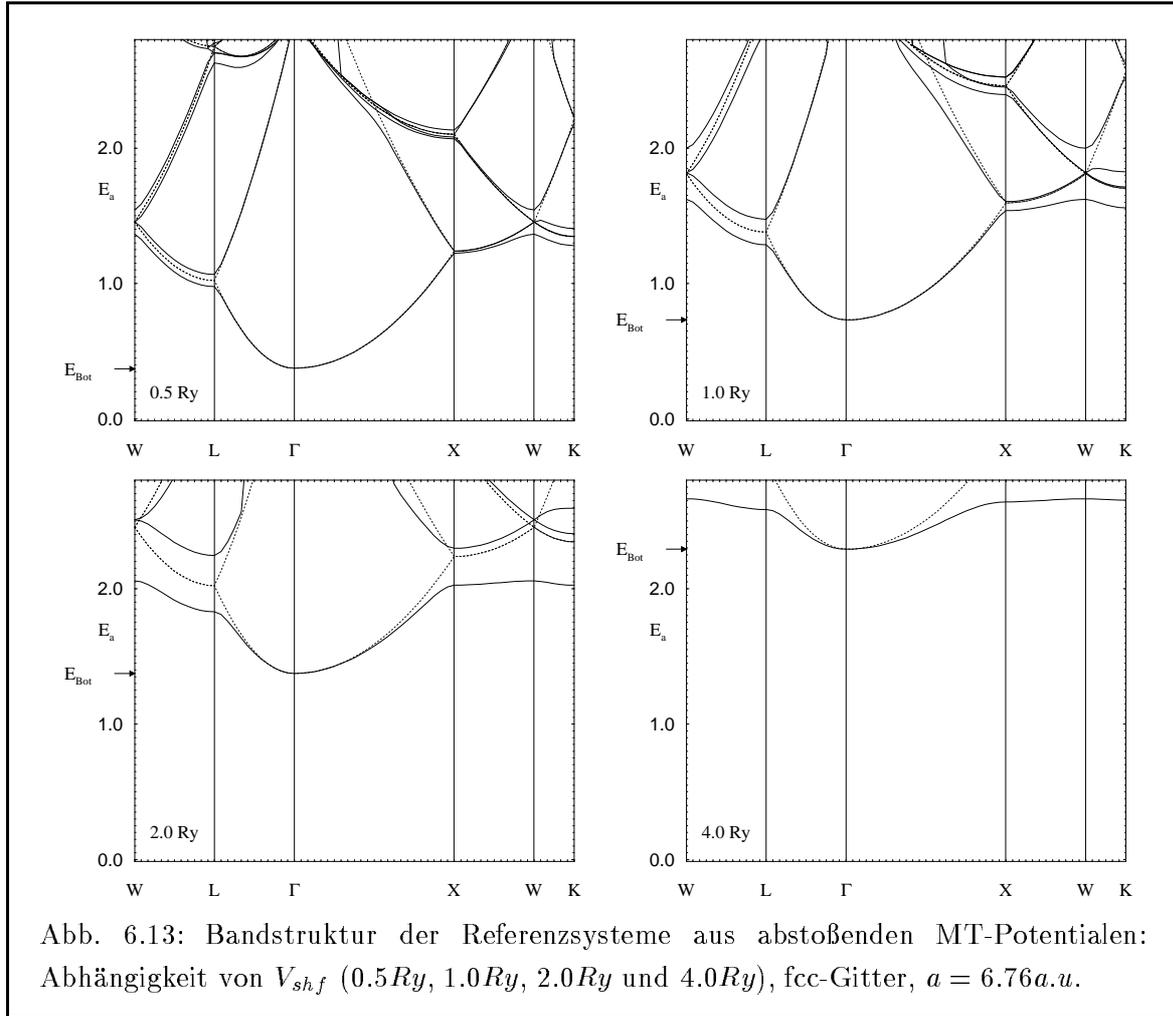


Abb. 6.13: Bandstruktur der Referenzsysteme aus abstoßenden MT-Potentialen: Abhängigkeit von V_{shf} ($0.5Ry$, $1.0Ry$, $2.0Ry$ und $4.0Ry$), fcc-Gitter, $a = 6.76a.u.$

aufgestellt werden

$$\det[\hat{g}^{-1} - t] = 0 \quad \text{bzw.} \quad (6.23)$$

$$\det[\tilde{g}^{-1} - \Delta t] = 0 \quad , \quad (6.24)$$

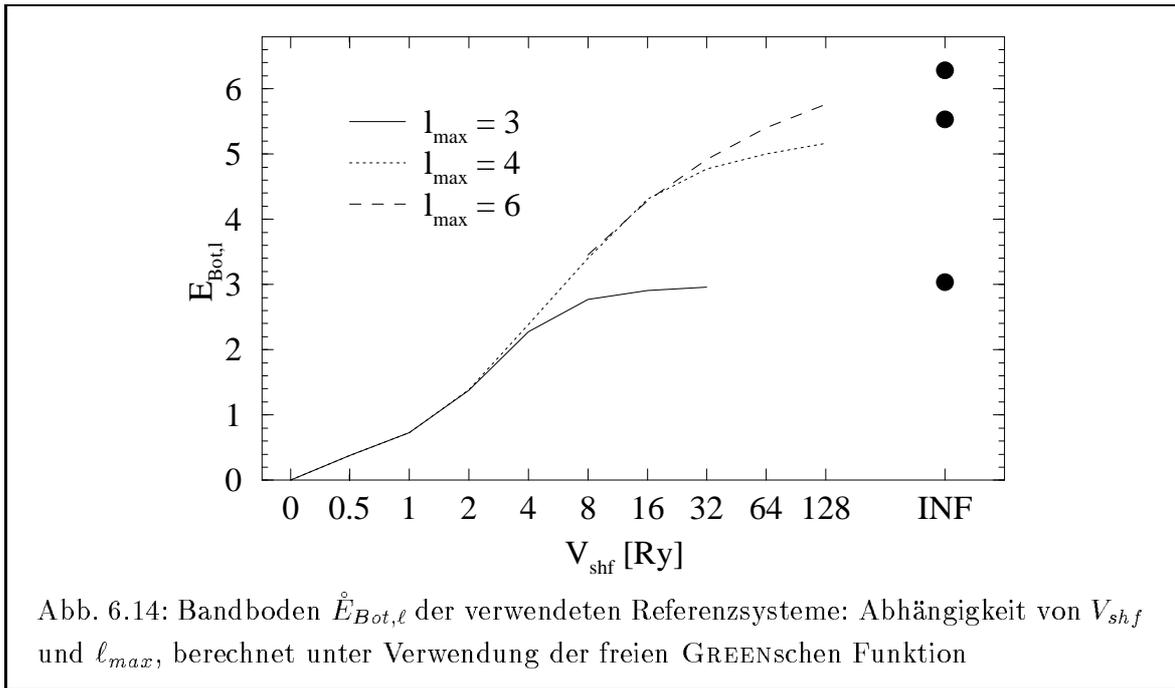
$$\begin{aligned} \hat{g} &= \{\hat{g}_{LL'}^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, E)\}, & t &= \{\delta_{LL'} t_\ell^\mu(E)\} \quad , \\ \tilde{g} &= \{\tilde{g}_{LL'}^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, E)\}, & \Delta t &= \{\delta_{LL'} [t_\ell^\mu(E) - \tilde{t}_\ell^\mu(E)]\} \quad . \end{aligned}$$

In Gl. (6.23) wurde ausgenutzt, daß \hat{g} der freien GREENSchen Funktion entspricht. Bei der Lösung beider Gleichungen müssen eventuell existierende Eigenwerte des Referenzsystems in dem betrachteten Energiebereich bekannt sein. Im Fall von Gl. (6.23) sind dies die freien Lösungen. Im Fall von Gl. (6.24) wählt man das Referenzsystem mit der GREENSchen Funktion \tilde{g} und den Streumatrizen \tilde{t} so, daß in dem betrachteten Energieintervall keine Lösungen existieren. Beide Gleichungen werden zur Bestimmung des Bandbodens angewendet. Benutzt man Gl. (6.23) werden die fouriertransformierten freien Strukturkonstanten $\hat{g}_{LL'}^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, E)$ benötigt. Dazu wurde ein Programmcode von SETTELS [80] verwendet. Die mit diesem Verfahren ermittelten Werte werden im folgenden als die exakten Resultate bezeichnet. Sie enthalten keine weitere Näherung als die Drehimpulsentwicklung der GREENSchen Funktion.

Gl. (6.24) beschreibt die Eigenwertbestimmung im Rahmen der Screened-KKR-Methode.

Dazu ist jedoch ein Referenzsystem notwendig, das in dem interessierenden Energiebereich keinen Eigenzustand besitzt. Wie schon im Abschnitt 6.1 und von ZELLER u.a [108] festgestellt wurde, steigt der Bandboden proportional zur Potentialhöhe für $V_{shf} \lesssim 1.0Ry$, geht jedoch für größere Potentialhöhen in einen Sättigungswert über. Dieses Verfahren läßt sich deswegen nur für relativ niedrige MT-Potentiale konstanter Höhe unter Nutzung von hinreichend hohen Potentialen im Referenzsystem anwenden.

In Abb. 6.14 sind die exakten Werte für den Bandboden $\mathring{E}_{Bot,\ell}$ der verschiedenen Referenzsysteme dargestellt. Als Grenzfall unendlich hohen Potentials wird das System aus harten Kugeln angegeben. Der maximale Drehimpuls der GF-Entwicklung wurde ebenfalls variiert.



Für kleine Potentialhöhen V_{shf} ist eine Entwicklung bis $\ell_{max} = 3$ ausreichend, da sich die Zustände wie freie Elektronenzustände verhalten. Für höhere Potentiale sind die Zustände stärker in den Zwischenräumen der MT-Kugeln lokalisiert. Zur Darstellung der Wellenfunktionen sind höhere Drehimpulskomponenten erforderlich.

Für unendlich hohe MT-Potentiale (harte Kugeln) ergibt sich ein Grenzwert für den Bandboden von etwa $4.0Ry$. Etwa denselben Wert erhält man auch schon für ein System mit $16Ry$ hohen Potentialen. Dieser Wert stellt eine obere Schranke des Energiebereiches für die Verwendung der Systeme aus abstoßenden MT-Potentiale als Referenzsystem im Rahmen der Screened-KKR-Methode dar.

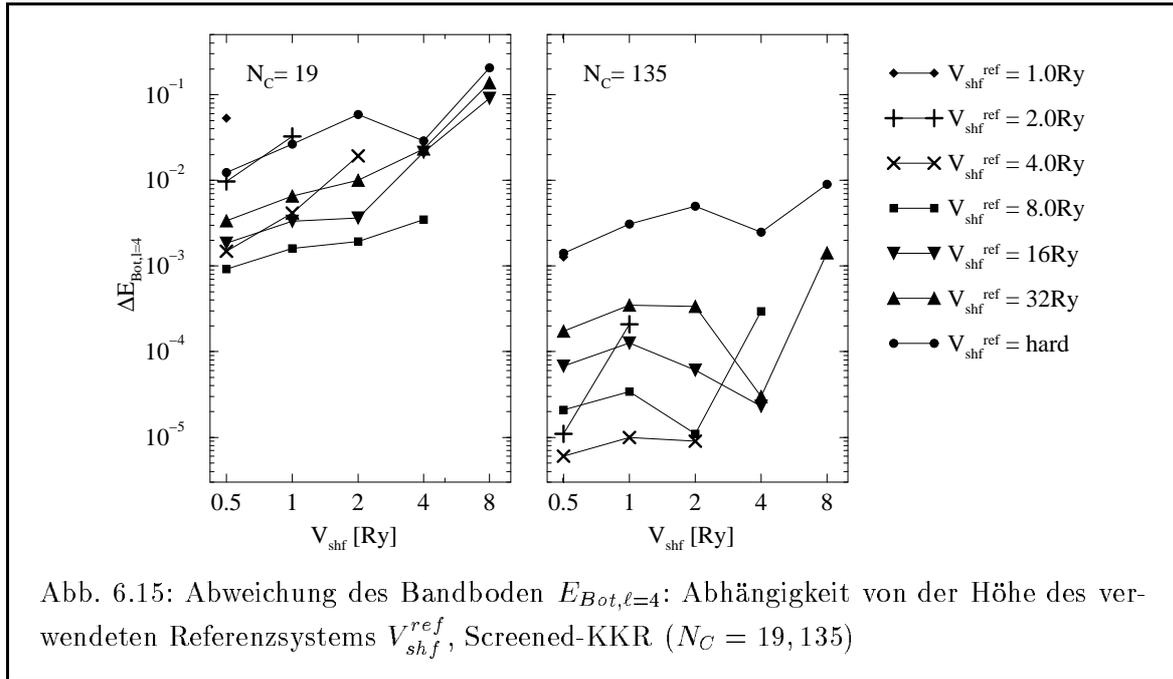
WILDBERGER und ZELLER haben auch die Verwendung von abstoßenden ASA-Potentiale untersucht [108, 109]. Wie zu erwarten, liegt der Bandboden dieser Systeme im Vergleich zu MT-Potentiale höher, jedoch ist die Genauigkeit der erhaltenen Ergebnisse i.a. schlechter. Dies wird auf die Überlappung der Potentiale und die daraus resultierenden Fehler bei der Berechnung der GREENSchen Funktion besonders im Überlappungsgebiet zurückgeführt.

Um die Eigenwertbestimmung im Rahmen der Screened-KKR zu testen, wurde der Bandboden $E_{Bot,\ell}$ in Abhängigkeit des maximalen Drehimpulses $\ell = \ell_{max}$ bestimmt. Als Referenz-

system im Rahmen des TB-Formalismus wurden verschieden hohe MT-Potentiale verwendet. Außerdem wurde die Clustergröße N_C zur Bestimmung der abgeschirmten Strukturkonstanten variiert. Die Abweichungen von den exakten Resultaten sind in Abb. 6.15 für einen maximalen Drehimpuls $\ell_{max} = 4$ dargestellt

$$\Delta E_{Bot,\ell=4} = |E_{Bot,4} - \overset{\circ}{E}_{Bot,4}| \quad . \quad (6.25)$$

Dabei ist $\overset{\circ}{E}_{Bot,4}$ der mittels der freien GREENSchen Funktion ermittelte Bandboden bei

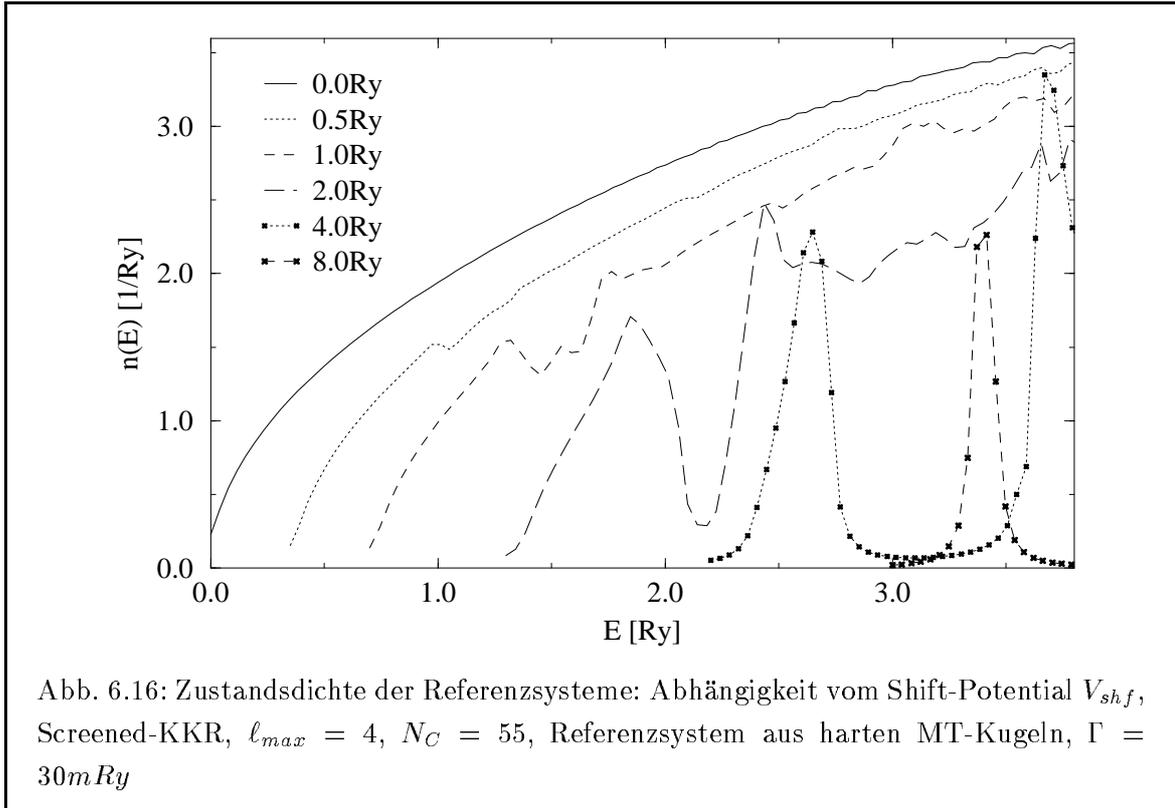


einer Drehimpulsentwicklung bis $\ell_{max} = 4$. Die Abweichungen in Abhängigkeit des verwendeten Referenzpotentials V_{shf} sind nicht immer monoton, da sich die Werte $E_{Bot,\ell}$ zwar monoton verändern jedoch nicht immer gegen den exakten Wert $\overset{\circ}{E}_{Bot}$ konvergieren. Deutlich schlechtere Ergebnisse werden jeweils mit dem Referenzsystem aus harten Kugeln erzielt. Mit zunehmender Clustergröße ist eine systematische Verbesserung zu erkennen.

Bei geeigneter Wahl des Referenzsystems und der Clustergröße ist eine Bestimmung der Eigenwerte mit Genauigkeiten von $10^{-5} Ry$ möglich.

Zustandsdichte

Es wurde die Zustandsdichte der Referenzsysteme in Abhängigkeit der Potentialhöhe V_{shf} ermittelt. Als Referenzsystem im Rahmen der Screened-KKR wurde jeweils das System aus harten Kugeln und eine Drehimpulsentwicklung bis $\ell_{max} = 4$ verwendet. Zum Vergleich ist in Abb. 6.16 die Zustandsdichte des leeren Gitters eingezeichnet (entspricht $V_{shf} = 0.0 Ry$). Für Potentiale von 0.5 und 1.0 Ry Höhe ergibt sich die Zustandsdichte fast freier Elektronen. Der Bandboden verschiebt sich proportional zu V_{shf} (vgl. Abb. 6.14). Bei einer Höhe von 2.0 Ry ist das unterste Band durch eine Lücke von etwa 0.2 Ry von den nächsten Bändern getrennt (s. Abb. 6.13). Aufgrund des Imaginärteils der Energie ist diese Lücke nur andeutungsweise



in Abb. 6.16 erkennbar. Für noch größere Potentialhöhen nimmt die Breite des untersten Bandes weiter ab.

6.4 Kupfer

Im folgenden sollen Ergebnisse selbstkonsistenter Rechnungen mit Hilfe der Screened-KKR-Methode für Volumen-Cu diskutiert und mit Ergebnissen des traditionellen KKR-Verfahrens verglichen werden. Der Vergleich soll anhand der Valenzladungen sowie der Gesamtenergien durchgeführt werden. Die Elektronenstruktur wurde in Abhängigkeit verschiedener technischer Parameter selbstkonsistent berechnet.

Gesamtenergie und Ladungsdichte

Es wurden selbstkonsistente Elektronenstrukturrechnungen von Cu in fcc-Struktur mit einer Gitterkonstante von $6.76a.u.$ durchgeführt. Zur Energieintegration wurden 16 Stützstellen in der komplexen Ebene, dabei 5 MATSUBARA-Pole, bei einer Temperatur der FERMI-DIRAC-Verteilungsfunktion von 800K ($\Gamma \approx 16mRy$) benutzt. Entsprechend dem Abstand von der reellen Energieachse wurde eine unterschiedliche Anzahl an \mathbf{k} -Punkten zur BRILLOUIN-Zonenintegration verwendet (Anhang D). Die Dichte der \mathbf{k} -Netze wird durch die Dichte am MATSUBARA-Pol mit dem geringsten Imaginärteil ($z_1 = E_F + i\Gamma$) charakterisiert. Dazu dient die Anzahl $N_{\Gamma X}$ der \mathbf{k} -Punkte entlang der Linie $\bar{\Gamma} - X$ in der BRILLOUIN-Zone des fcc-Gitters. Die Anzahl $N_{\Gamma X}$ wurde zwischen 10 und 50 variiert. Zum Vergleich wurde

eine traditionelle KKR-Rechnung auf dem gleichen Energienetz mit einer \mathbf{k} -Dichte entsprechend $N_{\Gamma X} = 50$ herangezogen [90]. Es wurde eine Drehimpulsentwicklung bis $\ell_{max} = 3$ und MT-Referenzpotentiale der Höhe $4.0 Ry$ verwendet. Die atomaren Potentiale wurden in ASA-Näherung behandelt.

Zur Charakterisierung der Genauigkeit der Ladungsdichte wurde eine mittlere Abweichung der ℓ -abhängigen Valenzladungen sowie die Abweichung der Gesamtenergie definiert

$$\Delta N = \frac{1}{\ell_{max} + 1} \sum_{\ell=0}^{\ell_{max}} |N_{\ell} - \dot{N}_{\ell}| \quad , \quad (6.26)$$

$$\Delta E = |E_{tot} - \dot{E}_{tot}| \quad . \quad (6.27)$$

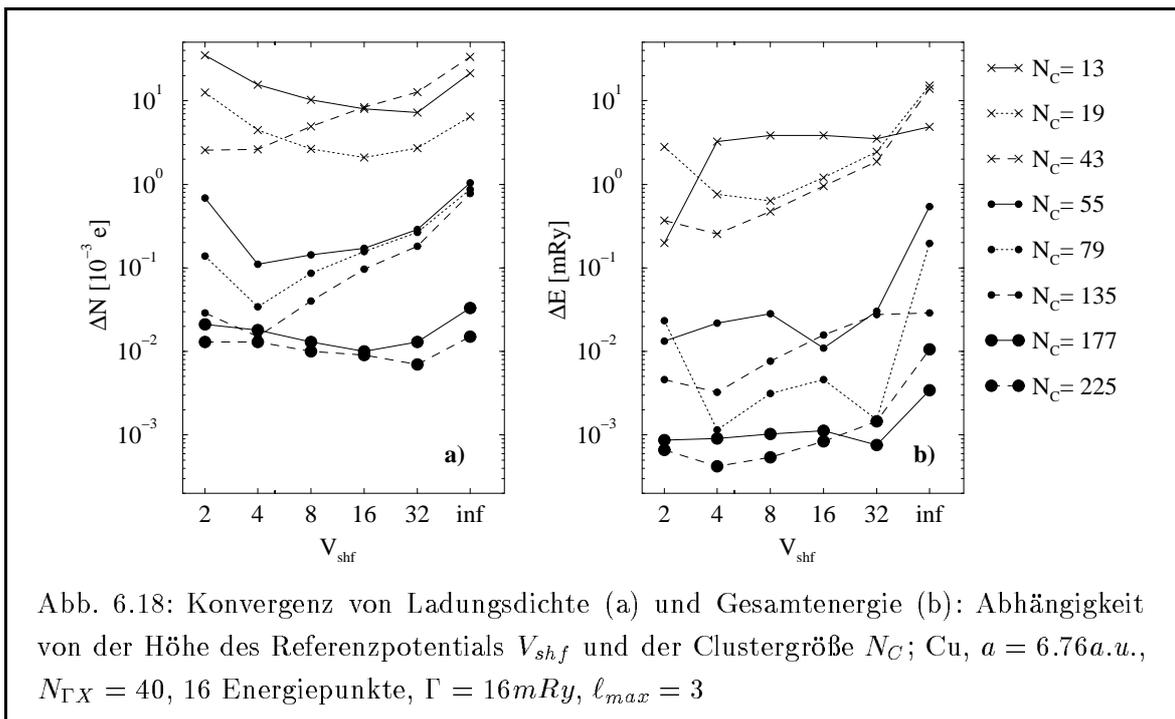
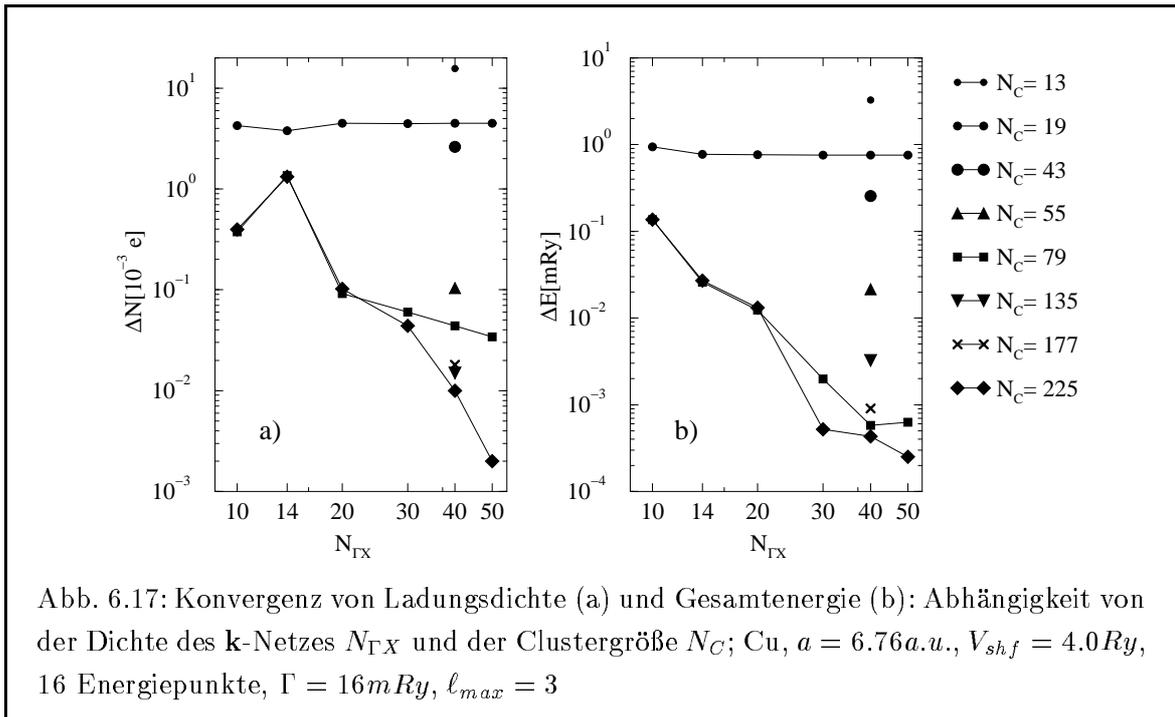
\dot{N}_{ℓ} und \dot{E}_{tot} bezeichnen die entsprechenden Werte der Referenzrechnung. Diese sind in Tab. 6.3 zusammengestellt.

Tab. 6.3: Valenzladungen und Gesamtenergie von Volumen-Cu mit traditioneller KKR: $a = 6.76 a.u.$, ASA, $N_{\Gamma X} = 50$, $\ell_{max} = 3$, komplexe Energiekontur mit 16 Punkten, $T = 800 K$

s	p	d	f	$\dot{E}_{tot}[Ry]$
.674461	.725262	9.536515	.063762	-3275.91963235

Zuerst soll die Konvergenz bezüglich der Dichte des \mathbf{k} -Netzes gezeigt werden. Die Größe der Cluster N_C zur Berechnung der abgeschirmten Strukturkonstanten variiert zwischen 13 und 225 Atomen. In Abb. 6.17 ist die Konvergenz von Ladungsdichte und Gesamtenergie bei der Verwendung von größeren Clustern deutlich erkennbar. Für kleine Cluster wird der Fehler im wesentlichen durch die abgeschirmten Strukturkonstanten bestimmt. In diesem Fall ist keine Konvergenz bezüglich $N_{\Gamma X}$ zu erkennen. Erst die Einbeziehung der übernächsten Nachbarn in (110)-Richtung in die Cluster ($N_C = 55$) verbessert die Ergebnisse deutlich. Da in einem fcc-Kristall die (110)-Richtung sehr dicht gepackt ist, ist die Kopplung in diese Richtung stark. Die abgeschirmten Strukturkonstanten fallen in diese Richtung nicht so stark ab und eine Vernachlässigung verursacht größere Fehler als bei anderen Koordinationssphären. Für $N_{\Gamma X} = 40$ ist die Konvergenz bezüglich der \mathbf{k} -Dichte in Übereinstimmung mit dem in Anhang D abgeleiteten Kriterium gegeben. Energiedifferenzen in der Größenordnung von $1\mu Ry$ bilden die Grenze der numerischen Auflösung [90]. Zum Vergleich beachte man die absolute Größe der Gesamtenergie.

Im folgenden soll der Einfluß der Höhe der Referenzpotentiale V_{shf} auf die Ergebnisse der Screened-KKR untersucht werden. Zusätzlich wurden die Clustergröße N_C sowie die Höhe der Referenzpotentiale V_{shf} variiert. Für $N_{\Gamma X}$ wird ein Wert von 40 verwendet. Die Ergebnisse für die Valenzladungen und die Gesamtenergie sind analog zu Abb. 6.17 in Abb. 6.18 dargestellt. Die Ergebnisse verbessern sich nicht systematisch mit der Vergrößerung der Cluster. Betrachtet man nur die Cluster mit 19, 55, 79, 177 bzw. 225 Atomen so tritt eine Verbesserung ein. Ausnahmen bilden die Cluster mit 43 bzw. 135 Atomen. Die Ursache dieser Abweichungen ist bisher noch ungeklärt.



Das Verhalten in Abhängigkeit der Höhe der Potentiale ist sehr komplex. Für kleine Cluster (13, 19, 43) wird der Fehler im wesentlichen durch die Beschränkung der abgeschirmten Strukturkonstanten hervorgerufen. Für größere Cluster ergibt sich eine deutliche Abhängigkeit von der Potentialhöhe. Die Referenzsysteme mit sehr hohen Potentialen bzw. aus harten Kugeln führen zu geringerer Genauigkeit der Ergebnisse als Referenzpotentiale von mittlerer Höhe 4.0 oder 8.0Ry. Die Ergebnisse mit dem Potential von 2.0Ry Höhe sind ebenfalls ungenauer, da die abgeschirmten Strukturkonstanten langsamer abklingen. Die höchste Genauigkeit erhält

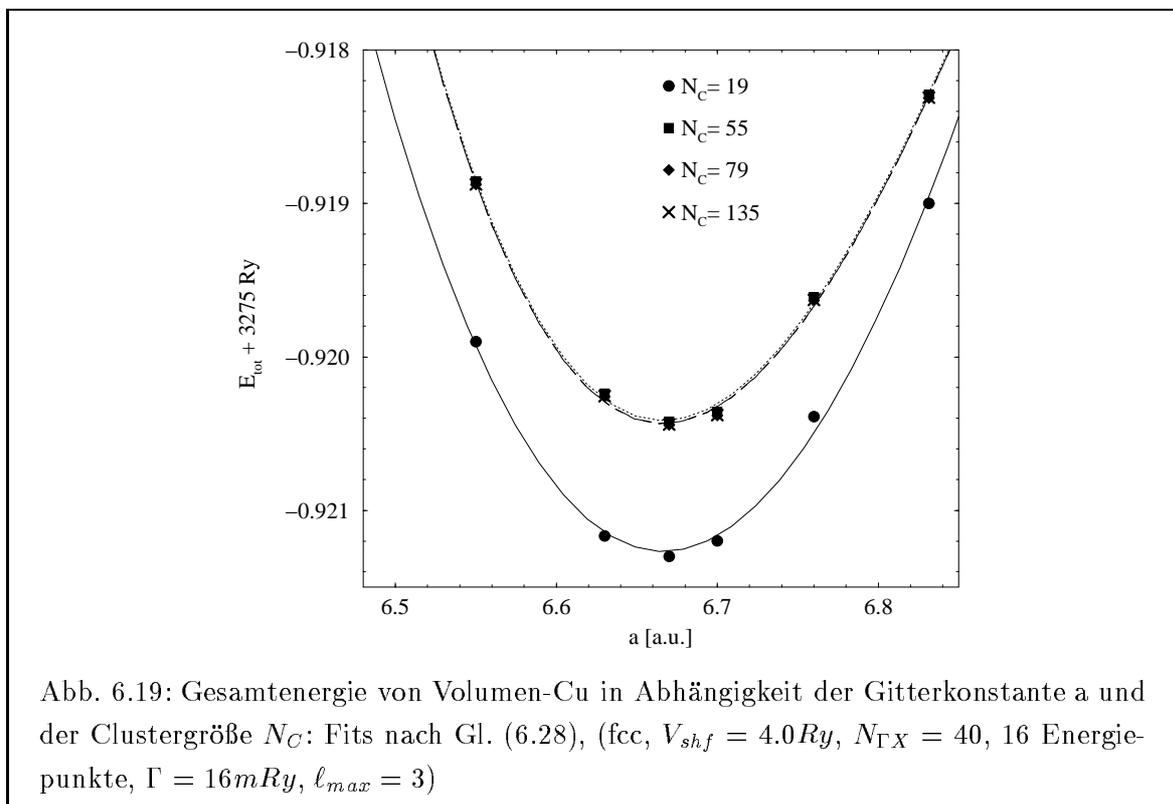
man i.a. mit MT-Potentialen mittlerer Höhe. Für die folgenden Berechnungen der Gleichgewichtsgitterkonstanten von Cu wurde eine Potentialhöhe von $4.0Ry$ verwendet.

Werden die abgeschirmten Strukturkonstanten auf hinreichend großen Clustern berechnet, dann sind die Fehler aufgrund der TB-Formulierung der KKR-Methode sehr gering. Die Unterschiede zum Standardverfahren sind in diesen Fällen überwiegend durch numerische Unterschiede der verschiedenen Programme verursacht.

Praktisch muß man einen Kompromiß zwischen Genauigkeit und notwendiger Rechenzeit finden. Für kleine Systeme beansprucht die Berechnung der abgeschirmten Strukturkonstanten im Ortsraum einen beträchtlichen Teil der gesamten Rechenzeit, da der Aufwand hierfür proportional N_C^3 ist. Für große Systeme wird dieser Anteil relativ immer kleiner und der Einfluß der Clustergröße auf den Gesamtaufwand geringer. Für die Berechnung von Systemen mit sehr großer Elementarzelle empfiehlt sich daher immer die Verwendung von Clustern, die die übernächsten Nachbarn in der dichtgepackten Richtung enthalten.

Gleichgewichtsgitterkonstante

Die Gesamtenergie wurde für verschiedene Gitterkonstanten berechnet. Hieraus läßt sich die Gleichgewichtsgitterkonstante sowie der Kompressionsmodul bestimmen. Der Einfluß des Referenzsystems soll hierbei untersucht werden. Dazu wurde die Größe der Cluster zwischen 19 und 135 variiert. Wie in Abb. 6.19 ersichtlich, treten für kleine Cluster systematische Fehler in der Gesamtenergie auf. Für größere Cluster tritt jedoch eine gute Konvergenz ein. Die Einbeziehung der übernächsten Nachbarn in (110)-Richtung im Cluster aus 55 Atomen verbessert die Ergebnisse deutlich. Für noch größere Cluster sind die Ergebnisse nahezu identisch dazu.



In der Nähe der Gleichgewichtsgitterkonstanten a_0 gehorcht die Gesamtenergie einer Zustandsgleichung nach Birch-Murnaghan [115]

$$E(a) = c_0 a_c^2 + c_1 + c_2 a_c^{-2} + c_3 a_c^{-4} \quad . \quad (6.28)$$

a_c bezeichnet die kubische Gitterkonstante. Aus der zweiten Ableitung der Gesamtenergie an der Stelle a_0 ergibt sich der Kompressionsmodul B_0 . Die in Abhängigkeit der Clustergröße erhaltenen Werte sind in Tab. 6.4 zusammengestellt. Zum Vergleich sind die experimentellen Werte, sowie die Ergebnisse einer Rechnung mit 'vollem Potential' angegeben [108]. Es ist

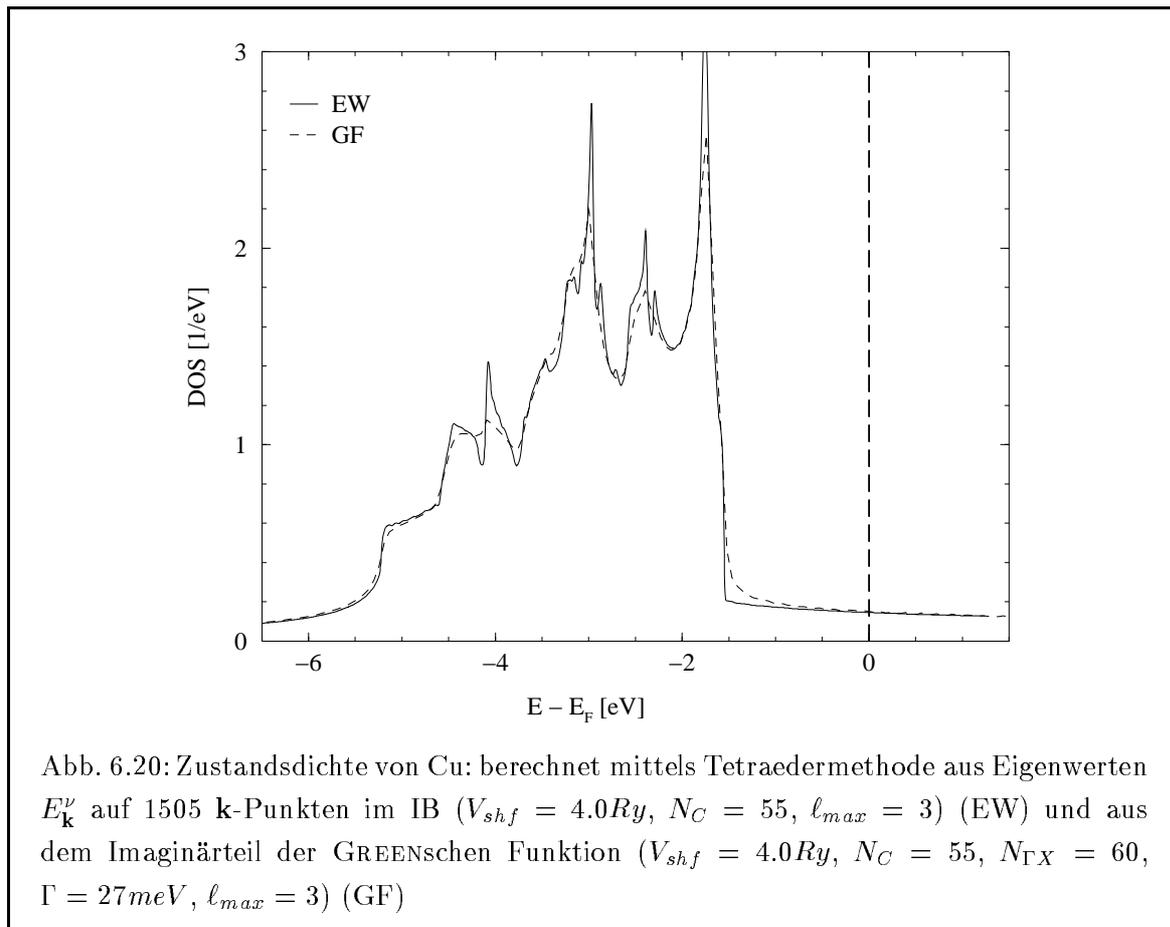
Tab. 6.4: Gleichgewichtsgitterkonstanten und bulk-Moduli von Cu in Abhängigkeit der Clustergröße N_C : zum Vergleich die experimentellen Werte aus [114] (exp.) und die Ergebnisse einer KKR-Rechnung mit 'vollem Potential' (FP) [90]

	$N_C = 19$	$N_C = 55$	$N_C = 79$	$N_C = 135$	exp.	FP
a_0 [a.u.]	6.666	6.666	6.666	6.666	6.8314	6.769
B_0 [GPa]	181.8	194.9	194.9	194.9	143	169.6

eine systematische Abweichung erkennbar, die aus der verwendeten ASA- sowie LDA-Näherung herrührt. Für große Cluster konvergieren die Ergebnisse der Screened-KKR gegen die einer traditionellen KKR-Rechnung in ASA-Näherung [90]. Die Lage des Minimums der Gesamtenergie wird durch die Genauigkeit der abgeschirmten Strukturkonstanten aufgrund der unterschiedlichen Clustergröße nicht beeinflusst. Für Cluster mit $N_C \geq 55$ ergeben sich auch für den Kompressionsmodul keine merklichen Änderungen.

Die Zustandsdichte $n(E)$ kann man auf zwei Wegen berechnen. In Abschnitt 2.2.2 wurde der Zusammenhang mit dem Imaginärteil der GREENSchen Funktion erläutert Gl. (2.37). Außerdem kann man die Zustandsdichte aus den Energieeigenwerten $E_{\mathbf{k}}^v$ auf einem Netz von \mathbf{k} -Punkten im irreduziblen Teil der BRILLOUIN-Zone (IB) im Rahmen einer Tetraedermethode gewinnen [92, 116]. Abb. 6.20 zeigt den Vergleich beider Zustandsdichten für Volumen-Cu. Die aus der GREENSchen Funktion (GF) berechnete Zustandsdichte zeigt deutlich verbreiterte Strukturen aufgrund des Imaginärteils der Energie Γ . Der numerische Aufwand zur Berechnung der Zustandsdichte mittels der GREENSchen Funktion betrug etwa das 10-fache dessen mit Hilfe der Tetraedermethode. Dies resultiert aus der verwendeten Clustergröße $N_C = 55$, der großen Anzahl von \mathbf{k} -Punkten ($N_{\Gamma X} = 60$ entspricht 19871 \mathbf{k} -Punkten im IB) und der Dichte der Energiestützstellen (150).

Die Tests für das Volumensystem Cu haben gezeigt, daß bei geeigneter Wahl des Referenzsystems (V_{shf}, N_C) in den Ergebnissen der Screened-KKR im Vergleich zur traditionellen KKR keine signifikanten Abweichungen auftreten. Diese Erkenntnis läßt sich auch auf große Systeme übertragen. Mit der Screened-KKR-Methode kann man die elektronische Struktur von Systemen mit großen Elementarzellen mit der gleichen Genauigkeit, wie sie von der traditionellen KKR bekannt ist, bestimmen.



6.5 Oberflächen in Filmgeometrie

Aufgrund der Konstruktion der abgeschirmten Strukturkonstanten ist die Screened-KRR besonders für die Behandlung von Systemen mit langgestreckter Elementarzelle geeignet. Solche System besitzen eine Vorzugsrichtung, in der eine große Periode der Struktur vorliegt. Dieses ist die z-Richtung. In den beiden Richtungen senkrecht dazu ist die Periode vergleichbar klein. Betrachtet man Schichtsysteme aus reinen Metallen, so ist i.a. zur Charakterisierung einer atomaren Lage ein Atom in der Elementarzelle ausreichend.

Im folgenden werden freitragende dünne metallische Filme (*slabs*) betrachtet. Die zugehörige Elementarzelle enthält einige metallische atomare Lagen, die auf beiden Seiten von Vakuumlagen eingeschlossen sind. Das Vakuum wird durch Atome mit der Kernladung $Z = 0$ simuliert. Um den Unterschied zu Volumensystemen hervorzuheben, nennen wir diese Slab-Elementarzellen. In Testrechnungen ergab sich, daß 4 Lagen Vakuum ausreichend sind, um die elektronische Struktur einer freien Oberfläche gut beschreiben zu können [73, 51]. Außerdem sollte die Dicke des metallischen Films groß genug gewählt werden. Die Wechselwirkung der beiden Oberflächen aufgrund der endlichen Dicke des Films ist in dieser Geometrie nicht zu vermeiden. Die elektronische Struktur von metallischen Oberflächen wurde im folgenden mittels der Screened-KKR untersucht. Als Referenz dienten dabei Oberflächenrechnungen mit der traditionellen KKR-Methode [30, 51, 73, 121, 126].

Durch Fortsetzung einer solchen Slab-Elementarzelle in 2 oder 3 Dimensionen entstehen unterschiedliche Systeme.

Setzt man die Slab-Elementarzelle nur in die beiden Richtungen senkrecht zur z -Achse fort, so entsteht ein freitragender Film. Dieser ist auf von Seiten durch eine Anzahl Vakuumlagen eingeschlossen. Aufgrund der Konstruktion des Referenzsystems und der Beschränkung der Behandlung der GREENSchen Funktion auf eine endliche Anzahl Lagen in z -Richtung entsteht der in Abb. 6.21 (oben) schematisch skizzierte Potentialverlauf. Im Inneren des Films und in den Vakuumlagen resultiert das effektive Potential $V_{eff}(\mathbf{r})$ aus den Kernladungen und der Ladungsdichte der Elektronen. In den äußersten Vakuumlagen ist das mittlere Potential

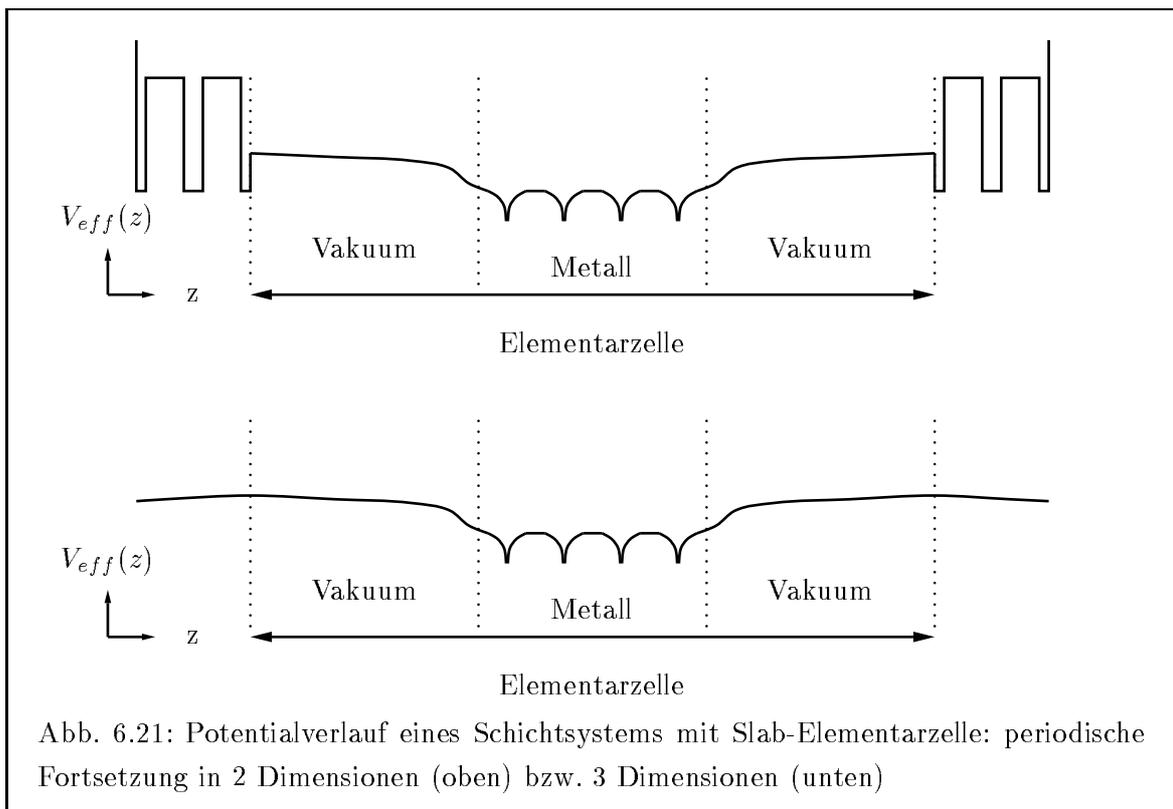


Abb. 6.21: Potentialverlauf eines Schichtsystems mit Slab-Elementarzelle: periodische Fortsetzung in 2 Dimensionen (oben) bzw. 3 Dimensionen (unten)

V^∞ in etwa gleich dem Nullpunkt des elektrostatischen Potentials (COULOMB-Potential in HARTREE-Näherung). Als Differenz zur FERMI-Energie ergibt sich die Austrittsarbeit

$$W_A = V^\infty - E_F \quad . \quad (6.29)$$

Die GREENSche Funktion des Referenzsystems wird auf endlichen Clustern im Ortsraum berechnet. Diese umfassen je nach Radius der Cluster bis zu 4 weitere Lagen außerhalb der Vakuumlagen. Das Referenzsystem besitzt auch in diesen Lagen abstoßende MT-Potentiale. Aufgrund des Abschneidens der GREENSchen Funktion am Clusterrand, ist das Referenzsystem an beiden Seiten durch hohe Potentialwände eingeschlossen. Dies ergibt den in Abb. 6.21 (oben) skizzierten Potentialverlauf. Aufgrund des starken Abfalls der Wellenfunktion im Vakuum, sollte dieser Artfakt der Rechnung jedoch keinen Einfluß auf die Ergebnisse für die Oberfläche haben. Werden genügend viele Vakuumlagen einbezogen, so ist der Film vom unphysikalischen Potentialgebirge des Referenzsystems entkoppelt.

Die numerische Behandlung eines solchen 2D-Systems hat zwei wesentliche Vorteile gegenüber einem 3D-System. Für die durchzuführende 2-dimensionale Fouriertransformation sind weniger \mathbf{k} -Punkte erforderlich. Desweiteren ist die Struktur der KKR-Matrix vorteilhafter zur Behandlung mit dem im Anhang B vorgestellten $O(N)$ -Algorithmus zur Matrixinversion. Da in z -Richtung keine periodische Fortsetzung erfolgt, kann die fouriertransformierte KKR-Matrix in Blocktridiagonalgestalt gebracht werden (s. Abschnitt 3.4). Die Inversion erfordert im Vergleich zu einem 3D-System einen um 70% geringeren Aufwand.

Wird eine Slab-Elementarzelle in 3 Dimensionen periodisch fortgesetzt, entsteht ein 'Kristall'. Dieser hat in z -Richtung eine sehr inhomogene Struktur. Er besteht aus dünnen Filmen, die jeweils durch dünne Spalte (Vakuumbarrieren) voneinander getrennt sind. Aufgrund des schnellen Abklingens der elektronischen Ladungsdichte mit wachsendem Abstand von der Oberfläche sollten die Filme jedoch als voneinander entkoppelt betrachtet werden können. Der prinzipielle Potentialverlauf in einem solchen 'Kristall' entlang der z -Achse ist in Abb. 6.21 (unten) skizziert.

Im folgenden wurden Cu-Filme in (100)-, (110)- und (111)-Orientierung untersucht. Aufgrund der unterschiedlichen Koordination der Oberflächen werden typische Veränderungen der elektronischen Struktur erwartet. Es wird ein Vergleich mit Rechnungen im Rahmen der traditionellen KKR durchgeführt. Als Beispiel für ein magnetisches System wird die elektronische Struktur von Fe-Oberflächen in (100)-, (110)- und (111)-Orientierung diskutiert.

Cu(100)-Film als SLAB- bzw. BULK-Rechnung

Es wurde eine Slab-Elementarzelle mit 24 Atomen betrachtet. 16 Lagen Cu wurden von jeder Seite durch 4 Lagen Vakuum eingeschlossen. Alle Gitterplätze befinden sich auf einem fcc-Gitter. Dies vereinfacht die Rechnung, da die abgeschirmten Strukturkonstanten nur auf einem relevanten Cluster berechnet werden müssen. Es können im Rahmen der Screened-KKR auch Oberflächenrekonstruktionen betrachtet werden, indem die Lagenabstände entsprechend variiert werden. Die Ausbildung einer lateralen Überstruktur kann durch eine Elementarzelle mit mehreren Atomen pro Lage simuliert werden.

Alle Rechnungen wurden in ASA-Näherung mit einer Drehimpulsentwicklung bis $\ell_{max} = 3$ durchgeführt. Die Energieintegration erfolgte auf einem Netz von 16 Punkten bei einer Temperatur von 800K ($\Gamma = 16mRy$). Als Referenzsystem wurden MT-Potentiale der Höhe $4.0Ry$ verwendet. Die abgeschirmten Strukturkonstanten wurden auf Clustern mit 55 Atomen ($R_{max} = \sqrt{2}a$) berechnet. Es wurde untersucht, welche Unterschiede sich aufgrund der Behandlung als 2-dimensionales bzw. 3-dimensionales System ergeben. Die Berechnung als 2D-System mittels einer 2-dimensionalen BRILLOUIN-Zonenintegration wird als SLAB-Rechnung bezeichnet. In der sogenannten BULK-Rechnung wurde eine 3-dimensionale Fortsetzung der Elementarzelle angenommen. In Tab. 6.5 sind die Ergebnisse der beiden Rechnungen für die l -abhängigen Valenzladungen zusammengestellt.

Für die Ladungen ergeben sich minimale Unterschiede in der Größenordnung von 10^{-5} Elektronenladungen (e). Zum Vergleich sind die Ergebnisse einer Oberflächenrechnung im Rahmen der traditionellen KKR-Methode [51] angegeben. Die Oberfläche wird hier simuliert, indem

Tab. 6.5: Valenzladungen für eine Cu(100)-Oberfläche: SLAB bzw. BULK - Elementarzelle mit 16 Lagen Cu und 8 Lagen Vakuum in 2D- bzw. 3D-Fortsetzung (Screened-KKR, $a = 6.76a.u.$, ASA, $V_{shf} = 4.0Ry$, $N_C = 55$, $N_P = 2$, $\ell_{max} = 3$, 16 Energiepunkte, $T = 800K$, $N_{\Gamma X} = 30$); Surf - Oberflächenrechnung mit traditioneller KKR, 14 gestörte Lagen, 6 Lagen Vakuum [109]

Lage		N_s	N_p	N_d	N_f	Σ
Vac + 2	BULK	.000052	.000035	.000008	.000002	.000097
	SLAB	.000053	.000035	.000008	.000002	.000098
	Surf	.00005	.00003	.00001	.00000	.00009
Vac + 1	BULK	.004074	.002604	.000641	.000125	.007443
	SLAB	.004069	.002603	.000641	.000125	.007437
	Surf	.00384	.00247	.00061	.00012	.00705
Vac	BULK	.143666	.093109	.036238	.014314	.287328
	SLAB	.143655	.093115	.036240	.014315	.287325
	Surf	.13931	.09099	.03533	.01392	.279553
Oberfl	BULK	.644774	.471272	9.555090	.040219	28.711355
	SLAB	.644776	.471285	9.555065	.040220	28.711346
	Surf	.64973	.46332	9.56785	.03898	28.71988
Oberfl-1	BULK	.671125	.717612	9.541777	.063415	28.993928
	SLAB	.671122	.717616	9.541774	.063415	28.993927
	Surf	.67268	.70705	9.55252	.06132	28.99356
Oberfl-2	BULK	.671853	.729185	9.534942	.063790	28.999770
	SLAB	.671855	.729190	9.534938	.063790	28.999772
	Surf	.67390	.71818	9.54597	.06167	28.99972
Volumen	trad. KKR	.674461	.725262	9.536515	.063762	29.000000
	Screened	.674488	.725213	9.536540	.063766	29.000000

einige Atomlagen aus einem ansonsten ungestörten Volumensystem entfernt und durch Vakuumlagen ersetzt werden. Die Ergebnisse stimmen in der Größenordnung von $10^{-3}e$ überein. Es zeigt sich, daß bei ausreichender Anzahl der Vakuumlagen, die Ergebnisse aller Methoden sehr gut übereinstimmen. Die größeren Unterschiede zur traditionellen Oberflächenrechnung werden vermutlich durch die endliche Dicke des Cu-Films und die dadurch verursachte Wechselwirkung der beiden Oberflächen sowie die abweichende Gitterkonstante verursacht.

(100)-, (110)- und (111)-Cu-Oberflächen

Die lokale Zustandsdichte und die charakteristischen Größen der Cu-Oberflächen, wie Austrittsarbeit und Oberflächenenergie, wurden untersucht. In Tab. F.1 sind die strukturellen Parameter zusammengestellt. Die Berechnung der Systeme erfolgte jeweils als 3-dimensionales System.

Die lagen- und drehimpuls aufgelösten Valenzladungen sind in Tab. 6.6 für die unterschiedlichen Orientierungen zusammengestellt. In [109] sind die Ergebnisse einer SLAB-Rechnung für die (110)-Richtung vorgestellt. Diese stimmen mit den hier gezeigten Resultaten in der Größenordnung von 10^{-2} bis $10^{-3}e$ überein.

Die lokalen Zustandsdichten der Oberflächenlagen sowie der zentralen Lage des Films sind für die verschiedenen Orientierungen in Abb. F.1, F.2 und F.3 gezeigt. Die Koordination der Atome in der Oberflächenlage ist im Vergleich zum Volumen-System verringert und ist in Anhang C für die einzelnen Lagen zusammengestellt. Aufgrund der geringeren Hybridisierung sind die d-Bänder schmaler. Die abnehmende Breite der d-Bänder deutet sich in der Reihenfolge (111), (100) und (110) an. Die Zustandsdichte der zentralen Lage ist sehr ähnlich der von Volumen-Cu (s. Abb. 5.1). Die lokalen Zustandsdichten der Oberflächen sind sehr ähnlich den in [109] für SLAB-Rechnungen der (100)- und (110)-Richtung vorgestellten Ergebnisse.

Um die Oberflächen weiter zu charakterisieren, wurde die Austrittsarbeit W_A sowie die Oberflächenenergie E_S berechnet. Für die Oberflächenenergie wurde als Bezug die Gesamtenergie der zentralen Lage des Films gewählt. Diese stimmt bis auf $10^{-3} Ry$ mit der für Volumen-Cu ermittelten Gesamtenergie überein. Die Ergebnisse sind in Tab. 6.7 zusammengestellt.

Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den von SKRIVER [117] vorgestellten LMTO-Rechnungen sowie den experimentellen Werten aus [118, 119]. Außerdem ist die Ladung in den Vakuumlagen Δn angegeben. Dies entspricht der Ladung, die aus dem Metall fließt und als Oberflächendipol die Potentialstörung abschirmt. Die Größe dieser Ladung wird wesentlich vom Lagenabstand bestimmt. Betrachtet man die Höhe der Dipolbarriere $\Delta\Phi_{Dipol}$ des elektrostatischen Potentials, so erkennt man, daß sich für alle drei Orientierungen eine etwa gleich starke Dipolschicht an der Oberfläche ausbildet.

Oberflächenzustände in Cu(100)

Der Charakter der Zustände an der FERMI-Energie spielt für die Transporteigenschaften eine entscheidende Rolle [120]. Es wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Eigenzustände an

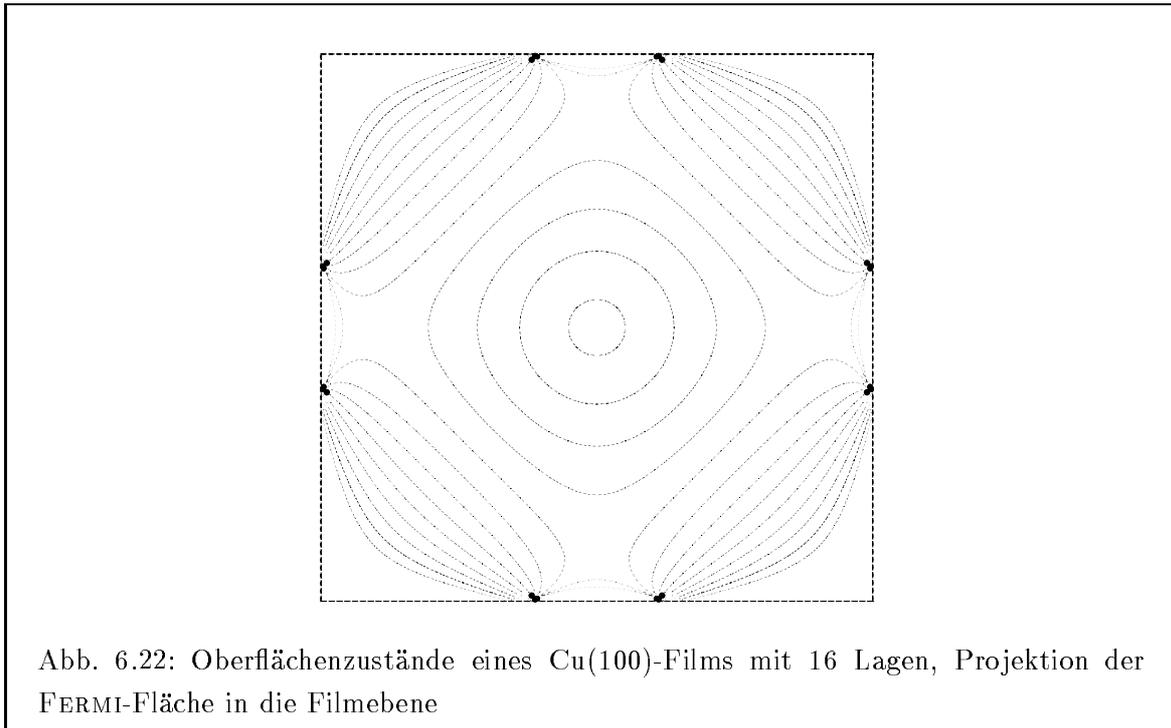
Tab. 6.6: Valenzladungen für verschieden orientierte Cu-Oberflächen: Screened-KKR, $a_c = 6.76a.u.$, ASA, $V_{shf} = 4.0Ry$, $N_C = 55$, $N_P = 2$ bzw. $N_P = 3(111)$, $\ell_{max} = 3$, 16 Energiepunkte, $T = 800K$, $N_{\Gamma X} = 30$

	Lage	N_s	N_p	N_d	N_f	Σ
100	Vac + 3	.000000	.000000	.000000	.000000	.000000
	Vac + 2	.000052	.000035	.000008	.000002	.000097
	Vac + 1	.004074	.002604	.000641	.000125	.007443
	Vac	.143666	.093109	.036238	.014314	.287328
	Oberfl	.644774	.471272	9.555090	.040219	28.711355
	Oberfl-1	.671125	.717612	9.541777	.063415	28.993928
	Oberfl-2	.671853	.729185	9.534942	.063790	28.999770
	Oberfl-3	.675286	.724832	9.535927	.063835	28.999880
110	Vac + 3	.000104	.000058	.000010	.000001	.000173
	Vac + 2	.001734	.000938	.000174	.000023	.002869
	Vac + 1	.032527	.022531	.008841	.003535	.067435
	Vac	.196729	.120889	.047116	.018176	.382909
	Oberfl	.627496	.406888	9.551745	.034995	28.621124
	Oberfl-1	.669901	.668756	9.533329	.056733	28.928718
	Oberfl-2	.673610	.718953	9.542321	.063174	28.998597
	Oberfl-3	.673374	.726919	9.534020	.063882	28.998195
111	Vac + 3	.000000	.000000	.000000	.000000	.000000
	Vac + 2	.000008	.000006	.000001	.000000	.000015
	Vac + 1	.001396	.000802	.000163	.000024	.002386
	Vac	.107183	.071743	.028434	.011027	.218388
	Oberfl	.664842	.536265	9.537841	.045658	28.784607
	Oberfl-1	.671066	.716140	9.545301	.063933	28.996440
	Oberfl-2	.672954	.725727	9.535529	.063794	28.998004
	Oberfl-3	.675122	.725037	9.536407	.063752	29.000318
	bulk	.674488	.725213	9.536540	.063766	29.000000

Tab. 6.7: Austrittsarbeit W_A , Oberflächenenergie E_S , Ladung im Vakuum Δn und Dipolbarriere $\Delta\Phi_{Dipol}$ der Cu-Oberflächen

Cu		(100)	(110)	(111)
W_A [eV]	Screened-KKR	4.91	4.48	4.88
	LMTO [117]	5.26	4.48	5.30
	Exp. [118, 119]	4.59	4.48	4.94
E_S [eV/atom]	Screened-KKR	0.91	1.42	0.67
	LMTO [117]	0.85	1.33	0.69
	Exp. [118, 119]			0.64
Δn [e]		0.295	0.453	0.220
$\Delta\Phi_{Dipol}$ [eV]		3.7	3.4	3.8

der FERMI-Energie analysiert. Das besondere Interesse gilt dabei sogenannten Oberflächenzuständen. Deren Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist zu einem großen Teil in den Oberflächenschichten des Substrats lokalisiert. Abb. 6.22 zeigt die FERMI-Fläche des Systems in einer Projektion in die Schichtebene. Aufgrund der Entkopplung der einzelnen Filme durch die dazwi-



schliegenden Vakuumlagen gibt es fast keine Dispersion in Richtung der Schichtnormalen (100). Die stärksten Veränderungen der FERMI-Fläche gegenüber dem Volumen-System treten in Richtung der 'Hälsen' auf. Dies entspricht der (110)-Richtung in der Oberflächennotation. Zum Vergleich kann man die Volumen-FERMI-Fläche entsprechend der Dicke des Films in z-Richtung falten (s. Abb. 7.1). An den 'Hälsen' sind auch die Oberflächenzustände zu finden. Ihr Anteil ist jedoch sehr gering. Es ist also zu erwarten, daß die Transporteigenschaften

eines Cu-Films in dieser Orientierung nur wenig von Defekten an der Oberfläche beeinflusst werden.

Es konnte gezeigt werden, daß es mittels der Screened-KKR möglich ist, die elektronische Struktur von Oberflächen durch die selbstkonsistente Berechnung von Filmen hinreichender Dicke zu ermitteln. Die Ergebnisse stimmen mit denen von etablierten Oberflächenmethoden überein. Durch die Berechnung der Eigenzustände ist es insbesondere möglich, das Auftreten und den Charakter von Oberflächenzuständen zu studieren.

Fe-Filme in (100)-, (110)- und (111)-Orientierung

Um die neue Screened-KKR-Methode auch für magnetische Systeme zu testen, wurde die elektronische Struktur dünner Fe-Filme in (100)-, (110)- und (111)-Orientierung berechnet. Besonderes Interesse galt der (100)-Orientierung. Hier ist bekannt, daß sich im Minoritätsband in der Nähe der FERMI-Energie stark lokalisierte Oberflächenzustände ausbilden. Diese könnten eine wichtige Rolle bei der *ab-initio* Erklärung des Effekts des Tunnelmagnetwiderstandes (*tunnel magneto resistance*, TMR) spielen [13, 14].

Die geometrischen Parameter der verwendeten Elementarzellen sind in Tab. F.2 zu finden. Die Valenzladungen N_ℓ und Spinmomente m sind lagenaufgelöst für die drei Orientierungen in Tab. F.3 und Tab. F.4 zusammengestellt. Zum Vergleich sind die Ergebnisse einer traditionellen KKR-Oberflächenrechnung für die (100)-Oberfläche angegeben [121]. Sowohl für die Ladungen als auch die Momente zeigt sich eine gute Übereinstimmung. In Abb. F.4, F.5 und F.6 sind die lokalen Zustandsdichten lagenaufgelöst dargestellt. Für die Oberflächenlage zeigt sich der Zusammenhang zwischen der Koordination der Atome und der Breite der d-Bänder. Fe ist ein schwacher Ferromagnet mit einem nicht voll besetzten Majoritätsband. Deshalb führt eine Verringerung der Breite der d-Bänder zu einer Verstärkung des lokalen magnetischen Moments. Die Oberflächenmomente sind in Tab. 6.8 der Anzahl der nächsten Nachbarn gegenübergestellt. Zum Vergleich sind die Verhältnisse im Volumen-bcc-Fe angegeben. Die lokalen Zustandsdichten der zentralen Lage sind für alle drei Orientierungen sehr ähnlich

Tab. 6.8: Momente der Fe-Oberflächen und Koordinationszahlen der Oberflächenatome: $N_{n,N}$ Zahl der nächsten Nachbarn, $N_{n,n,N}$ Zahl der übernächsten Nachbarn

	(111)	(100)	(110)	Volumen
$N_{n,N}$	4	4	6	8
$N_{n,n,N}$	3	5	4	6
$m[\mu_B]$	2.729	2.760	2.331	2.071

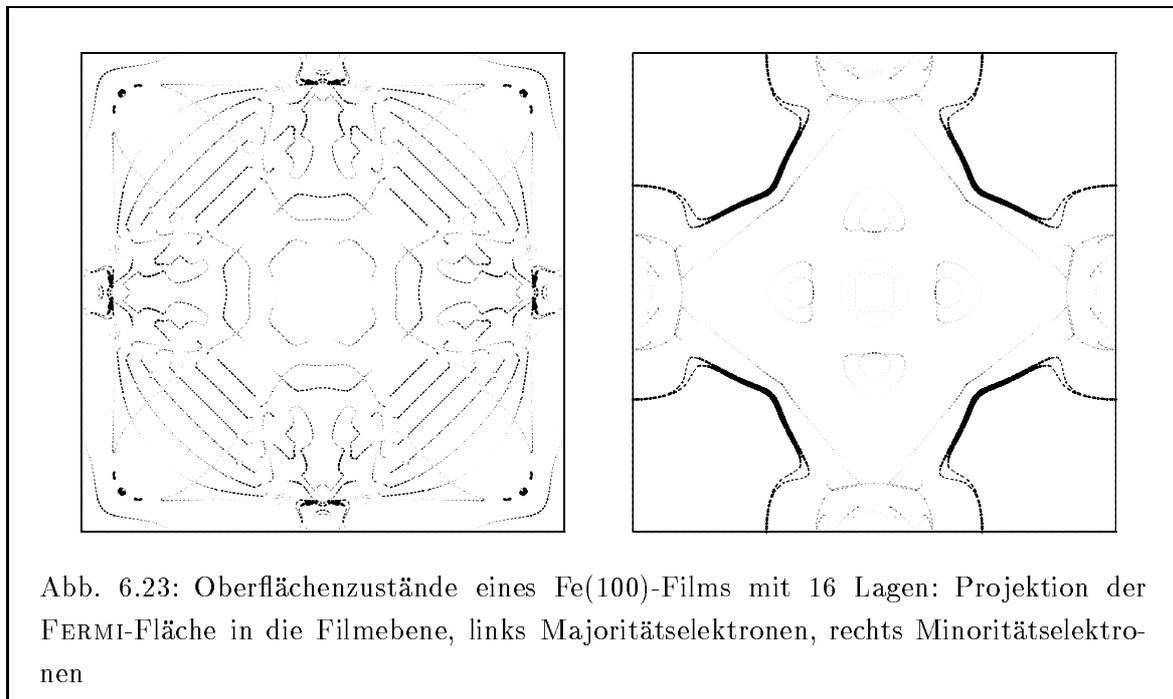
der von Volumen-Fe (vgl. [60]). Dies zeigt, daß sich mit genügend dicken Filmen die elektronischen Eigenschaften der Oberfläche gut bestimmen lassen. In Tab. 6.9 sind die erhaltenen Werte für die Austrittsarbeit W_A , die Ladung im Vakuum Δn sowie die Dipolbarriere $\Delta\Phi_{Dipol}$ zusammengestellt.

Die Übereinstimmung mit Rechnungen von SKRIVER u.a. sowie mit experimentellen Ergebnissen ist gut.

Tab. 6.9: Austrittsarbeit W_A , Oberflächenenergie E_S , Ladung im Vakuum Δn und Dipolbarriere $\Delta\Phi_{Dipol}$ der Fe-Oberflächen: Ergebnisse in Klammern für polykristalline Proben

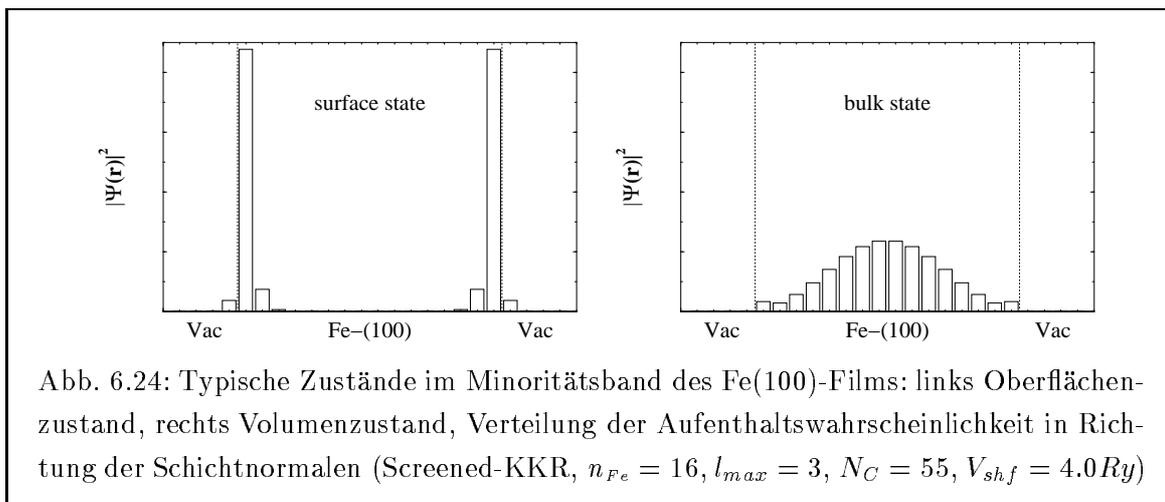
Fe		(100)	(110)	(111)
W_A [eV]	Screened-KKR	4.90	5.09	4.38
	LMTO [122]		5.16	
	Exp. [118, 119]		(4.5)	
E_S [eV/atom]	Screened-KKR		1.13	
	LMTO [122]		0.96	
	Exp. [118, 119]		0.90	
Δn [e]		0.556	0.308	0.952
$\Delta\Phi_{Dipol}$ [eV]		4.9	5.3	4.3

Im Gegensatz zu den anderen Orientierungen bildet sich an der (100)-Oberfläche eine hohe Minoritätszustandsdichte in der Oberflächenlage an der FERMI-Energie aus. Im Volumen-Fe liegt die FERMI-Energie zwischen zwei Minoritätsbändern. Deshalb wurde der Charakter der Eigenzustände an der FERMI-Energie bezüglich der Lokalisierung in den zwei obersten Lagen analysiert. Abb. 6.23 zeigt die FERMI-Fläche des Fe(100)-Films. Wesentliche Formen der



Volumen-FERMI-Fläche sind zu erkennen, jedoch ist ein detaillierter Vergleich nur schwer möglich. Im Minoritätsband wird jedoch der hohe Anteil an Oberflächenzuständen deutlich. Im Majoritätsband sind dagegen nur wenige Oberflächenzustände zu finden. Typische Verteilungen der Wahrscheinlichkeitsamplitude für Volumen- bzw. Oberflächenzustände im Minoritätsband sind in Abb. 6.24 dargestellt. Diese zeigen, daß die Oberflächenzustände auf

die beiden Oberflächenlagen beschränkt sind und exponentiell in das Substrat hinein abfallen.



Die elektronische Struktur von magnetischen Oberflächen läßt sich durch die selbstkonsistente Berechnung von genügend dicken Filmen mittels der Screened-KKR-Methode berechnen. Die Übereinstimmung der Ergebnisse mit traditionellen KKR-Oberflächenrechnungen ist sehr gut. Der Einfluß der Wechselwirkung der beiden Oberflächen des Films muß in weiteren Rechnungen noch genauer untersucht werden.

Kapitel 7

Anwendungen auf Co/Cu-Vielfachschichten

7.1 Zwischenlagenaustauschkopplung

Im vorangegangenen Kapitel wurden Tests der neuen Screened-KKR von prinzipiellem Charakter diskutiert. Dabei wurde der Einfluß des Referenzsystems an Systemen mit relativ kleiner Elementarzelle untersucht. In diesem Kapitel sollen Anwendungen auf Systeme mit großen Elementarzellen vorgestellt werden. Dabei wurden Systeme mit bis zu 68 Atomen in der Elementarzelle behandelt. Die Parameter des Referenzsystems wurden entsprechend den Erkenntnissen in Kapitel 6 festgelegt.

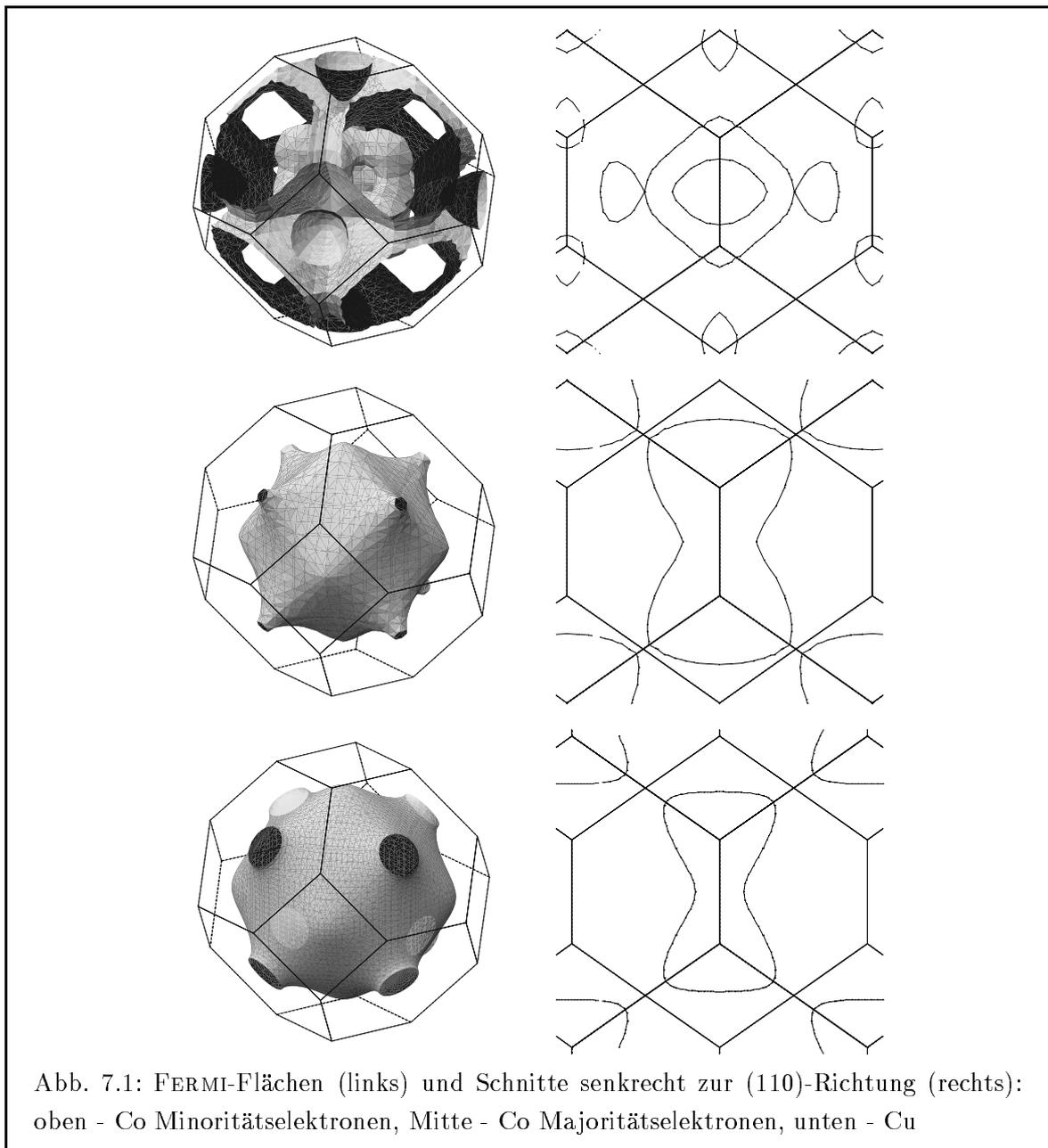
Das Phänomen der magnetischen Zwischenlagenaustauschkopplung tritt in magnetischen Vielfachschichten auf. In diesen sind magnetische Schichten durch nichtmagnetische Zwischenschichten getrennt. Aufgrund einer Wechselwirkung werden die Momente benachbarter magnetischer Schichten ausgerichtet. Grünberg u.a. entdeckten 1986, daß bei einer bestimmten Zwischenschichtdicke eine antiparallele Ausrichtung der Momente benachbarter Schichten bevorzugt wird [2]. Später wurde von Parkin u.a. gefunden, daß in Abhängigkeit von der Zwischenschichtdicke die Kopplung zwischen parallel und antiparallel wechselt [3, 4, 5]. Die Stärke der Kopplung zeigt ein typisches oszillierendes Verhalten, welches im wesentlichen durch die Eigenschaften des Zwischenschichtmaterials bestimmt wird. In den vergangenen Jahren wurde dieses Phänomen an vielen Systemen unterschiedlicher Materialkombinationen umfassend experimentell untersucht [6, 7, 8]. In den untersuchten Vielfachschichten betragen die Dicken der einzelnen Schichten typischerweise 3 bis etwa 50 Monolagen. Es werden Vielfachschichten hergestellt, die aus bis zu 200 Doppellagen bestehen. Für ein solches System ist eine Behandlung als unendlich ausgedehnter Kristall mit einer künstlichen Überstruktur gerechtfertigt. Mit Hilfe der Screened-KKR-Methode ist es möglich, Systeme mit großen Elementarzellen zu behandeln, die die Struktur der Vielfachschichten modellieren. Dabei wird die reale Kristallstruktur idealisiert. Die Grenzflächen werden als ideal glatt angenommen und auftretende Gitterstörungen (Defekte, Versetzungen, Korngrenzen) vernachlässigt. Jedoch hat diese *ab-initio* Beschreibung den Vorteil, daß keine ad-hoc-Annahmen oder freie Parameter für die Wechselwirkung der Elektronen oder die Elektronenstruktur eingeführt werden müssen.

Um ein Maß für die Stärke der magnetischen Zwischenlagenaustauschkopplung zu gewinnen, wird der Unterschied der Gesamtenergie der parallelen und der antiparallelen magnetischen Konfiguration E_P bzw. E_{AP} untersucht. Die Differenz ΔE_{IEC} spiegelt die Stärke der magnetischen Wechselwirkung wieder (Gl. (5.35)). Dabei bedeutet eine positive Differenz eine Bevorzugung der antiparallelen Ausrichtung der Momente. Man sagt, die Schichten sind antiferromagnetisch gekoppelt.

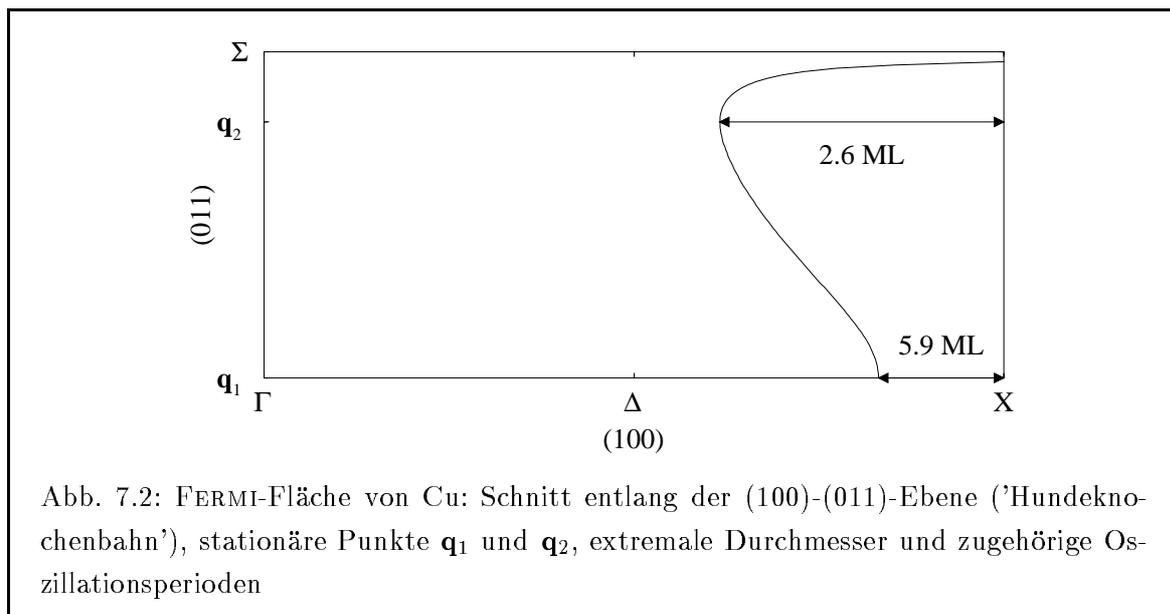
Die Gesamtenergie wird über das in Abschnitt 2.1 im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie eingeführte Funktional $E\{n(\mathbf{r})\}$ berechnet. Für die Besetzung der Einteilchenzustände wird eine FERMI-DIRAC-Verteilung mit endlicher Temperatur benutzt. Um die strenge Stationarität des Energiefunktionals bezüglich Variationen der Verteilungsfunktion zu sichern ist der Übergang auf ein großkanonisches Funktional nötig (s. Abschnitt 5.2). Dies wurde jedoch in den vorgestellten Rechnungen nicht benutzt, da die durch die Vernachlässigung der Korrekturen verursachten Fehler i.a. klein sein sollten [98].

RKKY-Kopplung

Im Grenzfall schwacher Kopplung und großer Zwischenschichtdicken läßt sich das oszillierende Verhalten der Kopplung mit einer RKKY-artigen Wechselwirkung beschreiben (**R**uderman, **K**ittel [19], **K**asuya [20] und **Y**osida [21]). Dabei wird angenommen, daß in der Zwischenschicht an der Grenzfläche eine magnetische Störung durch eine direkte Kontaktwechselwirkung induziert wird. Diese wird im nichtmagnetischen Material abgeschirmt. Analog zu den FRIEDEL-Oszillationen [123] bildet sich eine mit dem Abstand von der Grenzfläche oszillierende Magnetisierung in der Zwischenschicht aus. Diese wechselwirkt an der gegenüberliegenden Grenzfläche mit dem Moment der benachbarten magnetischen Schicht. Aufgrund der Abschirmung der magnetischen Störung nimmt die Stärke der Kopplung umgekehrt proportional zum Quadrat der Zwischenschichtdicke ab [124]. Die Perioden der Ladungs- und Magnetisierungsdichteoszillationen werden für große Abstände von der Grenzfläche durch bestimmte elektronische Zustände des Zwischenschichtmaterials bestimmt. Die Abstände sogenannter stationärer Punkte (extremale Durchmesser) auf der FERMI-Fläche legen die Periodenlängen fest [24, 25]. Aufgrund der Topologie der FERMI-Fläche sind diese für unterschiedliche kristallographische Richtungen verschieden. Auch können mehrere Perioden gleichzeitig auftreten. Für Cu existieren in der (100)-Richtung zwei extremale Durchmesser. Diese liegen auf der sogenannten 'Hundeknochenbahn' (*dog's bone*). In Abb. 7.1 ist die FERMI-Fläche von Cu sowie ein Schnitt senkrecht zur (110)-Richtung dargestellt. Der Schnitt entstand durch lineare Interpolation im Rahmen der Tetraedermethode aus einer Bandstruktur auf 1505 \mathbf{k} -Punkten im irreduziblen Teil der BRILLOUIN-Zone. Abb. 7.2 zeigt einen Quadranten der Hundeknochenbahn vergrößert. Im Gegensatz zu Abb. 7.1 ist dieser durch eine Bestimmung der Eigenzustände in der (001) – ($\bar{1}10$)-Ebene des \mathbf{k} -Raumes zur FERMI-Energie E_F entstanden (s. Abschnitt 4.5). Als stationäre Punkte für die (100)-Richtung ergeben sich der $\bar{\Gamma}$ -Punkt $\mathbf{q}_1 = (0, 0, 0)$ sowie $\mathbf{q}_2 = (q, q, 0)\frac{\pi}{a}$, $q \approx 0.7850$, $|\mathbf{q}_2| \approx 1.110\frac{\pi}{a}$. Die zugehörigen Perioden für die FRIEDEL-Oszillationen ergeben sich zu 5.901 bzw. 2.606 Monolagen. Die Zustände bei \mathbf{q}_1 erzeugen eine Oszillation der Ladungsdichte im Cu mit großer Wellenlänge. Dagegen rufen



die Zustände bei \mathbf{q}_2 eine Oszillation mit kurzer Wellenlänge hervor. Dies wird bei der Diskussion der lokalen Zustandsdichten der Co/Cu-Vielfachschichten im Abschnitt 7.2 deutlich hervortreten. Aufgrund der modellhaften Annahme der punktförmigen Wechselwirkung an den Grenzflächen, ist im Rahmen der RKKY-Theorie eine Aussage über die Stärke und Phase der Austauschkopplung sowie den Beitrag der einzelnen stationären Punkte nur mit weiteren Annahmen möglich. Das Verhalten der Zustände an den Grenzflächen bestimmt die Kopplung jedoch wesentlich. Werden die Zustände an den magnetischen Schichten stark reflektiert, so sind sie in der Zwischenschicht eingeschlossen (*quantum confinement*). Es tritt eine große Amplitude der Oszillation der Kopplungsstärke in Abhängigkeit der Zwischenschichtdicke auf. WILDBERGER berechnete die Reflexionskoeffizienten der Cu-Zustände bei \mathbf{q}_1 und \mathbf{q}_2 für verschiedene Co(100)-Schichten [109], anhand derer Aussagen zum Confinement möglich sind.



Die Aussagen dieses einfachen Modells widerspiegeln das Verhalten der *ab-initio* berechneten Austauschkopplungsstärke gut.

Frozen-Potential-Näherung

Die Differenz der Gesamtenergie von paralleler und antiparalleler magnetischer Konfiguration wurde im Rahmen der Frozen-Potential-Näherung bestimmt. Dabei wird das Potential der antiparallelen Konfiguration aus dem selbstkonsistent bestimmten Potential der parallelen Konfiguration konstruiert. Für einen genügend großen Abstand der magnetischen Schichten ist das 'eingefrorene' Potential ein gutes Versuchspotential. In diesem Fall ist die Differenz der Gesamtenergien allein durch die Einteilchenbeiträge gegeben (s. Abschnitt 5.4)

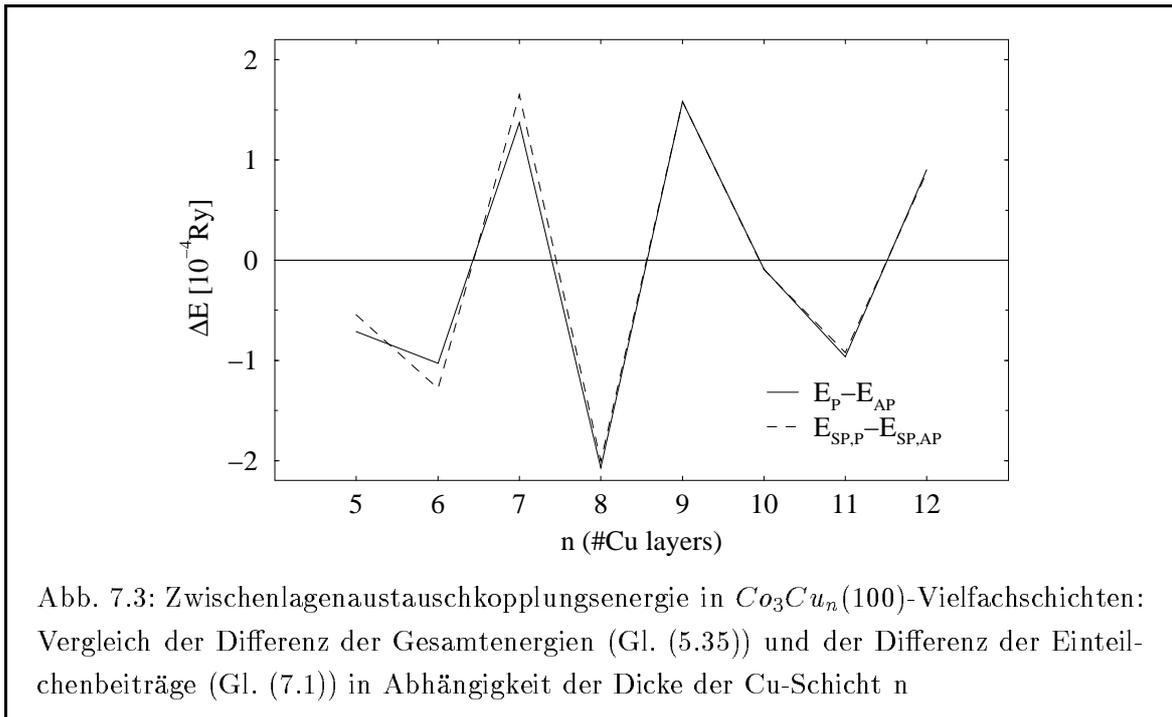
$$\Delta E_{SP} = E_{SP,P} - E_{SP,AP} \quad . \quad (7.1)$$

Es wurde eine Testrechnung für variable Cu-Schichtdicken bei einer festen Co-Schichtdicke von 3 Monolagen durchgeführt. Die Ergebnisse für die Austauschkopplungsenergie ΔE_{IEC} sind in Abb. 7.3 dargestellt. Es zeigt sich, daß für Dicken von etwa 8 Monolagen Cu an die Differenz der Einteilchenbeiträge ΔE_{SP} mit der Differenz der Gesamtenergien sehr gut übereinstimmt. Deshalb werden im folgenden nur die Einteilchenbeiträge zur Berechnung der Austauschkopplung herangezogen

$$\Delta E_{IEC} = \Delta E_{SP} \quad . \quad (7.2)$$

Ergebnisse der Zwischenlagenaustauschkopplung

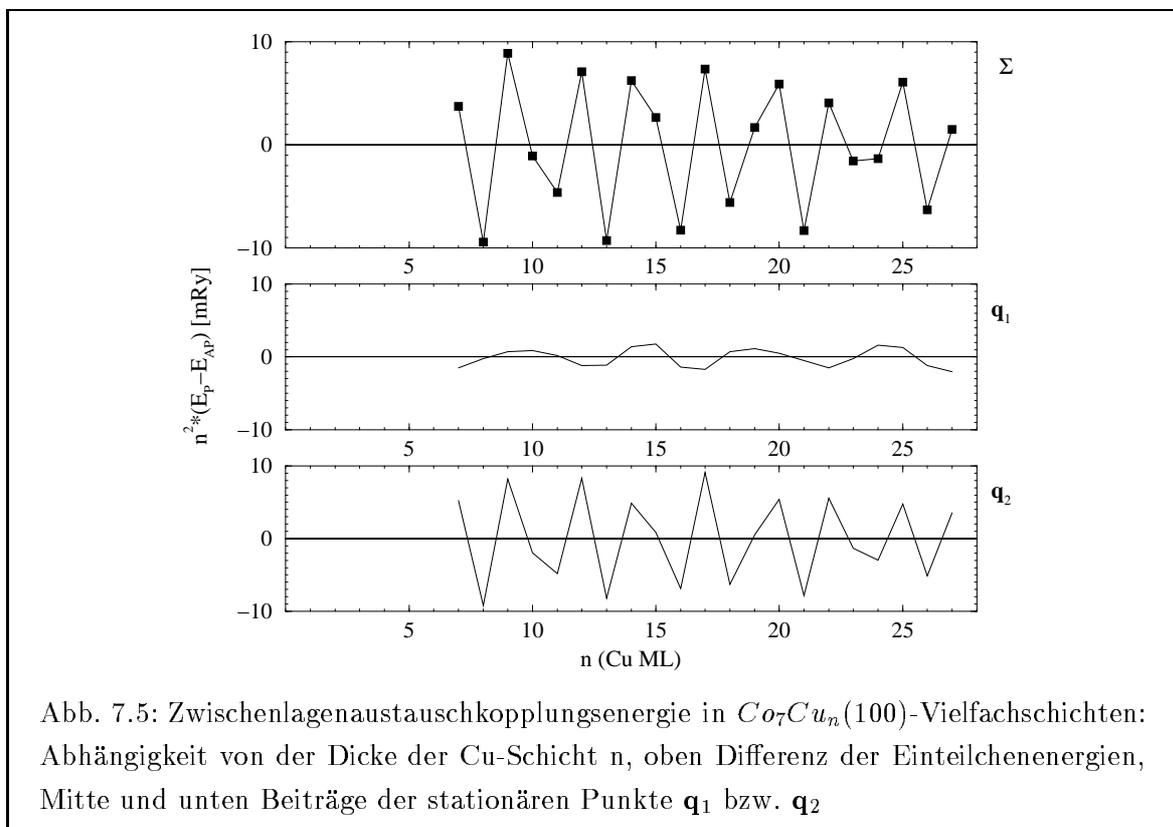
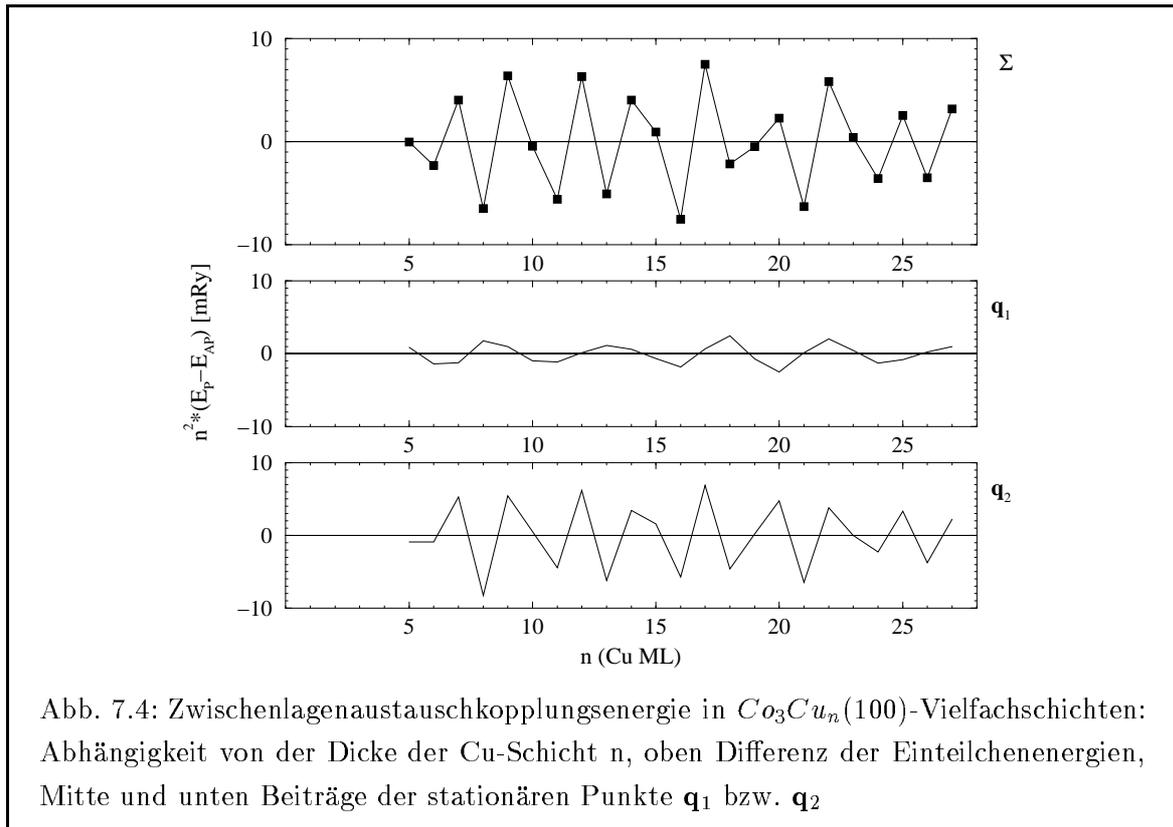
Berechnet man die Austauschkopplung nur unter Einbeziehung der Einteilchenbeiträge, läßt sich leicht eine Analyse der Beiträge der Zustände an den stationären Punkten durchführen. Dazu wurde die BRILLOUIN-Zone analog zu LANG u.a [31, 125] in zwei Gebiete unterteilt.



Eines umfaßt das Gebiet um den $\bar{\Gamma}$ -Punkt der tetragonalen BRILLOUIN-Zone (\mathbf{q}_1). Der Beitrag von diesem Gebiet oszilliert mit der langen Periode. Das restliche Gebiet enthält die 4 stationären Punkte \mathbf{q}_2 . Der Beitrag hiervon zeigt die kurze Oszillationsperiode. Im Verhältnis der Amplituden beider Beiträge sollte sich das Reflexionsverhalten an den magnetischen Schichten widerspiegeln.

In Abb. 7.4 und Abb. 7.5 wird das Verhalten der Austauschkopplungsenergie ΔE_{IEC} in Abhängigkeit der Cu-Schichtdicke n für feste Co-Schichtdicken von $m = 3$ bzw. $m = 7$ dargestellt. Zur einfacheren Analyse des Verhaltens wurde die Energiedifferenz mit n^2 multipliziert, um das Abklingen mit der Zwischenschichtdicke zu kompensieren. Die Beiträge der stationären Punkte \mathbf{q}_1 und \mathbf{q}_2 zeigen das erwartete oszillierende Verhalten. Die Ergebnisse stimmen bis auf geringe Abweichungen mit denen in [109, 125] für die Wechselwirkung von 2 Co-Schichten in einem Cu-Wirtskristall überein. Das gesamte Verhalten wird im wesentlichen durch den Beitrag von \mathbf{q}_2 bestimmt. Dies läßt sich im Zusammenhang mit den Reflexionskoeffizienten der entsprechenden Zustände an der FERMI-Energie erklären.

Im Majoritätsband besitzen Co und Cu eine sehr ähnliche Elektronenstruktur. Anhand der FERMI-Flächen in Abb. 7.1 und dem freien-Elektronen-Charakter der Zustände wird klar, daß hier durch die Überstruktur kaum eine Störung der Zustände auftritt. Für die Kopplung sind in diesem System nur die Zustände im Minoritätsband von Bedeutung. Der Reflexionskoeffizient am \mathbf{q}_2 -Punkt ist stets viel größer als der am \mathbf{q}_1 -Punkt [109]. Am \mathbf{q}_2 -Punkt ist der Reflexionskoeffizient für kleine Co-Schichtdicken ($m = 1, 2$) etwa 0.5 und steigt für größere Dicken rasch auf 1. Dies hängt mit der Ausbildung der Volumen-Elektronenstruktur in dicken Schichten und der damit verbundenen Entstehung eines Gaps an der FERMI-Energie am \mathbf{q}_2 -Punkt in Co zusammen. Die in Cu bei \mathbf{q}_2 vorhandenen Zustände können im Co nicht propagieren und werden vollständig reflektiert. Damit erklärt sich die relativ große Amplitude

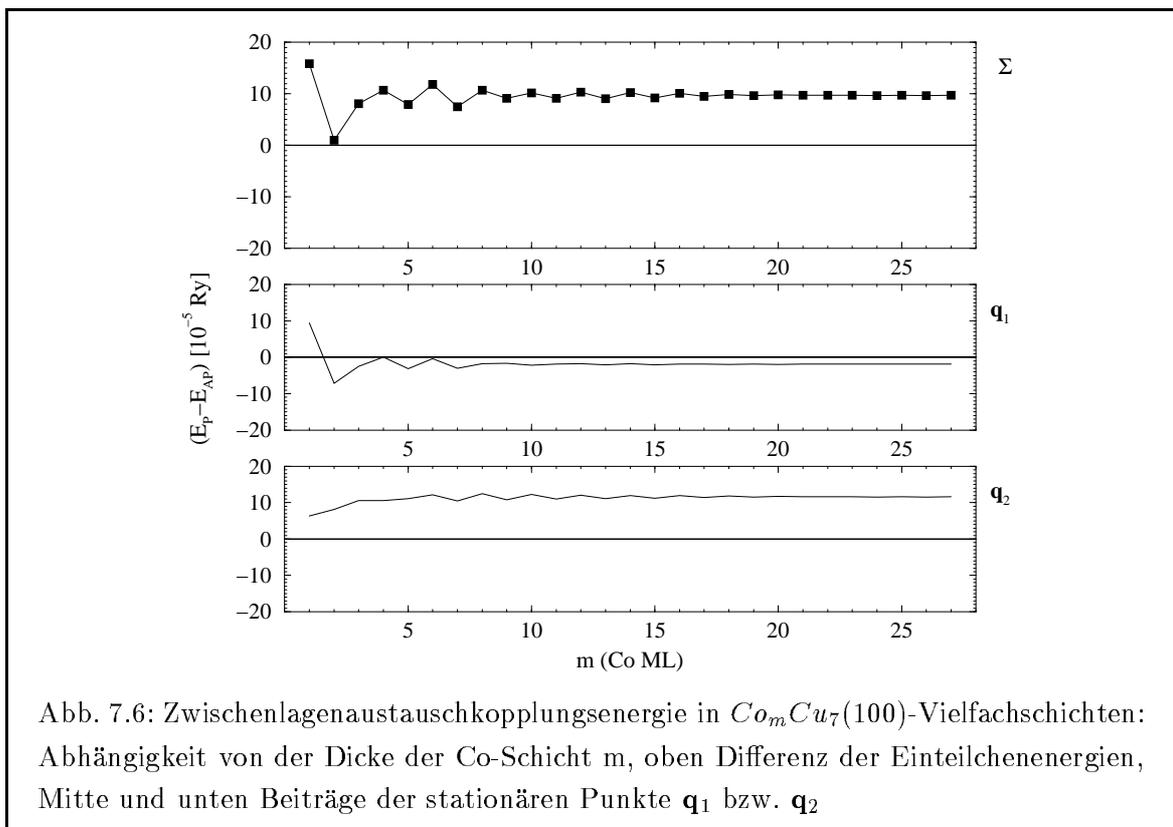


der Beiträge der Austauschkopplung von q_2 im Vergleich zu q_1 . Vergleicht man das Ergebnis

mit dem Amplitudenverhältnis von Co-Schichten einer Dicke von $m = 5$ Monolagen [109] so ist dies von gleicher Größenordnung.

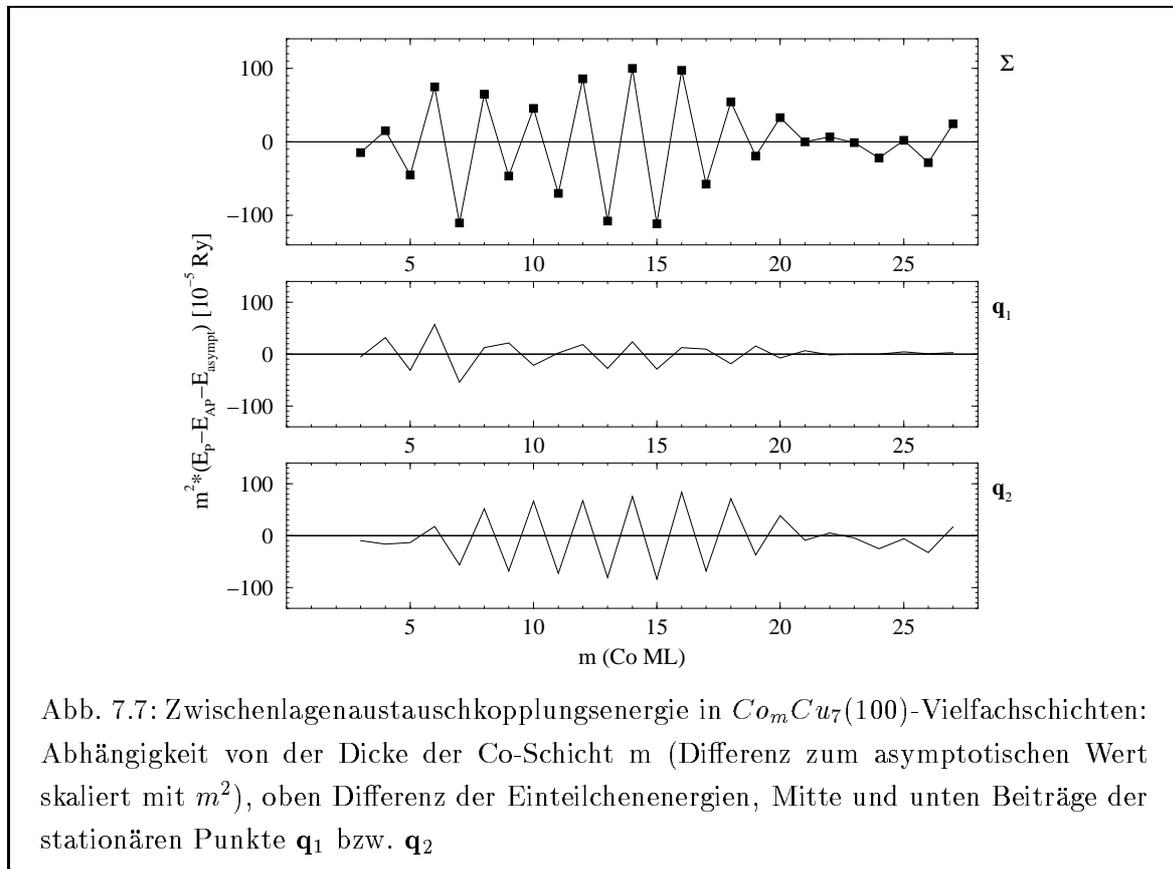
Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Austauschkopplung für ein Vielschichtsystem, d.h. einen unendlichen Stapel von Co/Cu-Doppellagen berechnet. Die gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die im Rahmen von Rechnungen für Dreilagensysteme von LANG und WILDBERGER erzielt wurden, resultiert aus der Dominanz des \mathbf{q}_2 -Beitrages in der Kopplungsenergie. Aufgrund des hohen Reflexionskoeffizienten sind diese Cu-Zustände in der Zwischenschicht eingeschlossen. Es werden nur jeweils benachbarte Co-Schichten miteinander gekoppelt. Diese Situation ändert sich, wenn die Reflexionskoeffizienten klein sind, wie dies in Ni-Schichten der Fall ist [126]. Die Elektronen propagieren durch die magnetischen Schichten und koppeln auf diese Weise auch weiter entferntere Schichten miteinander. Für solche Materialkombinationen ist zu erwarten, daß sich die Ergebnisse für ein Dreilagensystem und eine Vielschicht signifikant unterscheiden.

Im folgenden soll die Abhängigkeit von der Co-Schichtdicke gezeigt werden. Dazu wurde die Cu-Schichtdicke auf das erste antiferromagnetische Kopplungsmaximum $n = 7$ fixiert. Dies korrespondiert gut mit dem experimentell gefundenen Wert in [127, 128]. In Abb. 7.6 sind neben der Gesamtenergiedifferenz auch die Beiträge der Gebiete um \mathbf{q}_1 bzw. \mathbf{q}_2 dargestellt. Es zeigt sich, daß nur für kleine Co-Schichtdicken geringe Oszillationen der Kopplungsstärke



auftreten. Für große Co-Schichtdicken wird ein asymptotischer Wert erreicht. Die auftretenden Oszillationen resultieren aus einer FABRY-PEROT-ähnlichen Interferenz der Zustände innerhalb der magnetischen Schicht. Von BRUNO [129] wurde im Rahmen eines freien Elek-

tronenmodells der Einfluß auf die Kopplungsstärke untersucht. Die Oszillationen klingen mit dem Quadrat der magnetischen Schichtdicke m ab. Um dies zu zeigen, wird in Abb. 7.7 die Differenz der einzelnen Beiträge zum asymptotischen Wert multipliziert mit m^2 dargestellt. Man erkennt, daß mehrere Oszillationsperioden auftreten, die sich jedoch erwartungsgemäß



nicht mit dem Modell freier Elektronen erklären lassen. Hierzu müßte eine detaillierte Analyse der stationären Punkte im Minoritätsband von Co in (100)-Richtung erfolgen.

In Co/Cu(100)-Vielfachschichten sind die für die magnetische Zwischenlagenaustauschkopplung verantwortlichen Elektronen sehr gut in den Cu-Schichten eingeschlossen. Die Kopplung resultiert nur aus der Wechselwirkung benachbarter Co-Schichten. Somit ist dieses System geeignet, die Ergebnisse der neuen Screened-KKR-Methode für Vielfachschichten mit denen von etablierten Rechnungen an Dreilagensystemen zu vergleichen. Es ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung. Für Systeme mit geringeren Reflexionskoeffizienten der relevanten Zustände ist zu erwarten, daß die Wechselwirkung mit entfernteren Schichten einen wesentlichen Beitrag zur Kopplung liefert. Dieser ist in dem hier vorgestellten Superzellenzugang im Gegensatz zur Betrachtung von Dreilagensystemen enthalten.

Für die Abhängigkeit der Austauschkopplung von der magnetischen Schichtdicke konnten neben dem asymptotischen Verhalten Oszillationen gefunden werden.

Die Screened-KKR-Methode gestattet es, die Austauschkopplung von Vielfachschichten mit realistischen Dicken der Einzelschichten zu berechnen. Die Frozen-Potential-Näherung

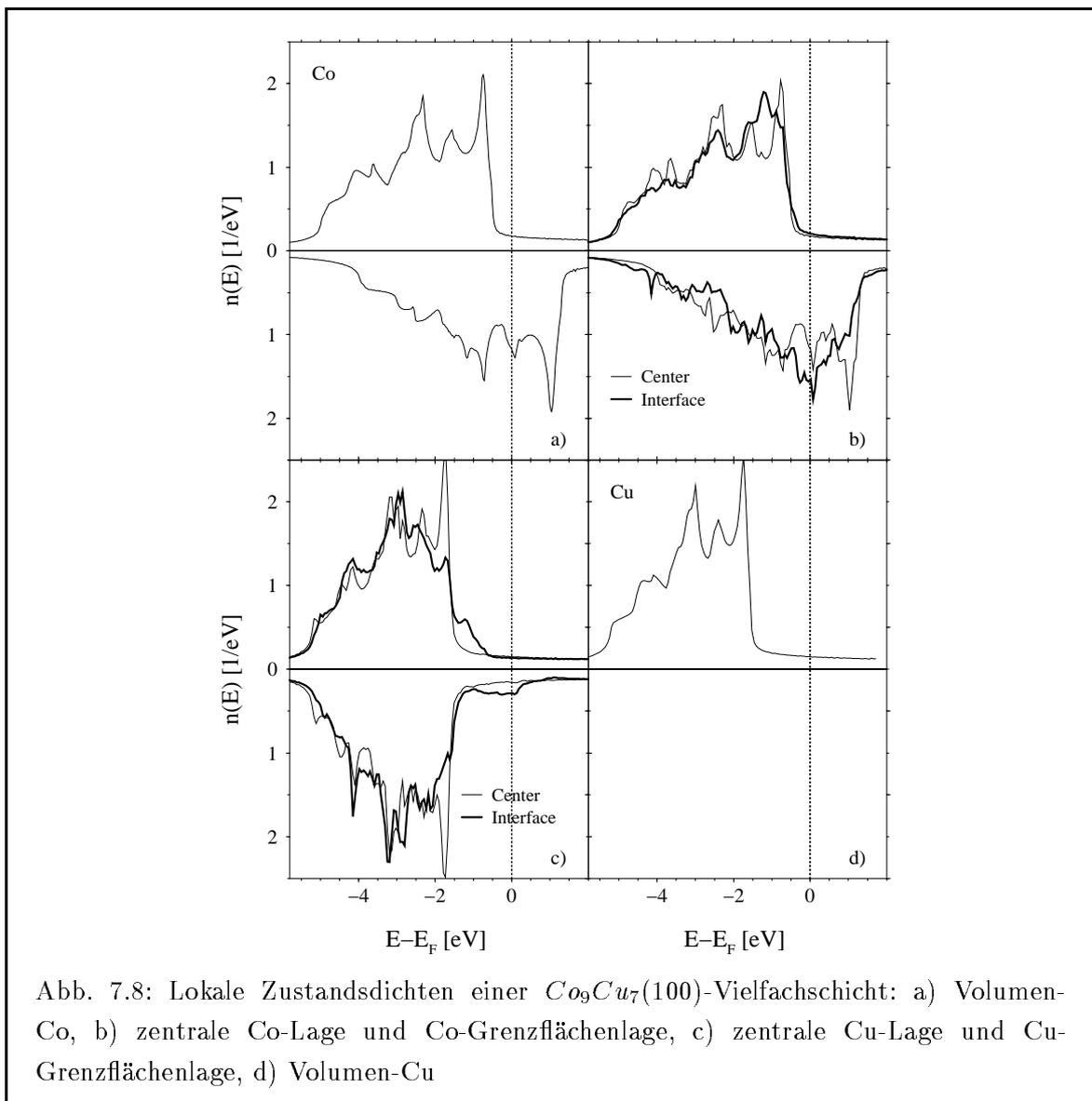
gestattet eine genaue Bestimmung der magnetischen Wechselwirkungsenergie.

7.2 Elektronische Struktur und Quantentrogzustände

Im folgenden soll die elektronische Struktur der Co/Cu(100)-Vielfachschichten diskutiert werden. Es werden insbesondere die Zustände an der FERMI-Energie betrachtet, da diese eine wesentliche Rolle für die Zwischenlagenaustauschkopplung und die elektrischen Transporteigenschaften der Systeme spielen.

Lokale Zustandsdichte

Abb. 7.8 zeigt die lokale Zustandsdichte für eine Co_9Cu_7 -Vielfachschicht. Es ist jeweils die Zustandsdichte der zentralen Lage sowie der beiden Grenzflächenlagen dargestellt. Hier zeigen



sich die Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu den reinen Volumen-Materialien am deut-

lichsten. Die Zustandsdichten von Co und Cu als Volumensystem sind zum Vergleich gegeben. Es zeigt sich, daß die elektronische Struktur im Inneren der relativ dicken Schichten sehr ähnlich der Volumenbandstruktur ist. Aufgrund der geringer werdenden Hybridisierung nimmt die Breite der d-Bänder zur Grenzfläche hin ab. Im Co bilden sich im Minoritätsband Grenzflächenzustände an der FERMI-Energie aus. Diese sind vergleichbar mit einem Impurity-Zustand für Co-Punktdefekte in Cu [130]. Aufgrund der Hybridisierung ist die Minoritätszustandsdichte in der Nähe der FERMI-Energie im Cu an den Grenzflächen gegenüber dem Volumenmaterial stark erhöht. Sie trägt überwiegend d-Charakter (71%) im Gegensatz zum Volumen (51%). Die induzierte d-Zustandsdichte an der FERMI-Energie klingt in die Cu-Schicht hinein sehr schnell ab. Die Veränderungen der Zustandsdichte an den Grenzflächen resultieren im wesentlichen aus der verringerten Koordination mit Atomen der gleichen Art und der Hybridisierung mit den energetisch etwas verschobenen Orbitalen des anderen Materials. Die Zustandsdichten spiegeln die lokale Umgebung wieder. Auch die Zustandsdichte der Cu-Grenzfläche zeigt die gleichen Tendenzen wie ein Cu-Punktdefekt in Co [120].

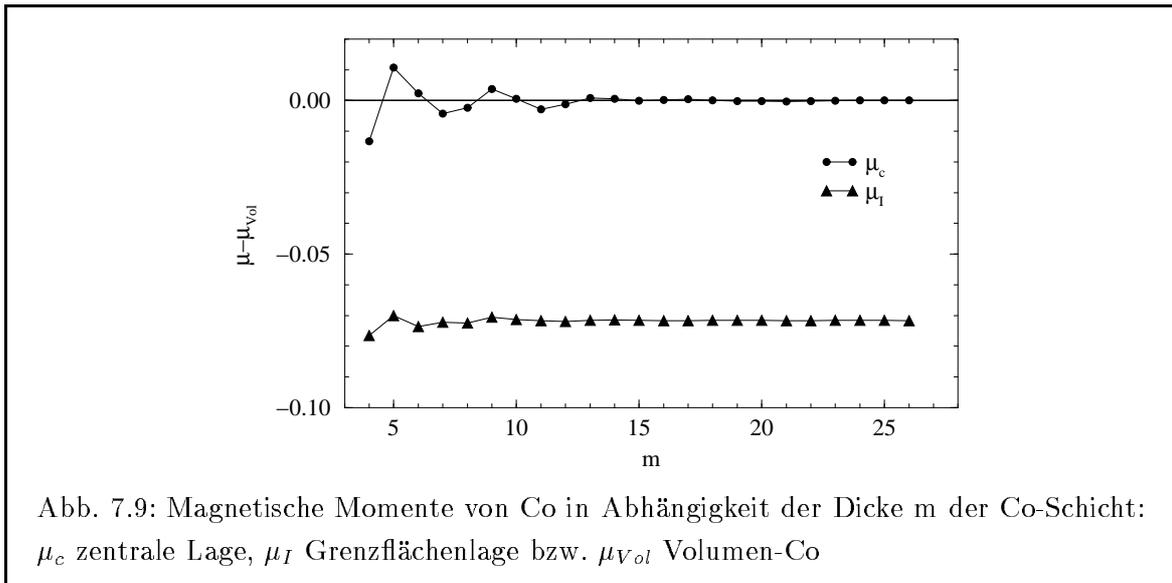
Ladungen und magnetische Momente

Da Co ein starker Ferromagnet mit vollbesetztem Majoritätsband ist, verringert sich sein magnetisches Moment aufgrund der schwächeren Hybridisierung der d-Orbitale der Grenzflächenatome. In Tab. 7.1 ist die räumliche Verteilung der Momente für einige dünne Co-Schichten gezeigt. Für große Schichtdicken wird im Inneren fast das Volumenmoment von

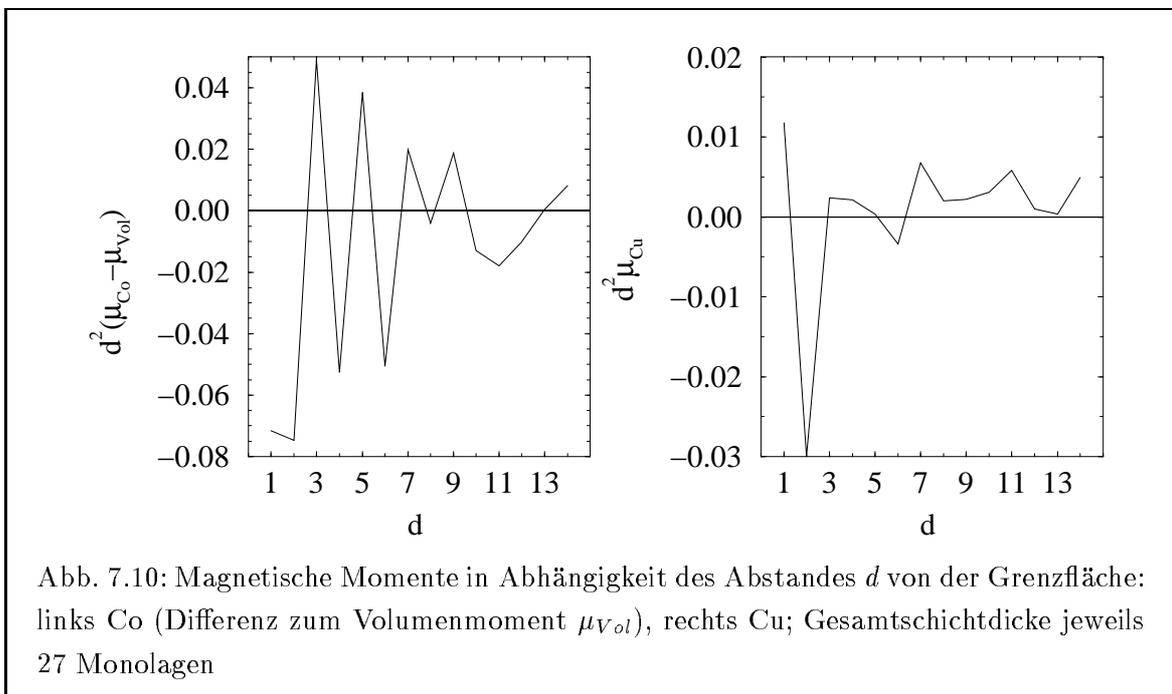
Tab. 7.1: Magnetische Momente der Co-Lagen in Abhängigkeit der Dicke der Co-Schicht: m Dicke der Co-Schicht, μ_c Moment der zentralen Co-Lage, μ_I Moment der Co-Grenzflächenlage, μ_{I-1} , μ_{I-2} Momente der Co-Lagen mit einem Abstand von 1 bzw. 2 Monolagen zur Grenzfläche

m	μ_c	μ_{I-1}	μ_{I-2}	μ_I
1	1.550			
2	1.520			1.520
3	1.586			1.575
4	1.629			1.566
5	1.653		1.623	1.572
5 [109]	1.614		1.585	1.544
6	1.644		1.623	1.569
7	1.638	1.647	1.622	1.570
8	1.640	1.646	1.624	1.570
27	1.642	1.647	1.623	1.5708

$1.639\mu_B$ erreicht. Als Referenz diente eine Volumen-fcc-Co-Rechnung für eine Gitterkonstante von $6.76a.u.$ In Abb. 7.9 sind die Abweichungen der Momente der mittleren Co-Lage sowie der Grenzflächenlage vom Volumenmoment in Abhängigkeit der Schichtdicke aufgetragen. Die Oszillationen für dünne Schichten rühren von der Ausbildung von Quantentrogzuständen

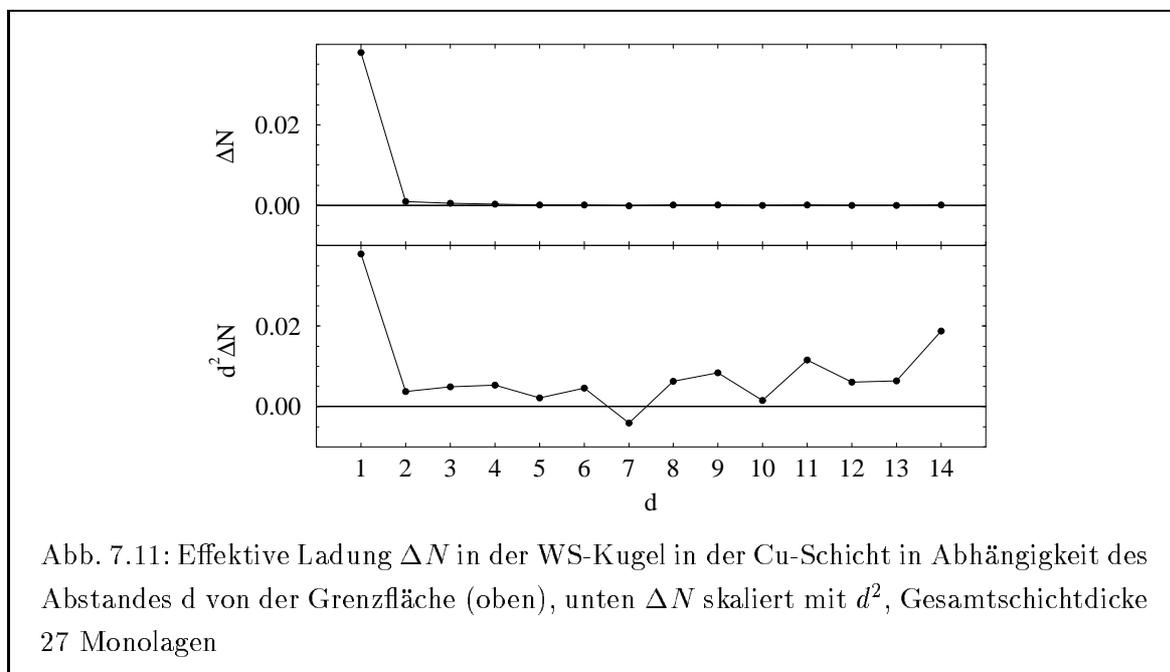


(*quantum well states*, QW) her. Für große Schichtdicken wird deren Einfluß kleiner, da sehr viele eng beieinanderliegende QW-Zustände auftreten und die Elektronenstruktur im Inneren Volumen-ähnlich wird. Die Störung des Moments an der Grenzfläche nimmt ins Innere der Schicht schnell ab. Dies ist sowohl für eine Cu- als auch für eine Co-Schicht in Abhängigkeit des Abstandes von der Grenzfläche in Abb. 7.10 dargestellt. Die Ergebnisse entstammen



Rechnungen mit einer Schichtdicke von jeweils 27 Monolagen. Die Momente sollten ebenso wie die Ladungsdichtestörungen umgekehrt proportional zum Quadrat des Abstandes verschwinden. Deshalb sind die Ergebnisse in Abb. 7.10 entsprechend skaliert. Dabei zeigen sich Oszillationen. Diese sind für große Abstände durch die extremalen Durchmesser der FERMI-Flächen gegeben.

Aufgrund der unterschiedlich hohen Potentiale von Co und Cu kommt es an der Grenzfläche zur Ausbildung einer elektrischen Dipolschicht. Dabei entsteht im Cu ein geringer Ladungsüberschuß von $\approx 0.04e$. Diese Ladungsstörung wird in das Innere der Cu-Schicht hinein sehr effektiv abgeschirmt. Die effektive Ladung in der WIGNER-SEITZ-Kugel in Abhängigkeit des Abstandes von der Grenzfläche ist in Abb. 7.11 dargestellt.



Zusammenfassend kann man feststellen, daß die Änderungen der Elektronenstruktur im wesentlichen auf kleine Bereiche beiderseits der Grenzflächen beschränkt sind. Elektrostatistische Störungen klingen auf einer Längenskala von atomaren Abständen ab. Die langreichweitige magnetische Wechselwirkung führt jedoch auch in großen Abständen noch zu nachweisbaren Änderungen gegenüber den Volumeneigenschaften, was sich z.B. in den induzierten Cu-Momenten zeigt.

Zustände an der FERMI-Energie

Für die Beschreibung der elektronischen Transporteigenschaften im Rahmen der linearen Antworttheorie bilden die Zustände an der FERMI-Energie die Grundlage. Deshalb wird im folgenden der Charakter dieser Zustände für ein Co/Cu-(100)-Vielfachschichtsystem analysiert. Dazu wählen wir ein System mit einer Cu-Schichtdicke von 7 ML aus, die dem 1. antiferromagnetischen Maximum der Austauschkopplung entspricht. Die Co-Schichtdicke wurde zu 9 Monolagen gewählt. Dies entspricht der Geometrie von experimentell untersuchten Vielfachschichten [5, 131, 132].

Im Rahmen der linearisierten BOLTZMANN-Theorie wird der Beitrag eines Zustandes zur elektrischen Gleichstromleitfähigkeit durch seine Gruppengeschwindigkeit sowie die, durch elastische Streuprozesse verursachte Relaxationszeit bestimmt. Die Geschwindigkeit ist als Ableitung der Energiedispersion gegeben. Somit tragen stärker lokalisierte Zustände weniger zur Leitfähigkeit bei als ausgedehnte. Das Potential in einer Vielfachschicht kann grob als eine

periodische Folge von Potentialstufen in Richtung der Schichtnormalen betrachtet werden. Die Höhe der Stufen ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Vielfachschicht. Außerdem kann die Potentiallandschaft für die beiden Spinrichtungen sehr unterschiedlich aussehen. In Co/Cu-Vielfachschichten ist die Potentialstufe im Majoritätskanal sehr gering. Die d-Zustände beider Elemente sind vollbesetzt. An der FERMI-Energie dominieren fast freie Elektronenzustände. Dagegen sind im Minoritätskanal die Potentiale beider Elemente gegeneinander verschoben. In Co dominieren an der FERMI-Kante d-Zustände. Ein Teil der Zustände kann nicht in die andere Schicht propagieren. Im Minoritätsband treten Zustände auf, die nur in einer der Schichten eine große Aufenthaltswahrscheinlichkeit besitzen. Auch diese sind BLOCH-Zustände, die über den gesamten Kristall ausgedehnt sind. Ihre Propagation entspricht jeweils dem Tunneln von einer Schicht mit hoher Aufenthaltswahrscheinlichkeit durch die benachbarte ('verbotene') in die übernächste Schicht. Aufgrund der hohen Lokalisierung in einer Schicht ist die Geschwindigkeit dieser Zustände in Richtung der Schichtnormalen sehr klein.

Die durch elastische Streuung verursachte Relaxationszeit wird von der Art des Streuzentrums und seiner Position bestimmt. Stark vereinfachend kann man annehmen, daß ein Zustand um so stärker gestreut wird, je höher seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Ort des Streuers ist (1. BORNsche Näherung) [102]. Es ist von Interesse, welche Art von Zuständen an der FERMI-Energie existieren. Daraus läßt sich ableiten, wie die Leitfähigkeit durch Streuer an bestimmten Positionen beeinflußt wird. Dies kann insbesondere zur Aufklärung der Ursachen des Phänomens des Supermagnetwiderstandes benutzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit soll jedoch nur die Struktur der Zustände untersucht werden.

Wir teilen die Zustände an der FERMI-Energie in 4 Klassen ein. Diese Einteilung ist verhältnismäßig grob, jedoch gibt sie einen guten Einblick in die Elektronenstruktur an der FERMI-Energie. Außerdem spiegelt sie die unterschiedliche Situation im Majoritäts- und Minoritätskanal gut wider.

Die im Co lokalisierten Zustände sind dadurch charakterisiert, daß die durchschnittliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit (AWSK) an allen Co-Plätzen 50% größer als die mittlere AWSK $\overline{\psi^2}$ ist. $\overline{\psi^2}$ ist durch das Reziproke von \mathcal{N} der Anzahl der Atome in der Elementarzelle gegeben, da der gesamte Zustand auf 1 normiert ist

$$1 = \sum_{\mu=1}^{\mathcal{N}} |\psi_{\mu}|^2 \quad , \quad (7.3)$$

$$\overline{\psi^2} = \frac{1}{\mathcal{N}} \quad ,$$

$$\text{Co-Zustand}(L_{Co}) : \quad \overline{\psi^2}^{Co} \geq 1.5 \overline{\psi^2} \quad . \quad (7.4)$$

$|\psi_{\mu}|^2$ ist die AWSK eines Zustandes im Volumen der WIGNER-SEITZ-Kugel um das Atom μ der Elementarzelle. Die Indizes \mathbf{k} und ν der Zustände sind im folgenden weggelassen.

Ein in den Cu-Lagen lokalisierter Zustand wird entsprechend definiert

$$\text{Cu-Zustand}(L_{Cu}) : \quad \overline{\psi^2}^{Cu} \geq 1.5 \overline{\psi^2} \quad . \quad (7.5)$$

Aufgrund der speziellen elektronischen Struktur der Co/Cu-Grenzfläche ist zu erwarten, daß

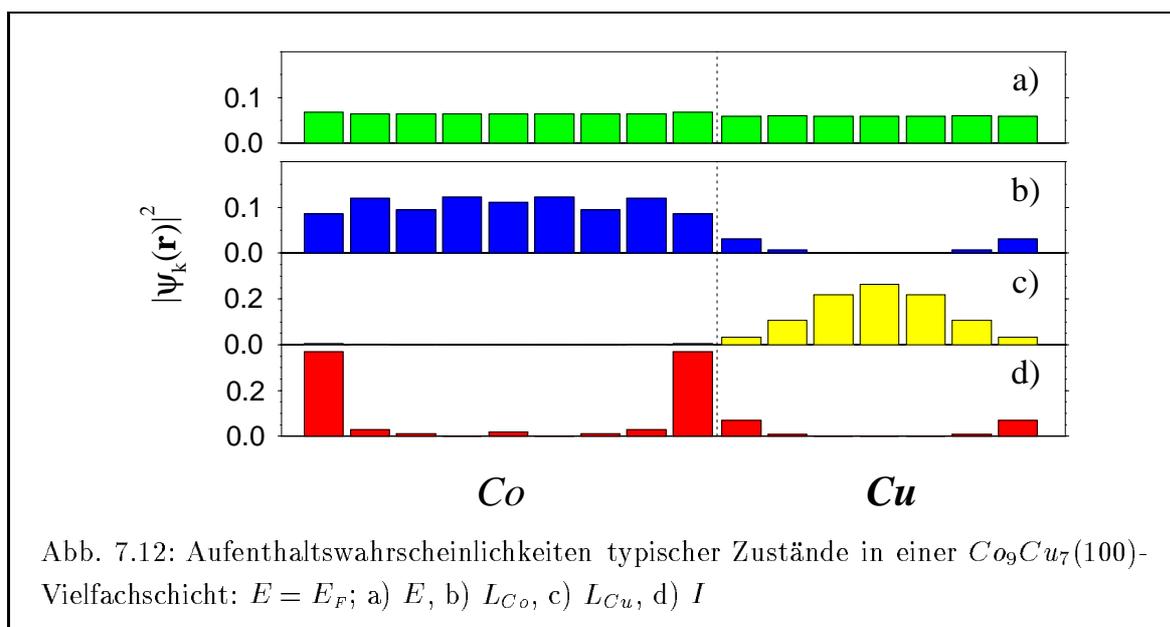
Zustände auftreten, deren AWSK in den Grenzflächenlagen lokalisiert ist. Um diese Zustände zu charakterisieren, wurde eine Gewichtsfunktion eingeführt. Als zentrale Lage der Grenzfläche wurde die Co-Grenzflächenlage gewählt (μ). Deren Wichtungsfaktor wurde zu $\frac{10}{24}$, für die benachbarten Lagen ein Faktor von $\frac{5}{24}$ und für die übernächsten Lagen von $\frac{2}{24}$ angenommen. Dies ergibt ein Profil, daß an der Grenzfläche stark lokalisiert ist. Mit Hilfe dessen kann der Grenzflächencharakter eines Zustandes herausprojiziert werden

$$\overline{\psi^2}^{Inter} = \frac{1}{24} (2 \overline{\psi^2}_{\mu-2} + 5 \overline{\psi^2}_{\mu-1} + 10 \overline{\psi^2}_{\mu} + 5 \overline{\psi^2}_{\mu+1} + 2 \overline{\psi^2}_{\mu+2}) \quad , \quad (7.6)$$

$$\text{Grenzflächen-Zustand (I) : } \overline{\psi^2}^{Inter} \geq 1.5 \overline{\psi^2} \quad . \quad (7.7)$$

Die Positionen $\mu + 1$ und $\mu + 2$ entsprechen der 1. bzw. 2. Cu-Grenzflächenlage.

Alle restlichen Zustände besitzen eine relativ ausgeglichene AWSK in der Elementarzelle. Diese werden als ausgedehnte Zustände (*extended*, E) bezeichnet. In Abb. 7.12 sind typische Vertreter für jede der 4 Klassen von Zuständen in dem Schichtsystem Co_9Cu_7 dargestellt. Die



AWSK der lokalisierten Zustände ist deutlich auf einen engen Bereich beschränkt. Es stellt sich die Frage nach dem Gewicht der einzelnen Klassen an der Gesamtzahl der Zustände an der FERMI-Energie.

In Abb. 7.13 ist die lokale Zustandsdichte an der FERMI-Energie für das Co_9Cu_7 -Schichtsystem in paralleler magnetischer Konfiguration dargestellt. Die Beiträge der einzelnen Klassen sind unterschiedlich markiert. Deutlich sind die Unterschiede zwischen den beiden Spinrichtungen zu erkennen. Im Band der Majoritätselektronen existiert ein großer Anteil an ausgedehnten Zuständen. Weiterhin sind viele Co-Zustände zu finden. Wie die Analyse der Position der einzelnen Zustände auf der FERMI-Fläche zeigt, ist die Grenze zwischen den ausgedehnten und den Co-Zuständen fließend und hängt von der Wahl des Kriteriums für die Einteilung in die Klassen ab (vgl. Gln. (7.4), (7.5) und (7.7)). Es wird jedoch festgestellt,

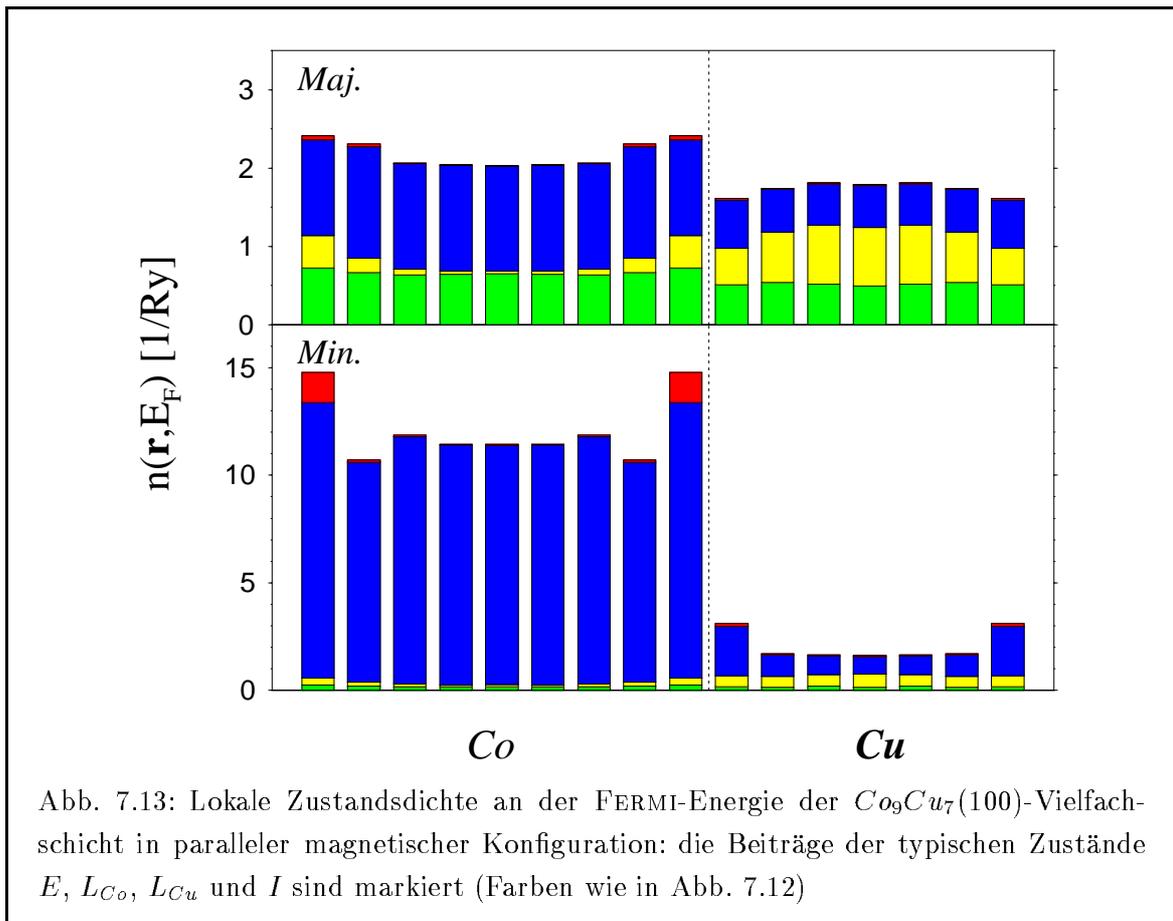


Abb. 7.13: Lokale Zustandsdichte an der FERMI-Energie der $\text{Co}_9\text{Cu}_7(100)$ -Vielfachschicht in paralleler magnetischer Konfiguration: die Beiträge der typischen Zustände E , L_{Co} , L_{Cu} und I sind markiert (Farben wie in Abb. 7.12)

daß sich dadurch das prinzipielle Bild nicht ändert. Im Majoritätsband existiert weiterhin eine große Gruppe von Cu-Zuständen. Im Gegensatz dazu wird das Minoritätsband von Co-d-Zuständen dominiert. An der FERMI-Energie fehlen im Cu die entsprechenden d-Zustände. Der größte Teil der Minoritätszustände ist in einer der Schichten lokalisiert. Außerdem treten Grenzflächenzustände auf.

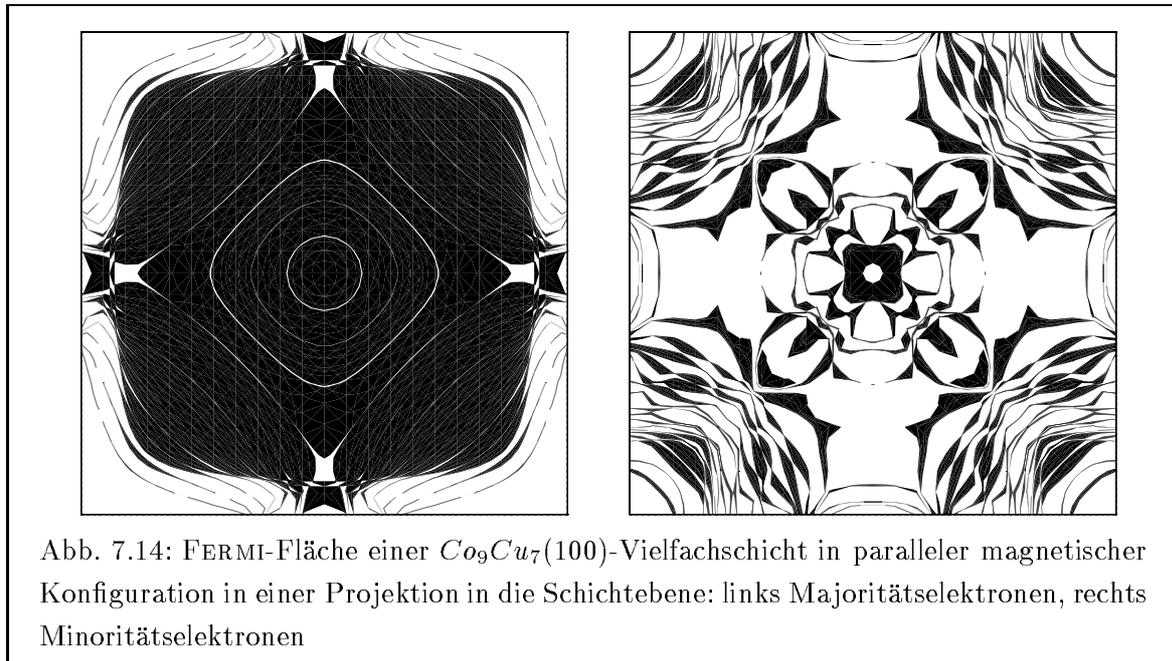
Die Lage dieser Zustände auf der FERMI-Fläche des Schichtsystems ist in Abb. 7.14 dargestellt. Dazu wurde die FERMI-Flächen für die parallele magnetische Konfiguration in die Schichtebene projiziert. Im Majoritätsband ist deutlich die Form der FERMI-Fläche von Co und Cu mit den typischen 'Bäuchen' und 'Hälsen' zu erkennen. Dazu vergleiche man mit Abb. 7.1. Zu beachten ist, daß die (110)-Richtung in Schichtnotation der (100)-Richtung in kubischer Notation und umgekehrt entspricht. Vergleicht man die FERMI-Fläche von Co (Majorität) und Cu genauer, stellt man fest, daß die Radien der 'Hälsen' und 'Bäuche' im Co kleiner als im Cu sind. Dies resultiert aus dem höheren Bandboden im Co-Majoritätskanal.

Im Minoritätsband entsteht aufgrund der Hybridisierung sehr unterschiedlicher Zustände eine sehr komplizierte FERMI-Fläche. Sie besteht aus vielen, in z-Richtung sehr flachen Blättern. Sie ist durch die Faltung in die flache Superzellen-BRILLOUIN-Zone gekennzeichnet und wird durch die Minoritäts-FERMI-Fläche von Co dominiert.

In Abb. 7.15 sind die Gebiete auf der FERMI-Fläche entsprechend dem Charakter der Zustände eingefärbt. Für die Majoritätszustände ist eine klare Interpretation möglich. In

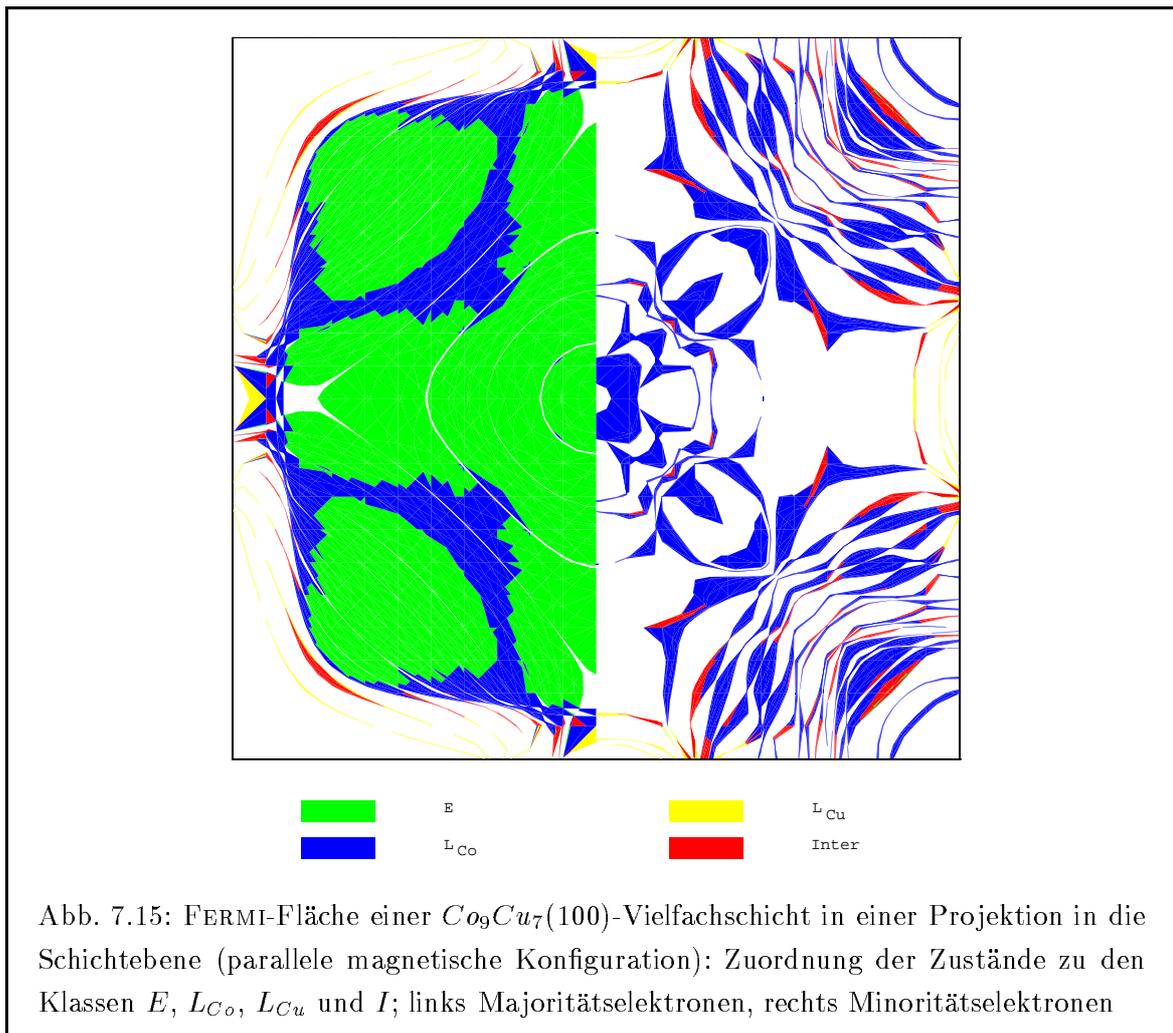
den Gebieten, in denen die FERMI-Flächen von Co und Cu sehr ähnlich sind, findet man hauptsächlich ausgedehnte Zustände (E). Auf dem 'äußersten' Blatt findet man Cu-Zustände (L_{Cu}). Dazu existieren im Co keine Zustände mit passendem Wellenvektor. In dem Gebiet dazwischen findet man wenige Grenzflächenzustände. Diese Analyse ergibt das gleiche Bild, das STILES [133] aus der Berechnung der Transmissions- und Reflexionskoeffizienten für eine Co/Cu-Grenzfläche erhält. Im Minoritätsband dominieren Co-Zustände (L_{Co}) sowie Grenzflächenzustände (I).

In der antiparallelen magnetischen Konfiguration entsteht für beide Spinrichtungen ein kompliziertes Potentialgebirge. Die Verhältnisse entsprechen im wesentlichen denen des Minoritätskanals der parallelen Konfiguration. In dem einfachen Bild des stufenförmigen Potentials verändern sich nur die Breiten der Potentialstufen entsprechend der wechselnden Magnetisierungsrichtung. Die Zustände an der FERMI-Energie werden dann von lokalisierten Zuständen dominiert. Diese besitzen eine wesentlich geringere Geschwindigkeit als ausgedehnte Zustände, die in der parallelen Konfiguration am Transport beteiligt sind. Dieser sogenannte FERMI-Geschwindigkeitseffekt ist eine wesentliche Ursache für den Supermagnetwiderstand [101, 134]. Aufgrund der unterschiedlichen Lokalisierung der Zustände ist es durch das Einbringen von Defekten an bestimmten Positionen der Schichten (besonders an den Grenzflächen) möglich, die Leitfähigkeit und damit den Supermagnetwiderstandseffekt zu beeinflussen [102].



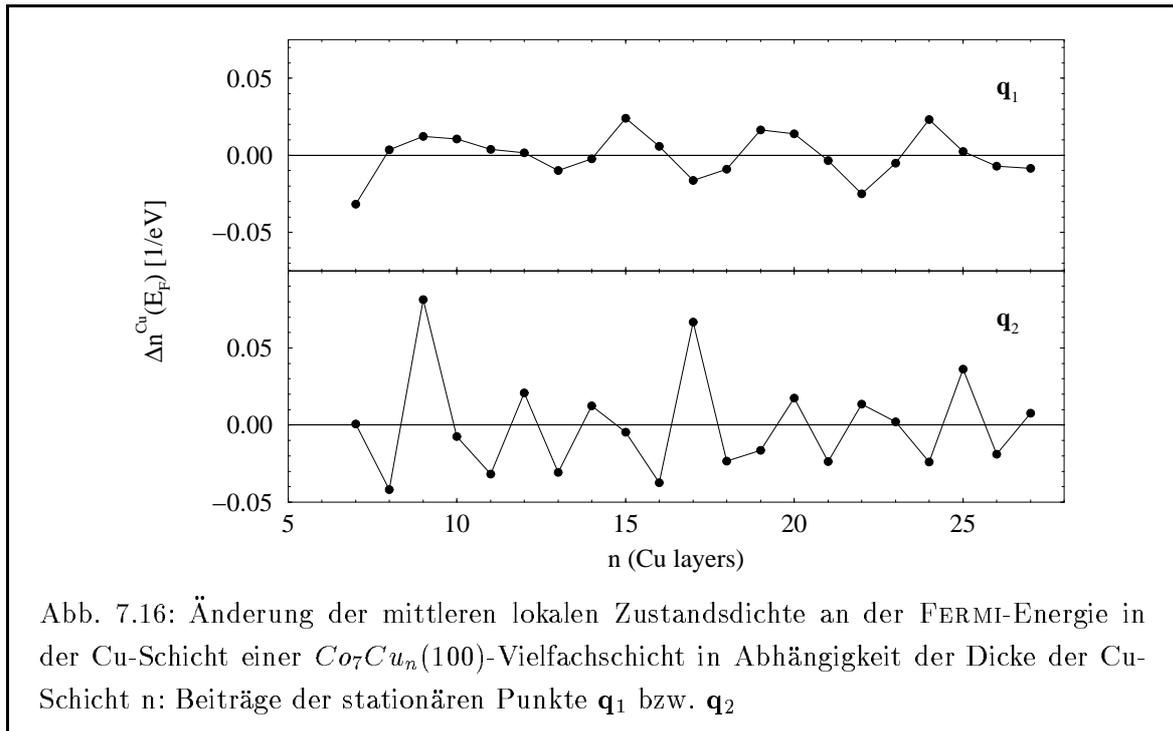
Quantentrogzustände

Zum Schluß soll das Auftreten von Quantentrogzuständen (*quantum well states*) an der FERMI-Energie in den Cu-Schichten in Abhängigkeit der Schichtdicke diskutiert werden. Dazu wurde die Co-Schichtdicke auf 7 Monolagen fixiert. Es wurde die lokale Zustandsdichte an der FERMI-Energie für Schichtsysteme in paralleler Konfiguration berechnet. Die Dicke der



Cu-Schicht wurde zwischen 7 und 27 Monolagen variiert. Die mittlere Änderung der lokalen Zustandsdichte an den Cu-Plätzen im Vergleich zu Volumen-Cu ist in Abb. 7.16 dargestellt. Dabei wurden die Beiträge von den stationären Punkten \mathbf{q}_1 und \mathbf{q}_2 separiert. Es zeigt sich jeweils eine typische Oszillation, deren Periode in etwa mit den entsprechenden maximalen Durchmessern der Cu-FERMI-Fläche übereinstimmt. Für den \mathbf{q}_2 -Punkt ergibt sich eine Periode von 2.7 ML, für den \mathbf{q}_1 -Punkt von etwa 4.6 Monolagen. Die größere Abweichung im Gebiet um den \mathbf{q}_1 -Punkt resultiert aus der stärkeren Variation des Durchmessers der Hundeknochenbahn in diesem Bereich. Die Maxima in den Oszillationen am \mathbf{q}_1 -Punkt entsprechen den von LANG u.a. [31, 125] gefundenen Dicken der Cu-Schicht, an denen Quantentrogzustände an der FERMI-Energie auftreten. Da dort nur Zustände betrachtet wurden, die genau am \mathbf{q}_1 -Punkt liegen, stimmt die gefundene Periodizität besser mit den Durchmessern der FERMI-Fläche überein.

Mit Hilfe der Screened-KKR-Methode ist es möglich, die Elektronenstruktur von Vielfachschichten mit realistischen Schichtdicken zu untersuchen. Im Gegensatz zu Schichtrechnungen, die auf einen endlichen Stapel begrenzt sind, ist in dem gewählten Superzellenzugang der Einfluß der Begrenzungen eliminiert. Die sich ausbildenden elektronischen Zustände werden



nur durch die Potentialstruktur der Vielfachschicht verursacht. Durch die Berechnung der BLOCH-Eigenzustände der Vielfachschichten ist die Grundlage für eine *ab-initio*-Berechnung der Transporteigenschaften gelegt. Durch die Analyse des Charakters der Zustände an der FERMI-Energie ist eine erste Abschätzung der Effizienz von Streuzentren an verschiedenen Positionen im Schichtsystem möglich [102]. Mit Hilfe der im Rahmen der Methode der GREEN-schen Funktion *ab-initio* berechenbaren Streueigenschaften von Defekten [76] sollte auch eine quantitative Analyse möglich sein.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Das technologische Interesse an magnetischen Vielfachschichten initiierte eine *ab-initio*-Beschreibung der Elektronenstruktur dieser Systeme. Die periodische Struktur der Systeme erlaubt eine Betrachtung als translationsinvarianter Festkörper mit künstlicher Überstruktur. Diese werden durch sehr große Elementarzellen mit bis zu 250 Atomen und mehr beschrieben. Um diese Systeme im Rahmen der KKR-GREENSchen-Funktionsmethode zu behandeln, ist eine Tight-Binding-Formulierung notwendig. Diese konnte durch Verwendung eines geeigneten Referenzsystems gefunden werden. Für die Beschreibung von Schichtsystemen steigt der numerische Aufwand für dieses *ab-initio*-TB-Verfahren linear mit der Anzahl \mathcal{N} der Atome in der Elementarzelle ($O(\mathcal{N})$ -Verfahren). Die Genauigkeit des neuen Verfahrens ist ebenso hoch wie das der traditionellen KKR-Methode.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in drei Teile. Es wird eine Screened-KKR-Methode vorgestellt, die sich besonders für die selbstkonsistente Behandlung von Systemen mit langgestreckter Elementarzelle eignet. Die Genauigkeit und Anwendbarkeit der neuen Methode wird anhand umfangreicher Testrechnungen demonstriert. Erste Anwendungen zur Berechnung der Elektronenstruktur von Co/Cu-Vielfachschichten sowie Gesamtenergieberechnungen zur Beschreibung der Zwischenlagenaustauschkopplung werden diskutiert.

Innerhalb des KKR-Formalismus wird die elektronische Struktur mittels der GREENSchen Funktion beschrieben. Das System wird in Einzelstreuer zerlegt. Der Einfluß der atomaren Potentiale kann von dem ihrer räumlichen Anordnung getrennt werden. Der Anteil der Vielfachstreuung wird mittels der strukturellen GREENSchen Funktion (Strukturkonstanten) beschrieben. Die Strukturkonstanten zweier Systeme sind über eine algebraische DYSON-Gleichung miteinander verbunden. Durch die Wahl eines Referenzsystems lassen sich abgeschirmte Strukturkonstanten konstruieren, die die Lösung der DYSON-Gleichung entscheidend vereinfachen. Die Umformung des Formalismus mit Hilfe eines geeigneten Referenzsystems ist exakt. Basierend auf einer Idee von ZELLER u.a. [45] wurde ein Referenzsystem aus abstoßenden Muffin-Tin-Potentialen konstanter Höhe gewählt. Für dieses Referenzsystem können die Eigenzustände und die GREENSche Funktion physikalisch anschaulich bestimmt werden. Der Bandboden des Eigenwertspektrums verschiebt sich entsprechend der Höhe der Potentialtöpfe. Die Valenzzustände von Metallen liegen typischerweise in einem Energiebereich zwischen 0 und $1.0Ry$. Es lassen sich entsprechende Referenzsysteme wählen, die in diesem

Bereich keine propagierenden Eigenzustände besitzen. Die GREENsche Funktion zeigt deshalb einen exponentiellen Abfall im Ortsraum. Dies wird zu einer wesentlich effizienteren Behandlung des Problems ausgenutzt. Die GREENsche Funktion des Referenzsystems kann im Ortsraum auf einem endlichen Cluster aus Referenzpotentialen bestimmt werden. Dadurch sind bei den abgeschirmten Strukturkonstanten im Sinne von TB-Parametern nur Kopplungen zu endlich vielen Nachbarn zugelassen.

Der Grenzfall unendlich hoher MT-Referenzpotentiale entspricht einem Modell aus harten Kugeln. Auch dieses wurde im Rahmen dieser Arbeit als mögliches Referenzsystem untersucht. Für dieses lassen sich die Streueigenschaften der einzelnen Potentiale analytisch angeben.

Die KKR-Gleichung zur Bestimmung der Energieeigenwerte wurde mit Hilfe der abgeschirmten Strukturkonstanten umformuliert. Mit einem optimierten Suchalgorithmus ist eine effiziente Bestimmung von Bandstrukturen sowie Eigenzuständen gegeben. Der Aufwand hierfür skaliert linear mit der Anzahl \mathcal{N} der betrachteten Atome. Für die Bestimmung von FERMI-Flächen wurde eine modifizierte Tetraedermethode entwickelt, die die kurze Reichweite der abgeschirmten Strukturkonstanten ausnutzt.

Das Funktional der Gesamtenergie wird in einen Einteilchen- sowie Doppelzählbeitrag unterteilt. Für die Berechnung von magnetischen Kopplungsenergien läßt sich unter bestimmten Voraussetzungen die Frozen-Potential-Näherung verwenden. In diesen Fällen wird die Kopplungsenergie im wesentlichen von den Einteilchenbeiträgen bestimmt. Dies wurde bei den Rechnungen zur Zwischenlagenaustauschkopplung von Co/Cu-Vielfachschichten benutzt. Die Energieintegration der Einteilchenbeiträge wird unter Nutzung der FERMI-DIRAC-Verteilungsfunktion bei endlicher Temperatur in der komplexen Ebene ausgeführt. Aufgrund der analytischen Fortsetzung wird die Genauigkeit der numerischen Integration bei einer geringeren Stützstellenzahl wesentlich erhöht. Die Verwendung einer endlichen Temperatur hat rein formalen Charakter. Es werden stets Grundzustandseigenschaften der betrachteten Systeme berechnet.

Die neue Screened-KKR-Methode für Vielfachschichtsysteme wurde an unterschiedlichen Systemen umfangreich getestet. Für die verschiedenen Referenzsysteme wurden die lokalen Zustandsdichten sowie Bandstrukturen bestimmt. Dabei ergibt sich ein klar abgegrenzter Energiebereich ohne propagierende Eigenzustände. Dieser läßt sich genügend groß wählen, um die Berechnung der Valenzladungsdichte ausgedehnter Systeme zu ermöglichen. Die Bestimmung von hochangeregten Einteilchenzuständen ist mit den hier betrachteten Referenzsystemen nicht möglich.

Ein anspruchsvoller Test für eine Methode mit lokaler Basis ist das freie Elektronengas (leeres Gitter). Hierfür sind die Resultate analytisch bekannt und ein absoluter Vergleich der Genauigkeit ist möglich. Es zeigt sich, daß die Zustandsdichte, die Eigenwerte und die Eigenvektoren in sehr guter Übereinstimmung berechnet werden können. Aufgrund der präzisen Bestimmung der FERMI-Fläche, lassen sich die zur Beschreibung von Transportgrößen notwendigen FERMI-Flächen-Integrationen mit hoher Genauigkeit ausführen.

Selbstkonsistente Testrechnungen für Volumen-Cu ergaben eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der traditionellen KKR-Methode.

Die elektronische Struktur von Cu- und Fe-Oberflächen wurde in einer Filmgeometrie untersucht. Aufgrund der endlichen Ausdehnung in Richtung der Schichtnormalen können $O(\mathcal{N})$ -Algorithmen mit noch geringerem Aufwand im Vergleich zu Vielfachschichtsystemen angewendet werden. Die endliche Ausdehnung führt jedoch auch zu einer Wechselwirkung der beiden Oberflächen. Der Einfluß auf die lokale elektronische Struktur ist jedoch sehr gering. Dies konnte in Vergleichen mit Oberflächenrechnungen im Rahmen der traditionellen KKR-Methode festgestellt werden. Unsere Ergebnisse für die lokalen Zustandsdichten, Austrittsarbeiten und Oberflächenenergien sind in guter Übereinstimmung mit früheren Dichtefunktionalrechnungen. Es konnten die Eigenzustände solcher Filme bestimmt werden. Die Analyse der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten dieser Zustände zeigt deutlich die Existenz von Oberflächenzuständen in Fe in (100)-Orientierung, die exponentiell ins Innere des Kristalls abklingen.

Im Rahmen der neuen Screened-KKR-Methode können Systeme mit extrem großen Elementarzellen behandelt werden. So konnte die elektronische Struktur von Co/Cu(100)-Vielfachschichten mit realistischen Schichtdicken selbstkonsistent bestimmt werden. Die Zustände an der FERMI-Energie für die parallele Konfiguration der Momente in benachbarten Co-Schichten wurden entsprechend ihrer Aufenthaltswahrscheinlichkeit klassifiziert. Dabei ergaben sich vier typische Gruppen: ausgedehnte und lokalisierte Zustände (in Co bzw. Cu), sowie Grenzflächenzustände. Das Auftreten dieser Zustände widerspiegelt den unterschiedlichen Potentialverlauf für die Majoritäts- bzw. Minoritätselektronen. Der Majoritätskanal wird von ausgedehnten Zuständen dominiert, die das sehr ähnliche Potential in Co bzw. Cu spüren. Im Minoritätskanal unterscheidet sich das Potential in beiden Schichten und es kommt zur Ausbildung von Zuständen, die in einer der Schichten lokalisiert sind. Außerdem treten typische Grenzflächenzustände auf. Der Zusammenhang zwischen dem effektiven Potential und den sich ausbildenden Eigenzuständen konnte eindrucksvoll demonstriert werden. In der antiparallelen Konfiguration der magnetischen Momente sind entsprechend dem Potentialverlauf beide Spinrichtungen von lokalisierten Zuständen dominiert. Die Analyse der Eigenzustände führt zu einem prinzipiellen Verständnis der Transportvorgänge in solchen Schichtsystemen. Mit Hilfe der im Rahmen der GF-Methode *ab-initio* berechenbaren Streueigenschaften von Defekten sollte auch eine quantitative Analyse möglich sein.

Für die Weiterführung der methodischen Entwicklung der Screened-KKR ergeben sich vielfältige Möglichkeiten. Um das Verfahren auch für höhere Energien nutzen zu können, sind Referenzsysteme notwendig, deren Eigenzustände entsprechend hoch liegen. Dem in dieser Arbeit verfolgten Konzept der sphärischen MT-Potentiale ist durch die gegebene Raumerfüllung eine obere Grenze gesetzt. Man müßte Referenzpotentiale benutzen, die den Raum besser ausfüllen. Dazu ist die Behandlung des Potentials in seiner exakten Zellform ('volles Potential') notwendig. Als Grenzfall ist ein Referenzsystem mit einem im gesamten Raum konstanten Potential denkbar. Die GREENsche Funktion dieses Systems entspricht der freier Elektronen zu negativer Energie und ist numerisch einfach bestimmbar. In diesem Fall ist jedoch die Behandlung der Streuung an den einzelnen Potentialen schwierig.

Für Anwendungen der neuen Methode bieten sich besonders geschichtete Systeme an. Durch die große Freiheit bei der Wahl der Geometrie der Elementarzelle und der Anordnung der

Atome, gestattet unsere Methode auch die Behandlung von Systemen mit strukturellen Übergängen. Dies ist im Rahmen der traditionellen Schicht-KKR bisher nicht möglich. Mittels der selbstkonsistenten Elektronenstrukturbestimmung und Gesamtenergierechnungen sind Untersuchungen der magnetischen und kristallographischen Struktur solcher Systeme möglich. Dabei sind Oberflächen- und Grenzflächenrelaxationen von besonderem Interesse und mit unserer Methode im Rahmen einer Minimierung der Gesamtenergie bestimmbar. Außerdem können die Einteilchen-Eigenzustände sehr detailliert analysiert werden. Somit können die Transporteigenschaften von Vielfachschichten, Filmen, Oberflächen, Tunnelkontakten u.ä. untersucht werden. Dies ermöglicht eine *ab-initio*-Beschreibung der Phänomene des Supermagnetwiderstandes sowie des Tunnelmagnetwiderstandes, die ein enormes technologisches Potential besitzen.

Anhang A

Brillouin-Zonenintegration des Streupfadoperators

Die GREENSche Funktion des physikalischen Systems wird im Rahmen der selbstkonsistenten Elektronenstrukturechnung zur Ermittlung der elektronischen Ladungsdichte benutzt. In sich daran anschließenden Rechnungen kann sie zur Berechnung von Defekten benutzt werden. Dazu ist jeweils eine Ortsdarstellung der GREENSchen Funktion in der Form von Gl. (2.120) notwendig. Diese erhält man durch BRILLOUIN-Zonenintegration der Lösung der DYSON-Gleichung im reziproken Raum in der Form von Gl. (2.125). Dabei hängt jedoch nur die KKR-Matrix M bzw. deren Inverses, der Streupfadoperator τ , von \mathbf{k} ab. Aufgrund der Symmetrie der GREENSchen Funktion im reziproken Raum läßt sich die Integration auf einen Teil der BRILLOUIN-Zone einschränken. Die Werte in den anderen Gebieten lassen sich dann mittels Matrixtransformation und Phasenfaktoren gewinnen (s.a. [80]). Aufgrund des lokalen Charakters des Potentials sind die fouriertransformierten GREENSchen Funktionen zum Vektor \mathbf{k} und $-\mathbf{k}$ auf einfache Art miteinander verbunden.

Das Verhalten der sphärischen Harmonischen $Y_L(\mathbf{r})$ unter einer Drehung D des Raumes kann leicht mittels Drehmatrizen $D_{LL'}$ dargestellt werden

$$D_{LL'} := \int d\Omega Y_L(\hat{\mathbf{r}}) Y_{L'}(D\hat{\mathbf{r}}) \quad . \quad (\text{A.1})$$

Diese können zur Darstellung des Verhaltens der GREENSchen Funktion bei einer Drehung im Ortsraum benutzt werden

$$g_{LL'}^{\tilde{n}\tilde{n}'}(E) = \sum_{L_1 L_2} D_{LL_1}^T g_{L_1 L_2}^{nn'}(E) D_{L_2 L'} \quad , \quad (\text{A.2})$$

$$\text{wobei} \quad DR_{\mu}^n = R_{\mu}^{\tilde{n}}, \quad DR_{\mu'}^{n'} = R_{\mu'}^{\tilde{n}'} \quad . \quad (\text{A.3})$$

Dies ergibt sich aus der Entwicklung der GREENSchen Funktion nach sphärischen Harmonischen gemäß Gl. (2.95). D muß ein Element der Punktgruppe der Basis D^B sein.

In Gittern mit Basis ergibt sich für die Transformation der fouriertransformierten GREENSchen Funktion $g_{LL'}^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, E)$ ein Phasenfaktor, der vom Verbindungsvektor $\mathbf{r}_{\mu\mu'}$ der entspre-

chenden Basisatome μ und μ' abhängt [80]. Es ergibt sich

$$g_{LL'}^{\mu\mu'}(D^{-1}\mathbf{k}, E) = e^{i\mathbf{k}(D\mathbf{r}_{\mu\mu'} - \mathbf{r}_{\mu\mu'})} \sum_{L_1 L_2} D_{LL_1} g_{L_1 L_2}^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, E) D_{L_2 L'}^T. \quad (\text{A.4})$$

Das Verhalten von $g_{LL'}^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, E)$ bei Inversion von \mathbf{k} läßt sich leicht aus dem lokalen Charakter des Potentials ableiten

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = g(\mathbf{r}', \mathbf{r}, E), \quad (\text{A.5})$$

$$\text{mit Gl. (2.99)} \quad g_{LL'}^{\mu\mu'}(E) = g_{L'L}^{\mu'\mu}(E), \quad (\text{A.6})$$

$$\text{mit Gl. (2.119)} \quad g_{LL'}^{\mu\mu'}(-\mathbf{k}, E) = g_{L'L}^{\mu'\mu}(\mathbf{k}, E). \quad (\text{A.7})$$

Damit ergibt sich für den Streupfadoperator in Ortsdarstellung

$$\begin{aligned} \tau_{LL'}^{\mu\mu'}(E) &= [M_{LL'}^{\mu\mu'}(E)]^{-1} \\ &= \frac{1}{\Omega} \int_{BZ} d^3\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}^{nn'}} [M_{LL'}^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, E)]^{-1} \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{D^{-1} \in D^B} \int_{IB} d^3\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}(D\mathbf{R}_{\mu\mu'}^{nn'} - \mathbf{r}_{\mu\mu'})} \\ &\quad \sum_{L_1 L_2} D_{LL_1} \left([M_{L_1 L_2}^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, E)]^{-1} + [M_{L_2 L_1}^{\mu'\mu}(\mathbf{k}, E)]^{-1} \right) D_{L_2 L'}^T. \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Die Vektoren $R_{\mu\mu'}^{nn'}$ und $p_{\mu\mu'}$ werden in Gl. (2.113) definiert. Die Summation in Gl. (A.8) erstreckt sich über alle Symmetrieoperationen der Basis D^B , die mit der Punktgruppe des Gitters D^G über Gl. (2.117) verbunden ist. Für Vielfachschichten mit prismatischer Elementarzelle ist dies i.a. gegeben. Hat die Basis eine geringere Symmetrie als sich aus Gl. (2.117) ergibt, ist die \mathbf{k} -Integration in Gl. (A.8) über ein größeres Gebiet als den irreduziblen Teil zu führen.

Anhang B

Inversion einer Tridiagonalmatrix mit $O(N)$ -Verfahren

Kernpunkt der Lösung der DYSON-Gleichung entsprechend Gl. (2.124) ist die Bestimmung der Inversen der KKR-Matrix. Dabei werden zur Berechnung der elektronischen Ladungsdichte nur die Diagonalblöcke mit gleichen Ortsindizes benötigt. Möchte man die GREENSche Funktion auch zur Berechnung von Defekten in dem betrachteten System benutzen, so ist es nötig, auch Nichtdiagonalblöcke zu bestimmen.

Im ersten Teil soll der Algorithmus zur Bestimmung der Diagonalblöcke einer zyklischen Blocktridiagonalmatrix beschrieben werden. Der Aufwand hierfür skaliert linear mit der Größe der Matrix. Der Algorithmus basiert auf einer Idee von ZELLER [90]. Für den Fall von Blocktridiagonalmatrizen existieren Algorithmen von WU u.a. [81, 82, 83, 84, 85]. Diese sind als Spezialfall für verschwindende Eckelemente M^{1N} und M^{N1} in dem hier vorgestellten Verfahren enthalten.

Im zweiten Teil wird die Erweiterung zur Berechnung von Nichtdiagonalelementen der inversen KKR-Matrix vorgestellt. Die Berechnung von Defekten erfolgt auf einem endlichen Cluster, der aus dem idealen System herausgelöst wird. Es werden deshalb nur Kopplungen bis zu einem gewissen Radius benötigt. Die Beschreibung des Algorithmus erfolgt in einer Superblock-Notation. Ein Superblock ist nach den Drehimpulsindizes L und L' indiziert. Weiterhin enthält er einen Lagenindex, der über alle Lagen in einer Superlage läuft. Durch die Wahl der Dicke der Superlage läßt es sich erreichen, daß die KKR-Matrix unter Verwendung von abgeschirmten Strukturkonstanten in den Superlagenindizes zyklische Blocktridiagonalgestalt annimmt. Dies gilt für langgestreckte Superzellen und wird durch das Verhalten der GREENSchen Funktion des speziell gewählten Referenzsystems verursacht. n und n' sind im folgenden Superlagenindizes. N gibt die Anzahl der Superlagen an. Die Anzahl der Atome in der Elementarzelle ergibt sich durch Multiplikation mit der Dicke der Superlage N_P . Ein dem vorgestellten Algorithmus ähnlicher für zyklische Tridiagonalmatrizen findet sich in [86]. Die explizite Abhängigkeit von \mathbf{k} und E wird im folgenden weggelassen.

Der Grundgedanke des Algorithmus besteht in folgendem. Ähnlich einer LR-Zerlegung wird die Matrix M in ein Produkt aus oberen und unteren Dreiecksmatrizen sowie einer Diagonalmatrix zerlegt. Das Inverse dieser läßt sich leicht bestimmen. Durch sukzessive Matrix-

multiplikation können dann die gewünschten Blöcke der Inversen von M mit geringstmöglichem Aufwand bestimmt werden. Das Verfahren ist deshalb so effektiv, da je nach Anwendung nur die Blöcke von M^{-1} bestimmt werden, die im folgenden benötigt werden. Der Aufwand für eine vollständige Inversion von M würde mit N^2 skalieren. Die Matrix M hat die Form

$$M = \begin{pmatrix} M^{11} & M^{12} & 0 & \dots & 0 & M^{1N} \\ M^{21} & M^{22} & M^{23} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & M^{N-1 \ N-2} & M^{N-1 \ N-1} & M^{N-1 \ N} \\ M^{N1} & \dots & \dots & 0 & M^{N \ N-1} & M^{NN} \end{pmatrix} . \quad (\text{B.1})$$

Sie soll mittels unterer (*lower*) Dreiecksmatrizen L_n , oberer (*upper*) Dreiecksmatrizen U_n und einer Diagonalmatrix D der Form

$$U_n = \begin{pmatrix} 1 & & & & & \\ & \ddots & & & & \\ & & 1 & -D^n M^{n \ n+1} & -D^n C^n & \\ & & & 1 & & \\ & & & & \ddots & \\ & & & & & 1 \end{pmatrix} \text{ n-te Zeile} , \quad (\text{B.2})$$

$$L_n = \begin{pmatrix} 1 & & & & & \\ & \ddots & & & & \\ & & 1 & & & \\ & & -M^{n+1 \ n} D^n & 1 & & \\ & & & & \ddots & \\ & & -B^n D^n & & & 1 \end{pmatrix} , \quad (\text{B.3})$$

n-te
Spalte

$$D = \begin{pmatrix} D^1 & & & \\ & D^2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & D^N \end{pmatrix} \quad (\text{B.4})$$

dargestellt werden. Alle anderen Blöcke verschwinden. 1 bezeichnet in diesem Abschnitt eine

Einheitsmatrix der Dimension eines Superblocks. Aus der Darstellung von M

$$M = \left[\prod_{n=N-1}^1 L_n \right]^{-1} D^{-1} \left[\prod_{n=1}^{N-1} U_n \right]^{-1} \quad \text{bzw.} \quad (\text{B.5})$$

$$D^{-1} = \left[\prod_{n=N-1}^1 L_n \right] M \left[\prod_{n=1}^{N-1} U_n \right] \quad (\text{B.6})$$

erhält man die Bestimmungsgleichungen für die Matrizen B^n , C^n und D^n . A ist eine Hilfsmatrix von der Größe eines Superblocks.

1. Für $n = 1$ erhält man

$$\begin{aligned} A &= M^{NN} \quad , \\ B^1 &= M^{N1} \quad , \\ C^1 &= M^{1N} \quad , \\ D^1 &= [M^{11}]^{-1} \quad . \end{aligned}$$

2. Nun kann man sukzessiv die Elemente zu den Indizes $n = 2$ bis $n = N - 1$ bestimmen

$$\begin{aligned} A &= A - B^{n-1} D^{n-1} C^{n-1} \quad , \\ B^n &= -B^{n-1} D^{n-1} M^{n-1n} \quad , \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

$$C^n = -M^{nn-1} D^{n-1} C^{n-1} \quad , \quad (\text{B.8})$$

$$D^n = [M^{nn} - M^{nn-1} D^{n-1} M^{n-1n}]^{-1} \quad .$$

Im Fall, daß $n = N - 1$ ist, sind Gl. (B.7) und Gl. (B.8) durch folgende Gleichungen zu ersetzen

$$B^{N-1} = -B^{N-2} D^{N-2} M^{N-2, N-1} + M^{N, N-1} \quad , \quad (\text{B.9})$$

$$C^{N-1} = -M^{N-1, N-2} D^{N-2} C^{N-2} + M^{N-1, N} \quad . \quad (\text{B.10})$$

3. Für $n = N$ ist nur D^N zu bestimmen

$$D^N = [A - B^{N-1} D^{N-1} C^{N-1}]^{-1} \quad .$$

Hiermit ist die Zerlegung von M abgeschlossen. Aus der Diagonalmatrix D läßt sich die Determinante von M bestimmen (s. Kapitel 4).

Diagonalelemente

Zur Bestimmung der Diagonalelemente $(M^{-1})^n$ der Inversen von M

$$M^{-1} = \left[\prod_{n=1}^{N-1} U_n \right] D^{-1} \left[\prod_{n=N-1}^1 L_n \right] \quad (\text{B.11})$$

sind folgende Schritte der Rücktransformation notwendig.

4. Bestimmung von $(M^{-1})^N$

$$(M^{-1})^N = D^N \quad .$$

5. Im folgenden werden die Hilfsmatrizen V^n und W^n benötigt

$$\begin{aligned}(M^{-1})^{N-1} &= D^{N-1} + D^{N-1} C^{N-1} D^N B^{N-1} D^{N-1} \quad , \\ W^{N-1} &= -D^{N-1} C^{N-1} D^N \quad , \\ V^{N-1} &= -D^N B^{N-1} D^{N-1} \quad .\end{aligned}$$

6. Für $n = N - 2$ bis $n = 1$ sind jeweils die folgenden Schritte notwendig

$$\begin{aligned}W^n &= -D^n (-M^{n n+1} W^{n-1} + C^n D^N) \quad , \\ (M^{-1})^n &= D^n + D^n (M^{n n+1} (M^{-1})^{n+1} + C^n V^{n-1}) - W^n B^n D^n \quad , \\ V^n &= -(V^{n-1} M^{n+1 n} + D^N B^n) D^n \quad .\end{aligned}$$

Somit sind alle Diagonalelemente von M^{-1} berechnet.

Nichtdiagonalelemente

Der Algorithmus wurde dahingehend erweitert, daß auch die Blöcke der ersten und zweiten Nebendiagonalen der inversen Matrix berechnet werden können

$$\begin{aligned}Y^n &= (M^{-1})^{n n+1} \quad n = 1, \dots, N-1 \quad , \\ \tilde{Y}^n &= (M^{-1})^{n n+2} \quad n = 1, \dots, N-2 \quad , \\ X^n &= (M^{-1})^{n+1 n} \quad n = 1, \dots, N-1 \quad , \\ \tilde{X}^n &= (M^{-1})^{n+2 n} \quad n = 1, \dots, N-2 \quad .\end{aligned}$$

Dazu sind in der obigen Rücktransformation zur Berechnung der Diagonalelemente $(M^{-1})^n$ die folgenden Gleichungen einzufügen :

$$\begin{aligned}\text{in 5.} \quad Y^{N-1} &= W^{N-1} = -D^{N-1} C^{N-1} D^N \quad , \\ X^{N-1} &= V^{N-1} = -D^N B^{N-1} D^{N-1} \quad , \\ \text{in 6.} \quad Y^n &= -D^n (M^{n n+1} (M^{-1})^{n+1} + C^n V^{n+1}) \quad , \\ \tilde{Y}^n &= -D^n (M^{n n+1} Y^{n+1} + C^n V^{n+2}) \quad , \\ X^n &= -((M^{-1})^{n+1} M^{n+1 n} - W^{n+1} B^n) D^n \quad , \\ \tilde{X}^n &= -(X^{n+1} M^{n+1 n} - W^{n+2} B^n) D^n \quad .\end{aligned}$$

Somit sind alle Nichtdiagonalelemente bis zu einem Abstand von 2 in den Superlagenindizes bekannt.

Numerischer Aufwand

Der numerische Aufwand für den gesamten Algorithmus skaliert linear mit \mathcal{N} . Für sehr kleine \mathcal{N} ist der Aufwand noch etwas geringer. Jeder Wert von n erfordert bei der Zerlegung und der Rücktransformation eine bestimmte Anzahl an Matrixoperationen, die unabhängig von \mathcal{N} ist. Entscheidend für den Gesamtaufwand sind die obigen Schritte 2 und 5, da diese $(\mathcal{N} - 2)$ -mal durchlaufen werden. Der Gesamtaufwand kann also grob durch $(\mathcal{N} - 2)$ -mal die Anzahl der Matrixoperationen in diesen Schritten abgeschätzt werden.

Anhang C

Symmetrie der Oberflächen

Um die elektronische Struktur von Oberflächen zu berechnen, ist eine Modellierung als 2-dimensionaler Film im Rahmen einer Bandstrukturrechnung sehr vorteilhaft. Dazu wählt man eine langgestreckte Elementarzelle parallel der Oberflächennormalen. Die Elementarzelle hat die Form eines Prismas. Für die (100)-, (110)- und (111)-Oberfläche von kubisch-flächenzentrierten (fcc) und kubisch-raumzentrierten (bcc) Kristallen sind die Symmetrie der Elementarzelle und die Punktgruppen der BRAVAIS-Gitter in Tab. C.1 aufgeführt. Für die aufgeführten Beispiele gilt, daß in der Punktgruppe der Basis gegenüber der des BRAVAIS-Gitters die Inversion fehlt (vgl. Gl. (2.117)).

Tab. C.1: Symmetrien der Oberflächen-Elementarzellen: Notation nach SCHOENFLIESS

Elementarzelle	BRAVAIS-Gitter	Basis	Oberflächen
tetragonal TET	D_{4h}	C_{4v}	fcc-(100) bcc-(100)
hexagonal HEX	D_{6h}	C_{6v}	fcc-(111) bcc-(111)
orthorhombisch ORT	D_{2h}	C_{2v}	fcc-(110)
orthorhombisch basiszentriert RWZ	D_{2h}	C_{2v}	bcc-(110)

In Tab. C.2 sind die Koordination der Atome in den einzelnen Lagen unterhalb der Oberfläche für den fcc-Kristall aufgeführt. Zum Vergleich ist die Anzahl der entsprechenden Nachbarn im Volumen angegeben. Dabei beschränken wir uns auf nächste (n.N.) sowie übernächste Nachbarn (n.n.N.).

Tab. C.2: Koordination der Atome an Oberflächen von fcc-Gittern: n.N. Anzahl der nächsten Nachbarn, n.n.N. Anzahl der übernächsten Nachbarn

		Orientierung			Volumen
		(100)	(110)	(111)	
Oberfläche	n.N.	8	7	9	12
	n.n.N.	5	4	3	6
	n.N.+n.n.N.	13	11	12	18
Oberfläche-1	n.N.	12	11	12	12
	n.n.N.	5	4	6	6
	n.N.+n.n.N.	17	15	18	18

Anhang D

Dichtekriterium für Methode der speziellen Punkte

Die DYSON-Gleichung für periodische Systeme wird mittels Fouriertransformation gelöst. Die Integration im \mathbf{k} -Raum kann auf die 1. BRILLOUIN-Zone beschränkt werden. Die Ausnutzung weiterer Symmetrien der GREENSchen Funktion ist im Anhang A erläutert.

Die BRILLOUIN-Zonenintegration erfolgt auf einem diskreten Netz von \mathbf{k} -Punkten. Es werden sogenannte 'spezielle' Punkte in Anlehnung an [135, 136, 137] verwendet. Dabei wird das \mathbf{k} -Raumintegral in eine gewichtete Summe über die Funktionswerte an den Stützstellen überführt. Der Vorteil gegenüber Tetraedermethoden [92, 116, 138, 139] besteht darin, daß die Gewichtungsfaktoren unabhängig von den Funktionswerten an den Stützstellen sind. Jedoch sind bei der Methode der speziellen Punkte mehr Stützstellen erforderlich. Bei einer Integration der GREENSchen Funktion auf einer komplexen Energiekontur kann für die notwendige Dichte des \mathbf{k} -Netzes ein einfaches Kriterium angegeben werden. Wie in [74] näher erläutert, sind die δ -förmigen Peaks der GREENSchen Funktion für reelle Energien für Energien mit einem Imaginärteil Γ lorentzartig verbreitert. Die Verbreiterung ist proportional Γ . Um eine genügende Überlappung der einzelnen Peaks zu sichern, sollte der Abstand δE der Energieeigenwerte an zwei benachbarten \mathbf{k} -Punkten kleiner gleich dem Imaginärteil Γ der komplexen Energie $z = E + i\Gamma$ sein. Die Dichte des \mathbf{k} -Netzes wird durch die Anzahl $N_{\Gamma X}$ der \mathbf{k} -Punkte auf der Linie $\bar{\Gamma}X$ der BRILLOUIN-Zone charakterisiert. Der Abstand der \mathbf{k} -Punkte beträgt Δ_k

$$\begin{aligned} \Gamma &> \delta E \approx \left| \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} \right| \Delta_k \approx \frac{\Delta E}{N_{\Gamma X}} \quad , \\ \Delta E &= \frac{2\pi}{a} \max \left\{ \left| \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} \right| \right\} \end{aligned} \quad (D.1)$$

ΔE ist ein Maß für Größe der maximalen Gruppengeschwindigkeit und charakterisiert die Breite eines Band. Für Cu ergeben sich für die sp- bzw. d-Bänder typische Werte von

$$\begin{aligned} \Delta E_d &\approx 0.2 Ry \quad , \\ \Delta E_{sp} &\approx 0.8 Ry \quad . \end{aligned} \quad (D.2)$$

Daraus ist ersichtlich, daß die Zustandsdichte von stärker lokalisierten Zuständen mit weniger \mathbf{k} -Punkten als die von ausgedehnten fast freien Zuständen berechnet werden kann.

Im Abschnitt 5.3 wurde der Pfad für die komplexe Energieintegration erläutert. Der erste MATSUBARA-Pol z_1 besitzt einen Imaginärteil von $\pi k_B T$. Bei einer Temperatur von $800K$ entspricht dies etwa $16mRy$. Aus dem abgeleiteten Kriterium für die Dichte des \mathbf{k} -Netzes ergibt sich ein Mindestwert für $N_{\Gamma X}$ von etwa 50. Das bedeutet, daß ein solch dichtes \mathbf{k} -Netz notwendig ist, um eine Konvergenz bezüglich der BRILLOUIN-Zonenintegration zu erreichen. Dies zeigt sich auch in den Ergebnissen im Abschnitt 6.4.

Für die Punkte der Energiekontur mit einem größeren Imaginärteil kann eine geringere Dichte der \mathbf{k} -Punkte gewählt werden. In Testrechnungen ergab sich, daß eine Verringerung der \mathbf{k} -Dichte umgekehrt proportional zum Imaginärteil Γ der Energie (Gl. (D.1)) die Qualität der Ergebnisse stark vermindert. Es wurde eine Verringerung proportional zu $\sqrt{\frac{\pi k_B T}{\Gamma}}$ als ein guter Kompromiß gefunden. Für einen typischen Pfad mit 2 Stützstellen auf C_1 , 9 Stützstellen auf C_2 und 5 MATSUBARA-Polen (s. Abb. 5.2) sind die Dichten der verwendeten \mathbf{k} -Netze in Tab. D.1 zusammengestellt. Es ist eine Einsparung an Stützstellen im \mathbf{k} -Raum gegenüber der Verwendung einer konstanten Dichte an allen Energiestützstellen von etwa 85% zu erkennen. Für den in der Abschätzung des numerischen Aufwands im Abschnitt 3.5 verwendeten Parameter δ ergibt sich für dieses Netz ein Wert von etwa 1800. Zur Charakterisierung der

Tab. D.1: \mathbf{k} -Netze zur BRILLOUIN-Zonenintegration für einen fcc-Kristall: Abhängigkeit der Dichte ($N_{\Gamma X}$) vom Imaginärteil Γ der komplexen Energiestützstellen $z_n = E_n + i\Gamma_n$ (s. Abb. 5.2), IB - irreduzibler Teil der BRILLOUIN-Zone, $\Gamma_1 = \pi k_B T$

\mathbf{k} -Netz	$N_{\Gamma X}$	# \mathbf{k} -Punkte im IB	$\frac{\Gamma_n}{\Gamma_1}$	# Energie-Punkte
1	50	11726	1	1
2	34	3894	2 ... 3	2
3	23	1300	5 ... 7	3
4	16	489	9 ... 10	10
\sum		28302		
av.		1769		

verwendeten \mathbf{k} -Dichte wird der Parameter $N_{\Gamma X}$ am ersten MATSUBARA-Pol $z_1 = E_F + i\Gamma_1$ verwendet.

Anhang E

Bestimmung der abgeschirmten Strukturkonstanten im Ortsraum

Zur Bestimmung der abgeschirmten Strukturkonstanten ist nur das prinzipielle Gitter des betrachteten Systems von Interesse. Darunter versteht man die Anordnung der Gitterplätze ohne Beachtung der Besetzung mit unterschiedlichen Atomen [140]. Für die Konstruktion des Referenzsystems wird an jeden dieser Punkte ein abstoßendes Muffin-Tin-Potential konstanter Höhe V_{shf} gesetzt (s. Abschnitt 3.1). Wird eine Verbindung mit verschieden großen Atomen betrachtet, wird der MT-Radius der einzelnen Kugeln der lokalen Umgebung der Gitterplätze angepaßt (s. Abschnitt 6.1).

Für das prinzipielle Gitter werden die relevanten Cluster bestimmt. Diese werden durch den Radius R_{max} und die lokale Umgebung der einzelnen Gitterplätze festgelegt. Für eine Elementarzelle mit \mathcal{N} Atomen existieren höchstens \mathcal{N} verschiedene relevante Cluster. Vernachlässigt man Gitterrelaxationen, kann man für die betrachteten Co/Cu(100)-Vielfachschichten ein prinzipielles Gitter mit fcc-Symmetrie verwenden. In diesem existiert bei vorgegebenem R_{max} nur ein relevanter Cluster. Das vermindert den Aufwand für die Bestimmung der abgeschirmten Strukturkonstanten erheblich.

Auf den relevanten Clustern werden die abgeschirmten Strukturkonstanten im Ortsraum mit Hilfe von Gl. (3.35) bestimmt. Es wird eine Notation für ein Gitter mit Basis gewählt. Die Summation über n'' und μ'' umfaßt alle Plätze im Cluster um das Atom μ_0

$$\mu_0 \tilde{g}_{LL'}^{\mu\mu'}(E) = \sum_{n'', \mu'', L''} \mu_0 \tilde{g}_{LL''}^{\mu\mu''}(E) \tilde{t}_{\ell''}^{\mu''}(E) \mu_0 \tilde{g}_{L''L'}^{\mu''\mu'}(E) \quad . \quad (E.1)$$

Der Index μ_0 links unten bezeichnet das Zentralatom des Clusters. Zur Berechnung der Fouriertransformierten Strukturkonstanten wird das gesamte Gitter mit den relevanten Clustern überdeckt. Es wird zu jedem Platz μ in der Elementarzelle die zugehörige Cluster-GREENsche Funktion aus denen der relevanten Cluster aufgesetzt. Die Fouriertransformation wird derart ausgeführt, daß das Element $\tilde{g}^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, E)$ aus der Cluster-GREENschen Funktion, die um μ zentriert ist, berechnet wird

$$\tilde{g}_{LL'}^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, E) = \sum_{n'} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}^{n'}} \mu \tilde{g}_{LL'}^{\mu\mu'}(E) \quad . \quad (E.2)$$

Die Summation über n' umfaßt alle Plätze des Clusters um das Atom μ , welches in der Gitterzelle $\mathbf{0}$ mit dem Gittervektor $\mathbf{R}^0 = \mathbf{0}$ liegt. Aufgrund der Größe des Clusters ergibt sich, daß alle Elemente $\tilde{g}^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, E)$ mit einem Abstand $\mathfrak{A}_{\mu\mu'}$ (s. Gl. (3.41)) größer als R_{max} verschwinden. Für langgestreckte Elementarzellen ergibt sich eine Blocktridiagonalform von $\tilde{g}^{\mu\mu'}(\mathbf{k}, E)$. Aufgrund des raschen Abklingens der abgeschirmten Strukturkonstanten stellt dies jedoch keine Einschränkung für die Genauigkeit des Verfahrens dar (s. Abschnitt 3.3), wenn die Größe der Cluster hinreichend groß gewählt wird.

Anhang F

Zustandsdichten und Valenzladungen der Oberflächen

In diesem Anhang werden die lokalen Zustandsdichten und lagenaufgelösten Valenzladungen der Cu- und Fe-Oberflächen zusammengestellt. Es wurden die Oberflächen in kristallographischer (100)-, (110)- sowie (111)-Orientierung untersucht. Es wurde mit Hilfe einer slab-Elementarzelle ein dünner Film modelliert. Geometrische Parameter der verwendeten Elementarzellen sind in Tab. F.1 und F.2 zusammengestellt. Weitere Erläuterungen und Ergebnisse finden sich in Abschnitt 6.5.

F.1 Cu-Oberflächen

Tab. F.1: Geometrische Parameter der slab-Elementarzellen für verschieden orientierte Cu-Oberflächen: Symmetrien s. Anhang C, a, b in-plane-Gitterkonstanten, d Lagenabstand, n_{Vac} Anzahl der Vakuumlagen, n_{Cu} Anzahl der Cu-Lagen, $a_c = 6.76a.u.$ kubische Gitterkonstante

	(100)	(110)	(111)
Symmetrie	TET	ORT	HEX
a [a.u.]	$\frac{a_c}{\sqrt{2}} = 4.78$	$\frac{a_c}{\sqrt{2}} = 4.78$	$\frac{a_c}{\sqrt{2}} = 4.78$
b [a.u.]		$a_c = 6.76$	
d [a.u.]	$\frac{a_c}{2} = 3.38$	$\frac{a_c}{\sqrt{8}} = 2.39$	$\frac{a_c}{\sqrt{3}} = 3.90$
n_{Cu}	16	8	7
n_{Vac}	8	8	8

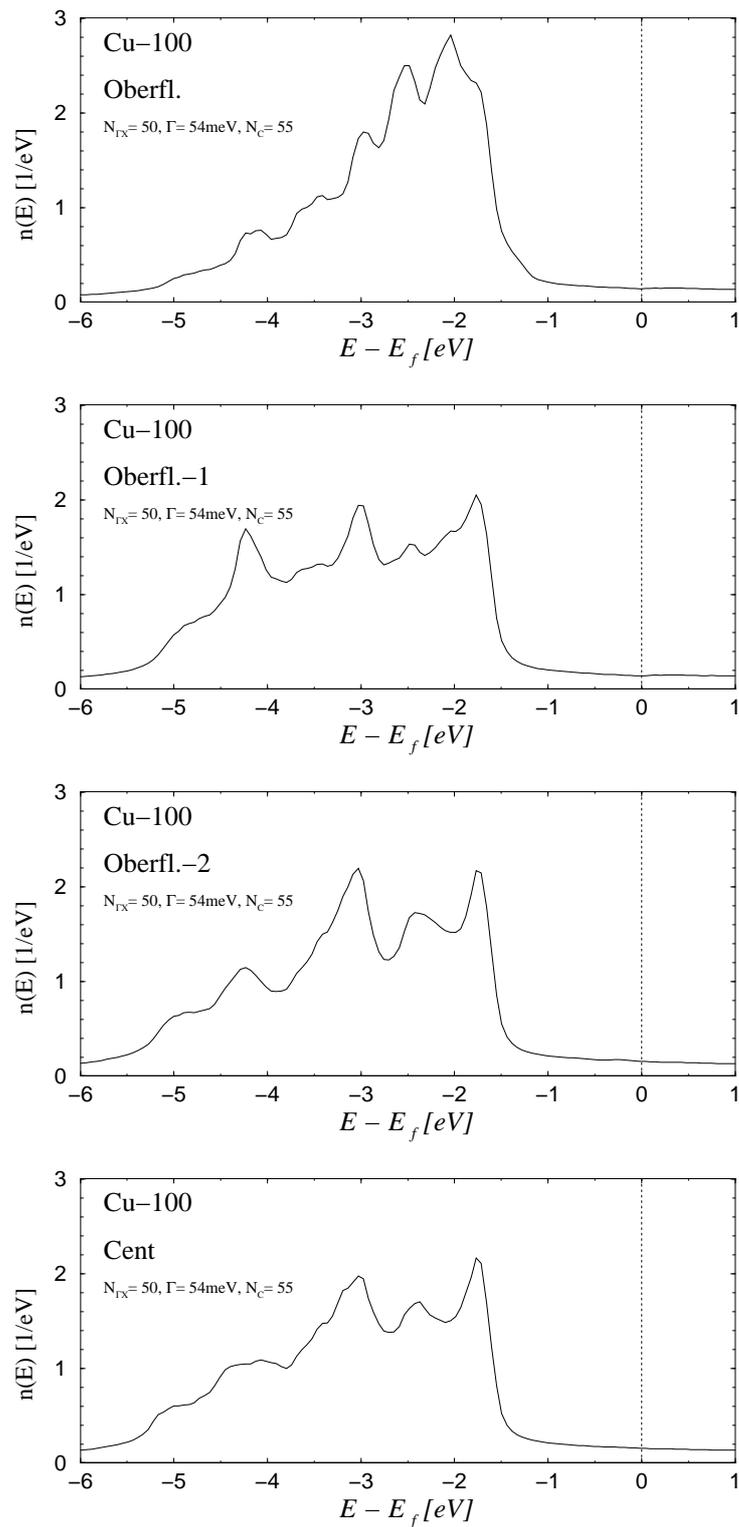


Abb. F.1: Lokale Zustandsdichte der Cu(100)-Oberfläche ($\Gamma = 54 \text{ meV}$): Screened-KKR, $a_c = 6.76 a.u.$, ASA, $V_{shf} = 4.0 Ry$, $N_C = 55$, $N_P = 2$, $\ell_{max} = 3$, 16 Energiepunkte, $T = 800 K$, $N_{\Gamma X} = 50$

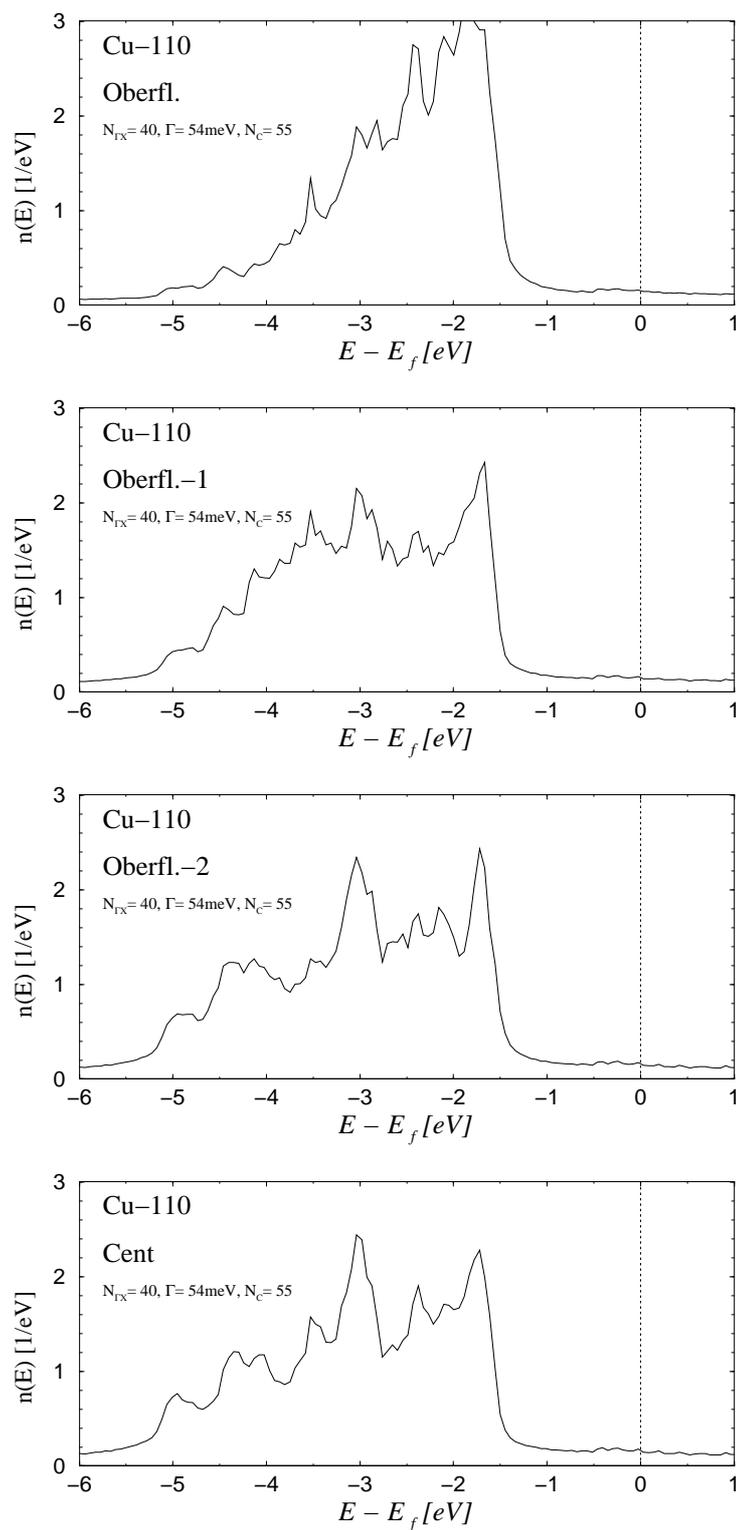


Abb. F.2: Lokale Zustandsdichte der Cu(110)-Oberfläche ($\Gamma = 54\text{meV}$): Screened-KKR, $a_c = 6.76a.u.$, ASA, $V_{shf} = 4.0Ry$, $N_C = 55$, $N_P = 2$, $\ell_{max} = 3$, 16 Energiepunkte, $T = 800K$, $N_{\Gamma X} = 40$

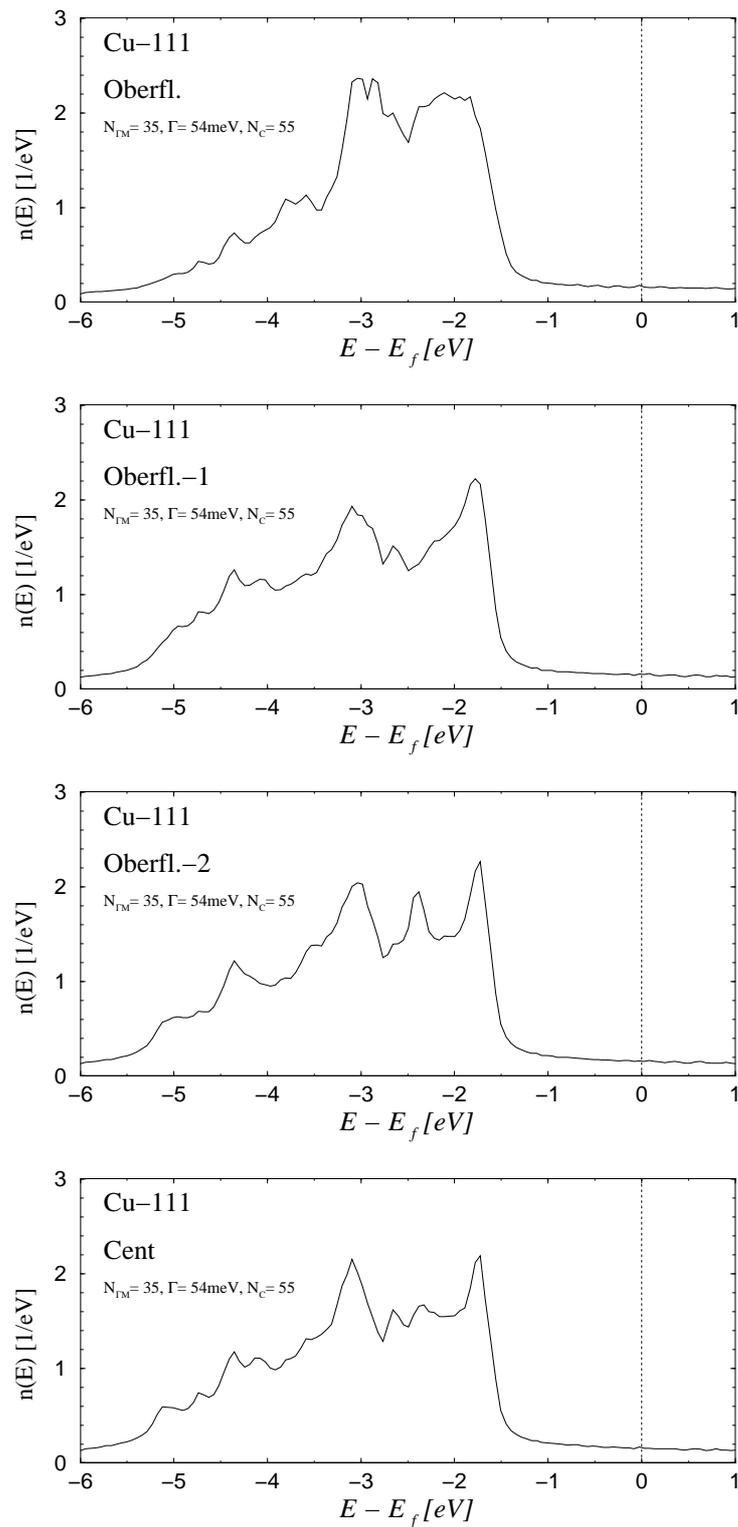


Abb. F.3: Lokale Zustandsdichte der Cu(111)-Oberfläche ($\Gamma = 54 \text{ meV}$): Screened-KKR, $a_c = 6.76 a.u.$, ASA, $V_{shf} = 4.0 Ry$, $N_C = 55$, $N_P = 3$, $\ell_{max} = 3$, 16 Energiepunkte, $T = 800 K$, $N_{\Gamma M} = 35$

F.2 Fe-Oberflächen

Tab. F.2: Geometrische Parameter der verwendeten slab-Elementarzellen für verschieden orientierte Fe-Oberflächen: Symmetrien s. Anhang C, a, b in-plane-Gitterkonstanten, d Lagenabstand, n_{Vac} Anzahl der Vakuumlagen, n_{Fe} Anzahl der Fe-Lagen, $a_c = 5.205 a.u.$ kubische Gitterkonstante

	(100)	(110)	(111)
Symmetrie	TET	RWZ	HEX
a [a.u.]	$a_c = 5.205$	$a_c = 5.205$	$\sqrt{2}a_c = 7.361$
b [a.u.]		$\sqrt{2}a_c = 7.361$	
d [a.u.]	$\frac{a_c}{2} = 2.60$	$\frac{a_c}{\sqrt{2}} = 3.68$	$\frac{a_c}{\sqrt{12}} = 1.502$
n_{Fe}	8	8	11
n_{Vac}	8	8	10

Tab. F.3: Valenzladungen und Momente für die Fe(100)-Oberfläche: Sc-KKR - Screened-KKR mit slab-Elementarzelle, $a_c = 5.205a.u.$, ASA, $V_{shf} = 4.0Ry$, $N_C = 51$, $N_P = 2$, $\ell_{max} = 3$, 16 Energiepunkte, $T = 800K$, $N_{\Gamma X} = 30$; Surf - Oberflächenrechnung mit traditioneller KKR, 15 gestörte Lagen, 7 Lagen Vakuum [109, 121]

Lage			N_s	N_p	N_d	N_f	Σ	$m [\mu_B]$
Vac + 2	Sc-KKR	up	.000776	.000389	.000094	.000011	.00302	-.00048
		dn	.001171	.000481	.000090	.000010		
	Surf						.00294	-.0004
Vac + 1	Sc-KKR	up	.015785	.009594	.002915	.000851	.05271	.00558
		dn	.015015	.006768	.001470	.000310		
	Surf						.05324	.0059
Vac	Sc-KKR	up	.139919	.082989	.036201	.015703	.50021	.04941
		dn	.138321	.056103	.022899	.008074		
	Surf	up	.140402	.083262	.036145	.015763	.50099	.05015
		dn	.138553	.056057	.022686	.008124		
Oberfl	Sc-KKR	up	.270890	.225130	4.583619	.027406	25.45426	2.75983
		dn	.264355	.206368	1.857150	.019344		
	Surf	up	.270874	.225770	4.594561	.027570	25.45197	2.78552
		dn	.264013	.207737	1.842086	.019388		
Oberfl-1	Sc-KKR	up	.296140	.350642	4.306968	.049461	25.99511	2.01131
		dn	.310596	.382779	2.264620	.033906		
	Surf	up	.295624	.350464	4.328443	.049448	25.99655	2.05141
		dn	.310359	.383064	2.245510	.033639		
Oberfl-2	Sc-KKR	up	.302368	.362121	4.331349	.052100	25.99534	2.10054
		dn	.307896	.400364	2.200880	.038257		
	Surf					25.99475	2.1340	
Volumen	Sc-KKR	up	.300065	.362890	4.320986	.051645	26.00000	2.07117
		dn	.308480	.405103	2.213085	.037746		

Tab. F.4: Valenzladungen und Momente für die Fe-Oberflächen in (110)- und (111)-Orientierung: Screened-KKR mit slab-Elementarzelle, $a_c = 5.205a.u.$, ASA, $V_{shf} = 4.0Ry$, $N_C = 51$, $N_P = 2(110)$ bzw. $N_P = 3(111)$, $\ell_{max} = 3$, 16 Energiepunkte, $T = 800K$, $N_{\Gamma X} = 25(110)$ bzw. $N_{\Gamma M} = 70(111)$

	Lage		N_s	N_p	N_d	N_f	Σ	$m [\mu_B]$
110	Vac + 2	up	.000048	.000006	.000010	.000001	.00012	-.00002
		dn	.000060	.000000	.000011	.000001		
	Vac + 1	up	.001472	.000802	.000186	.000026	.00592	-.00095
		dn	.002143	.001058	.000207	.000024		
	Vac	up	.075030	.048413	.020967	.008848	.30113	.00539
		dn	.086312	.042201	.014365	.004994		
	Oberfl	up	.286197	.266346	4.424490	.036746	25.69636	2.33120
		dn	.289756	.270982	2.096886	.024955		
	Oberfl-1	up	.298783	.359962	4.348595	.051997	25.99914	2.11953
		dn	.308316	.394472	2.200129	.036886		
	Oberfl-2	up	.300125	.363035	4.311963	.051813	25.99767	2.05621
		dn	.307997	.402426	2.222415	.037893		
111	Vac + 2	up	.023051	.015499	.007247	.003337	.07338	-.00002
		dn	.012542	.007666	.002887	.001152		
	Vac + 1	up	.070352	.040393	.015679	.006078	.24946	-.00095
		dn	.071077	.032185	.010238	.003457		
	Vac	up	.158563	.097488	.041718	.017570	.61439	.00539
		dn	.169385	.087808	.031722	.010130		
	Oberfl	up	.263116	.186007	4.573220	.024618	25.36503	2.72890
		dn	.253798	.171347	1.876754	.016168		
	Oberfl-1	up	.291074	.295383	4.367817	.040539	25.80435	2.18528
		dn	.301753	.305110	2.178465	.024204		
	Oberfl-2	up	.295616	.332495	4.389337	.045534	25.87504	2.25092
		dn	.300830	.356428	2.120612	.034191		
	Volumen	up	.300065	.362890	4.320986	.051645	26.00000	2.07117
		dn	.308480	.405103	2.213085	.037746		

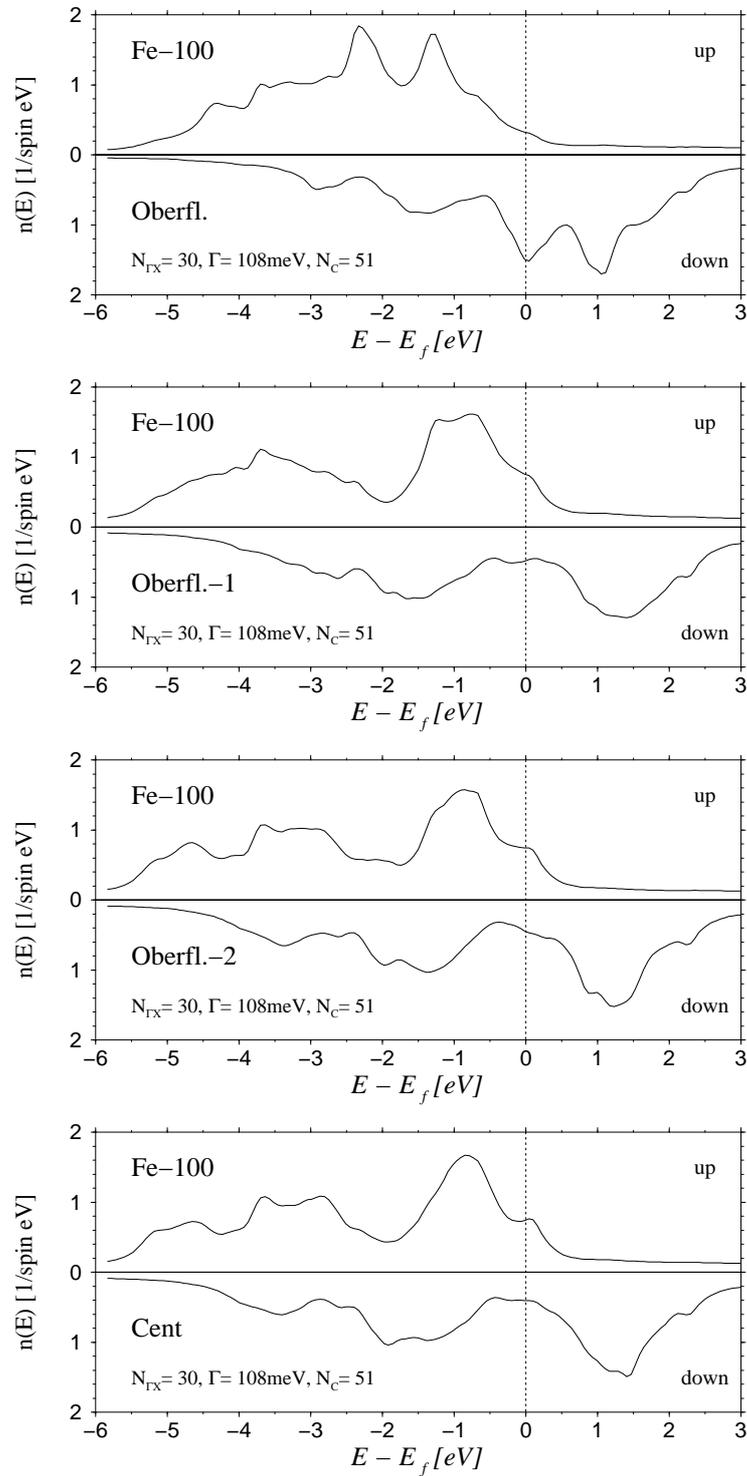


Abb. F.4: Lokale Zustandsdichte der Fe(100)-Oberfläche ($\Gamma = 108\text{meV}$): Screened-KKR, $a_c = 5.205a.u.$, ASA, $V_{shf} = 4.0Ry$, $N_C = 51$, $N_P = 2$, $\ell_{max} = 3$, 16 Energiepunkte, $T = 800K$, $N_{\Gamma X} = 30$

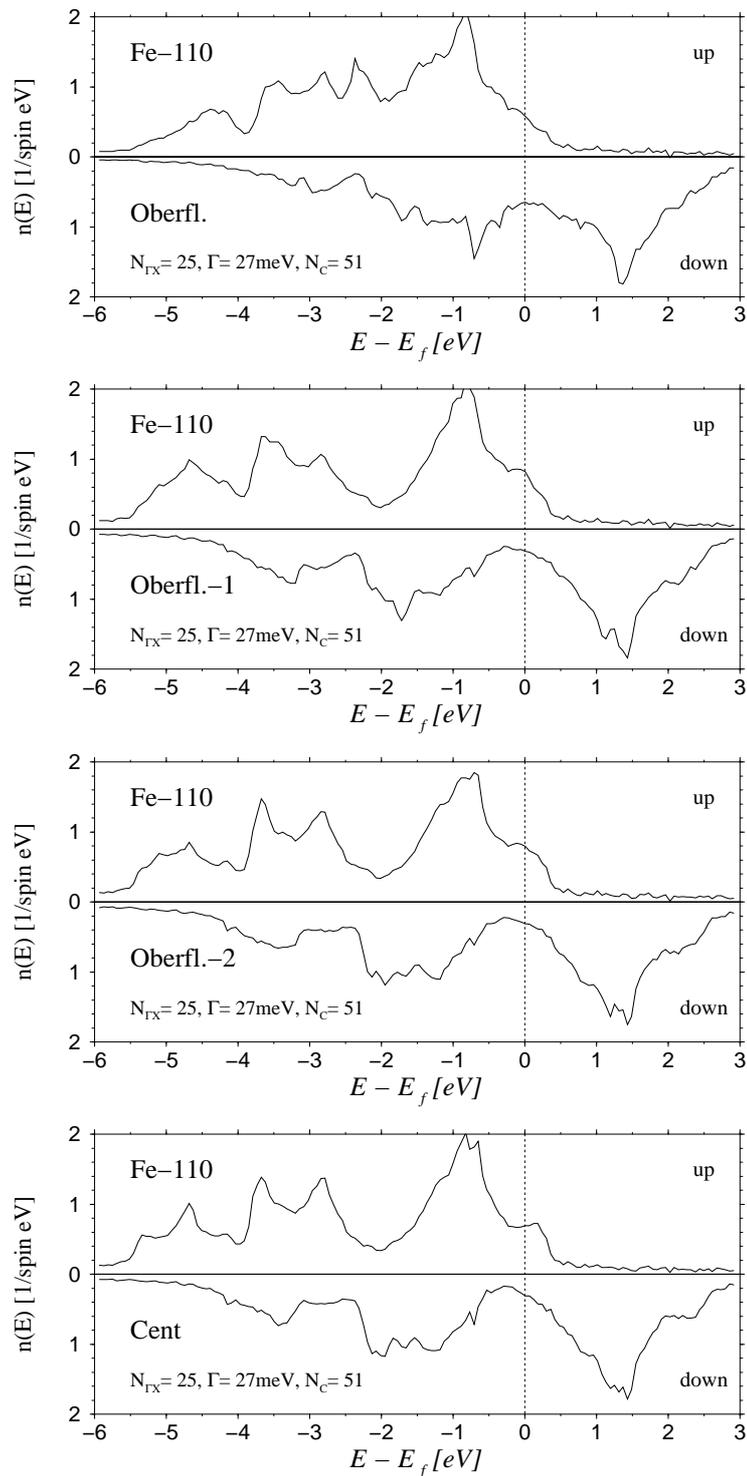


Abb. F.5: Lokale Zustandsdichte der Fe(110)-Oberfläche ($\Gamma = 27 \text{ meV}$): Screened-KKR, $a_c = 5.205 \text{ a.u.}$, ASA, $V_{shf} = 4.0 \text{ Ry}$, $N_C = 51$, $N_P = 2$, $\ell_{max} = 3$, 16 Energiepunkte, $T = 800 \text{ K}$, $N_{\Gamma X} = 25$

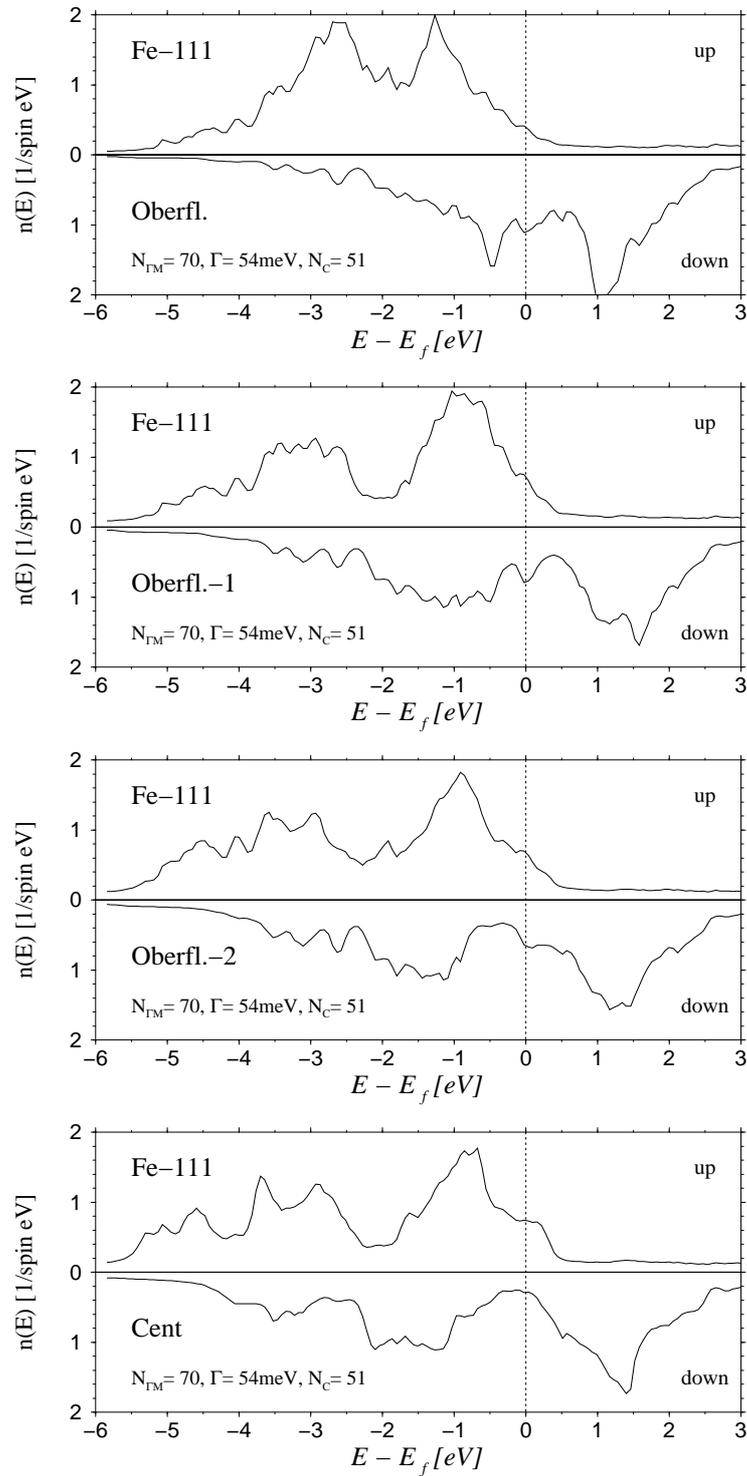


Abb. F.6: Lokale Zustandsdichte der Fe(111)-Oberfläche ($\Gamma = 54 \text{ meV}$): Screened-KKR, $a_c = 5.205 a.u.$, ASA, $V_{shf} = 4.0 Ry$, $N_C = 51$, $N_P = 3$, $\ell_{max} = 3$, 16 Energiepunkte, $T = 800 K$, $N_{FM} = 70$

Anhang G

Optimierte Eigenwertsuche

In diesem Anhang wird ein optimierter Algorithmus zur Bestimmung der Energieeigenwerte (Bandstruktur) auf einem gegebenen Netz von \mathbf{k} -Punkten vorgestellt. Die optimale Parameterwahl und der numerische Aufwand werden diskutiert.

Das Problem ist durch folgende Randbedingungen charakterisiert. Die Menge der \mathbf{k} -Punkte ist $\{\mathbf{k}_1.. \mathbf{k}_K\}$. Ihre Anzahl beträgt K . Es sollen N_B Bänder in einem Energieintervall der Breite ΔE mit einer Genauigkeit ε bestimmt werden N_E bestimmt die Anzahl der Schritte, die an jedem \mathbf{k} -Punkt mit dem in Abschnitt 4.4 angegebenen Algorithmus durchzuführen wären. N_E berechnet sich aus Gl. (4.50). Ein typisches Beispiel ist die Bestimmung der Bandstruktur von Cu

$$N_B = 6 , \quad \Delta E = 0.8 Ry , \quad \varepsilon = 10^{-4} Ry , \quad N_E = 13 , \quad K = 240 .$$

Für die Gesamtheit der $\{\mathbf{k}_i\}$ besteht also die Aufgabe, die Anzahlen $\nu(\mathbf{k}_i, E_j)$ der negativen Eigenwerte der KKR-Matrix für solche Werte von E_j zu bestimmen, daß gilt

$$\begin{aligned} |\nu(\mathbf{k}_i, E_{j_1}) - \nu(\mathbf{k}_i, E_{j_2})| &= \alpha_{\mathbf{k}_i}^\nu & \text{mit} & & (G.1) \\ |E_{j_1} - E_{j_2}| &\leq \varepsilon & . & & \end{aligned}$$

$\alpha_{\mathbf{k}_i}^\nu$ bezeichnet die Vielfachheit des Energieeigenwertes $E_{\mathbf{k}_i}^\nu$

$$\min\{E_{j_1}, E_{j_2}\} \leq E_{\mathbf{k}_i}^\nu \leq \max\{E_{j_1}, E_{j_2}\} \quad . \quad (G.2)$$

Dies kann man erreichen, indem man für jedes \mathbf{k}_i das im Abschnitt 4.4 angegebene Schema verwendet. Müssen viele Bänder N_B an vielen \mathbf{k} -Punkten bestimmt werden, wird mit diesem Schema viel redundanter Aufwand betrieben. Es kommt vor, daß die abgeschirmten Strukturkonstanten $\tilde{g}_{L'L'}^{nn'}(E_j)$ für die gleiche Energie E_j mehrmals bestimmt werden. Um dies zu vermeiden, ist ein zweistufiges Vorgehen empfehlenswert.

Kombinierter Scan

1. Es wird eine Menge von Energiepunkten $\{E_j\}$ ausgewählt, an denen $\nu(\mathbf{k}_i, E_j)$ für alle \mathbf{k}_i berechnet wird. Hierbei ist der hohe Aufwand zur Bestimmung der abgeschirmten Strukturkonstanten pro Energiepunkt nur einmal nötig. Die Fouriertransformation, die LR-Zerlegung

und die Berechnung der Eigenwerte erfordern dagegen relativ geringen Aufwand. Dieser erste Schritt wird Energie-Scan genannt.

2. Unter Nutzung der Information in den $\nu(\mathbf{k}_i, E_j)$ wird das Energienetz an jedem \mathbf{k} -Punkt individuell verdichtet. Dies geschieht solange, bis das Kriterium aus Gl. (G.1) erfüllt ist. Dieser Schritt soll \mathbf{k} -Scan heißen.

Im folgenden wird ein analytischer Ausdruck für den Gesamtaufwand und daraus die optimale Dichte für das Stützstellennetz im Energie-Scan abgeleitet.

Für den Energie-Scan wird ein äquidistantes Stützstellennetz mit einem Abstand $\tilde{\varepsilon}$ gewählt

$$\Delta E = \tilde{\varepsilon} 2^{n_E} \quad . \quad (G.3)$$

Der Parameter n_E dient der Charakterisierung der Dichte. n_E sollte kleiner oder gleich N_E gewählt werden, da sonst das Netz im Energie-Scan zu dicht bezüglich der geforderten Genauigkeit ε ist und überflüssigen Aufwand hervorrufen würde

$$n_E \leq N_E \quad . \quad (G.4)$$

Als Zeiteinheit soll hier die Inversion einer Matrix der Dimension $(\ell_{max} + 1)^2 \cdot N_C$ dienen, die für die Berechnung der abgeschirmten Strukturkonstanten im Ortsraum benötigt wird. Der numerische Aufwand im Energie-Scan setzt sich aus 2 Anteilen zusammen. Die Zeit für die Fouriertransformation, die LR-Zerlegung und die Berechnung der Eigenwerte der KKR-Matrix wird durch den Parameter \mathcal{D} charakterisiert. Dieser ergibt sich aus den Zeiten t_1 , t_3 und t_4 der einfachen Intervallschachtelung im Abschnitt 4.4. Die erforderliche Zeit für den Energie-Scan ergibt sich zu

$$T_E = 2^{n_E} (1 + \mathcal{D} K) \quad , \quad (G.5)$$

$$\mathcal{D} \sim O\left(\frac{(\beta(N_S) N_P^2 + N_P) \mathcal{N}}{N_C^3}\right) \quad . \quad (G.6)$$

Für die oben angegebene Parametersätze ist \mathcal{D} eine sehr kleine Zahl. Aus Testrechnungen ergab sich für $\mathcal{N} = 1$ und $N_C = 19$ ein Wert von $\frac{1}{137} \approx 0.007$. Im \mathbf{k} -Scan sind beide Teilschritte an allen \mathbf{k} -Punkten an den verbleibenden Energiestützstellen $(N_E - n_E)$ für alle Bänder im Rahmen der Intervallschachtelung durchzuführen. Für die benötigte Zeit im \mathbf{k} -Scan ergibt sich

$$T_{\mathbf{k}} = K N_B (N_E - n_E)(1 + \mathcal{D}) \quad . \quad (G.7)$$

Es sei bemerkt, daß beide Zeiten nur Abschätzungen der Größenordnung sind. Für den Gesamtaufwand folgt damit

$$T^{Komb} = T_E + T_{\mathbf{k}} \quad (G.8)$$

$$= 2^{n_E} (1 + \mathcal{D} K) + K N_B (N_E - n_E)(1 + \mathcal{D}) \quad . \quad (G.9)$$

Das Minimum von T^{Komb} bezüglich n_E

$$2^{\tilde{n}_E} \approx \frac{1.44 \cdot K N_B}{1 + \mathcal{D} K} \quad (G.10)$$

legt die optimale Dichte \tilde{n}_E der Energiestützstellen im Energie-Scan bei vorgegebene Anzahl der Bänder N_B und der \mathbf{k} -Punkte K fest. In Abb. G.1 ist die benötigte Rechenzeit T zur Bestimmung der Bandstruktur von Cu ($N = 1$, $N_B = 6$, $N_C = 19$, $N_E = 12$) mit dem beschriebenen Algorithmus in Abhängigkeit von n_E dargestellt. Es ergibt sich deutlich ein Minimum in der Nähe der aus Gl. (G.10) abgeleiteten Werte von \tilde{n}_E . Diese sind in Tab. G.1 aufgeführt. Die Abhängigkeiten der beiden Anteile T_E und $T_{\mathbf{k}}$ von n_E entsprechend den

Tab. G.1: Optimale Parameter n_E für die Dichte des Stützstellennetzes im Energie-Scan: nach Gl. (G.10), $D = .01$, $N_B = 6$

K	\tilde{n}_E
20	7.4
89	8.6
240	9.2
1505	10.0

in Gln. (G.5) und (G.7) gefundenen analytischen Ausdrücken wird bestätigt. Die Zeit im \mathbf{k} -Scan wird minimal, wenn n_E den durch die geforderte Genauigkeit der Energieeigenwerte bestimmten Parameter N_E erreicht (s. Gl. (4.50)). Die optimale Dichte des Stützstellennetzes wird im wesentlichen durch das exponentielle Ansteigen des Aufwandes im Energie-Scan bestimmt. Es ist möglich, diesen Teil des Algorithmus weiter zu optimieren.

Optimierter Scan

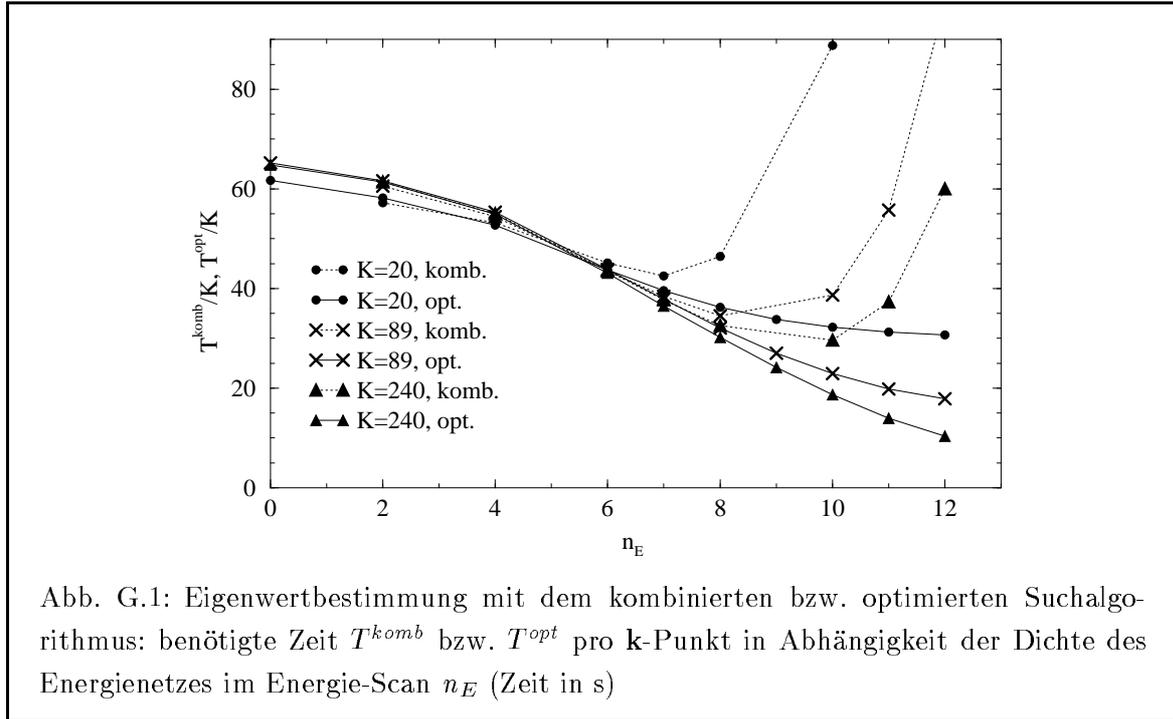
Die Anzahl der Energiestützstellen wurde bewußt als Zweierpotenz gewählt. Somit läßt sich die Reihenfolge der Abarbeitung der Stützstellen leicht in folgender Art abändern. Die Stützstellen werden in einer solchen Reihenfolge abgearbeitet, daß die schon behandelten Stützstellen ein zunehmend dichteres Netz bilden. Für jeden Energiepunkt E_j (außer E_0 und $E_0 + \Delta E$) lassen sich dann benachbarte Stützstellen mit kleinerer Energie $E_<$ bzw. größerer Energie $E_>$ finden, für die die $\nu(\mathbf{k}_i, E_<)$ und $\nu(\mathbf{k}_i, E_>)$ schon bekannt sind

$$E_< < E_j < E_> \quad .$$

Folgerichtig wird entschieden, ob die Berechnung der Eigenwerte $\lambda^\nu(\mathbf{k}_i, E_j)$ notwendig ist. Sie ist genau dann **nicht** notwendig, wenn für alle festgelegten \mathbf{k}_i gilt:

$$\nu(\mathbf{k}_i, E_<) = \nu(\mathbf{k}_i, E_>) \quad . \quad (\text{G.11})$$

Das heißt, daß im Intervall $(E_<, E_>)$ kein Eigenwert $\lambda^\nu(\mathbf{k}_i, E)$ das Vorzeichen wechselt. In diesem Fall kann auf die Behandlung des Energiepunktes E_j verzichtet werden. Die dadurch erzielten Einsparungen sind in Abb. G.1 deutlich zu erkennen. Die benötigten Zeiten sind mit T^{opt} bezeichnet (volle Linien). Für große Dichten des Stützstellennetzes überwiegt der Aufwand für den Energie-Scan den des \mathbf{k} -Scans beträchtlich. Dies führt dazu, daß sich die optimale Dichte \tilde{n}_E bis zum maximalen Wert N_E verschiebt. Im Rahmen des optimierten



Scans sollte also

$$n_E = N_E$$

für die Stützstellendichte im Energie-Scan verwendet werden. Das heißt, daß das Feld $\nu(\mathbf{k}_i, E_j)$ für alle \mathbf{k} -Punkte an den relevanten Energiestützstellen im Energie-Scan berechnet wird. Im \mathbf{k} -Scan ist dann an jedem \mathbf{k} -Punkt für alle Bänder nur noch die lineare Interpolation entsprechend Gl. (4.52) zwischen den benachbarten Energiestützstellen durchzuführen. Die Gesamtzeit wird dann durch die Zeit für den Energie-Scan bestimmt. Für hohe Genauigkeiten oder kleine Anzahlen an \mathbf{k} -Punkten

$$N_B \cdot K \ll 2^{N_E}$$

kann man empirisch einen genäherten Ausdruck für die Gesamtzeit finden

$$T_{<} = (N_E(1 + \mathcal{D}) - n_0)N_B \cdot K \quad , \quad (\text{G.12})$$

$$2^{n_0} = 2 \cdot N_B \cdot K \quad . \quad (\text{G.13})$$

Dieser stellt eine untere Schranke dar. Die obere Schranke bildet die Zeit für den Energie-Scan im kombinierten, jedoch nicht optimierten Scan

$$T_{>} = 2^{N_E}(1 + \mathcal{D}K) \quad . \quad (\text{G.14})$$

Dies stellt nur für den Bereich sehr großer \mathbf{k} -Punktzahlen

$$N_B K \gg 2^{N_E} \quad (\text{G.15})$$

eine gute Näherung dar. In Abb. G.2 sind diese Näherungen zusammen mit den in Testrechnungen ermittelten Zeiten für eine Cu-Bandstruktur aufgetragen. Der Geltungsbereich für

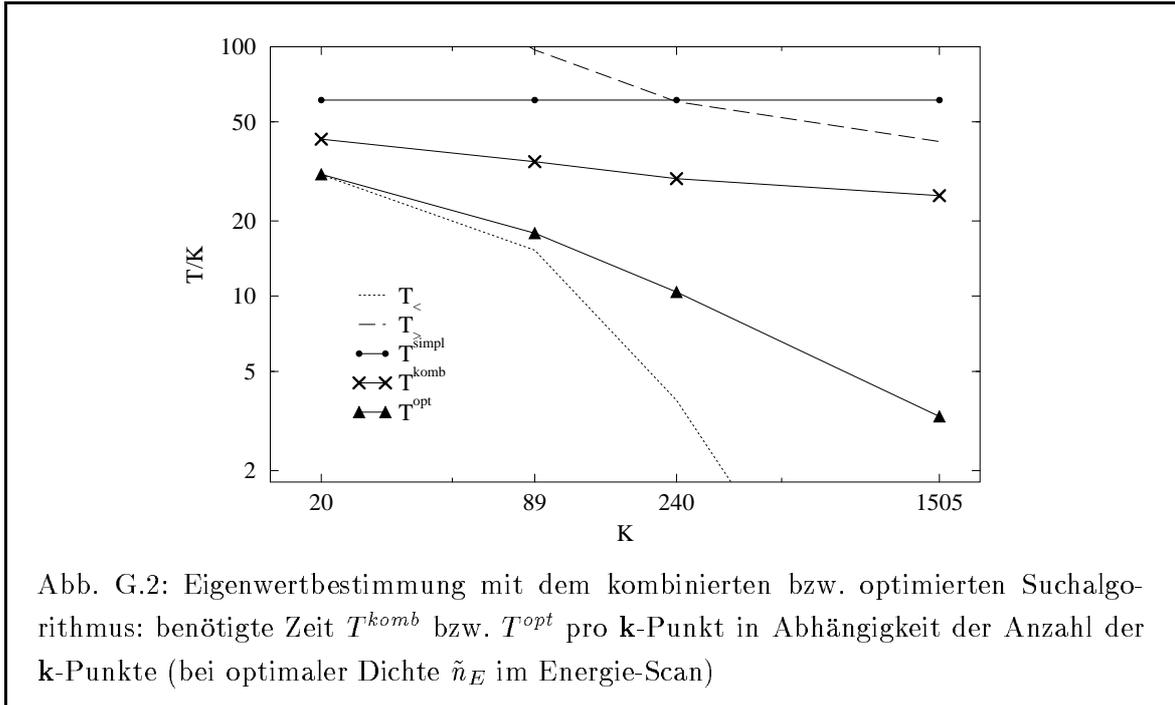


Abb. G.2: Eigenwertbestimmung mit dem kombinierten bzw. optimierten Suchalgorithmus: benötigte Zeit T^{komb} bzw. T^{opt} pro \mathbf{k} -Punkt in Abhängigkeit der Anzahl der \mathbf{k} -Punkte (bei optimaler Dichte \tilde{n}_E im Energie-Scan)

große bzw. kleine Anzahlen von \mathbf{k} -Punkten ist erkennbar.

Für die Gesamtzeit zur Bestimmung der Energieeigenwerte mittels des einfachen Scan ergibt sich ein analytischer Ausdruck

$$T^{simpl} = (1 + \mathcal{D}) K N_B N_E \quad . \quad (\text{G.16})$$

Deutlich sind die Einsparungen mit dem kombinierten und dem optimierten Scan ersichtlich. Dies resultiert aus der Verwendung der abgeschirmten Strukturkonstanten. Der Aufwand zu deren Berechnung im Ortsraum ist zwar relativ hoch (Inversion von Matrizen der Dimension N_C), jedoch ist die Fouriertransformation für alle benötigten \mathbf{k} -Punkte sehr schnell durchzuführen.

Große Elementarzellen

Es soll nun der numerische Aufwand zur Bestimmung der Bandstruktur in Abhängigkeit der Größe der Elementarzelle diskutiert werden. Vergrößert sich die Anzahl \mathcal{N} der Atome in der Elementarzelle, so wächst in gleichem Maße die Anzahl der Bänder aufgrund der größeren Periodizität

$$N_B \propto \mathcal{N} \quad .$$

In gleicher Weise verringert sich aber auch das Volumen der BRILLOUIN-Zone. Betrachtet man nun jeweils Netze von \mathbf{k} -Punkten mit gleicher räumlicher Dichte, so ist das Produkt aus K und \mathcal{N} in gewissen Grenzen konstant

$$\begin{aligned} \mathcal{N} \cdot K &\approx \delta \quad \text{bzw.} \\ N_B \cdot K &\approx \text{const} \quad . \end{aligned}$$

Die Konstante δ ist ein Maß für die Dichte des \mathbf{k} -Netzes (s. Abschnitt 3.5). Die Grenze dieser Näherung ist erreicht, wenn eine Ausdehnung der BRILLOUIN-Zone gleich dem Abstand der \mathbf{k} -Punkte wird.

Für den Bereich von kleinen \mathbf{k} -Dichten ist $T_{<}$ fast konstant. Erst für den Bereich sehr großer Elementarzellen wird die lineare Abhängigkeit von \mathcal{D} und \mathcal{N} wichtig

$$T_{<} \propto \mathcal{N}, \quad \mathcal{D}(\mathcal{N}) > 1 \quad .$$

Berechnet man die abgeschirmten Strukturkonstanten auf einem größeren Cluster, so verschiebt sich dieser Punkt zu größeren \mathcal{N} . Jedoch ist beim Vergleich zu beachten, daß sich die zugrundeliegende Zeiteinheit proportional der dritten Potenz der Clustergröße verändert. Für den Bereich großer \mathbf{k} -Dichten ergibt sich eine in etwa konstante Zeit $T_{>}$, da

$$\mathcal{D} \cdot K \propto \mathcal{N} \cdot K \cong \text{const} \quad . \quad (\text{G.17})$$

Der Aufwand pro \mathbf{k} -Punkt steigt zwar linear mit \mathcal{N} , jedoch sind aufgrund des geringeren Volumens der BRILLOUIN-Zone weniger \mathbf{k} -Punkte notwendig.

Es konnte gezeigt werden, daß sich durch Optimierung das Aufsuchen der Energieeigenwerte der KKR-Gleichung wesentlich effizienter gestalten läßt. Für typische Aufgabenstellungen ergeben sich mit dem optimierten Suchalgorithmus Einsparungen an Rechenzeit von etwa 70% gegenüber der einfachen Eigenwertsuche. Mit diesen Betrachtungen konnte ein weiterer Vorteil der TB-Formulierung herausgearbeitet werden. Durch die spezielle Struktur der KKR-Matrix wird die Lösung des Eigenwertproblems ebenfalls zu einem \mathcal{N} -skalierenden Verfahren.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Speicherichte von PC-Festplatten und Einsatzgebiete unterschiedlicher Magnetwiderstandstechnologien [12]	4
2.1	Zellzentrierte Koordinaten	20
2.2	Zellzentrierte Koordinaten in einem Gitter mit Basis	24
3.1	Konstruktion des Referenzsystems	32
3.2	Lage der Eigenzustände des Referenzsystems aus abstoßenden MT-Potentialen	33
3.3	Zerlegung des effektiven Potentials in zwei starke Streupotentiale	33
3.4	Kanalzustände in einem fcc-Gitter aus harten MT-Kugeln	36
3.5	Partielle Norm $N_{\ell\ell}(\mathbf{R}^{nn'})$ der abgeschirmten Strukturkonstanten(fcc-Gitter)	38
3.6	Partielle Norm $N_{\ell\ell}(\mathbf{R}^{nn'})$ der abgeschirmten Strukturkonstanten(bcc-Gitter)	39
3.7	Partielle Norm $N_{\ell\ell}(\mathbf{R}^{nn'})$ der abgeschirmten Strukturkonstanten: Abhängigkeit vom Abstand $ \mathbf{R}^n - \mathbf{R}^{n'} $ und der Energie E	40
3.8	Abweichung der partiellen Norm $\Delta N(\mathbf{R}^{nn'})$ der abgeschirmten Strukturkonstanten	41
3.9	Transformation der Matrix der abgeschirmten Strukturkonstanten für ein 3D-System in zyklische Blocktridiagonalform	43
3.10	Transformation der Matrix der abgeschirmten Strukturkonstanten für ein 2D-System in Blocktridiagonalform	44
3.11	Numerischer Aufwand zur Lösung der DYSON-Gleichung	47
3.12	Computerzeit zur Lösung der DYSON-Gleichung im Screened-KKR-Formalismus	47
4.1	Eigenwerte der KKR-Matrix $\lambda^\nu(\mathbf{k}, E)$ und Bandindex $\nu(\mathbf{k}, E)$	55
4.2	Intervallschachtelung	56
4.3	Approximierte Isoenergiefläche	61
5.1	Zustandsdichte von Cu: Screened-KKR	67
5.2	Integrationspfad in der komplexen Energieebene	69
5.3	Elementarzellen für ein $Co_3Cu_3(100)$ -Schichtsystem	71
5.4	Schematischer Verlauf des Vielfachschichtpotentials	73
6.1	Zustandsdichte freier Elektronen: Abhängigkeit von N_C	77
6.2	Zustandsdichte freier Elektronen: Abhängigkeit von V_{shf}	78

6.3	Zustandsdichte freier Elektronen: Abhängigkeit von N'_C	79
6.4	Elementarzelle eines Schichtsystems mit einem strukturellen fcc-bcc-Übergang	80
6.5	Zustandsdichte freier Elektronen: Leeres Gitter mit strukturellem fcc-bcc-Übergang	81
6.6	Bandstruktur freier Elektronen: leeres fcc-Gitter	82
6.7	Differenz der Eigenwerte E_1 und E_2 am X-Punkt	83
6.8	Bandstruktur freier Elektronen: $E_1 \approx E_{Bot}^{shf} - 0.1Ry$	101
6.9	Bandstruktur freier Elektronen: $E_1 = 3.1Ry$,	102
6.10	Wellenfunktionscharaktere $\hat{c}_\ell(E)$ eines leeren fcc-Gitters	103
6.11	Abweichung der Wellenfunktionscharaktere eines leeren fcc-Gitters	103
6.12	Relative Fehler von Größen der approximierten FERMI-Fläche	104
6.13	Bandstruktur der Referenzsysteme aus abstoßenden MT-Potentialen	105
6.14	Bandboden $\hat{E}_{Bot,\ell}$ der verwendeten Referenzsysteme	106
6.15	Abweichung des Bandboden $E_{Bot,\ell=4}$	106
6.16	Zustandsdichte der Referenzsysteme	107
6.17	Konvergenz von Ladungsdichte und Gesamtenergie in Abhängigkeit von $N_{\Gamma X}$ und N_C	107
6.18	Konvergenz von Ladungsdichte und Gesamtenergie in Abhängigkeit von V_{shf} und N_C	108
6.19	Gesamtenergie von Volumen-Cu in Abhängigkeit der Gitterkonstante a und der Clustergröße N_C	108
6.20	Zustandsdichte von Cu: Vergleich Tetraedermethode und Integration der on-site GREENSchen Funktion	109
6.21	Potentialverlauf eines Schichtsystems mit Slab-Elementarzelle	109
6.22	Oberflächenzustände eines Cu(100)-Films	110
6.23	Oberflächenzustände eines Fe(100)-Films	111
6.24	Typische Zustände im Minoritätsband des Fe(100)-Films	111
7.1	FERMI-Flächen und Schnitte senkrecht zur (110)-Richtung von Co und Cu .	115
7.2	FERMI-Fläche von Cu: Schnitt entlang der (100)-(011)-Ebene ('Hundeknochenbahn')	116
7.3	Zwischenlagenaustauschkopplungsenergie in $Co_3Cu_n(100)$ -Vielfachschichten .	117
7.4	Zwischenlagenaustauschkopplungsenergie in $Co_3Cu_n(100)$ -Vielfachschichten .	118
7.5	Zwischenlagenaustauschkopplungsenergie in $Co_7Cu_n(100)$ -Vielfachschichten .	118
7.6	Zwischenlagenaustauschkopplungsenergie in $Co_mCu_7(100)$ -Vielfachschichten	119
7.7	Zwischenlagenaustauschkopplungsenergie in $Co_mCu_7(100)$ -Vielfachschichten (Differenz zum asymptotischen Wert skaliert mit m^2)	120
7.8	Lokale Zustandsdichten einer $Co_9Cu_7(100)$ -Vielfachschicht	121
7.9	Magnetische Momente von Co in Abhängigkeit der Dicke m der Co-Schicht .	123
7.10	Magnetische Momente in Abhängigkeit des Abstandes d von der Grenzfläche	123
7.11	Effektive Ladung ΔN in der Cu-Schicht in Abhängigkeit des Abstandes von der Grenzfläche	124

7.12	Aufenthaltswahrscheinlichkeiten typischer Zustände in einer $Co_9Cu_7(100)$ -Vielfachschicht	126
7.13	Lokale Zustandsdichte an der FERMI-Energie der $Co_9Cu_7(100)$ -Vielfachschicht in paralleler magnetischer Konfiguration: Beiträge der typischen Zustände . . .	127
7.14	FERMI-Fläche einer $Co_9Cu_7(100)$ -Vielfachschicht	128
7.15	FERMI-Fläche einer $Co_9Cu_7(100)$ -Vielfachschicht: Zuordnung der Zustände zu den typischen Klassen	129
7.16	Änderung der mittleren lokalen Zustandsdichte an der FERMI-Energie in der Cu-Schicht einer $Co_7Cu_n(100)$ -Vielfachschicht	130
F.1	Lokale Zustandsdichte der Cu(100)-Oberfläche	148
F.2	Lokale Zustandsdichte der Cu(110)-Oberfläche	149
F.3	Lokale Zustandsdichte der Cu(111)-Oberfläche	150
F.4	Lokale Zustandsdichte der Fe(100)-Oberfläche	154
F.5	Lokale Zustandsdichte der Fe(110)-Oberfläche	155
F.6	Lokale Zustandsdichte der Fe(111)-Oberfläche	156
G.1	Eigenwertbestimmung mit dem kombinierten bzw. optimierten Suchalgorithmus: Abhängigkeit von n_E	160
G.2	Eigenwertbestimmung mit dem kombinierten bzw. optimierten Suchalgorithmus: Abhängigkeit von der Anzahl der \mathbf{k} -Punkte	161

Tabellenverzeichnis

3.1	Bandboden E_{Bot} für ein fcc-Gitter aus harten MT-Kugeln	37
6.1	Anzahl der Atome pro Cluster (fcc-, bcc-Gitter)	76
6.2	Nicht darstellbarer Anteile einer ebenen Welle in einer Drehimpulsentwicklung	83
6.3	Valenzladungen und Gesamtenergie von Volumen-Cu mit traditioneller KKR	91
6.4	Gleichgewichtsgitterkonstante und bulk-Moduli von Cu in Abhängigkeit der Clustergröße N_C	93
6.5	Valenzladungen für die Cu(100)-Oberfläche	96
6.6	Valenzladungen für die Cu-Oberflächen in (110)- und (111)-Orientierung . .	97
6.7	Austrittsarbeit, Oberflächenenergie und Dipolbarriere der Cu-Oberflächen .	98
6.8	Momente der Fe-Oberflächen und Koordinationszahlen der Oberflächenatome	99
6.9	Austrittsarbeit, Oberflächenenergie und Dipolbarriere der Fe-Oberflächen . .	100
7.1	Magnetische Momente der Co-Lagen in Abhängigkeit der Dicke der Co-Schicht	122
C.1	Symmetrien der Oberflächen-Elementarzellen	141
C.2	Koordination der Atome an Oberflächen von fcc-Gittern	142
D.1	k-Netze zur BRILLOUIN-Zonenintegration	144
F.1	Geometrische Parameter der slab-Elementarzellen für die Cu-Oberflächen . .	147
F.2	Geometrische Parameter der slab-Elementarzellen für die Fe-Oberflächen . .	151
F.3	Valenzladungen und Momente für die Fe(100)-Oberfläche	152
F.4	Valenzladungen und Momente für die Fe-Oberflächen in (110)- und (111)-Orientierung	153
G.1	Optimale Parameter n_E für die Dichte des Stützstellennetzes im Energie-Scan	159

Literaturverzeichnis

- [1] B.A. Gurney, V.S. Speriosu, D.R. Wilhoit, H. Lefakis, R.E. Fontana Jr., D.E. Heim, and M. Dovek, *J. Appl. Phys.* **81** (8), 3998-4003, (1997)
- [2] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, and H. Sowers, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2442 (1986)
- [3] S.S.P. Parkin, N. More, and K.P. Roche, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2304 (1990).
- [4] S.S.P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3598 (1991).
- [5] F. Petroff, A. Barthélémy, A. Hamzić, A. Fert, P. Etienne, S. Lequien, and G. Creuzet, *J. Mag. Mag. Mat.* **93**, 95 (1991).
- [6] M.T. Johnson, R. Coehoorn, J.J. de Vries, N.W.E. McGee, J. aan de Stegge, and P.J.H. Bloemen, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 969 (1992).
- [7] P.J.H. Bloemen, M.T. Johnson, M.T.H. van de Vorst, R. Coehoorn, J.J. de Vries, R. Jungblut, J. aan de Stegge, A. Reinders, and W.J.M. de Jonge, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 764 (1994).
- [8] D.H. Mosca, F. Petroff, A. Fert, P.A. Schroeder, W.P. Pratt Jr., and R. Laloe, *J. Mag. Mag. Mat.* **94**, L1 (1991).
- [9] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988)
- [10] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, *Phys. Rev. B* **39**, 4828 (1989).
- [11] B. Dieny, V.S. Speriosu, S.S.P. Parkin, A. Gurney, D.R. Wilhoit, and D. Mauri, *Phys. Rev. B* **43** 1297 (1991).
- [12] <http://ssdweb01.storage.ibm.com/hardsoft/diskdrrl/technolo/gmr/gmr.htm>
- [13] J.S. Moodera, L.R. Kinder, T.M. Wong, and R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3273 (1995).
- [14] J.S. Moodera and L.R. Kinder, *J. Appl. Phys.* **79**, 4724 (1996).
- [15] J.C. Slonczewski, *Phys. Rev. B* **39**, 6995 (1989).

- [16] H. Hasegawa, Phys. Rev. B **42**, 2368 (1990).
- [17] D.M. Edwards, J. Mathon, R.B. Muniz, and M.S. Phan, Phys. Rev. Lett. **67**, 493 (1991), J. Phys. Cond. Matter **3**, 4941 (1991).
- [18] M.D. Stiles, Phys. Rev. B **48**, 7238 (1993).
- [19] M.A. Ruderman and C. Kittel, Phys. Rev. **96**, 99 (1954)
- [20] T. Kasuya, Progr. Theor. Phys. (Japan) **16**, 45 (1956)
- [21] K. Yosida, Phys. Rev. **106**, 893 (1957)
- [22] Y. Wang, P.M. Levy, and J.L. Fry, Phys. Rev. Lett. **65**, 2732 (1990).
- [23] J.L. Fry, E.C. Ethridge, P.M. Levy, and Y. Wang, J. Appl. Phys. **69**, 4780 (1991).
- [24] P. Bruno and C. Chappert, Phys. Rev. Lett. **67**, 1602, 2592 (E) (1991)
- [25] P. Bruno and C. Chappert, Phys. Rev. B **46**, 261 (1992).
- [26] P. Bruno, Phys. Rev. B **52**, 411 (1995).
- [27] F. Herman and R. Schrieffer, Phys. Rev. B **46**, 5806 (1992).
- [28] M.v. Schilfgaarde and F. Herman, Phys. Rev. Lett. **71**, 1923 (1993).
- [29] S. Mirbt, H.L. Skriver, M.E. Aldén, and B. Johansson, Solid State Commun. **88**, 331 (1993).
- [30] P. Lang, L. Nordström, R. Zeller, and P.H. Dederichs, Phys. Rev. Lett. **71**, (1993).
- [31] P. Lang, L. Nordström, R. Zeller, P.H. Dederichs, and T. Hoshino, Phys. Rev. B **53**, 9092 (1996).
- [32] J. Kudrnovský, V. Drchal, R. Coehoorn, M. Šob, and P. Weinberger, Phys. Rev. Lett. **78**, 358 (1997).
- [33] R.O. Jones and O. Gunnarson, Rev. Mod. Phys. **61** (3), 689 (1989).
- [34] M. Kražčí and J. Hafner, Phys. Rev. Lett. **74**, 5100 (1995).
- [35] Y. Wang, G.M. Stocks, W.A. Shelton, D.M.C. Nicholson, Z. Szotek, and W. Temmerman, Phys. Rev. Lett. **75**, 2867 (1995).
- [36] S. Itoh, P. Ordejón, D.A. Drabold, and R.M. Martin, Phys. Rev. B **53**, 2132 (1996).
- [37] S. Wei and S.Y. Chou, Phys. Rev. Lett. **76**, 2650 (1996).
- [38] O.K. Anderson and O. Jepsen, Phys. Rev. Lett. **53**, 2571 (1984).
- [39] B. Wenzien, J. Kudrnovský, V. Drchal, and M. Šob, J. Phys. Cond. Matter **1**, 9893 (1989).

- [40] H.L. Skriver and N.M. Rosengaard, Phys. Rev. B **43**, 9538 (1991).
- [41] L. Vitos, J. Kollár, and H.L. Skriver, Phys. Rev. **49**, 16694 (1994).
- [42] J. Korringa, Physica **13**, 392 (1947).
- [43] W. Kohn and N. Rostoker, Phys. Rev. **94**, 1111 (1954).
- [44] L. Szunyogh, B. Újfalussy, P. Weinberger, and J. Kollár, Phys. Rev. B **49**, 2721 (1994).
- [45] R. Zeller, P.H. Dederichs, B. Újfalussy, L. Szunyogh, and P. Weinberger, Phys. Rev. B **52**, 8807 (1995).
- [46] R. Zeller and P.H. Dederichs, Phys. Rev. Lett. **42**, 1713 (1979).
- [47] P.J. Braspenning and A. Lodder, Phys. Rev. B **49**, 10222 (1994).
- [48] R. Podloucky, R. Zeller, and P.H. Dederichs, Phys. Rev. B **22**, 5777 (1980).
- [49] R. Zeller, Modell Simul. Mat. Sci. Eng. **1**, 553 (1993).
- [50] K. Wildberger, P. Lang, R. Zeller, and P.H. Dederichs, Phys. Rev. B **52**, 11502 (1995).
- [51] R. Zeller, P. Lang, B. Drittler, and P.H. Dederichs, Mat. Res. Soc. Proc. **253**, 357 (1992).
- [52] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, 864 (1964).
- [53] M. Levy, Proc. Nat. Acad. Sci., USA **76**, 6062 (1979).
- [54] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, 1133 (1965).
- [55] U. von Barth and L. Hedin, J. Phys. C **5**, 1629 (1972).
- [56] W. Kohn and P. Vashishta in *Theory of the Inhomogenous Electron Gas*, S. Lundquist and N.H. March (eds.), Plenum Press, New York (1983).
- [57] T. Takeda, Z. Physik B **32**, 43 (1978).
- [58] B. Drittler, PhD Thesis, RWTH Aachen, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-**2445**, (1991).
- [59] L. Hedin and B.J. Lundquist, J. Phys. C **4**, 2064 (1971).
- [60] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, and A.R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon Press, New York (1978).
- [61] S.H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
- [62] D.M. Ceperley and B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 666 (1980).
- [63] C. Amador, W.R. Lambrecht, and B. Segall, Phys. Rev. B **46**, 1870 (1992).

- [64] J.P. Perdew, *Physica B* **172**, 1 (1991).
- [65] J. Häglund, *Phys. Rev. B* **47**, 565 (1993).
- [66] T.H. Dupree, *Annals of Physics* **15**, 63 (1961).
- [67] J.L. Beeby, *Proc. Royal Soc. A* **302**, 113 (1967).
- [68] N.A.W. Holzwarth, *Phys. Rev. B* **11**, 3718 (1975).
- [69] P.J. Braspenning, R. Zeller, A. Lodder, P.H. Dederichs, *Phys. Rev. B* **29**, 703 (1984).
- [70] P.H. Dederichs, B. Drittler, and R. Zeller, *Mat. Res. Soc. Proc.* **253**, 185 (1992).
- [71] N. Stefanou, P.J. Braspenning, R. Zeller, and P.H. Dederichs, *Phys. Rev. B* **36**, 6372 (1987).
- [72] N. Papanikolaou, R. Zeller, P.H. Dederichs, and S. Stefanou, *Phys. Rev. B* **55**, 4157 (1997).
- [73] P. Lang, Diploma Thesis, RWTH Aachen (1991).
- [74] K. Wildberger, P.H. Dederichs, P. Lang, V.S. Stepanyuk, and R. Zeller, *Berichte des Forschungszentrums Jülich*, Jül-**3022**, (1995).
- [75] V.S. Stepanyuk, W. Hergert, K. Wildberger, R. Zeller, and P.H. Dederichs, *Phys. Rev. B* **53**, 2121 (1996).
- [76] I. Mertig, E. Mrosan, and P. Ziesche, *Multiple Scattering Theory of Point Defects in Metals: Electronic Properties*, Teubner-Verlag, Leipzig (1987)
- [77] F.S. Ham and B. Segall, *Phys. Rev.* **124**, 1786 (1961).
- [78] H.L. Davis, in P.M. Marcus, J.F. Janak, and A.R. Williams, *Computational Methods in Band Theory: Efficient Numerical Techniques for the Calculation of KKR-Structure Constants*, Plenum Press, New York (1971).
- [79] B. Segall, *Phys. Rev.* **105**, 108 (1957).
- [80] A. Settels, Diploma Thesis, RWTH Aachen (1996).
- [81] K.S. Dy, S.-Y. Wu, and T. Spratlin, *Phys. Rev. B* **20**, 4237 (1979).
- [82] E.M. Godfrin, *J. Phys. Cond. Matter* **3**, 7843 (1991).
- [83] S.Y. Wu, J.A. Cocks, and C.S. Jayamthi, *Comput. Phys. Commun.* **71**, 125 (1992).
- [84] S.Y. Wu, Z.L. Xie, and N. Potoczak, *Phys. Rev. B* **48**, 14826 (1993).
- [85] S.Y. Wu, J.A. Cocks, and C.S. Jayamthi, *Phys. Rev. B* **49**, 7957 (1994).
- [86] G. Engeln-Müllges and F. Reutter, *Numerik-Algorithmen*, Düsseldorf (1996).

- [87] O.K. Anderson, A.V. Postnikov, and S.Yu. Savrasov, *Mat. Res. Soc. Proc.* **253**, 37 (1992).
- [88] A. Messiah, *Quantenmechanik I*, Berlin, New York (1991).
- [89] I.S. Duff, A. Erisman, and J.K. Reid, *Direct Methods for Sparse Matrices*, Oxford University Press (1989).
- [90] R. Zeller, private communication.
- [91] J.F. Janak, *Phys. Rev. B* **12**, 7165 (1978).
- [92] G. Lehmann and M. Taut, *Phys. Stat. solid (b)* **54**, 469 (1972).
- [93] P. Zahn, Diploma Thesis, TU Dresden (1994).
- [94] B. Drittler, M. Weinert, R. Zeller, and P.H. Dederichs, *Phys. Rev. B* **39**, 930 (1989).
- [95] C. Koenig, *J. Phys. F* **3**, 1497 (1973).
- [96] H. Dreyseé and R. Riedinger, *J. Physique* **42**, 437 (1982).
- [97] R. Zeller, J. Deutz, and P.H. Dederichs, *Solid State Commun.* **44**, 993 (1982).
- [98] M. Weinert and J.W. Daevenport, *Phys. Rev. B* **45**, 13709 (1992).
- [99] N.D. Mermin, *Phys. Rev.* **137**, A 1441 (1965).
- [100] A.K. Rajagopal, in *Advances in Chemical Physics*, Wiley, New York (1980).
- [101] P. Zahn, I. Mertig, M. Richter, H. Eschrig, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2996 (1995).
- [102] P. Zahn, J. Binder, I. Mertig, R. Zeller, and P.H. Dederichs, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4309 (1998).
- [103] F. Giron, P. Boher, P. Houdy, P. Beauvillian, K. Le Dang, and P. Veillet, *J. Mag. Mag. Mat.* **121**, 24 (1993).
- [104] D.G. Pettifor, *Commun. on Physics* **1**, 141 (1976).
- [105] D.G. Pettifor and C.M. Varma, *J. Phys. C* **12**, L 253 (1979).
- [106] A. Oswald, R. Zeller, J. Braspenning, and P.H. Dederichs, *J. Phys. F* **15**, 193 (1985).
- [107] T. Hoshino, M. Asato, T. Asada, R. Zeller, and P.H. Dederichs, *J. Mag. Mag. Mat.* , (1997).
- [108] R. Zeller, *Phys. Rev. B* **55**, 9400 (1997).
- [109] K. Wildberger, PhD Thesis, RWTH Aachen (1997).
- [110] D.E. Burgler, C.M. Schmidt, D.M. Schaller, F. Meisinger, R. Hofer, and H.-J. Güntherodt, *Phys. Rev. B* **56**, 4149 (1997).

- [111] T. Phalet, J. Camps, P. de Moor, P. Schurmans, N. Severijns, M. Thrlik, A. van Geert, L. Vanneste, and B. Vereecke, *J. Mag. Mag. Mat.* **165**, 234 (1997).
- [112] Z. Celinski, B. Heinrich, and J.F. Cochran, *J. Mag. Mag. Mat.* **145**, L 1 (1995).
- [113] P. Etienne, *J. de Physique III* **3**, 1581 (1993).
- [114] Ch. Weißmantel and C. Hamann, *Grundlagen der Festkörperphysik*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1979).
- [115] J. Birch, *J. Geophys. Res.* **83**, 1257 (1978).
- [116] G. Lehmann, P. Rennert, M. Taut, and H. Wonn, *Phys. Stat. solid* **37**, K 27 (1970).
- [117] H.L. Skriver and N.M. Roosengard, *Phys. Rev. B* **46**, 7157 (1992).
- [118] F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, and A.K. Niessen, *Cohesion in Metals*, Amsterdam (1988).
- [119] H.B. Michaelson, *J. Appl. Phys.* **48**, 4729 (1977).
- [120] I. Mertig, Habilitationsschrift, TU Dresden (1994).
- [121] B. Nonas, Diploma Thesis, RWTH Aachen (1996).
- [122] M.E. Aldén, S. Mirbt, H.L. Skriver, N.M. Roosengard, and B. Johansson, *Phys. Rev. B* **46**, 6303 (1992).
- [123] J. Friedel, *Phil. Mag.* **43**, 153 (1952).
- [124] P.H. Dederichs, in *24. IFF-Ferienkurs: Magnetismus von Festkörpern und Grenzflächen*, edited by P.H. Dederichs, P. Grünberg, and W. Zinn, Jülich (1993).
- [125] P. Lang, PhD Thesis, RWTH Aachen, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-**3223**, (1996).
- [126] K. Wildberger, R. Zeller, and P.H. Dederichs, *Phys. Rev. B* **55**, 10074 (1997).
- [127] M.T. Johnson, S.T. Purcell, N.W.E. McGee, R. Coehoorn, J. aan de Stegge, and W. Hoving, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2688 (1992).
- [128] Z.Q. Qiu, J. Pearson, and S.D. Bader, *Phys. Rev. B* **46**, 8659 (1992).
- [129] P. Bruno and B. L. Gyorffy, *J. Mag. Mag. Mat.* **121**, 322 (1993).
- [130] P.H. Dederichs and R. Zeller, in *Festkörperprobleme (Advances in Solid States Physics)*, Volume XXI, pp. 243-269, Vieweg, Braunschweig (1981).
- [131] S.S.P. Parkin, R. Bhadra, and K.P. Roche, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2152 (1991).
- [132] J. Shi, S.S.P. Parkin, L. Xing, and M.B. Salamon, *J. Mag. Mag. Mat.* **125**, L251 (1993).

- [133] M.D. Stiles, J. Appl. Phys. **79**, 5805 (1996).
- [134] T. Oguchi, J. Mag. Mag. Mat. **126**, 519 (1993).
- [135] D.J. Chadi and M.L. Cohen, Phys. Rev. B **8**, 5747 (1973).
- [136] S.L. Cunningham, Phys. Rev. B **10**, 4988 (1974).
- [137] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [138] O. Jepsen and O.K. Anderson, Solid State Commun. **9**, 1763 (1971).
- [139] P.E. Blöchl, O. Jepsen and O.K. Anderson, Phys. Rev. B **49**, 16223 (1994).
- [140] P. Weinberger, Phil. Mag. B **4**, 509 (1997).

Verzeichnis der Veröffentlichungen

1. I. Mertig, P. Zahn, M. Richter, H. Eschrig, R. Zeller, and P. H. Dederichs, *Ab initio calculation of residual resistivity in dilute Fe alloys and giant magnetoresistance in Fe/Cr multilayers*, J. Mag. Mag. Mat. **151**, 363 (1995).
2. P. Zahn, I. Mertig, M. Richter, and H. Eschrig, *Ab initio Calculations of Giant Magnetoresistance*, Phys. Rev. Lett. **75**, 2996 (1995).
3. M. Richter, P. Zahn, M. Diviš, and I. Mertig, *Giant magnetoresistance in uranium intermetallics: Ab initio calculations for U_2Pd_2In and U_2Pd_2Sn* , Phys. Rev. B **54**, 11985 (1996).
4. P. Zahn, I. Mertig, R. Zeller, and P.H. Dederichs, *Tight Binding KKR - Application to $CoCu(001)$: electronic Structure and Transport*, Mat. Res. Soc. Proc. **475**, 525 (1997).
5. J. Binder, P. Zahn, and I. Mertig, *Inverse giant magnetoresistance in Fe/Cu/Co/Cu multilayers*, J. Mag. Mag. Mat. **165**, 100 (1997).
6. P. Zahn, J. Binder, I. Mertig, R. Zeller, and P.H. Dederichs, *Origin of giant magnetoresistance - bulk or interface scattering*, Phys. Rev. Lett. **80**, 4309 (1998).

Thesen

1. Das technologische Interesse an magnetischen Vielfachschichten initiierte eine *ab-initio*-Beschreibung der Elektronenstruktur dieser Systeme. Die periodische Struktur der Systeme erlaubt eine Betrachtung als translationsinvarianter Festkörper mit künstlicher Überstruktur.
2. Um Systeme mit realistischen Dimensionen im Rahmen eines *ab-initio* Zugangs behandeln zu können, ist eine Tight-Binding-Formulierung wünschenswert.
3. Die Methode der GREENSchen Funktion gestattet im Rahmen der Vielfachstreuungstheorie (KKR-Methode) eine Transformation auf eine Tight-Binding-Darstellung (Screened-KKR) durch die Wahl eines geeigneten Referenzsystems. Die GREENSche Funktion des Referenzsystems und des betrachteten Systems sind über eine DYSON-Gleichung miteinander verbunden. Die Transformation ist exakt.
4. Es wird ein Referenzsystem aus abstoßenden Muffin-Tin-Potentialen konstanter Höhe gewählt. Die GREENSche Funktion des Referenzsystems klingt im Ortsraum exponentiell ab, was dazu führt, daß der numerische Aufwand für das neue Verfahren linear mit der Zahl der Atome N in der Elementarzelle skaliert (Order- N -Verfahren).
5. Das Screened-KKR-Verfahren wird im Rahmen der Arbeit für Referenzsysteme verschiedener Potentialhöhe insbesondere auch für Hard-Core-Potentiale untersucht. Anhand der Zustandsdichten und Bandstrukturen ergibt sich ein klar abgegrenzter Energiebereich ohne propagierende Eigenzustände des Referenzsystems. Dieser läßt sich genügend groß wählen, um aufbauend darauf, die Valenzbandstruktur des zu betrachtenden Systems zu untersuchen.
6. Neben dem N -skalierenden Verfahren zur Berechnung der GREENSchen Funktion wurde ein N -skalierendes Verfahren zur Berechnung des Eigenwertspektrums und der Eigenvektoren entwickelt.
7. Die hohe Genauigkeit des Verfahrens wird anhand verschiedener Leergittertests (freie Elektronen) demonstriert.
8. Selbstkonsistente Testrechnungen für Volumen-Cu ergaben eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der traditionellen KKR-Methode.
9. Neben der Untersuchung 3-dimensionaler periodischer Systeme können mit der Screened-KKR insbesondere auch 2-dimensionale periodische Systeme (Filme) untersucht werden. Die elektronische Struktur von Cu- und Fe-Oberflächen unterschiedlicher kristallographischer Orientierungen sind in sehr guter Übereinstimmung mit herkömmlichen Dichtefunktionalrechnungen. Die Analyse der Eigenzustände im Rahmen der Screened-KKR

gestattet in einfacher Weise den Nachweis von Oberflächenzuständen, was am Beispiel von Fe(100)-Oberflächen demonstriert wird.

10. Da sich das Screened KKR-Verfahren insbesondere für Systeme mit großer Elementarzelle eignet, wurde die Elektronenstruktur von magnetischen Co/Cu(100)-Vielfachschichten mit realistischen Schichtdicken untersucht.

Basierend auf der elektronischen Struktur für parallele und antiparallele Konfiguration der magnetischen Vielfachschichten wird die Zwischenlagenaustauschkopplung als Funktion der Cu- bzw. Co-Schichtdicke berechnet.

Die Analyse der Eigenzustände zeigt in deutlicher Weise, daß in Schichtsystemen sowohl ausgedehnte als auch lokalisierte Zustände (Quantum-Well- und Grenzflächenzustände) auftreten, die wesentlich für das Verständnis der Zwischenlagenaustauschkopplung und für die Transporteigenschaften sind.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen meinen Dank aussprechen, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Meiner Betreuerin, Frau Dr. I. Mertig, gilt mein besonderer Dank für die Betreuung der interessanten Aufgabenstellung. Sie war mir stets eine aufgeschlossene und motivierende Gesprächspartnerin. Sie hat durch viele Anregungen das Bild dieser Arbeit entscheidend beeinflusst.

Die intensive Zusammenarbeit mit Prof. P.H. Dederichs und viele aufschlußreiche Diskussionen haben sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Dr. R. Zeller bin ich für seine stete Unterstützung und Hinweise bei Problemen mit der Methode und ihrer numerischen Umsetzung dankbar. Viele Programme von ihm haben den Beginn dieser Arbeit sehr erleichtert.

Herrn Dr. H. Wonn verdanke ich die ersten Einführungen in den Formalismus der KKR-Greenschen Funktionsmethode.

Den regen Austausch von Gedanken und Testergebnissen mit K. Wildberger zur Behandlung der dünnen Filme und Oberflächen möchte ich nicht vergessen.

Sehr zum Gelingen der Arbeit hat der Austausch von Programmen mit A. Settels beigetragen.

Herrn Prof. H. Müller-Krumbhaar danke ich für die Gastfreundschaft während meiner Aufenthalte am IFF des Forschungszentrums Jülich.

Herrn Prof. K. Becker möchte ich für sein stetes Interesse an der Arbeit danken.

Herrn J. Binder danke ich für die Unterstützung beim Setzen der Arbeit mit den \TeX -Werkzeugen. Sein kritischer Blick hat einige Fehler in den Programmen aufgedeckt.

Allen Mitarbeitern des Dresdner Instituts für Theoretische Physik möchte ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre danken.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Frau Susann, die mir beim Schreiben und der Korrektur der Arbeit sehr geholfen hat. Ihr Verständnis hat mir sehr geholfen, die Arbeit in dem gesetzten zeitlichen Rahmen zu beenden. Meinem Sohn Manuel bin ich dankbar, daß er eine so ausgeglichene Natur besitzt. Dies hat den Fortgang der Arbeiten nach seiner Geburt sehr befördert.

Peter Zahn
Großenhainer Str. 177
01129 Dresden

Lebenslauf

Persönliche Daten

geboren am : 12.12.1968
Geburtsort : Jena
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand : verheiratet, 1 Sohn

Schulbildung

1975-1983 Polytechnische Oberschule in Jena
1983-1987 Spezialschule math.-naturwiss. Richtung „Carl Zeiss“ Jena
1987 Abitur

Wehrdienst

1987-1989 Grundwehrdienst

Studium

1989-1994 Studium der Physik an der Technischen Universität Dresden
1991 Vordiplom
1994 Diplomarbeit zum Thema „Beiträge zur Theorie des
Supermagnetwiderstandes in magnetischen Vielfachschichten“
seit 1.1.1995 wiss. Mitarbeiter am Institut für Theoretische Physik der
TU Dresden

