

# Anisotropie des elektronischen Transportes in Approximanten dekagonaler Quasikristalle



TECHNISCHE UNIVERSITÄT  
CHEMNITZ

Diplomarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades: Diplomphysiker

Philipp Plänitz, geboren am 8. November 1979 in Mittweida

vorgelegt der Fakultät der Naturwissenschaften der

Technischen Universität Chemnitz

Betreuender Hochschullehrer: Prof. Dr. H. Solbrig

Chemnitz, den 8. September 2004



# Inhaltsverzeichnis

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Struktur und elektronische Eigenschaften dekadonaler Quasikristalle</b>                     | <b>3</b>  |
| 2.1      | Koexistenz von periodischer und aperiodischer Atomanordnung . . . . .                          | 4         |
| 2.2      | Struktur von Approximanten dekadonaler Quasikristalle . . . . .                                | 4         |
| 2.2.1    | Das Stoffsystem Al-Ni-Co . . . . .   | 4         |
| 2.2.2    | Das Stoffsystem Al-Pd-Cr . . . . .   | 6         |
| 2.2.3    | Das Stoffsystem Al-Cu-Co . . . . .   | 7         |
| 2.3      | Elektronische Eigenschaften der dekadonalen Systeme . . . . .                                  | 10        |
| 2.3.1    | Zustandsdichteverläufe und Valenzelektronendichteverteilung . . . . .                          | 10        |
| 2.3.2    | Elektrische Transporteigenschaften . . . . .   | 11        |
| 2.3.3    | Das Stoffsystem Al-Ni-Co . . . . .   | 13        |
| 2.3.4    | Das Stoffsystem Al-Pd-Cr . . . . .   | 18        |
| 2.3.5    | Das Stoffsystem Al-Cu-Co . . . . .   | 20        |
| <b>3</b> | <b>Untersuchung einzelner Ausschnitte mittels Vielfachstreuung</b>                             | <b>23</b> |
| 3.1      | Die untersuchten Subcluster . . . . .  | 23        |
| 3.2      | Berechnung der Kubo-Greenwood-Formel mittels Vielfachstreuung . . . . .                        | 24        |
| 3.3      | Widerstandsverhalten der untersuchten Subcluster . . . . .                                     | 25        |
| 3.4      | Zusammenfassung . . . . .  | 28        |
| <b>4</b> | <b>Rotationssymmetrie und Elektronendichteverteilung</b>                                       | <b>29</b> |
| 4.1      | Streuformalismus für pentagonale Strukturen . . . . .  | 29        |
| 4.2      | Effektive Streuer mit einem Drehimpulskanal . . . . .  | 32        |
| <b>5</b> | <b>Zusammenfassung</b>   | <b>35</b> |
| <b>A</b> | <b>Berechnung der Zustandsdichte einer eingebetteten Atomkugel auf Basis der Greenfunktion</b> | <b>39</b> |
| <b>B</b> | <b>Auswertung der Kubo-Greenwood-Formel mittels Vielfachstreuung</b>                           | <b>41</b> |
| B.1      | Grundlagen der formalen Streutheorie . . . . .   | 41        |
| B.2      | Berechnung der Transporteigenschaften . . . . .  | 44        |
| B.3      | Die Superzellenmethode . . . . .   | 46        |
| <b>C</b> | <b>Rotationssymmetrisches Vielfachstreuproblem</b>   | <b>51</b> |

---

|   |           |
|---|-----------|
| <b>D Die LMTO-Methode</b>                         | <b>55</b> |
| D.1 LCAO-/ Partialwellen-Methode . . . . .        | 55        |
| D.2 Philosophie hinter der LMTO-Methode . . . . . | 56        |
| D.3 Tail cancellation . . . . .                   | 57        |
| D.4 Linearisierung . . . . .                      | 58        |
| <b>E Das Programmsystem abinit</b>                | <b>59</b> |
| <b>F Struktur des AlPdCr Approximanten</b>        | <b>61</b> |
| <b>Tabellenverzeichnis</b>                        | <b>63</b> |
| <b>Abbildungsverzeichnis</b>                      | <b>65</b> |
| <b>Literaturverzeichnis</b>                       | <b>69</b> |
| <b>Selbstständigkeitserklärung</b>                | <b>71</b> |

# Kapitel 1

## Einleitung

Durch die Entdeckung von Quasikristallen[Sea84] entstanden neue Fragestellungen in Bezug auf die Strukturbildung und die elektronischen Eigenschaften dieser Systeme. Die ersten entdeckten thermodynamisch stabilen Quasikristalle hatten eine icosaedrische Struktur. Diese Struktur ist in allen drei Dimensionen quasikristallin. Für derartige Systeme ist es schwierig zwischen strukturbedingten und elementspezifischen Effekten zu unterscheiden. Daher war ein Vergleich der strukturinduzierten Effekte zwischen Kristallen und Quasikristallen kompliziert.

Mit der Entdeckung von dekalagonalen Quasikristallen[HWK87] standen nun Systeme zur Verfügung, die gleichzeitig eine periodische (in einer Dimension) und eine quasiperiodische Struktur (in 2 Dimensionen) besaßen. Man konnte nun an einem System - bei gleichbleibender chemischer Komposition - die Einflüsse der zwei unterschiedlichen Strukturen auf die physikalischen Eigenschaften untersuchen. Es zeigte sich unter anderem eine starke Anisotropie verschiedener Größen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mittels Computersimulationen und analytischer Betrachtungen, die elektronischen Eigenschaften dekalagonaler Quasikristalle untersucht. Dabei wurde im Besonderen das Augenmerk auf die Anisotropie des elektrischen Transports gelegt. Das primär betrachtete Stoffsystem setzt sich aus Aluminium, Nickel und Cobalt zusammen. Zu Vergleichszwecken wurden Rechnungen an zwei weiteren Systemen: AlCuCo und AlPdCr durchgeführt. Das Hauptaugenmerk der Arbeit liegt auf den gewonnenen material- spezifischen Aussagen. Um die Argumentation nicht unnötig zu unterbrechen, sind die theoretische Ableitungen nur soweit nötig innerhalb der Arbeit zu finden. Eine ausführliche Darstellung der theoretischen Grundlagen und Probleme ist im Anschluß an die Arbeit in den Anhängen vorhanden.

Zu Beginn sollen die untersuchten Systeme und deren Approximanten im Abschnitt 2.2 vorgestellt werden. Dabei wird unter anderem auch auf Probleme bei der Gewinnung von Approximanten eingegangen. Im Anschluß werden im Abschnitt 2.3 die gewonnenen Ergebnisse für die Zustandsdichte und die elektrische Leitfähigkeit der einzelnen Materialien gezeigt und mit experimentell ermittelten Werten verglichen. Um nun genauere Aussagen über die Ursachen der gezeigten Ergebnisse machen zu können, werden im Kapitel 3 einzelne charakteristische Ausschnitte mittels der Vielfachstreuungsmethode untersucht.

Auf rein analytischem Wege konnte im Kapitel 4 ein Effekt innerhalb der Elektronendichteverteilung auf Basis der Vielfachstreuung untersucht werden. Dabei wird eine der Blochsymmetrie ähnliche Beziehung zwischen Wellenfunktionen einer rotationssymmetrischen Struktur benutzt.

## **Danksagung**

Ich fühle mich in besonderer Weise meinem Professor Herrn Prof. Dr. Solbrig zu Dank verpflichtet. Er hat diese Arbeit in außerordentlicher Art und Weise betreut. In zahllosen Diskussionen führte er mich in viele Gebiete ein, stand stets für meine Fragen zur Verfügung und half mir geduldig bei der Lösung meiner Probleme. Desweiteren möchte ich mich bei Torsten Schmidt und Andre Löser bedanken. Auch sie hatten immer ein offenes Ohr für mich und konnten mir wertvolle Tips für diese Arbeit geben.

Einen besonderen Dank möchte ich meiner Freundin sowie meiner Familie aussprechen - sie waren stets eine Unterstützung und Ermutigung für mich.

## Kapitel 2

# Struktur und elektronische Eigenschaften dekadagonaler Quasikristalle

Zunächst soll in diesem Kapitel ein Überblick über die Struktur der dekadagonalen Quasikristalle und deren Auswirkung auf die elektronischen Eigenschaften gegeben werden. Dabei sollen die Besonderheiten gegenüber anderen Quasikristallen, Kristallen und amorphen Systemen herausgestellt werden.

Im Hinblick auf die Struktur zeichnet sich ein dekadagonaler Quasikristalle durch eine periodische und zwei aperiodische Richtungen aus. Damit unterscheidet er sich von ikosaetrischen Quasikristallen, welche in allen 3 Raumrichtungen aperiodisch strukturiert sind. Dekadagonale Quasikristalle besitzen also typische strukturelle Eigenschaften eines Kristalles sowie eines Quasikristalles in einem System. Auf diese Koexistenz soll im Abschnitt 2.1 näher eingegangen werden.

Die zwei aperiodischen Richtungen spannen eine Ebene auf, bezüglich deren Normalen eine 10er Rotationssymmetrie besteht - daher auch der Name „dekadagonale“ Quasikristalle. Entlang der kristallinen (periodischen) Richtung besteht Translationssymmetrie. Die chemische Zusammensetzung der dekadagonalen Quasikristalle besteht aus zwei Übergangsmetallen und einem einfachen Metall. Es handelt sich also um ternäre Systeme, wobei die einzelnen Übergangsmetalle durch Röntgen- oder Elektronenbeugungsexperimenten nur schwer unterscheidbar sind.

Um nun einen geeigneten Approximanten für den Quasikristall zu finden, muß der Approximant so viel wie möglich an Informationen über den zugrunde liegenden Quasikristall enthalten. Entlang der periodischen Richtung wird dies bereits mit der ersten Periode (Einheitszelle) erreicht. Anders hingegen für die nichtperiodische Richtung: Hier muß versucht werden einen möglichst großen Bereich zu wählen, um eine gute Annäherung an den Quasikristall zu erhalten, dabei allerdings setzt die zur Verfügung stehende Rechnertechnik Grenzen. Desweiteren ist für die quasikristalline Ebene (besonders bei kleineren Approximanten) zu beachten, daß ein repräsentativer Ausschnitt gewählt wird. Auf die innerhalb der Diplomarbeit verwendeten Approximanten wird in Abschnitt 2.2 näher eingegangen.

Abschnitt 2.3 beschäftigt sich mit den speziellen elektronischen Eigenschaften der Approximanten. Diese werden für die drei betrachteten System jeweils dargestellt. Innerhalb der Ausführungen werden Vergleiche unter den Materialien vorgenommen, um Unterschiede und Parallelen aufzuzeigen. Sofern möglich wird ein Bezug zu experimentellen Daten hergestellt.

## 2.1 Koexistenz von periodischer und aperiodischer Atomanordnung

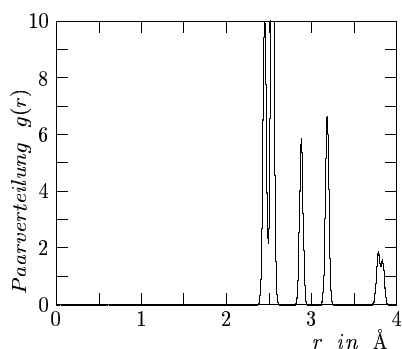
Durch die Koexistenz von periodischer und aperiodischer Ordnung innerhalb eines Systemes ergeben sich physikalische Eigenschaften, welche in komplett periodischen oder komplett aperiodischen Systemen nicht beobachtet werden können. Besonders hervorzuheben ist dabei die starke Anisotropie des elektrischen Widerstandes. Für die quasikristalline Richtung ist ein Verhalten wie in ikosaetrischen Phasen zu beobachten (hoher Widerstand - nimmt mit der Temperatur ab), für die kristalline Richtung hingegen besteht ein geringerer elektrischer Widerstand, welcher mit steigender Temperatur zunimmt[KHM97].

Für die periodische Richtung ist ein Blochartiges Verhalten der Elektronen aufgrund der langreichweitige Ordnung zu beobachten. Daraus resultiert eine höhere Leitfähigkeit als für die aperiodische Richtung. In der quasiperiodischen Richtung verhalten sich die Elektronen nicht Blochartig - vielmehr ist ihr Verhalten mit kritische Zuständen vergleichbar - dies führt zu einer stark peakartigen Zustandsdichteverteilung.

## 2.2 Struktur von Approximanten dekadagonaler Quasikristalle

### 2.2.1 Das Stoffsystem Al-Ni-Co

Das Stoffsystem Al-Ni-Co bildet einen thermodynamisch stabilen und über große Regionen des Phasendiagrammes ausgedehnten dekadagonalen Quasikristall aus. Untersucht wurde ein Mischungsverhältnis von 70% Al, 21% Ni und 9% Co. Diese Legierung besitzt in z-Richtung eine Periodizitätslänge von  $c = 4,08 \text{ \AA}$ , in der xy-Ebene ist sie quasiperiodisch mit einem typischen interatomaren Abstand von  $a_0 = 2,45 \text{ \AA}$ . Alle weiteren Abstände zwischen den ein-



|        | Abstand $r$ in $\text{\AA}$ | Darstellung über $\tau$                                |
|--------|-----------------------------|--|
| $r_0$  | 2.45                        | $a_0$  |
| $r'_1$ | 2.54                        | $\sqrt{\left(\frac{c}{2}\right)^2 + (\tau^{-1}a_0)^2}$ |
| $r_1$  | 2.88                        | $\sqrt{3 - \tau} a_0$                                  |
| $r'_2$ | 3.19                        | $\sqrt{\left(\frac{c}{2}\right)^2 + a_0^2}$            |
| $r_2$  | 3.78                        | $\sqrt{4 - \tau} a_0$                                  |

**Tabelle 2.1:** Atomare Abstände im Al-Ni-Co System

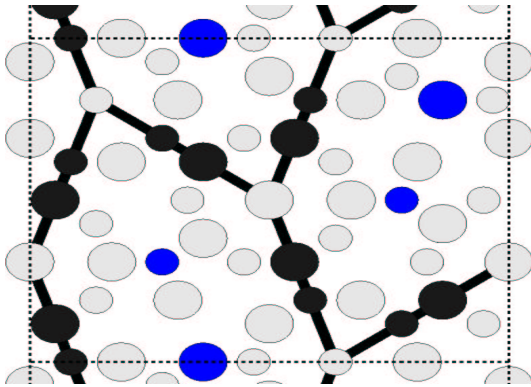
zelen Atomen lassen sich über die irrationale Zahl  $\tau$ <sup>1</sup> auf diese beiden typischen Abstände zurückführen. In Tabelle 2.1 sind die ersten Nächste-Nachbarn-Abstände, deren Darstellung über  $\tau$  sowie die Paarverteilung des Systemes angegeben.

Als Grundlage für die Berechnung dienten die von Mihalkovic[MALC<sup>+</sup>02] vorgeschlagenen, energieoptimierten Approximanten für dieses dekadagonale System. Die Energieoptimierung erfolgt durch Monte Carlo - Simulationen auf Basis von Paarpotentialen. Es wurden drei verschieden große Approximanten untersucht. Deren Charakteristik soll im folgenden vorgestellt werden.

<sup>1</sup> $\tau = \tau^2 - 1 = \frac{\sqrt{5}+1}{2} \approx 1.618034$



## 2.2. STRUKTUR VON APPROXIMANTEN DEKAGONALER QUASIKRISTALLE

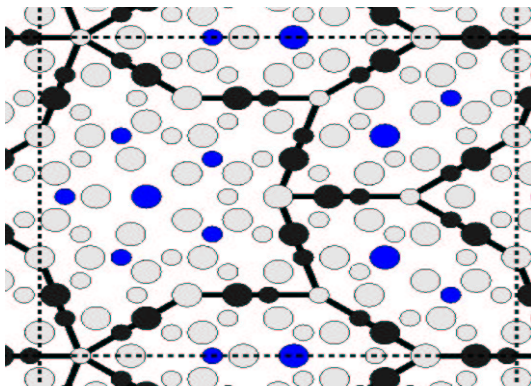


| Element | KLZ | Anzahl | Atomprozent |
|---------|-----|--------|-------------|
| Al      | 13  | 34     | 68          |
| Ni      | 28  | 12     | 24          |
| Co      | 27  | 4      | 8           |

| Richtung | Länge in Å |
|----------|------------|
| x        | 14,37      |
| y        | 12,22      |
| z        | 4,08       |

Abbildung 2.1: Struktur des Al-Ni-Co Approximanten mit 50 Atomen

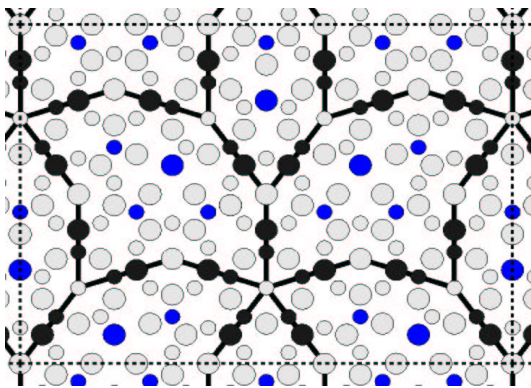


| Element | KLZ | Anzahl | Atomprozent |
|---------|-----|--------|-------------|
| Al      | 13  | 90     | 69,23       |
| Ni      | 28  | 28     | 21,54       |
| Co      | 27  | 12     | 9,23        |

| Richtung | Länge in Å |
|----------|------------|
| x        | 23,25      |
| y        | 19,78      |
| z        | 4,08       |

Abbildung 2.2: Struktur des Al-Ni-Co Approximanten mit 130 Atomen



| Element | KLZ | Anzahl | Atomprozent |
|---------|-----|--------|-------------|
| Al      | 13  | 146    | 69,52       |
| Ni      | 28  | 44     | 20,95       |
| Co      | 27  | 20     | 9,52        |

| Richtung | Länge in Å |
|----------|------------|
| x        | 23,25      |
| y        | 32,00      |
| z        | 4,08       |

Abbildung 2.3: Struktur des Al-Ni-Co Approximanten mit 210 Atomen

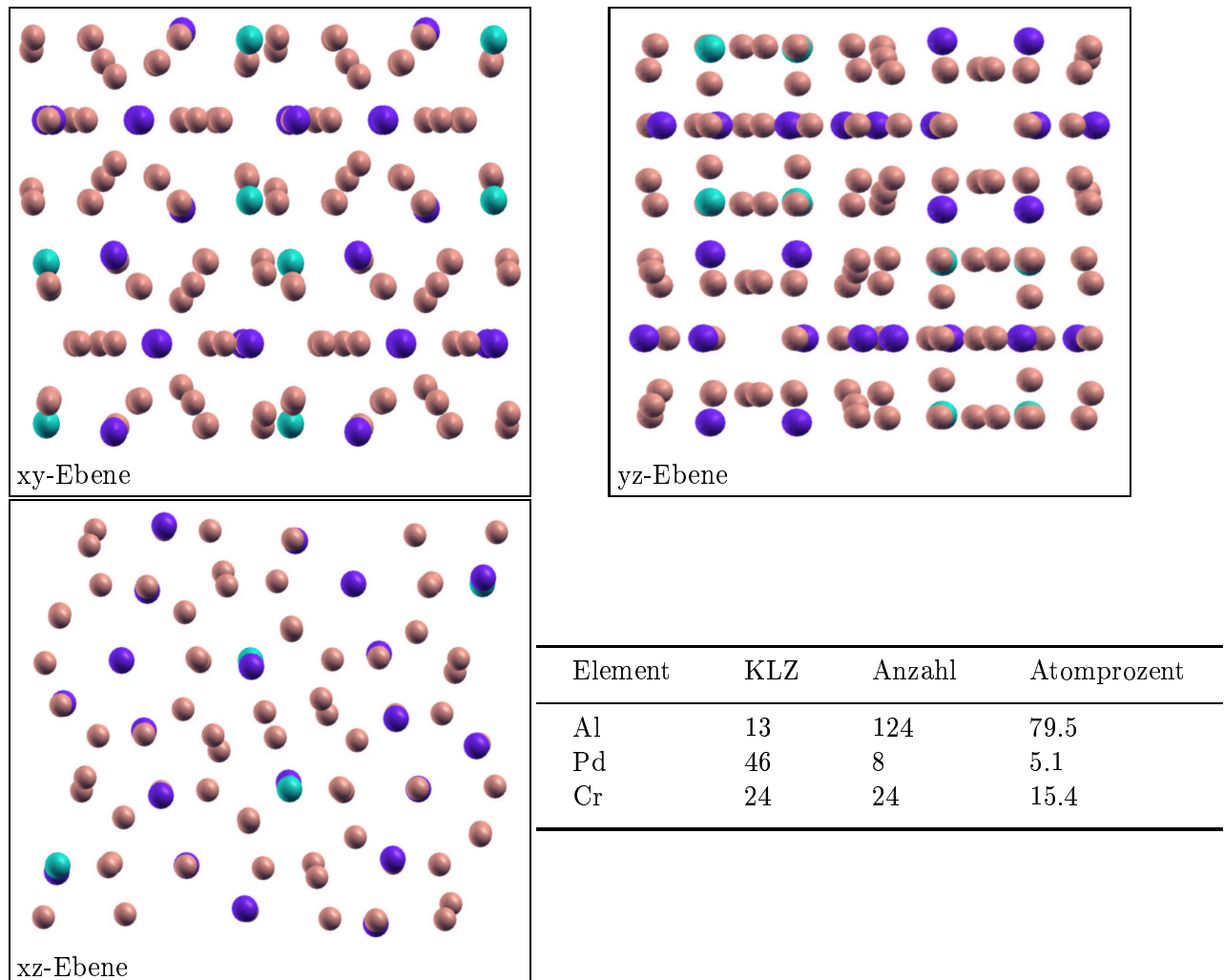
Der kleinste untersuchte Approximant für das Al-Ni-Co System hat 50 Atome. Seine chemische Zusammensetzung, die Struktur und seine Abmessungen sind unter Abb. 2.1 dargestellt. Zu sehen ist ein Schnitt parallel zur xy-Ebene (die kleineren Kreise bezeichnen Atome der unteren Schicht; grau = Al; schwarz = Ni; blau = Co). Die Parketierung erfolgt hier durch Hexagone - „H-Tiling“.

Der nächst größere Approximant umfaßt 130 Atome (Abb. 2.2). Die Parketierung erfolgt hierbei durch Hexagone und Sterne - „HS-Tiling“. Als größter Approximant wurde für das Al-Ni-Co System ein Cluster aus 210 Atomen untersucht (Abb. 2.3) seine Parketierung erfolgt durch Boote und Hexagone - „HB-Tiling“.

Am häufigsten treten innerhalb des Al-Ni-Co Systemes nächste Nachbarschaften zwischen dem Al und einem Übergangsmetall auf. Sehr selten treten Nachbarschaften zwischen zwei gleichen Atomsorten auf. Sofern gleiche Atomsorten sich in nächster Nachbarschaft befinden, liegen diese nie innerhalb der selben Ebene, sondern unterscheiden sich in ihrer z-Position um eine halbe Periodizitätslänge.

### 2.2.2 Das Stoffsystem Al-Pd-Cr

Die Legierung aus Al, Pd und Cr besitzt ebenso eine dekadonale Phase. In der Arbeit wurde eine orthorhombische kristalline Phase mit einer sehr großen Einheitszelle als Approximant für die dekadonale Phase benutzt[MYI97]. Diese Verfahren ist insoweit sinnvoll, als die Ein-



**Abbildung 2.4:** Schnitte durch den verwendeten Approximanten für das Al-Pd-Cr System (braun: Al, türkis: Pd, blau: Cr)

heitszelle der kristallinen Phase schon so groß ist, wie es für einen aus der dekalagonalen Phase generierten Approximanten der Fall wäre. Durch die Verwendung der kristallinen Phase mit einer großen Einheitszelle ergibt sich natürlich ein Fehler. Selbiger ist jedoch genauso groß wie der Fehler, welcher durch die direkte Gernerierung eines Approximanten aus der dekalagonalen Phase entstünde. Gefunden und beschrieben wurde diese orthorhombische Phase durch Matsuo et al. [MYI97].

Im Anhang F ist die Einheitszelle durch Raumgruppe und Angabe der Besetzung der Symmetriepunkte beschrieben. Die Abbildung 2.4 zeigt Projektionen des Approximanten auf die  $xy$ -,  $yz$ - und  $xz$ -Ebene. Desweiteren ist die chemische Zusammensetzung angegeben.

Der Approximant umfaßt 156 Atome. Die periodische Richtung entspricht der  $y$ -Achse. Innerhalb der  $xz$ -Ebene besitzt der Approximant eine 10-fache Rotationsymmetrie, was auch sehr schön in der Projektion auf die  $xz$ -Ebene zu sehen ist. Die Abmaße der Einheitszelle des Approximanten sind  $x = 14,73\text{\AA}$ ,  $y = 12,48\text{\AA}$  und  $z = 12,59\text{\AA}$ . Die Abstände zwischen nächsten Nachbaratomen (siehe Tab. 2.2) sind vergleichbar mit denen innerhalb des Al-Ni-Co Systemes.

| nächste Nachbarn | Abstände in $\text{\AA}$ |
|------------------|--------------------------|
| Al-Al            | 2.67                     |
| Al-Cr            | 2.45                     |
| Al-Pd            | 2.58                     |
| Cr-Cr            | 2.57                     |

**Tabelle 2.2:** Nächste Nachbarn Abstände im Al-Pd-Cr System

### 2.2.3 Das Stoffsystem Al-Cu-Co

Die Legierung aus Aluminium, Kupfer und Cobalt bildet metastabile, aber auch thermodynamisch stabile dekalagonale Quasikristalle aus. Experimentell wurden diese zum Beispiel von Grushko hergestellt[Gru95]. Auf die Ausbildung einer dekalagonalen Phase hat der Anteil des Kupfers in dem System einen besonderen Einfluß. Innerhalb des Phasendiagramms läßt sich eine stabile Linie finden[CW98].

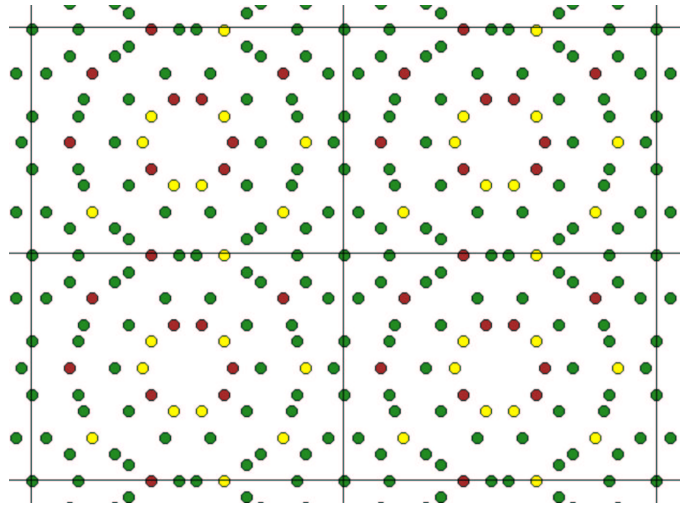
$$\text{Al}_{73.5-0.5x} \text{Cu}_x \text{Co}_{26.5-0.5x} \quad 12 < x < 24 \quad (2.2.1)$$

Die Struktur der dekalagonalen AlCuCo Quasikristalle wurde mittels Röntgenbeugungsexperimenten untersucht[SK90]. Es wurden mehrere Strukturmodelle vorgeschlagen, zum Beispiel von Burkov[Bur91, Bur93]. Diese Strukturmodelle wurden als Ausgangspunkt genutzt, um periodisch fortsetzbare Approximanten zu erhalten. Burkov hat zwei grundlegende Dreiecke vorgeschlagen, welche die Strukturinformationen enthalten. Mittels dieser beiden Dreiecke ist eine flächendeckende Parketierung möglich. Desweiteren hat er Vorschriften zur chemischen Umdekoration im Rahmen der Parketierung verfaßt.

Zwar ist diese Parketierungsvariante flächendeckend, jedoch lassen sich keine rechteckigen Patches generieren. Um also einen periodisch fortsetzbaren Approximanten zu gewinnen, mußten Ausschnitte aus den mittels „triangle tiling“ gewonnenen Patches gemacht werden. Dies gestaltet sich durchaus kompliziert, da auf die Faktoren: chemische Komposition, die sich ergebenden Strukturen bei periodischer Fortsetzung und Strukturinformationen innerhalb eines

Approximanten geachtet werden muß. Es konnten zwei geeignete Ausschnitte mit 60 bzw. 219 Atomen gefunden werden.

In Abb. 2.5 ist der periodisch fortgesetzte Approximant mit 60 Atomen zu sehen. Erkennbar ist sehr gut, wie sich die Ecken des Approximanten durch Fortsetzung wieder zu einer dekadagonalen Zelle zusammenfügen. Der Approximant ist - genauso wie das von Burkov vorgeschlagene Patch - bezüglich seiner Struktur zentralsymmetrisch. Der zweite Approximant mit 219 Atomen ist in Abb. 2.6 zu sehen.



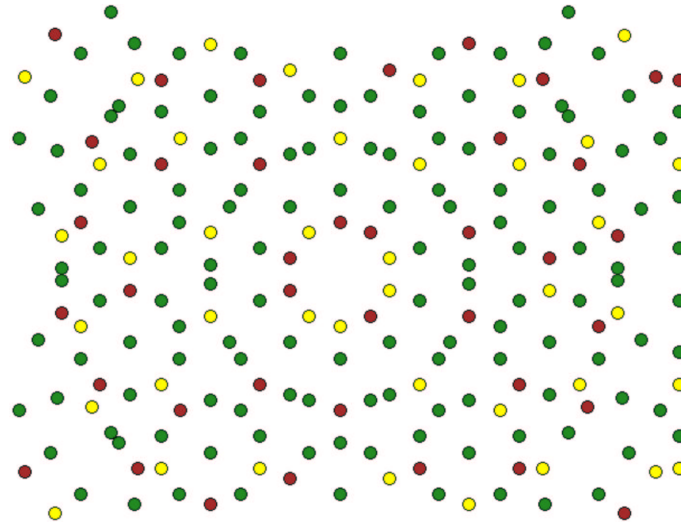
**Abbildung 2.5:** Projektion des periodisch fortgesetzten AlCuCo-60 Approximant auf die  $xy$ -Ebene (grün: Al, gelb: Cu, rot: Co)

Die Approximanten sind jeweils in  $z$ -Richtung periodisch und die  $xy$ -Ebene stellt die quasiperiodische Ebene dar. Die Periodizitätslänge in  $z$ -Richtung beträgt  $4.18 \text{ \AA}$ , die Ausmaße der Approximanten in der  $x$ - und  $y$ -Richtung sind in Tab. 2.3 eingetragen.

| Richtung | Abmessung in $\text{\AA}$ |            |
|----------|---------------------------|------------|
|          | AlCuCo-60                 | AlCuCo-219 |
| x        | 17.00                     | 32.76      |
| y        | 12.26                     | 24.87      |
| z        | 4.18                      | 4.18       |

**Tabelle 2.3:** Abmessungen der beiden Al-Cu-Co Approximanten

Die chemische Zusammensetzung der Approximanten (Tab. 2.4) entspricht nicht genau Gl. 2.2.1, sie liegt jeweils knapp daneben (weniger als 5 Atomprozent). Dieses Problem lies sich jedoch nicht besser lösen, da die primäre Forderung die periodische Fortsetzbarkeit war.



**Abbildung 2.6:** Projektion des Al-Cu-Co Approximant mit 219 Atomen (grün: Al, gelb: Cu, rot: Co)

| Element | KLZ | Anzahl    | Atomprozent | Anzahl     | Atomprozent |
|---------|-----|-----------|-------------|------------|-------------|
|         |     | AlCuCo-60 |             | AlCuCo-219 |             |
| Al      | 13  | 42        | 70.0        | 139        | 63.47       |
| Cu      | 29  | 9         | 15.0        | 41         | 18.72       |
| Co      | 27  | 9         | 15.0        | 39         | 17.81       |

**Tabelle 2.4:** Chemische Komposition der beiden Al-Cu-Co Approximanten

## 2.3 Elektronische Eigenschaften der dekalagonalen Systeme

Die elektronischen Eigenschaften eines Systems lassen sich sehr gut durch seine Zustandsdichte, die räumliche Verteilung der Ladungsträger und der elektrischen Leitfähigkeit charakterisieren. Diese drei Merkmale wurden innerhalb der Arbeit für verschiedene dekalagonale Systeme untersucht.

### 2.3.1 Zustandsdichteverläufe und Valenzelektronendichteverteilung

Zunächst soll kurz auf die typischen Verläufe der Zustandsdichte des sp- bzw. d-Bandes eines Metalles sowie eines Übergangsmetalles eingegangen werden.

Unter Metallen versteht man die sp-gebunden Hauptgruppenelemente der I, II und III Hauptgruppe. Deren Bandstruktur und Zustandsdichte ist vergleichbar mit der eines freien Elektronengases. Für das s- und p-Band ergeben sich also parabelförmige Zustandsdichten. Das Pseudopotential, welches ein Valenzelektron von einem Metall wahrnimmt, ist schwach, verglichen mit dem eines Übergangsmetalles[Sut93]. Die Zustandsdichte der Übergangsmetalle ist von dem Resonanzverhalten der d-Elektronen geprägt. Der typische Verlauf der Zustandsdichte des sp- bzw. d-Bandes einer freien Atomkugel eines Übergangsmetalles ist in der Abbildung 2.7 dargestellt. Durch die Einbettung der freien Übergangsmetalle in eine Umgebungsmatrix erfolgt eine Aufspaltung des d-Resonanzpeaks in der Zustandsdichte.

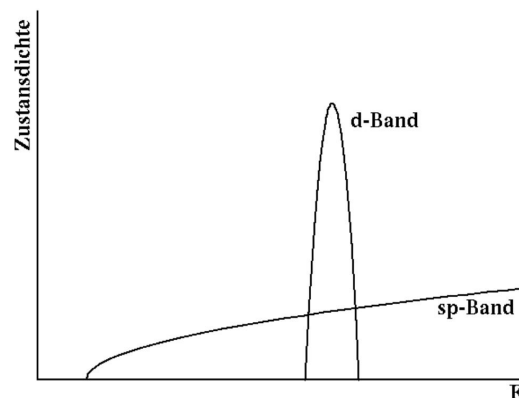


Abbildung 2.7: *Typische Übergangsmetallzustandsdichte*

Nach dem Hume-Rothery Bild erfolgt die Stabilisierung von Metallegierungen durch ein Pseudogap bei der Fermienergie, welches durch die Berührung der Fermifläche und der 1. Brillouion-Zone hervorgerufen wird[HRR62]. Das heißt, für unterschiedliche Phasen (amorph, fcc, hcp) erfolgt die Stabilisierung bei unterschiedlichen Verhältnissen aus der Anzahl an Valenzelektronen (Größe der Fermikugel) und den Atomabständen. Der Effekt dieses Pseudogaps wird in der Zustandsdichte innerhalb eines Energiebereiches von ca. 1 eV sichtbar. Allerdings sind viele weitere Peaks und Täler in den Zustandsdichten der einzelnen Approximanten zu beobachten. Diese Effekte werden der Verteilung bzw. Lokalisierung der Elektronen innerhalb des Approximanten zugeschrieben. Auf die Gestalt des Pseudogaps hat die Hybridisierung zwischen den Aluminium sp-Zuständen und den Übergangsmetall d-Zuständen einen starken Einfluß[KHM00].

Allgemein läßt sich die Zustandsdichte definieren als:

$$D(E) = \sum_n \delta(E - E_n) \quad (2.3.1)$$

Auf der Basis von Greenfunktionen ergibt sich für die lokale Zustandsdichte eines eingebetteten Atoms:

$$D_R^s(E) = \sum_l (2l+1) \frac{k}{\pi} \int_0^R dr (r J_l(r))^2 \left( 1 + \Re \left\{ \frac{\sum_m T_{sL,sL}}{2l+1} \right\} \right) \quad (2.3.2)$$

Eine ausführlichere Herleitung dieser Formel wird im Anhang A gegeben. Die Größe  $T_{sL,s'L'}$  bezeichnet die Streumatrix, welche durch Lösung des Vielfachstreuproblems gewonnen wird. Ihre genaue Definition ist im Anhang A angegeben. Für die Berechnung der Zustandsdichte werden nur die Diagonalelemente der Streumatrix benötigt. Unter Verwendung der Zustandsdichte des nicht eingebetteten Atoms  $D_R^0(E)$  läßt sich die Formel zur Berechnung der eingebetteten Zustandsdichte vereinfachen zu:

$$D_R^s(E) = \sum_l D_R^0(E) \left( 1 + \Re \left\{ \frac{\sum_m T_{sL,sL}}{2l+1} \right\} \right) \quad (2.3.3)$$

Die lokale Zustandsdichte einer eingebetteten Atomkugel ergibt sich also aus der Summe der nichteingebetteten Atomkugel und einem Rückstreubeitrag aus der Umgebung, welcher auch negativ werden kann. Für einen negativen Beitrag aus der Rückstreuung ergibt sich also eine Verringerung der Zustandsdichte. Sofern dies für einen ausgedehnten Energiebereich der Fall ist, folgt für die Elektronendichteverteilung eine Verringerung innerhalb des entsprechenden Raumgebietes (Elektronendichtelöcher).

Zur Berechnung der Zustandsdichte der einzelnen Approximanten wurde ein an der hiesigen Professur entwickeltes ASA-LMTO<sup>2</sup> Programmsystem verwendet[Arn97], dessen Basis das LMTO Programm der Andersongruppe am MPI Stuttgart bildet [And]. Eine Einführung in die theoretischen Grundlagen der LMTO-Methode wird im Anhang D gegeben.

Sofern im Text nicht anders angegeben wurden alle LMTO Rechnungen als Halbraumrechnungen mit einem k-set  $n_k = 4$  durchgeführt[Arn92]. Das k-set 4 verwendet 2048 k-Punkte zur effektiven BZ-Integration, dabei wird keine Reduktion auf 1/48 des Raumes durchgeführt. Dies ist notwendig, da die Reduktion auf 1/48 nur für die Symmetrie einer kubischen Einheitszelle möglich ist. Die Energieeigenwerte wurden mittels einer Gaussglocke verbreitert ( $\sigma = 15 meV$ ).

Die Verteilung der Valenzelektronendichte wurde mittels des Programmpaketes „Abinit“[GBC<sup>+</sup>02] ermittelt und durch das Programm XCrySDen[Kok99] dargestellt (siehe auch Anhang E). Im Rahmen des „Abinit“ Programmes werden mittels Entwicklung in einer Ebenenwellenbasis Lösungen für die Schrödingergleichung unter Vorgabe der entsprechenden Pseudopotentiale und der Systemstruktur gesucht.

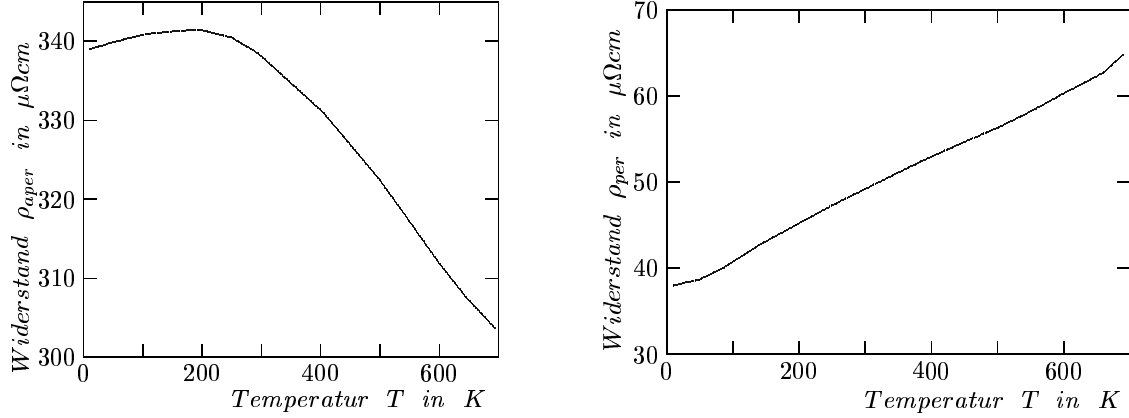
### 2.3.2 Elektrische Transporteigenschaften

Wie schon angesprochen, wird für die periodische Richtung innerhalb des dekalagonalen Quasikristalles ein metallisches Verhalten für die elektrischen Transporteigenschaften erwartet - im Gegensatz zu der aperiodischen Richtung. Von Martin et al.[MHKT91] wurden Messungen

---

<sup>2</sup>(A)tomic (S)phere (A)pproximation - (L)inear (M)uffin (T)in (O)rbital

der elektrischen Leitfähigkeit für die Systeme Al-Ni-Co und Al-Cu-Co durchgeführt. Diese Messungen bestätigen das Erwartungsbild. In Abbildung 2.8 sind die Ergebnisse aufgetragen. Er fand ein Verhältnis für die Anisotropie von  $\rho_{aper}/\rho_{per}$  von rund 10 für 4.2 Kelvin und rund 6 für 600 Kelvin.



**Abbildung 2.8:** Experimentell Widerstandswerte für  $Al_{70}Ni_{15}Co_{15}$  [MHKT91]

Um nun theoretisch Aussagen über die Leitfähigkeit eines Systemes mit starken Streuern (Übergangsmetallen) machen zu können, ist die Einfachstreuung (Ziman-Formel [Zim61]) nicht mehr befriedigend. Mit Hilfe der Kubo-Greenwood-Formel ist eine geeignete Auswertemöglichkeit auf Basis von Vielfachstreuung gegeben [Kub57, Gre58].

$$\hat{\sigma}_{\mu\nu}(E) = 2 \frac{\pi \hbar e^2}{V} \sum_{i,j} \langle \Psi^i | \hat{v}_\mu | \Psi^j \rangle \langle \Psi^j | \hat{v}_\nu | \Psi^i \rangle \delta(E - E_i) \delta(E - E_j) \quad (2.3.4)$$

Hier bezeichnet  $V$  das Volumen und  $|\Psi^i\rangle, |\Psi^j\rangle$  die Eigenfunktionen des gegebenen Systemes zu den Energieeigenwerten  $E_{i,j}$ . Der Vorfaktor 2 berücksichtigt beide Spinkomponenten. Der Geschwindigkeitsoperator in Richtung  $\mu$  wird mit  $\hat{v}_\mu$  bezeichnet.

Zur Herleitung der Einstein-Relation aus Gl. 2.3.4, welche die spektrale Leitfähigkeit  $\hat{\sigma}$  mit der Zustandsdichte  $D(E)$  und der Diffusivität  $\mathcal{D}(E)$  verknüpft, wird der sogenannte Spektraloperator  $\hat{\rho}(E)$  eingeführt. (siehe [Cus87])

$$\hat{\rho}(E) = \sum_j |\Psi^j\rangle \delta(E - E_j) \langle \Psi^j| \quad (2.3.5)$$

Damit läßt sich Gleichung 2.3.4 mittels des Spektraloperators umformen zu:

$$\hat{\sigma}(E) = 2 \frac{\pi \hbar e^2}{V} \sum_i \langle \Psi^i | \hat{v}_\mu \hat{\rho}(E) \hat{v}_\nu | \Psi^i \rangle \delta(E - E_i) \quad (2.3.6)$$

Aufgrund der Eigenschaft des Geschwindigkeitsoperators hermitisch zu sein gilt:  $|\Psi\rangle \hat{v} = |\hat{v} \Psi\rangle$ . Dadurch folgt:

$$\hat{\sigma}(E) = 2 \frac{\pi \hbar e^2}{V} \sum_i \langle \hat{v}_\mu \Psi^i | \hat{\rho}(E) | \hat{v}_\nu \Psi^i \rangle \delta(E - E_i) \quad (2.3.7)$$

Da der Ausdruck  $\langle \hat{v}_\mu \Psi^i | \hat{\rho}(E) | \hat{v}_\nu \Psi^i \rangle$  auf der Energieschale  $E_i$  nahezu konstant ist, kann sein Mittelwert vor die i-Summe gezogen werden. Durch Abspaltung der Zustandsdichte



$D(E) = \sum_i \delta(E - E_i)$  und der Diffusivität  $\mathcal{D}(E) = \pi \hbar \overline{\langle \hat{v}_\mu \Psi^i | \hat{\rho}(E) | \hat{v}_\nu \Psi^i \rangle}^E$  folgt die Einstein-Relation.

$$\sigma(E) = 2 \frac{e^2}{V} D(E) \mathcal{D}(E) \quad (2.3.8)$$

Wie zu erwarten steigt die Leitfähigkeit mit wachsender Anzahl von Zuständen oder zunehmender Mobilität der Ladungsträger.

Um nun allerdings Vergleiche mit experimentellen Daten ziehen zu können, wird die temperaturabhängige Leitfähigkeit benötigt. Diese ergibt sich aus einer Mittelung der energieabhängigen Leitfähigkeit über der Energieableitung der Fermiverteilung.

$$\sigma_{\mu\nu}(T) = \int dE \left( -\frac{\partial f}{\partial E} \right) \sigma_{\mu\nu}(E) \quad (2.3.9)$$

Das heißt, für geringe Temperaturen tragen nur die Zustände bei der Fermienergie zum Leitungsprozess bei. Mit steigender Temperatur können nun auch Zustände aus tieferen Energien als der Fermienergie angeregt werden - und so zusätzlich einen Anteil zum Leitungsprozess liefern. Da dies jedoch eine Mittelung darstellt<sup>3</sup> bedeutet die Zunahme der Zustände, welche zum Leitungsprozess beitragen nicht zwingend eine Zunahme der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur.

### 2.3.3 Das Stoffsystem Al-Ni-Co

Für die drei angesprochenen Approximanten des dekalagonalen Al-Ni-Co Systems wurden zunächst die Zustandsdichteverläufe bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 2.9 dargestellt<sup>4</sup>. Zunächst ist erkennbar, daß sich für die s-Bänder jeweils parabelförmige Verläufe im Bereich kleiner Energien ergeben. Für das p-Band läßt sich gleiches Verhalten feststellen, nur daß hier die energetisch tiefstgelegenen Zustände rund 1,5eV höher liegen als für das s-Band. Das d-Band hingegen beginnt nochmals rund 2eV höher. Der d-Resonanzpeak in der Zustandsdichte der freien Atomkugel eines Übergangsmetallspaltet durch die Einbettung in eine Umgebung auf einer Breite von ca. 3eV mit drei Hauptpeaks auf.

Um die Herkunft dieser drei Hauptpeaks zu bestimmen, sind jeweils über den Graphen noch die elementspezifischen Zustandsdichten des d-Bandes für die Übergangsmetalle aufgetragen. Die Resonanzlage des d-Bandes liegt für Co bei ca. -1.5eV und für Ni bei ca. -2.5eV. Die Aufspaltung der d-Bänder erfolgt jeweils in der Weise, daß der obere Peak des Nickels etwa bei der selben Energie liegt wie der untere Peak des Cobalts. Damit ergeben sich drei Peaks in der Gesamtzustandsdichte, wovon der Mittlere der höchste ist.

In allen Kurven ist ein ca. 1eV breites stabilisierendes Pseudogap zu erkennen, welches nicht glatt, sondern mit schmalen (<100meV) aber tiefen Tälern versehen ist. Besonders schön ist dies bei dem 130 und dem 210 Approximanten zu erkennen. Die Tatsache, daß die Fermienergie nicht genau in der Mitte dieser tiefen Einbrüche der Zustandsdichte liegt, ist in kleinen Fehlern der LMTO-Rechnung zu suchen. Hervorzuheben sind hier Abbruchbedingungen, deren Wahl kritisch für die Lage der Fermienergie ist. Einen Überblick über einige Kennzahlen der Verläufe gibt die Tabelle 2.5.

Zum Vergleich der berechneten Zustandsdichteverläufe mit experimentellen Daten wurden hochauflösende Photoemissionsspektren[SZTI95, SPG<sup>+</sup>97] sowie mittels weicher Röntgenspektroskopie[BFDF<sup>+</sup>96] ermittelte Spektren genutzt. Einen breiten Überblick über

<sup>3</sup>Das Integral von  $-\infty$  bis  $\infty$  über die Ableitung der Fermiverteilung ist Eins

<sup>4</sup>Für den Approximanten mit 210 Atomen konnte nur ein k-Set  $n_K = 3$  verwendet werden

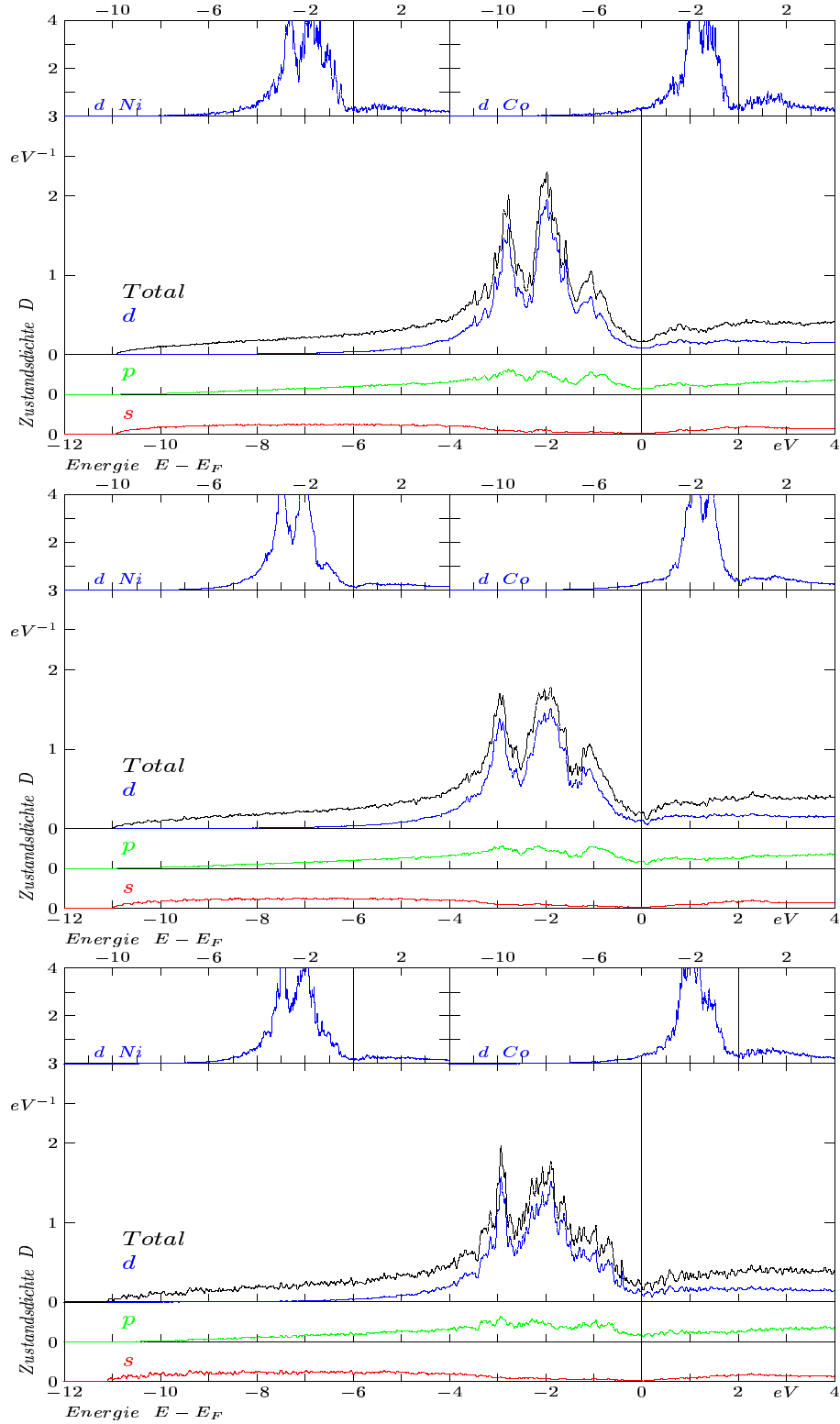


Abbildung 2.9: TDOS der Al-Ni-Co Approximanten und LDOS der Übergangsmetalle (oben: 50 Atome, mittig: 130 Atome, unten: 210 Atome)

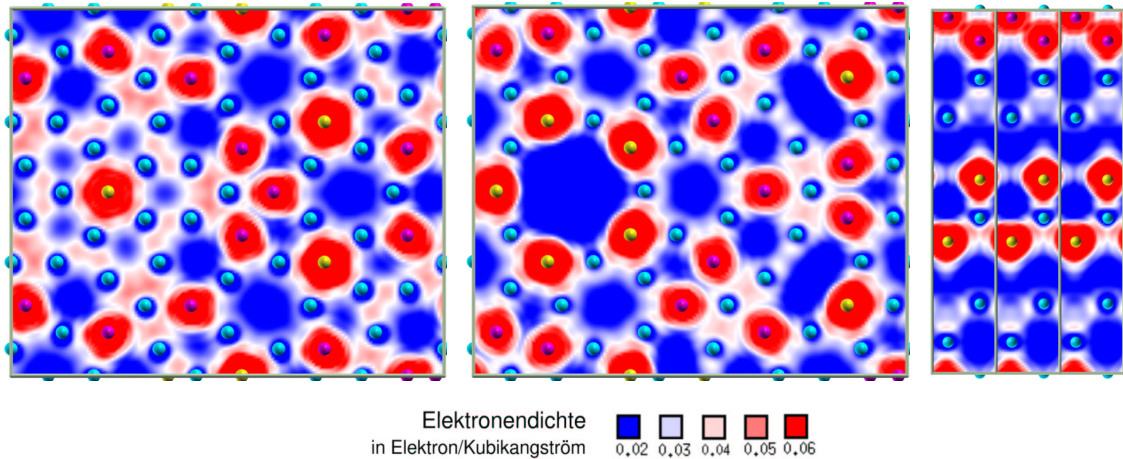
| Approximant | $E_F$ bezügl. $V_{MTO}$<br>in eV | $D(E_F)$ in<br>states/atoms/eV | d-Resonanz bezügl. $E_F$ / eV<br>Ni | Co    |
|-------------|----------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|-------|
| 50          | 10,91                            | 0,156                          | -2,1                                | -1.41 |
| 130         | 9,71                             | 0,196                          | -2,51                               | -1.31 |
| 210         | 10,08                            | 0,209                          | -2,58                               | -1.78 |

**Tabelle 2.5:** Kennzahlen der DOS des Al-Ni-Co Approximanten

die elektronischen Eigenschaften verschiedener dekadonaler Systeme gibt ein Artikel von Krajci, Hafner und Mihalkovic[KHM00]. Die XPS/UPS-Messungen zeigen einen breiten Peak bei ca. -1.4eV bezüglich der Fermienergie. Das Ni d-Band und das Co d-Band liegen für die experimentellen Messungen ca. bei der selben Energie. Im Vergleich dazu zeigen unsere mittels LMTO berechneten Zustandsdichten 3 einzeln aufgelöste Peaks. Dabei ist die Lage des Co d-Bandes vergleichbar mit den experimentellen Werten, allerdings liegt das berechnete d-Band des Nickels ca. 1 eV tiefer.

Die Aussage von Krajci, daß das d-Band des Nickels eine Verschiebung zu höheren Energie, als das d-Band des Cobalt erfährt, konnte nicht bestätigt werden. Zwar erfolgt eine Verschiebung des Ni d-Bandes zu höheren Energien, im Vergleich zum freien Ni Atom, jedoch keine so starke.

Durch die Kenntnis der Anzahl an Zuständen bei einer bestimmten Energie lassen sich jedoch keine Rückschlüsse auf die räumliche Verteilung der Elektronendichte ziehen. Zu diesem Zweck wurde das „Abinit“ Programm verwendet. In den Falschfarbenabbildungen 2.10 sind drei verschiedene Schnitte durch den Approximanten mit 130 Atomen dargestellt, welche jeweils die Verteilung der Valenzelektronen auf der Schnittebene darstellen. Rot steht dabei für eine hohe Konzentration - die weißen Bereiche kennzeichnen eine mittlere Dichte und blaue Regionen sind fast frei von Ladungsdichte.


**Abbildung 2.10:** Valenzdichteverteilung des Al-Ni-Co Approximanten mit 130 Atomen (vlnr.: Schnitt durch die obere, untere Ebene und Seitenansicht von 3 gestapelten Approximanten)(hellblau: Al; gelb: Ni; lila: Co)

## KAPITEL 2. STRUKTUR UND ELEKTRONISCHE EIGENSCHAFTEN DEKAGONALER QUASIKRISTALLE

Betrachtet man die Abbildung 2.10, so erkennt man einige wichtige Charakteristika für die Elektronendichteverteilung innerhalb eines dekagonalen Quasikristalles - hier im besonderen für das AlNiCo System. Augenfällig ist zunächst die hohe Dichte um die Übergangsmetalle. Dies ist einleuchtend, da selbige eine höhere Anzahl an Valenzelektronen haben als Aluminium.

Desweiteren gibt es im Zentrum der einzelnen Pentagone (sofern dieses Zentrum nicht mit einem Atom besetzt ist) Elektronendichteminima. Dieser Effekt beruht nicht einzig und allein auf der Tatsache, daß das Zentrum nicht mit einem Atom besetzt ist. Es ist vielmehr eine Eigenschaft der rotationssymmetrischen Struktur des Pentagons, sein Zentrum frei von Elektronendichte zu halten. Siehe dazu auch Kapel 4.

Viele Bereiche lassen sich finden, in denen ein Al-Atom zwischen zwei Übergangsmetallen oder in der Mitte eines Dreieckes aus Übergangsmetallen liegt. Für diese Fälle bilden sich zwischen den Übergangsmetallen und dem Al-Atom Brücken aus Elektronendichte aus. Es liegt die Vermutung nahe, daßes sich hierbei um kovalente Bindungen handelt.

Besonders schön ist auch die ausgezeichnete Rolle des Pentagons bei der Strukturbildung der dekagonalen Quasikristalle zu sehen. Auf dem linken Bild in Abb. 2.10 ist im linken Bereich ein Pentagon zu erkennen, welches im Zentrum ein Cobalt Atom hat. An jedes der Al-Atome auf dem Pentagon kann man sich eine Linie denken, die dann senkrecht auf der Verbindung zwischen Al-Atom und Zentrum steht. Auf den sich ergebenden fünf Linien befinden sich nun jeweils nur Al-Atome im gesamten Bereich des Approximanten. Desweiteren führen diese Linie auch jeweils zu einem anderen Pentagon, dessen Ausrichtung sich wiederum an der Linie orientiert. Der Einfluß des erstgenannten Pentagons ist also in starkem Maße Strukturbildend für das gesamte System.

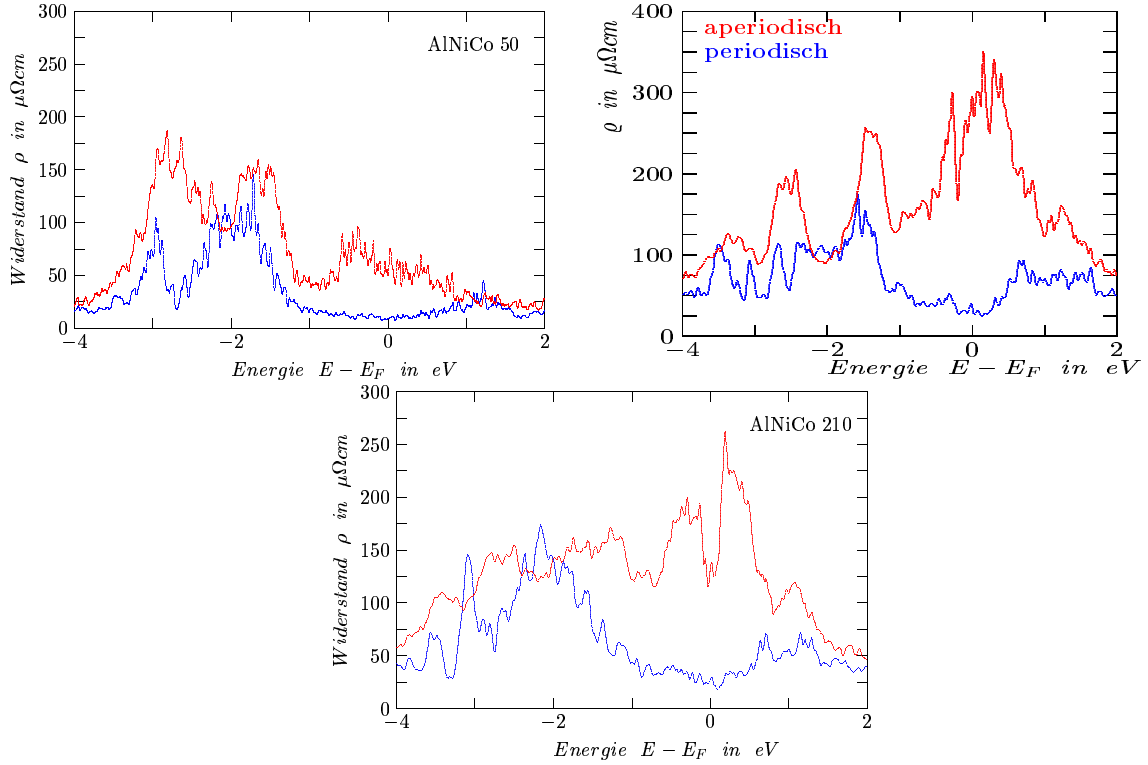
Innerhalb des Schnittes, der die periodische Richtung zeigt (linkes Bild), sind Kanäle mit hoher Elektronendichte und andere mit geringer Dichte zu erkennen. Die Zickzack-Kette aus Ni-Atomen, welche eine hohe Elektronendichte besitzt, wird im Kapitel 3.3 näher untersucht. Sie wird unter anderem für eine gute Leitfähigkeit in der periodischen Richtung und für den Abstand zwischen den beiden quasiperiodischen Ebenen (Periodizitätslänge in z-Richtung) verantwortlich gemacht.

Als nächstes soll auf die richtungsabhängigen elektrischen Transporteigenschaften der Al-NiCo Approximanten eingegangen werden. In den Abbildungen 2.11 sind die richtungsabhängigen spektralen Widerstände aufgetragen. Zu erkennen ist, daß für die quasiperiodische Richtung<sup>5</sup> (blaue Linien) deutlich höhere Werte bei der Fermienergie für den Widerstand auftreten als in der periodischen Richtung (rote Linien). Dies gilt bis auf wenige Ausnahmen über den gesamten Energiebereich, besonders stark jedoch bei der Fermienergie. Die Stärke der Anisotropie sowie der Widerstand in periodischer und aperiodischer Richtung bei der Fermienergie sind für die drei Approximanten in Tabelle 2.6 eingetragen.

| Approximant | $\frac{\rho_{aper}}{\rho_{per}}$ | $\rho_{aper}(E-E_F=0) / \mu\Omega cm$ | $\rho_{per}(E-E_F=0) / \mu\Omega cm$ |
|-------------|----------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 50          | 5                                | 50                                    | 10                                   |
| 130         | 7,5                              | 230                                   | 30                                   |
| 210         | 6                                | 150                                   | 25                                   |

**Tabelle 2.6:** *Anisotropie des elektrischen Transportes für die Al-Ni-Co Approximanten*

<sup>5</sup>Mittelung über die x- und y-Richtung



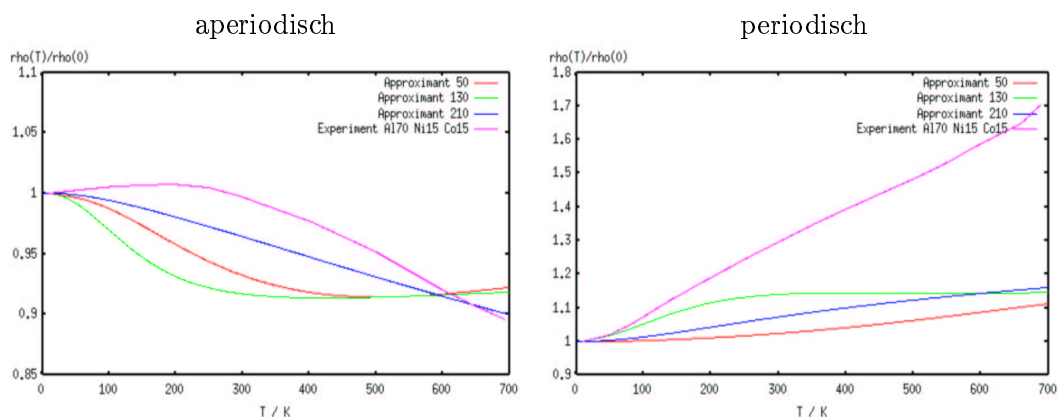
**Abbildung 2.11:** Spektralen Widerstandsverläufe für die Al-Ni-Co Approximanten (blau: aperiodische Richtung, rot: periodische Richtung)

Um nun zu temperaturabhängigen Widerstandswerten  $\rho(T)$  zu gelangen, muß die spektrale Leitfähigkeit  $\sigma(E)$  nach Gl. 2.3.9 mit der Fermiverteilung gefaltet werden. Zuvor wurde die spektrale Leitfähigkeit mittels eines gleitenden Durchschnittes geglättet<sup>6</sup>. Die temperaturabhängigen Widerstandsverläufe sind in Abbildung 2.12 gezeigt, dabei sind die Kurven für  $T = 1K$  auf eins normiert. Desweiteren sind in der Abbildung zum Vergleich experimentelle Widerstandsmessungen [MHKT91] mit angegeben.

Es ist deutlich zu erkennen, daß die theoretischen Kurven nicht exakt mit den experimentell gewonnenen Werten übereinstimmen. Für die periodische Richtung gibt es eine starke Diskrepanz. Innerhalb der aperiodischen Richtung ist die Übereinstimmung größer, jedoch auch nicht ausreichend. Dies ist auch einsichtig, da innerhalb der gemachten theoretischen Berechnungen Phononen nur phänomenologisch durch Niveauverbreiterung unter der Nebenbedingung der  $\vec{k}$ -Erhaltung berücksichtigt werden. Deren Einfluß ist aber mit steigender Temperatur zunehmend bedeutsam und führt in der periodischen Richtung zu einer deutlichen Zunahme des Widerstandes. Dies kann aber im Rahmen der Kubo-Greenwood-Formel nicht nachempfunden werden.

Vergleicht man die Absolutwerte des Widerstandes bei Temperaturen nahe Null Kelvin (siehe Tabelle 2.7), so erkennt man, daß die theoretisch berechneten Werte des Widerstandes kleiner sind als die experimentellen Messwerte. Besonders stark gilt dies innerhalb der aperiodischen Richtung. Offenbar sind die Approximanten noch zu klein, und daher die Annäherung an die quasiperiodische Struktur nicht gut genug.

<sup>6</sup>Die Breite des Glättungsintervalles betrug  $60meV$



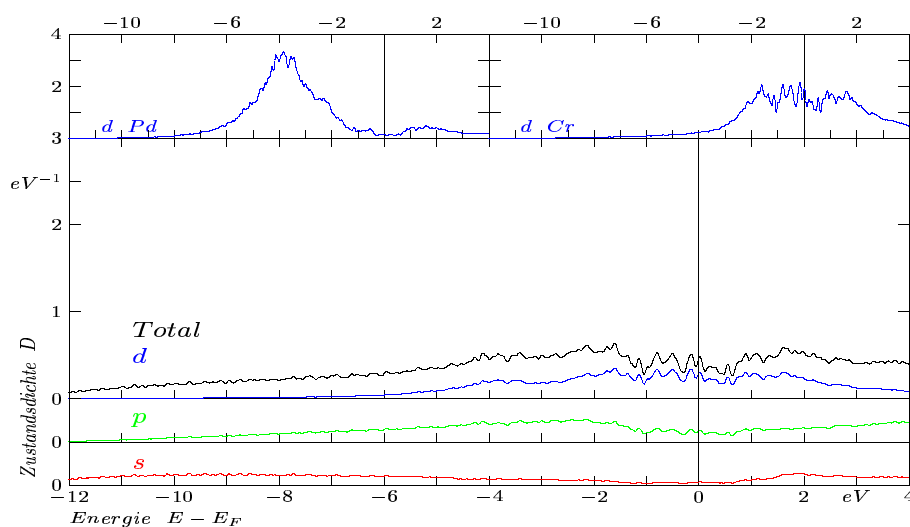
**Abbildung 2.12:** Vergleich zwischen experimentellen Widerstandsverläufen und den berechneten für die aperiodische und die periodische Richtung

| Approximant | theoretisch           |                      | experimentell           |                        |
|-------------|-----------------------|----------------------|-------------------------|------------------------|
|             | $\rho_{aper}(T = 0K)$ | $\rho_{per}(T = 0K)$ | $\rho_{aper}(T = 4.2K)$ | $\rho_{per}(T = 4.2K)$ |
| AlNiCo-50   | 50                    | 10                   |                         |                        |
| AlNiCo-130  | 230                   | 30                   | 339                     | 38                     |
| AlNiCo-210  | 150                   | 25                   |                         |                        |

**Tabelle 2.7:** Vergleich exp. / theoret. Widerstände bei  $T=0K$  für das Al-Ni-Co System

### 2.3.4 Das Stoffsystem Al-Pd-Cr

Die Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften des Al-Pd-Cr Systems wurden in adäquater Weise zu den Untersuchungen des Al-Ni-Co Systemes durchgeführt. Zunächst konnte die Zustandsdichte für dieses System ermittelt werden (siehe Abb. 2.13)



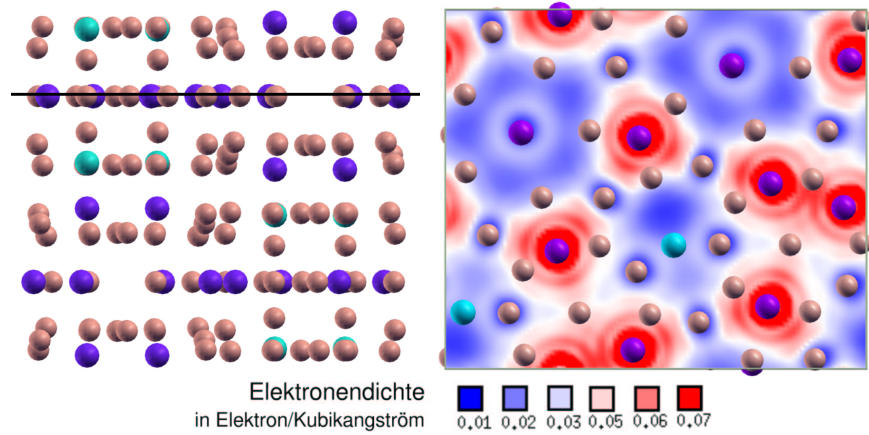
**Abbildung 2.13:** TDOS des Al-Pd-Cr Approximanten mit 156 Atomen und LDOS der Übergangsmetalle

Es zeigt sich ein deutlich anderer Verlauf der totalen Zustandsdichte für das Al-Pd-Cr System gegenüber dem Al-Ni-Co System. Die d-Bänder der Übergangsmetalle haben einen deutlich geringeren Einfluß. Dies liegt zum einen an der chemischen Zusammensetzung (im Al-Pd-Cr System ist der Anteil des Aluminium um rund 10 Atomprozent höher) zum anderen an der energetischen Lage der Übergangsmetall d-Resonanzen (siehe Tab. 2.8). So liegt die d-Resonanz für Chrom in der Nähe der Fermienergie. Durch das sich ergebende d-d-Splitting der Chromatome erfolgt eine Minimierung der Zustandsdichte im Bereich der Fermienergie. Auch der stark peakartige Verlauf der Zustandsdichte ist Ergebnis des d-d-Splittings der Chromatome. Dies erkennt man auch durch Vergleich der totalen Zustandsdichte mit der lokalen Zustandsdichte des Chrom d-Bandes. Das d-Band der Paladiumatome ist zwar - wie man in der LDOS erkennt - stark ausgeprägt, da Paladium allerdings nur einen Anteil von 5 Atomprozent hat, ist der Einfluß auf die totale Zustandsdichte nur gering.

| $E_F$ bezügl. $V_{MT0}$<br>in eV | $D(E_F)$ in<br>states/atoms/eV | d-Resonanz bezügl. $E_F$ / eV<br>Pd | d-Resonanz bezügl. $E_F$ / eV<br>Cr |
|----------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 10,88                            | 0,350                          | -0,7                                | -4.1                                |

**Tabelle 2.8:** Kennzahlen der DOS des Al-Pd-Cr Approximanten

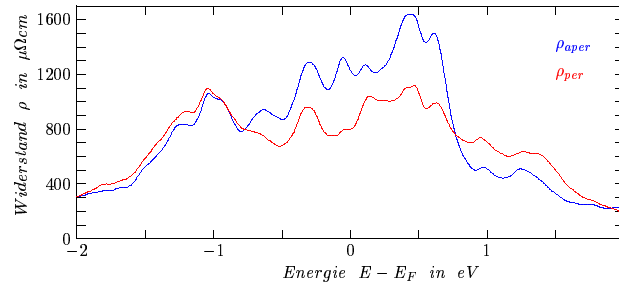
Abbildung 2.14 zeigt die Valenzdichteverteilung für einen Schnitt parallel zur xz-Ebene. Die Übergangsmetallatome zeichnen sich durch eine hohe Elektronendichte in ihrer nahen Umgebung aus. Für die Aluminiumatome erkennt man, daß sie (sofern sie nicht direkt in ein Pentagon eingebunden sind) als Brückenatome zwischen zwei Übergangsmetallen fungieren. Dies deutet sehr schön auf eine Hybridisierung zwischen den sp-Elektronen der Al-Atome und den d-Elektronen der Übergangsmetalle hin.



**Abbildung 2.14:** links: Projektion des Approximanten auf die yz-Ebene - rechts: Valenzdichteverteilung (Schnitt parallel zur xz-Ebene; braun: Al, türkis: Pd, blau: Cr)

Desweiteren sind Dichteoszillationen erkennbar, die als Friedeloszillationen der Elektronendichte gedeutet werden, was auf einen elektronisch stabilisierten Festkörper hindeutet. Derartige Festkörper weisen eine Verstärkung des elektrischen Widerstandes auf. Dies kann durch die ermittelten Widerstandsverläufe bestätigt werden. Die richtungsabhängigen spek-

tralen Widerstände sind in Abbildung 2.15 dargestellt.



**Abbildung 2.15:** spektraler Widerstandsverlauf des Al-Pd-Cr Approximanten

Zunächst zeigt sich im Vergleich zum Al-Ni-Co System ein deutlich höherer Widerstand (siehe Tabelle 2.9). Innerhalb der aperiodischen Richtung ist der Widerstand<sup>7</sup> ca. um den Faktor 6 höher - in der periodischen Richtung ergibt sich sogar ein Faktor von ca. 30. Weiterhin ergibt sich eine geringere Anisotropie zwischen dem Leitungsverhalten in periodischer bzw. aperiodischer Richtung.

Der zu große Widerstand deutet auf eine zu schlechte k-Raum Behandlung hin. Der genutzt Approximant hat in periodischer Richtung eine deutlich größere Ausdehnung, als für das Al-Ni-Co System. Dadurch ist wäre ein größeres k-Set nötig um den korrekten Widerstand für die periodische Richtung zu erhalten.

| $\frac{\rho_{aper}}{\rho_{per}}$ | $\rho_{aper}(E_F) / \mu\Omega cm$ | $\rho_{per}(E_F) / \mu\Omega cm$ |
|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| 1.56                             | 1250                              | 800                              |

**Tabelle 2.9:** Anisotropie des elektrischen Transportes für den Al-Pd-Cr Approximanten

Es zeigt sich also, daß eine periodische Struktur nicht zwangsläufig einen geringen Widerstand hat. Für den betrachteten Fall ergibt sich, aus der elektronischen Stabilisierung und Hybridisierungseffekten zwischen sp-Al und d-Übergangsmetall Zuständen, ein schlechtes Leistungsvermögen in periodischer Richtung.

### 2.3.5 Das Stoffsystem Al-Cu-Co

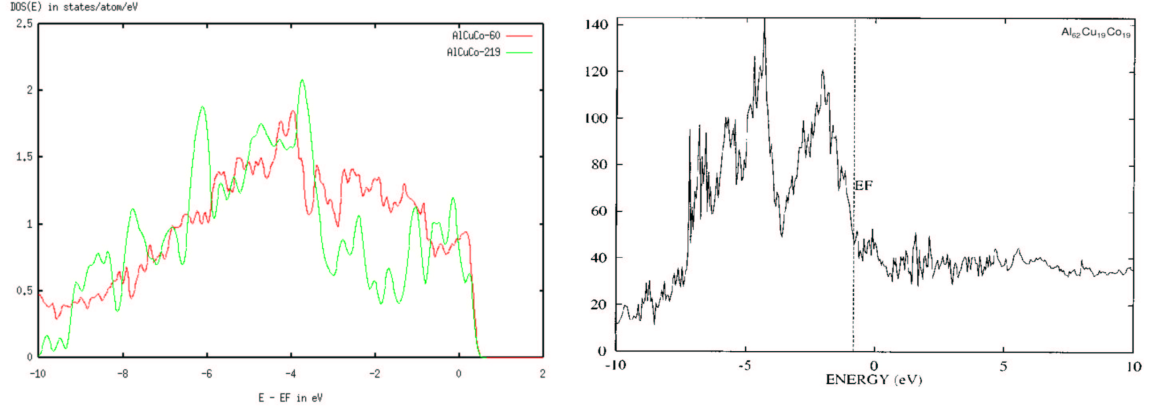
Zur Bestimmung der Materialeigenschaften des Al-Cu-Co Systems wurde das Programmpaket „Abinit“ verwendet. Eine Verwendung des LMTO-Programmes konnte nicht erfolgen, da selbiges Programm hohe Anforderungen an eine raumfüllende Parketierung stellt. Zur Lösung dieses Problems hätten innerhalb des Al-Cu-Co Approximanten Leerkugeln<sup>8</sup> eingefügt werden müssen.

Ein Vergleich der Zustandsdichten zwischen den beiden Approximanten ist in Abbildung 2.16 zu sehen. Durch die Verwendung des „Abinit“ Programmes konnten keine drehimpuls-spezifischen und auch keine atombezogenen Zustandsdichten ermittelt werden. Für den Approximanten mit 60 Atomen erfolgte eine periodische Fortsetzung im Rahmen der „Abinit“-Rechnungen - im Fall des Approximanten mit 219 Atomen war dies nicht mehr möglich.

<sup>7</sup>für  $E = E_F$  bzw.  $T = 0K$

<sup>8</sup>Unter einer Leerkugel versteht man in diesem Zusammenhang eine Atomkugel, welche keine Elektronen in das System einbringt, nicht am Streuprozess teilnimmt aber zur Raumfüllung beiträgt



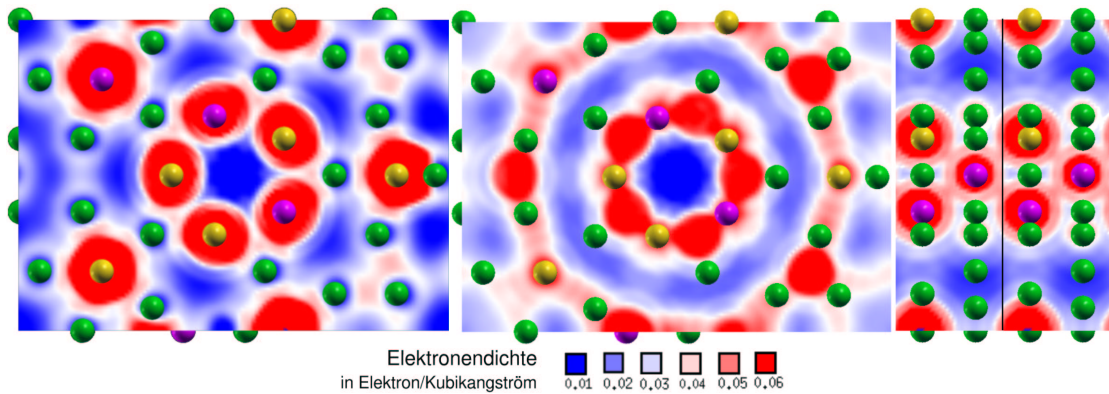


**Abbildung 2.16:** links: Zustandsdichte der beiden Al-Cu-Co Approximanten; rechts: Vergleichsrechnung von Haerle[HK98]

Desweiteren ist rechts in der Abbildung 2.16 eine mittels ASA-LMTO bestimmte Vergleichsrechnung von Haerle[HK98] zu sehen.

Zunächst fällt auf, daß sich die beiden Approximanten in ihren Zustandsdichten doch stark unterscheiden. Für den Approximanten mit 219 Atomen ergibt sich eine bessere Übereinstimmung mit der Vergleichsrechnung. Es muß festgestellt werden, daß der Approximant mit 60 Atomen trotz der periodischen Fortsetzung keine geeignete Berechnung der Zustandsdichte ermöglichte. Dies mag zum einen daran liegen, daß der Ausschnitt zu klein gewählt wurde, zum anderen an dem hohen Aluminiumanteil (70 Atomprozent) der um ca. 7 Atomprozent höher liegt als für den Approximanten mit 219 Atomen.

Für beide Approximanten wurde kein Pseudogap gefunden - dies deckt sich mit anderen Arbeiten[HK98]. Im Bereich von  $-1\text{eV}$  bzw. im Bereich von  $-5\text{eV}$  ist jeweils eine Erhöhung der Zustandsdichte zu beobachten. Diese werden mit den d-Resonanzen der Übergangsmetalle in Verbindung gebracht. Dabei hat das Kupfer das energetisch tiefer liegende d-Band. Dies deckt sich mit den XPS/UPS von Stadnik[SPG<sup>+</sup>97]. Er gibt für das System  $Al_{65}Cu_{15}Co_{20}$  die Lage des d-Bandes mit  $E - E_F = -4.2\text{eV}$  an.



**Abbildung 2.17:** Valenzdichteverteilung der Al-Cu-Co Approximanten mit 60 Atomen (vlnr.: Schnitt durch die obere, untere Ebene und Seitenansicht von 3 gestapelten Approximanten)(grün: Al gelb: Cu, rot: Co)

## KAPITEL 2. STRUKTUR UND ELEKTRONISCHE EIGENSCHAFTEN DEKAGONALER QUASIKRISTALLE

---

In Abbildung 2.17 sind drei Valenzdichteschnitte durch den Approximanten mit 60 Atomen dargestellt. Sehr schön zu erkennen ist, wie sich die 10-fache Rotationssymmetrie auf die Dichteverteilung auswirkt. Desweiteren ist auch für dieses Stoffsystem festzuhalten, daß die Aluminiumatome als Brückenatome zwischen den Übergangsmetallatomen wirken. Der Schnitt entlang der periodischen Richtung zeigt - ähnlich zu dem Al-Ni-Co System - Kanäle mit hoher Dichte sowie Kanäle mit geringer Dichte. Dabei sind wiederum Zickzack-Ketten zu sehen, welche für die Koppelung der einzelnen dekadagonalen Ebenen verantwortlich sind.

## Kapitel 3

# Untersuchung einzelner Ausschnitte mittels Vielfachstreuung

Im nachfolgenden Kapitel soll nun - mittels des Streuformalismus - der elektrische Widerstand einzelner typischer Subcluster aus den verschiedenen Approximanten untersucht werden. Dabei sollen insbesondere die Ursachen der Anisotropie des elektrischen Transportverhaltens aufgezeigt werden. Hierbei ist es nötig, nicht nur die Diagonalelemente der Streumatrix  $\mathbf{T}_{sL,sL}$  - wie für die Zustandsdichte - auszuwerten, sondern die Streumatrix wird vollständig benötigt um mittels der Kubo-Greenwood-Formel den Leitfähigkeitstensor  $\sigma_{\mu\nu}$  bestimmen zu können. Eine kurze Ableitung dieser Widerstandsberechnung soll in Abs. 3.2 gegeben werden. Ausführlich erfolgt dies im Anhang B.

Zunächst soll jedoch eine Vorstellung der einzelnen untersuchten Subcluster in Abs. 3.1 erfolgen. Im Anschluss an die theoretischen Grundlagen werden dann in Abs. 3.3 die sich ergebenden spektralen Widerstandsverläufe diskutiert.

### 3.1 Die untersuchten Subcluster

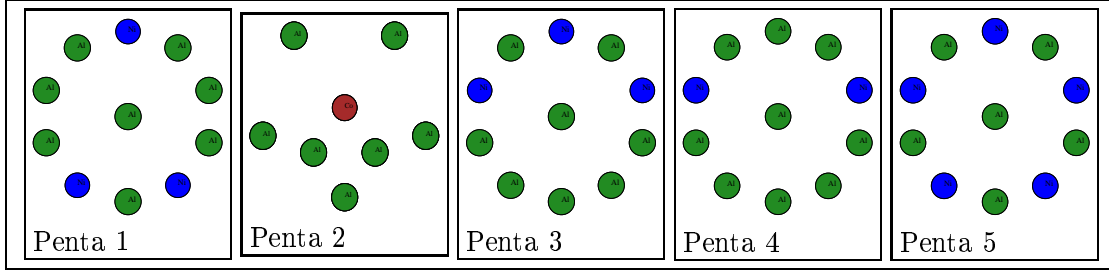
In der periodischen Richtung gibt es hauptsächlich zwei Strukturkonstellationen, die einen erwartungsweise geringen elektrischen Widerstand haben sollten. Dabei handelt es sich um das Pentagon und um Zickzack-Ketten aus Nickelatomen. Innerhalb der beiden aperiodischen Richtungen wurden verschiedene Ketten mit quasikristallinem Widerstandsverhalten untersucht.

Abbildung 3.1 zeigt die verschiedenen untersuchten pentagonalen Strukturen. Die Pentagone wurden jeweils zu einer Säule gestapelt<sup>1</sup> und der spektrale Widerstand durch diese Säulen mittels Vielfachstreuung ermittelt. In Abbildung 3.2 sind die drei betrachteten Ausschnitte zu sehen, welche benutzt wurden, um die quasikristalline Richtung innerhalb der AlNiCo-Approximanten zu untersuchen. Die Mittellinie entspricht dabei der x- oder y-Achse der Approximanten. Es wurde jeweils aus dem 50-, 130- und 210-Approximanten ein Ausschnitt gewählt.

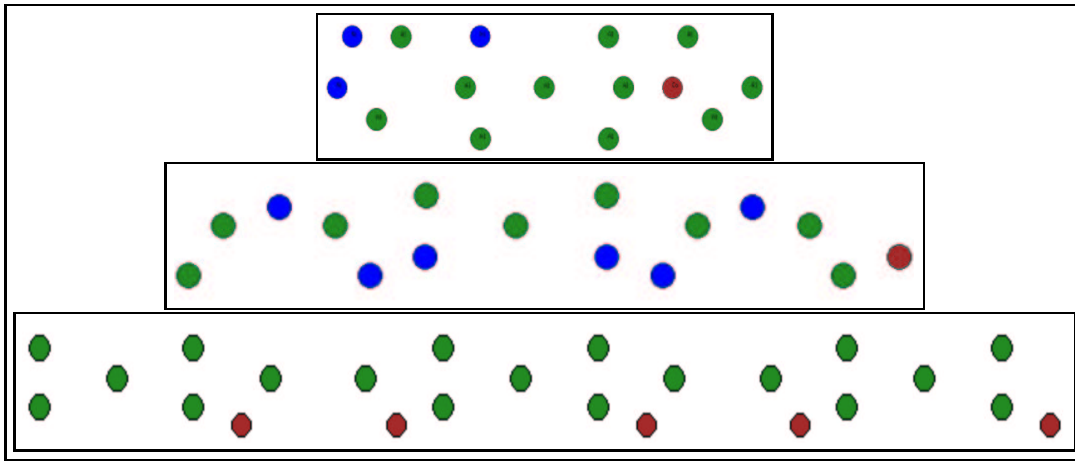
Die interatomaren Abstände wurde zu Testzwecken teilweise geändert, allerdings sind die dargestellten Ergebnisse ausschließlich mit den gleichen Abständen, wie im realen System gewonnen worden.

---

<sup>1</sup>durch periodische Fortsetzung in z-Richtung



**Abbildung 3.1:** Verschiedene pentagonale Strukturen aus dem Al-Ni-Co System (grün: Al, blau: Ni, braun: Co)



**Abbildung 3.2:** Ausschnitte aus der quasikristallinen Richtung der Al-Ni-Co Approximanten (grün: Al, blau: Ni, braun: Co)

### 3.2 Berechnung der Kubo-Greenwood-Formel mittels Vielfachstreuung

Ziel ist es, die Kubo-Greenwood-Formel (KGF) in eine Form zu bringen, die mittels der Methode der Vielfachstreuung computergestützt numerisch auswertbar ist. Eine ausführliche Betrachtung dieser Ableitung wird in Anhang B gegeben. Es sollen hier nur die groben Schritte und das allgemeine Prinzip erläutert werden. Der spektrale Leitfähigkeitstensor sei nach der Kubo-Greenwood-Formel gegeben durch:

$$\hat{\sigma}_{\mu\nu}(E) = 2 \frac{\pi \hbar e^2}{V} \sum_{i,j} \langle \Psi^i | \hat{v}_\mu | \Psi^j \rangle \langle \Psi^j | \hat{v}_\nu | \Psi^i \rangle \delta(E - E_i) \delta(E - E_j) \quad (3.2.1)$$

Dabei bezeichnen die Indizes  $\mu$  und  $\nu$  die betrachteten Richtungen. Es werden die Wellenfunktionen  $|\Psi^{i,j}\rangle$  zu den Energieeigenwerten  $E_{i,j}$  betrachtet. Der Vorfaktor 2 berücksichtigt die beiden Spinkomponenten. Mit  $\hat{v}_\mu$  wird der Geschwindigkeitsoperator in  $\mu$ -Richtung bezeichnet. Unter Einführung der Greenfunktion und der Superzellenmethode lässt sich für sphärisch symmetrische Streuer die KGF umformen. Dabei erfolgt eine Entwicklung in Drehimpulskom-

ponenten.

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_{\mu\nu}(E) = & 2 \frac{\pi \hbar e^2}{V} \frac{1}{\pi^2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \int_{\vec{R}} d^3 \vec{r} \int_{\vec{R}'} d^3 \vec{r}' \left[ \hat{v}_\mu \Im \left( G_{\vec{R}, \vec{R}'}^+(\vec{r}, \vec{r}', E) \right) \right] \\ & \left[ \hat{v}'_\nu \Im \left( G_{\vec{R}', \vec{R}}^+(\vec{r}', \vec{r}, E) \right) \right] \end{aligned} \quad (3.2.2)$$

Der Imaginärteil der Greenfunktion ist dabei unter Entwicklung nach Drehimpulskomponenten gegeben durch:

$$\Im \left( G_{\vec{R}, \vec{R}'}^+(\vec{r}, \vec{r}', E) \right) = -\kappa \left[ \frac{2m_e}{\hbar^2} \right] \sum_{L, L'} J_{\vec{R}, L}(\vec{r}) \left( \mathbf{I} + \frac{1}{2}(\mathbf{T} + \mathbf{T}^\dagger) \right)_{\vec{R}, L, \vec{R}', L'} J_{\vec{R}', L'}^*(\vec{r}') \quad (3.2.3)$$

Definiert man nun eine dimensionslose Geschwindikeitsmatrix  $\tilde{\mathbf{Q}}$  und eine hermitesche Streumatrix  $\mathbf{S} = (\mathbf{I} + \frac{1}{2}(\mathbf{T} + \mathbf{T}^\dagger))$ , so läßt sich mit Hilfe von Spurbildung der Leitfähigkeitstensor ausdrücken.

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{Q}}_{\vec{L}, L}^\mu(\vec{e}_\mu) &= \frac{m}{\hbar} \kappa^2 \int d^3 \vec{r} J_{\vec{L}}^*(\vec{r}) \hat{v}_\mu J_L(\vec{r}) \\ \tilde{\mathbf{Q}}_{L', \vec{L}}^\nu(\vec{e}_\nu) &= \frac{m}{\hbar} \kappa^2 \int d^3 \vec{r}' J_{L'}^*(\vec{r}') \hat{v}_\nu J_{\vec{L}}(\vec{r}') \end{aligned} \quad (3.2.4)$$

$$\hat{\sigma}_{\mu\nu}(E) = \frac{16e^2}{\hbar a_0} \frac{1}{\kappa^2 V} \text{Tr} (Q^\mu(\vec{e}_\mu, E) S(E) Q^\nu(\vec{e}_\nu, E) S(E)) \quad (3.2.5)$$

Diese Form des Leitfähigkeitstensors ist nun unter Zuhilfenahme von Ewaldsummationsmethoden berechenbar. Die Diskussion der Ewaldmethode erfolgt im Anhang B. Zur Eliminierung von offenen Streuwegen, welche aus der Superzellenmethode folgen, werden geeignete k-set's gewählt sowie ein Dämpfungsfaktor eingeführt. Jener approximiert zugleich eine gewisse Unordnung und Temperatureinfluß innerhalb des Materials.

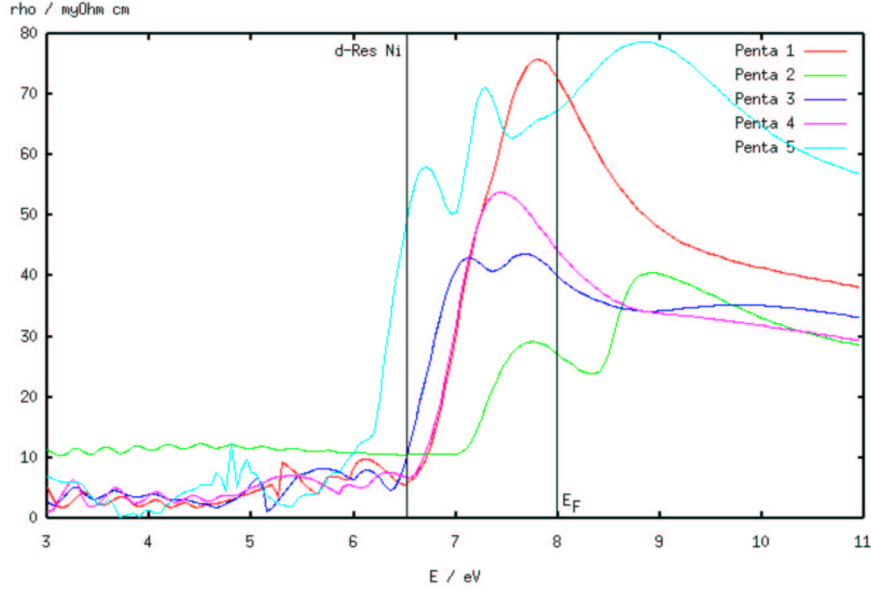
### 3.3 Widerstandsverhalten der untersuchten Subcluster

An dieser Stelle sollen die sich ergebenden spektralen Widerstandskurven für die einzelnen Subcluster gezeigt und diskutiert werden. Innerhalb der Berechnungen wurden Streuphasen verwendet, die aus den vorherigen LMTO-Rechnung für den gesamten Approximanten stammen.

In der Abbildung 3.3 sind die sich ergebenden spektralen Widerstandsverläufe für die fünf untersuchten Pentagone zu sehen. Dabei ist in der Abbildung die energetische Lage der Fermienergie<sup>2</sup> sowie der d-Resonanz der Ni-Atome eingezeichnet.

Für die Leitfähigkeit des Subclusters ist der Widerstand bei der Fermienergie  $\varrho(E_F)$  maßgeblich, die ermittelten Werte sind in Tabelle 3.1 eingetragen. An den Widerstandsverläufen fällt zunächst auf, daß für geringe Energien (unter 6 eV) die Pentagone eine hohe Leitfähigkeit besitzen. Desweiteren ergibt sich im Bereich der d-Resonanz der Ni-Atome ein schneller Anstieg des Widerstandes, umfaßt eine Größenordnung. Für das Pentagon 5 ist dies besonders ausgeprägt, da es die höchste Anzahl von Ni-Atomen hat. Der Anstieg des spektralen Widerstandes erfolgt für das Pentagon 2 bei einer um ca. 0.5 eV höheren Energie, da die energetische Lage der Resonanz der Co-Atome um den selben Betrag höher liegt als bei den Ni-Atomen.

<sup>2</sup> $E_F$  und die Lage der d-Resonanz der Streuphasen stammen aus den LMTO-Rechnungen für den gesamten Approximanten



**Abbildung 3.3:** spektraler Widerstandsverlauf der pentagonalen Subcluster aus den Al-Ni-Co Approximanten

In periodischer Richtung wurden Widerstandswerte von ca  $25 \mu\Omega cm$  - im Rahmen der LMTO-Rechnungen - für den gesamten Al-Ni-Co Approximanten ermittelt. Durch die Überbewertung der Übergangsmetalle in der chemischen Zusammensetzung gegenüber dem Approximanten ergeben sich die größeren Widerstände der Subcluster. Dies ist auch am Pentagon 2 zu sehen. Da hier ein geringerer Anteil von Übergangsmetallen vorliegt, ergibt sich eine deutlich bessere Leitfähigkeit.

| Pentagon | $\varrho(E_F)$<br>in $\mu\Omega cm$ | Al-Atome | Anzahl<br>Ni-Atome | Co-Atome |
|----------|-------------------------------------|----------|--------------------|----------|
| 1        | 75                                  | 8        | 3                  | 0        |
| 2        | 27                                  | 7        | 0                  | 1        |
| 3        | 40                                  | 8        | 3                  | 0        |
| 4        | 45                                  | 9        | 2                  | 0        |
| 5        | 67                                  | 6        | 5                  | 0        |

**Tabelle 3.1:** Widerstand der pentagonalen Subcluster bei  $E_F$

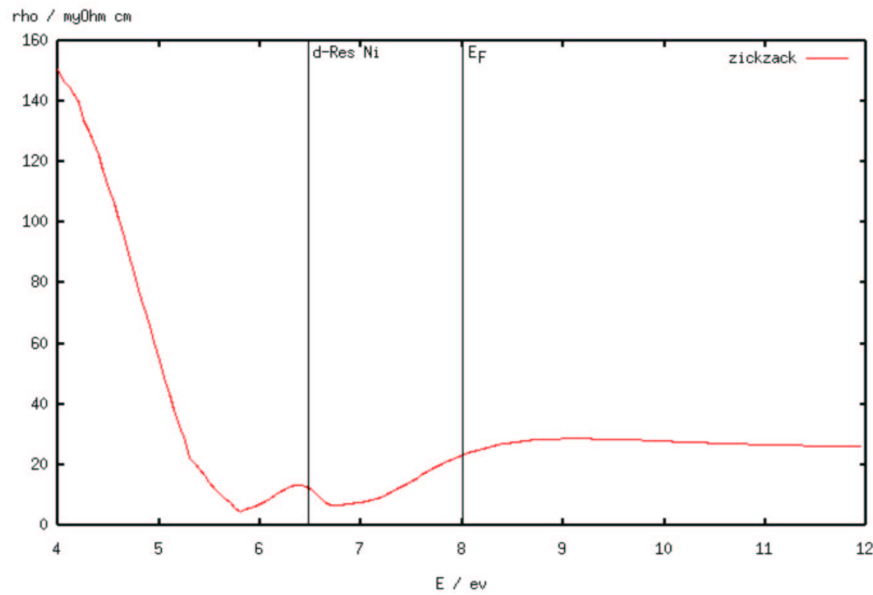
Die zweite untersuchte Strukturkonstellation in der periodischen Richtung der Al-Ni-Co Approximanten sind die Zickzack-Ketten aus Ni-Atomen. Der ermittelte spektrale Widerstandsverlauf ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Zunächst fällt der hohe Widerstand für geringe Energien auf. Dies erklärt sich leicht, da es sich um Übergangsmetalle handelt, deren Leitungsprozesse primär mit höheren Drehimpulskanälen ( $l=2$ ) verbunden sind. Im Bereich der höheren Energien ( $>6eV$ ) insbesondere bei der Fermienergie, ergibt sich jedoch eine deutlich geringerer Widerstand von ca  $20\mu\Omega cm$ .

Damit ist der elektrische Widerstand dieser Ni-Zickzack-Struktur vergleichbar mit der fcc-

### 3.3. WIDERSTANDSVERHALTEN DER UNTERSUCHTEN SUBCLUSTER

Phase des Nickel. Es wurde vergleichsweise der spektrale Widerstand für fcc-Ni berechnet. Die sich ergebende Kurve ist nahezu deckungsgleich mit der Zickzack-Anordnung, der Widerstand ist lediglich noch etwas geringer. Für die Fermienergie wurden  $7\mu\Omega cm$  ermittelt, dieser Wert stimmt mit experimentellen Meßwerten<sup>3</sup> überein.

Das Vorhandensein von Übergangsmetallen ist also nicht zwingend (wie bei den pentagonalen Strukturen) verantwortlich für einen hohen Widerstand. Vielmehr ist die strukturelle Anordnung der Übergangsmetalle verantwortlich für ihre elektrischen Transporteigenschaften. Der leichte Anstieg des Widerstandes bei der d-Resonanz der Ni-atome deutet auf eine Lokalisierung der Elektronen zwischen den Ni-Atomen hin. Dies wird durch die, mit „abinit“ für den Al-Ni-Co Approximanten ermittelten, Elektrondichteverteilungsbilder gestützt.



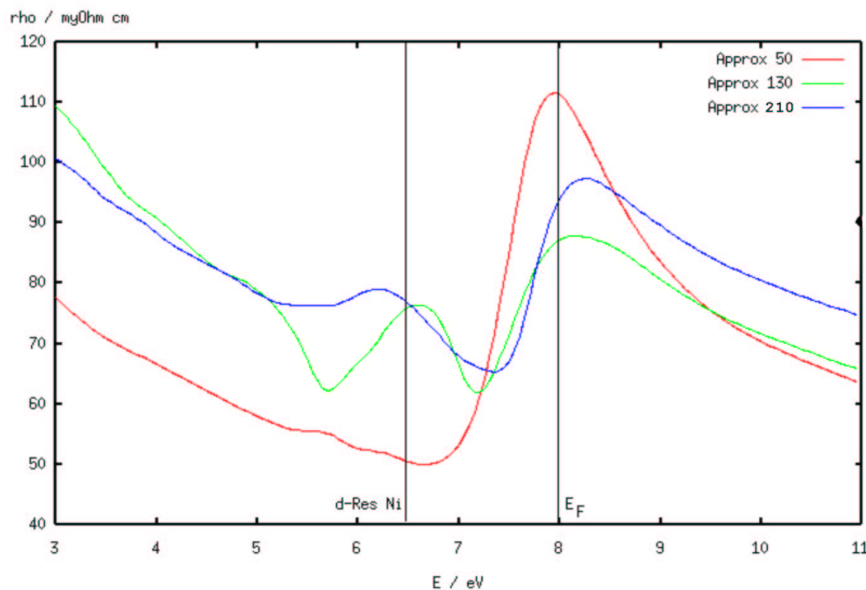
**Abbildung 3.4:** spektraler Widerstandsverlauf der Zickzack-Kette aus den Al-Ni-Co Approximanten

Die Darstellung der sich ergebenden spektralen Widerstandsverläufe der untersuchten Ausschnitte aus der quasiperiodischen Richtung erfolgt in Abbildung 3.5. In Tabelle 3.2 sind die ermittelten Widerstände bei der Fermienergie für die drei Ausschnitte sowie für den gesamten Approximanten einander gegenübergestellt.

|            | $\varrho(E_F)$ in $\mu\Omega cm$ |                      |
|------------|----------------------------------|----------------------|
|            | Ausschnitt                       | gesamter Approximant |
| AlNiCo-50  | 110                              | 50                   |
| AlNiCo-130 | 85                               | 230                  |
| AlNiCo-210 | 95                               | 150                  |

**Tabelle 3.2:** Vergleich der Widerstände für den Ausschnitt und den gesamten Approximanten des AlNiCo Quasikristalls

<sup>3</sup>Quelle: goodfellow - Großlieferant für Industriemetalle



**Abbildung 3.5:** spektraler Widerstandsverlauf der quasiperiodischen Subcluster aus den Al-Ni-Co Approximanten

Erkennbar ist, daß die Widerstände zwar deutlich über den für die periodische Richtung liegen, jedoch nicht die Werte für den jeweiligen gesamten Approximanten erreichen. Dies ist allerdings ursächlich in der Untersuchungsmethode, da sich links und rechts des Ausschnittes ein Vakuum befindet, innerhalb des Elektronenwellen nicht gestreut werden. Für ein zwei oder drei dimensionales System ergibt sich daher zwangsweise ein höherer Widerstand, als für diese dünne Kette, die als eindimensional angesehen werden kann.

Abhilfe für diese Problem ließe sich dadurch schaffen, daß man um die Kette einen perfekt reflektierende Mantel legt. Dadurch würden alle Wellen zurückreflektiert werden und könnten sich nicht durch das angrenzende Vakuum ausbreiten. Diese Reflektion ließe sich durch symmetrisch zu den gegebenen Atomen angebrachte „Bildatome“ simulieren.

### 3.4 Zusammenfassung

Für die AlNiCo Approximanten konnte sowohl in der periodischen als auch in der aperiodischen Richtung Ausschnitte gefunden werden, die für das kristalline bzw. quasikristalline Transportverhalten verantwortlich sind. Die Ergebnisse decken sich mit dem Gedanken, daß in der periodischen Richtung gewisse Kanäle existieren die eine hohe Leitfähigkeit besitzen, jedoch nicht der gesamte Quasikristall in der periodischen Richtung eine hohe Leitfähigkeit besitzt.

Für die Simulation des elektronischen Transportverhaltens in der aperiodischen Richtung ergibt sich, daß eine Reduktion der Dimension von 2D auf 1D, eine deutliche Verringerung des Widerstandes mit sich bringt. Umgekehrt zeigen zum Beispiel ikosaedrische Quasikristalle - welche in allen 3 Dimensionen aperiodisch sind - einen deutlich höheren elektrischen Widerstand.<sup>4</sup>

<sup>4</sup>  $Al_{62.5}Cu_{26.5}Fe_{11}$ :  $\rho_{4.2K} = 3700 \mu\Omega cm$  [PBB<sup>+</sup>93]



## Kapitel 4

# Auswirkung der Rotationssymmetrie auf die Elektronendichte im Rotationszentrum

Mittels der Methodik der Vielfachstreuung werden nun typische Subcluster aus den untersuchten dekadagonalen Quasikristallen näher untersucht werden. Innerhalb der verschiedenen Approximanten treten unterschiedliche Pentagons mit unterschiedlicher Größe und chemischer Zusammensetzung auf. In der Elektronendichteverteilung ist erkennbar, daß die pentagonale Struktur in der Lage ist, in ihrem Zentrum die Elektronendichte zu minimieren. Im folgenden soll nun untersucht werden, ob es sich hierbei um ein typisches Verhalten für rotationssymmetrische Strukturen handelt oder ein einzigartiges Verhalten des Pentagons.

### 4.1 Anwendung des Streuformalismus auf die pentagonale Struktur

Gegeben sei eine planare Struktur aus fünf äquivalenten Atomen, welche ein Pentagon bildet. In adäquater Weise zur Blochbeziehung im Kristall, läßt sich auch hier eine Symmetriebedingung für die Beziehung der einzelnen Wellenfunktionen untereinander finden. Die Herleitung dieser Blochsymmetrie für rotationssymmetrische Strukturen wird im Anhang C gezeigt. Sofern die Anregung vom Zentrum aus mit einer s-Welle erfolgt, gilt zwischen den sich einstellenden Feldern auf dem Pentagon folgende Beziehung:

$$\Psi_{s'L'} = \Psi_{1L'} e^{-i(s'-1)\frac{2\pi}{5}m'} \quad (4.1.1)$$

Untersucht werden soll nun, inwieweit die Elektronendichte im Zentrum des Pentagones durch diese spezielle Symmetrie beeinflusst wird. Die sich ergebende Amplitude am Zentrum setzt sich aus einer Summe über die einzelnen Atome der Struktur zusammen.

$$\Psi_{00} = \sum_{s,L} P_{00,sL} F_l \Psi_{1L} e^{-i(s-1)\frac{2\pi}{5}m} \quad (4.1.2)$$

Dabei bezeichnet der Index  $s$  die Atomposition und  $L = (l, m)$  den betrachteten Drehimpulskanal. Die Matrix  $P$  - genannt Propagator - beschreibt die Ausbreitung der Welle vom Atomort  $s'$  im Kanal  $L'$  zum Zentrum im Kanal Null. Unter Zuhilfenahme der Rotationssymmetrie läßt

sich der Propagator vereinfachen zu:

$$P_{00,s'L'} = P_{00,1L'} e^{i(s'-1)\frac{2\pi}{5}m'} \quad (4.1.3)$$

Setzt man diesen Propagator jetzt in Gleichung 4.1.2 ein, erhält man die Rückstreuamplitude im Zentrum. Ist deren Realteil kleiner Null, erfolgt eine Elektronendichteminimierung, für einen Wert gleich minus Eins eine gänzliche Auslöschung.

$$\Psi_{00} = 5 \sum_{L'} P_{00,1L'} F_{L'} \Psi_{1L'} \quad (4.1.4)$$

Um nun die Rückstreuamplituden  $\Psi_{1L}$  für die Atome des Pentagones zu erhalten wird im Zentrum eine „eins“-Welle gestartet (beschrieben durch den Propagator  $P_{1L,00}$ ). Diese Testwelle ermöglicht die Untersuchung des Streuverhaltens der Struktur. Damit ergibt sich am Atomort 1 eine Amplitude aufgrund der einfallenden Felder vom Zentrum und den Atomorten 2 bis 5:

$$\Psi_{1L} = P_{1L,00} + \sum_{s'=2}^5 \sum_{L'} P_{1L,s'L'} F_{L'} e^{-i(s'-1)\frac{2\pi}{5}m'} \Psi_{1L'} \quad (4.1.5)$$

Die benutzte Diagonalmatrix  $\mathbf{F}$  gibt mittels der Streuphasen  $\eta_l$  die Streuamplitude des Atomes im Drehimpulskanal L wieder.

$$F_{L'} = i e^{i\eta_{L'}} \sin(\eta_{L'})$$

Die bereits angesprochen Propagatoren sind durch die Matrix  $\mathbf{P}$  gegeben, in welcher die Gaunt-Koeffizienten  $\Gamma(L, \tilde{L}, L')$  eine Auswahl der möglichen Übergänge zwischen den Drehimpulskanälen  $L'$  und  $L$  vornehmen. Die Hankelfunktionen  $h_{\tilde{L}}^{(1)}$  beschreiben die eigentliche Ausbreitung.

$$P_{1L,s'L'} = (1 - \delta_{1,s'}) \sum_{\tilde{L}} \Gamma(L, \tilde{L}, L') h_{\tilde{L}}^{(1)}(\vec{r}_1 - \vec{r}_{s'}) \quad (4.1.6)$$

Definition der Gaunt-Koeffizienten:

$$\Gamma(L, \tilde{L}, L') = \sqrt{4\pi} \int d\Omega Y_L Y_{\tilde{L}} Y_{L'}^*$$

Die Aufteilung der Hankelfunktionen in Radial- und Winkelanteil:

$$h_{\tilde{L}}^{(1)}(\vec{r}_1 - \vec{r}_{s'}) = i^{\tilde{L}} \sqrt{4\pi} h_{\tilde{L}}^{(1)}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_{s'}|) Y_{\tilde{L}}(\widehat{\vec{r}_1 - \vec{r}_{s'}})$$

Definition der Kugelflächenfunktion:

$$Y_{\tilde{L}\tilde{m}} = (-1)^{\frac{|\tilde{m}| - \tilde{m}}{2}} \sqrt{\frac{2\tilde{L} + 1}{4\pi} \frac{(\tilde{L} - |\tilde{m}|)!}{(\tilde{L} + |\tilde{m}|)!}} \frac{d^{|\tilde{m}|}}{dt^{|\tilde{m}|}} P_{\tilde{L}}(t) \Big|_{t=e_z} (\sin\vartheta_{1,s'})^{|\tilde{m}|} e^{i\tilde{m}\phi_{1,s'}}$$

Aufgrund der gegebenen Symmetrie läßt sich die Teilsumme über  $s'$  in Gleichung 4.1.5 in zwei verschiedene Fälle unterscheiden:

$$\Psi_{1L} = P_{1L,00} + \sum_{L'} \left[ F_{L'} \Psi_{1L'} \left( \sum_{s'=2,5} P_{1L,s'L'} e^{-i(s'-1)\frac{2\pi}{5}m'} + \sum_{s'=3,4} P_{1L,s'L'} e^{-i(s'-1)\frac{2\pi}{5}m'} \right) \right]$$

Für den ersten Fall ( $s' = 2, 5$ ) ergibt sich mit  $\phi_{1,2} = -\phi_{1,5} = -\frac{3\pi}{10}$ :

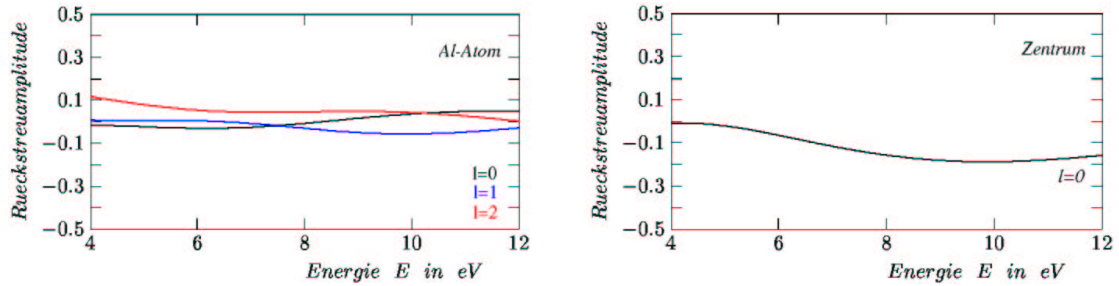
$$\sum_{s'=2,5} P_{1L,s'L'} e^{-i(s'-1)\frac{2\pi}{5}m'} = \sum_{\tilde{L}} \Gamma(L, \tilde{L}, L') i^{\tilde{L}} \sqrt{4\pi} h_{\tilde{L}}^{(1)}(\Delta r_{1,2}) (-1)^{\frac{|\tilde{m}|-\tilde{m}}{2}} \sqrt{\frac{2\tilde{L}+1}{4\pi} \frac{(\tilde{L}-|\tilde{m}|)!}{(\tilde{L}+|\tilde{m}|)!} \frac{d^{|\tilde{m}|}}{dt^{|\tilde{m}|}} P_{\tilde{L}}(t)} \Big|_{t=e_z} (\sin\vartheta_{1,s'})^{|\tilde{m}|} \left( e^{-i(\tilde{m}\frac{3\pi}{10}+m'\frac{2\pi}{5})} + e^{i(\tilde{m}\frac{3\pi}{10}+m'\frac{2\pi}{5})} \right)$$

Für den zweiten Fall ( $s' = 3, 4$ ) mit  $\phi_{1,3} = -\phi_{1,4} = -\frac{1\pi}{10}$  ergibt sich:

$$\sum_{s'=3,4} P_{1L,s'L'} e^{-i(s'-1)\frac{2\pi}{5}m'} = \sum_{\tilde{L}} \Gamma(L, \tilde{L}, L') i^{\tilde{L}} \sqrt{4\pi} h_{\tilde{L}}^{(1)}(\Delta r_{1,3}) (-1)^{\frac{|\tilde{m}|-\tilde{m}}{2}} \sqrt{\frac{2\tilde{L}+1}{4\pi} \frac{(\tilde{L}-|\tilde{m}|)!}{(\tilde{L}+|\tilde{m}|)!} \frac{d^{|\tilde{m}|}}{dt^{|\tilde{m}|}} P_{\tilde{L}}(t)} \Big|_{t=e_z} (\sin\vartheta_{1,s'})^{|\tilde{m}|} \left( e^{-i(\tilde{m}\frac{\pi}{10}+m'\frac{2\pi}{5})} + e^{i(\tilde{m}\frac{\pi}{10}+m'\frac{2\pi}{5})} \right)$$

Setzt man diese beiden Summen nun in das Vielfachstreuprobblem ein, so erhält man eine exakte Formulieren mit eingearbeiteter Rotationssymmetrie. Diese Gleichung ist dann allerdings zu komplex, als daß sie rein analytisch ausgewertet werden könnte. Daher erfolgt eine numerische Auswertung.

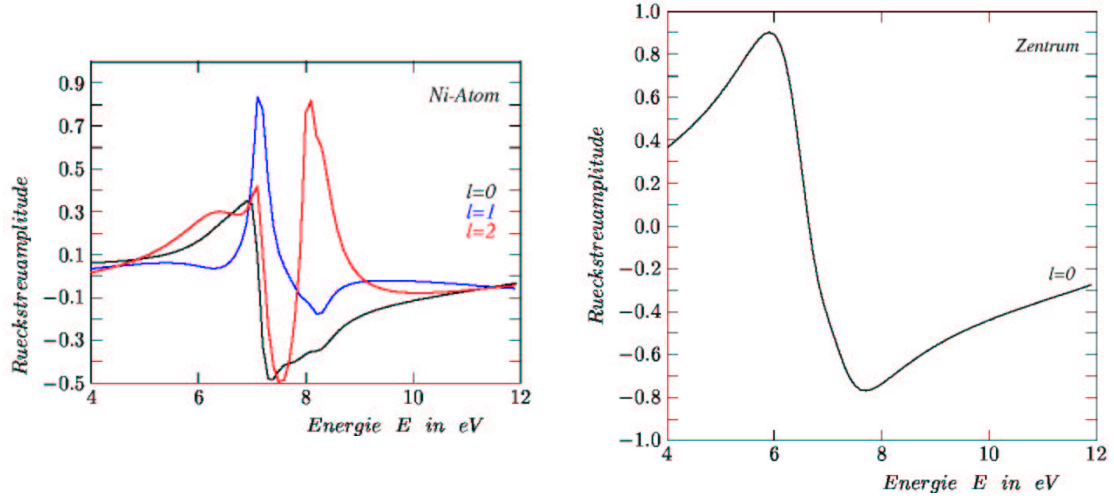
Es wurden zwei verschiedene Pentagone berechnet. Ersteres mit Aluminiumatomen auf dem Pentagon, zweiteres mit Nickelatomen. Für die Abstände wurden charakteristische Werte aus dem AlNiCo-Approximanten eingesetzt. Die Abbildungen 4.1 und 4.2 zeigen die Realteile der Rückstreumplituden in den Drehimpulskanälen Eins bis Drei für ein Atome auf dem Pentagon sowie die Realteile der Rückstreumplitude im Zentrum für den Drehimpulskanal Null.



**Abbildung 4.1:** Rückstreumplitude für das Pentagon aus Al-Atomen (links: Atom des Pentagons; rechts: Zentrum)

Zu erkennen ist, daß sich für ein mit Aluminiumatomen besetztes Pentagon ein betragsmäßig geringeres Rückstreufeld einstellt, als bei einer Besetzung mit Nickelatomen. Dies erschließt sich leicht aufgrund der Tatsache, daß es sich bei Nickel um einen starken Streuer handelt, welcher eine starke Änderung der d-Streuphase besitzt.

Betrachtet man die Rückstreumplitude im Zentrum, so sollte diese über einen breiten Energiebereich Werte kleiner Null - möglichst nahe minus Eins - haben, damit sich eine Elektronendichteminimierung im Zentrum des Pentagons einstellt (siehe Gleichung 2.3.3). Für das



**Abbildung 4.2:** Rückstreuamplitude für das Pentagon aus Ni-Atomen (links: Atom des Pentagons; rechts: Zentrum)

Pentagon, welches mit Nickelatomen besetzt war, ist dies bei Energiewerten größer 7eV der Fall. Für den Fall mit Aluminiumatomen ergibt sich über den gesamten Energiebereich eine Minimierung, jedoch ist dies weniger stark.

Diese geringere Wirkung bei Besetzung mit Aluminiumatomen steht etwas im Kontrast zu den mit „abinit“ ermittelten Elektronendichteverteilungen. Hier ergeben sich deutlich ausgeprägt Minima der Elektronendichte im Zentrum der pentagonalen Struktur. Aus diesen unterschiedlichen Befunden kann man schlussfolgern, daß die Atome auf dem Pentagon nicht die alleinige Ursache für den Minimierungseffekt darstellen, sondern das es sich hierbei um die Wirkung des gesamten 72° Sektors handelt. Zur Untersuchung dieser Vermutung wurden nun effektive Streuphasen konstruiert, die den gesamten Sektor approximieren sollen.

## 4.2 Effektive Streuer mit einem Drehimpulskanal

Um die pentagonale Struktur rein analytisch untersuchen zu können, werden nun zwei Vereinfachungen bzw. Annahmen gemacht. Zum einen werden effektive Streuphasen konstruiert, welche den gesamten 72° umfassenden Sektor effektiv darstellen sollen. Zum zweiten werden Streuer angenommen, die nur innerhalb eines Drehimpulskanals Elektronen streuen, betrachtet wurde also ein effektiver „s-Kanal“. Damit vereinfachen sich die Streugleichungen (siehe Gl. 4.1.4 und 4.1.5) wie folgt:

$$\begin{aligned}\Psi_0 &= 5P_{0,1}F\Psi_1 \\ \Psi_1 &= P_{1,0} + 2P_{1,2}F\Psi_1 + 2P_{1,3}F\Psi_1\end{aligned}\tag{4.2.1}$$

$$\begin{aligned}\Psi_0 &= 5h_0^{(1)}(\kappa \Delta r_{0,1})F\Psi_1 \\ \Psi_1 &= h_0^{(1)}(\kappa \Delta r_{1,0}) + 2F\left(h_0^{(1)}(\kappa \Delta r_{1,2}) + h_0^{(1)}(\kappa \Delta r_{1,3})\right)\Psi_1\end{aligned}\tag{4.2.2}$$

Insgesamt ergibt sich im Zentrum ein Rückstreufeld  $\Psi_0$ :

$$\Psi_0 = \frac{5 \left( h_0^{(1)}(\kappa \Delta r_{0,1}) \right)^2 F}{1 - 2F \left( h_0^{(1)}(\kappa \Delta r_{1,2}) + h_0^{(1)}(\kappa \Delta r_{1,3}) \right)} \quad (4.2.3)$$

Zwischen den drei typischen Abständen im Pentagon bestehen die folgenden Zusammenhänge:

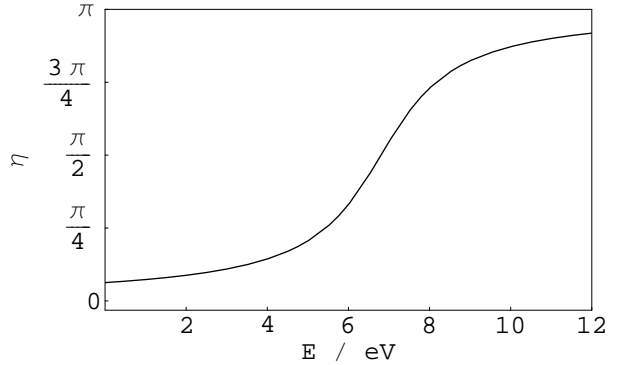
$$\begin{aligned} r_{1,2} &= r_{1,0} \sqrt{\frac{1}{2} (5 - \sqrt{5})} \\ r_{1,3} &= r_{1,0} \sqrt{\frac{1}{2} (5 + \sqrt{5})} \\ \frac{r_{1,3}}{r_{1,2}} &= \sqrt{\frac{5 + \sqrt{5}}{5 - \sqrt{5}}} = \tau \end{aligned} \quad (4.2.4)$$

Setzt man die Streuphasen und die exakte Gleichung für die Hankelfunktion ein so erhält man

$$\Psi_0 = \frac{-5i \sin(\eta) e^{2i\kappa r_{1,0} + i\eta}}{(\kappa r_{1,0})^2 \left( 1 - \frac{2e^{i\eta} \sin(\eta)}{\sqrt{10}\kappa r_{1,0}} \left( \sqrt{5 + \sqrt{5}} e^{i\kappa r_{1,2}} + \sqrt{5 - \sqrt{5}} e^{i\kappa r_{1,3}} \right) \right)} \quad (4.2.5)$$

Für die effektiven Streuer werden d-typische Streuphasen angenommen. Durch die Annahme dieser Streuphasen soll effektiv der Einfluß des gesamten  $72^\circ$  Sektors angenähert werden.

$$\eta(E) = \arctan(10(E - 0.5)) + \frac{\pi}{2}$$

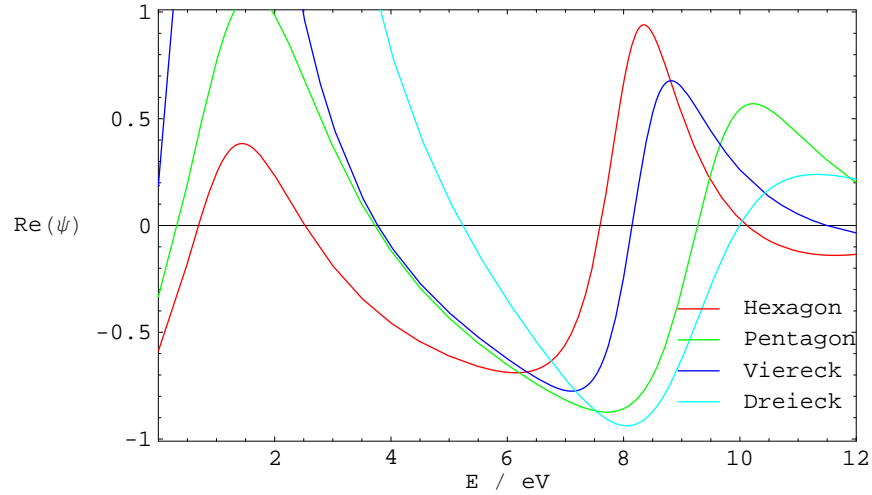


Für die interatomaren Abstände zwischen Nächstennachbarn wurde ein Wert von 2.4 Angström angenommen, was den typischen Werten innerhalb der Quasikristalle entspricht. Damit lassen sich nun energieabhängige Verläufe für das Rückstreufeld im Zentrum des Pentagons berechnen.

Die gesamte hier gezeigt Ableitung für das Pentagon wurde ebenso für andere rotations-symmetrische Strukturen in gleicher Art und Weise durchgeführt. Für ein Quadrat ergibt sich damit zum Beispiel die folgende Rückstreuamplitude im Zentrum des Quadrates:

$$\Psi_0 = \frac{-4i \sin(\eta) e^{2i\kappa r_{1,0} + i\eta}}{(\kappa r_{1,0})^2 \left( 1 - \frac{e^{i\eta} \sin(\eta)}{\kappa r_{1,0}} (2\sqrt{2} e^{i\kappa r_{1,2}} + e^{i\kappa r_{1,3}}) \right)} \quad (4.2.6)$$

Die sich ergebenden Realteile der Rückstreuamplituden im Zentrum der verschiedenen rotationssymmetrischen Anordnungen sind in Abb. 4.3 dargestellt.



**Abbildung 4.3:** *Rückstreuamplituden verschiedener rotationssymmetrischer Anordnungen*

Erkennt wird, daß sich für geringe Energien im Bereich von ca.  $2\text{ eV}$  eine Verstärkung des Rückstreufeldes gegenüber der Testwelle ergibt. Im Energiebereich der Resonanz der d-typischen Streuphasen (ca.  $6\text{ eV}$  bis  $8\text{ eV}$ ) ergibt sich eine unterschiedlich starke Minimierung der Testwelle durch das Rückstreufeld.

Das Pentagon nimmt also keine ausgezeichnete Rolle gegenüber anderen rotationssymmetrischen Strukturen, in Bezug auf die Möglichkeit sein Zentrum frei von Elektronendichte zu halten, ein. Vielmehr ist die konkrete Struktur der einzelnen Sektoren und deren chemische Dekorierung (beide Faktoren beeinflussen die effektiven Streuphasen) verantwortlich für die Minimierung der Elektronendichte im Zentrum.

## Kapitel 5

# Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es, die Anisotropie des elektrischen Transportes in Approximanten de-kagonaler Quasikristalle näher zu untersuchen. Um dieses Ziel zu erreichen, wurden zunächst mittels LMTO Rechnungen die Zustandsdichteverläufe bestimmt. Auf Basis der Kubo-Greenwood-Formel konnten unter Verwendung der LMTO-Ergebnisse die richtungsabhängigen elektrischen Transporteigenschaften der Approximanten bestimmt werden. Im Anschluß wurden spezielle Ausschnitte der Approximanten mittels Vielfachstreumethoden näher untersucht, um den konkreten Einfluß einzelner Teilbereiche auf die Transporteigenschaften zu bestimmen.

Die berechneten Zustandsdichteverläufe zeigen, daß die d-Resonanzen der Nickel- und Cobaltatome, im Gegensatz zu UPS-Messungen[SPG<sup>+</sup>97], nicht bei der selben Energie liegen. Für das d-Band des Nickels wurde eine um ca. ein Elektronenvolt tiefere Lage ermittelt, als für das Cobaltatom. Dieser Befund steht im Gegensatz zu den Ergebnissen der theoretisch ermittelten Kurven von Krajc[KHM00]. Er gibt die Lage der d-Resonanz des Nickels über der des Cobalts an. Die d-Bänder spalten jeweils in zwei Hauptpeaks auf. Im Bereich der Fermienergie wurde ein stabilisierendes Pseudogap mit einer Breite von ca. einem Elektronenvolt gefunden.

Die Stärke der Anisotropie des elektrischen Transportes beträgt rund  $\rho_{aper}/\rho_{per} = 7$  und bleibt damit um ca. 25 Prozent hinter den experimentellen Werten für das d-AlNiCo System zurück. Die Absolutwerte des elektrischen Widerstandes für die aperiodische Richtung  $\rho_{aper}(T = 0K) \approx 200\mu\Omega cm$  sind um ca. 30 Prozent kleiner als die experimentellen Werte. Für die periodische Richtung stimmen die Absolutwerte des elektrischen Widerstandes  $\rho_{per}(T = 0K) \approx 30\mu\Omega cm$  jedoch gut mit dem Experiment überein.

Die ermittelten Temperaturabhängigkeiten des elektrischen Widerstandes in aperiodischer Richtung stimmen mit dem Experiment überein. Bei Erwärmung des d-AlNiCo Systems auf 600K nimmt der Widerstand in aperiodischer Richtung um ca. 10 Prozent ab. Aufgrund der unzureichenden Berücksichtigung des Phononeneinflusses (nur durch Verbreiterung der Energieeigenwerte) konnte der Temperatureinfluß auf den elektrischen Widerstand in der periodischen Richtung nur unzureichend ermittelt werden. In aperiodischer Richtung ist die berechnete Temperaturabhängigkeit ca. um das 5-fache zu klein.

Es konnten sowohl in periodischer wie aperiodischer Richtung Ausschnitte gefunden werden, die durch ihre typischen strukturellen sowie chemischen Eigenschaften für eine hohe bzw. niedrige Leitfähigkeit verantwortlich sind.

Durch eine analytische Untersuchung der Elektronendichte im Zentrum eines Pentagons konnte gezeigt werden, daß diese Anordnung in der Lage ist ihr Zentrum frei von Elektronendichte zu halten. Dabei wurde der Einfluß des gesamten vom Zentrum des Pentagons ausge-

hende  $72^\circ$  Sektor durch effektive Streuphasen angenähert. Desweiteren konnte gezeigt werden, daß nicht nur das Pentagon, sondern auch dreieckige, viereckige und hexagonale Anordnungen in der Lage sind, ihr Zentrum frei von Elektronendichte zu halten.

Fortgeführt könnte die Untersuchung des Pentagons dadurch werden, daß der Einfluß des Pentagons auf die Strukturbildung des gesamten Systems näher erforscht wird. In den Elektronendichtebildern sind ausgehend von den Pentagons Verbindungslinien zu den benachbarten Pentagons zu erkennen. Diese Verbindungslinien sind symmetrisch angeordnet<sup>1</sup> und abwechselnd mit Al-Atomen bzw. Elektronendichteminima besetzt. Man könnte zum Beispiel diese Verbindungsebenen als Netzebenen im Sinne der Bragg-Gleichung auffassen und mit Hilfe eines ebenen Wellenansatzes untersuchen, unter welchen Bedingungen sich konstruktive beziehungsweise destruktive Interferenzen ergeben.

---

<sup>1</sup>fünffache Rotationssymmetrie



# Anhang



## Anhang A

# Berechnung der Zustandsdichte einer eingebetteten Atomkugel auf Basis der Greenfunktion

Die elektronische Zustandsdichte  $D(E)$  eines Systemes lässt sich aus den Energieeigenwerten  $E_n$  dieses Systemes bestimmen.

$$D(E) = \sum_n \delta(E - E_n) \quad (\text{A.0.1})$$

In die Berechnung der lokalen Zustandsdichte  $D_V(e)$  gehen nicht nur die entsprechenden Eigenwerte der Energie, sondern zusätzlich die Gewichtung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen im Gebiet V ein.

$$D_v(E) = \sum_n \delta(E - E_n) \int_V d^3\vec{r} |\varphi(\vec{r})|^2 \quad (\text{A.0.2})$$

Für die Zustandsdichte lässt sich ein allgemein gültiger Zusammenhang mit dem Greenschen Operator finden. Dieser Zusammenhang lässt sich durch die nachfolgende Umformung herleiten. Dabei wird  $\epsilon \rightarrow 0$  angenommen. Mit dieser Annahme lässt sich die Lorentzfunktion durch die  $\delta$ -Funktion ersetzen.

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{G}}^+(E) &= \sum_n \frac{|n\rangle \langle n|}{E + i\epsilon - E_n} \\ &= \sum_n |n\rangle \langle n| \cdot \left( \frac{E - E_n}{(E - E_n)^2 + \epsilon^2} - i \frac{\epsilon}{(E - E_n)^2 + \epsilon^2} \right) \\ &= \Re \left\{ \hat{\mathbf{G}}^+(E) \right\} - i\pi \sum_n |n\rangle \langle n| \cdot \delta(E - E_n) \end{aligned} \quad (\text{A.0.3})$$

Wie zu erkennen ist, besteht zwischen der Zustandsdichte und dem Greenschen Operator folgender Zusammenhang.

$$D(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Sp} \left[ \Im \left\{ \hat{\mathbf{G}}^+(E) \right\} \right] \quad (\text{A.0.4})$$

## ANHANG A. BERECHNUNG DER ZUSTANDSDICHTE EINER EINGEBETTETEN ATOMKUGEL AUF BASIS DER GREENFUNKTION

---

In Analogie dazu ergibt sich für die lokale Zustandsdichte:

$$\begin{aligned} D_V(E) &= -\frac{1}{\pi} \int_V d^3\vec{r} \Im \{G^+(\vec{r}, \vec{r}, E)\} \\ &= -\frac{1}{\pi} S p_v [\Im \{G^+(\vec{r}, \vec{r}, E)\}] \end{aligned} \quad (\text{A.0.5})$$

Mittels dieser allgemeingültigen Formel kann also nun auf Grund der Kenntnis der Greenfunktion aus der Streutheorie für ein spezielles System die Zustandsdichte einer eingebetteten Atomkugel berechnet werden.

$$D_R^s(E) = \sum_l (2l+1) \frac{k}{\pi} \int_0^R dr (r J_l(r))^2 \left( 1 + \Re \left\{ \frac{\sum T_{sL, sL}}{2l+1} \right\} \right) \quad (\text{A.0.6})$$

Die Streumatrix  $\mathbf{T}_{sL, s'L'}$  ist dabei gegeben durch (siehe Angang B):

$$\mathbf{T}_{sL, s'L'} = e^{i\eta_{s,l}} \langle \mathbf{sL} | (\mathbf{I} - \mathbf{P}\mathbf{F})^{-1} \mathbf{P} | \mathbf{s'L'} \rangle e^{i\eta_{s',l'}} \quad (\text{A.0.7})$$

## Anhang B

# Auswertung der Kubo-Greenwood-Formel mittels Vielfachstreuung

In diesem Anhang soll eine Möglichkeit zur Auswertung der Kubo-Greenwood-Formel auf Basis der Vielfachstremethode vorgestellt werden. Dabei wird im Abschnitt B.1 zunächst die Streutheorie allgemein sowie die Entwicklung der Greenfunktionen für Muffin-Tin Streuer erläutert. Der Abschnitt B.2 zeigen dann die Ableitung der Kubo-Greenwood-Formel, mittels der Streutheorie, zur Berechnung der Transporteigenschaften. Im Abschnitt B.3 wird dann das Supperzellenkonzept eingeführt, mit welchem Oberflächeneffekte eliminiert werden. Desweiteren wird auf die speziellen Problemen der numerischen Umsetzung eingegangen (Ewaldsummationsmethode, Dämpfungslänge und k-Sets).

### B.1 Grundlagen der formalen Streutheorie

Zur Beschreibung der Wechselwirkung einer Elektronenwelle mit einem Streupotential, eignet sich die quantenmechanische Streutheorie. Die Eigenfunktionen  $|\psi_n\rangle$  des gegebenen Problems werden von der Schrödingergleichung beschrieben:

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad (\text{B.1.1})$$

Der volle Hamiltonoperator  $\hat{H}$  läßt sich aus dem Hamiltonoperator des ungestörten Problems  $\hat{H}^0$  und dem zusätzlichen Streupotential  $V$  nach:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + V \quad (\text{B.1.2})$$

konstruieren. Die Lösung des ungestörten Problems  $\hat{H}^0|\psi_n^0\rangle = E_n^0|\psi_n^0\rangle$  sei dabei  $|\psi_n^0\rangle$ . Durch Parametrisierung der Energieeigenwerte mit  $E = \vec{k}^2$ , Substitution von  $\frac{2m}{\hbar^2}V$  mit  $U$  und der Definition von  $\hat{H}^0 \equiv \Delta$  geht man zu atomaren Rydberg-Einheiten über.

$$(E - \hat{H}^0)|\psi\rangle = U|\psi\rangle \quad (\text{B.1.3})$$

Diese umgeschriebene Schrödingergleichung läßt sich unter anderem durch Benutzung des Greenschen Operators lösen. Eine ausführliche Einführung sowie Anwendungsbeispiele findet man zum Beispiel in dem Buch von Gonis, „Green Functions for ordered and disordered

Systems“[Gon92].

$$\begin{aligned}\hat{G}_0^\pm &= \left(E \pm i0 - \hat{H}^0\right)^{-1} \\ \hat{G}^\pm &= \left(E \pm i0 - \hat{H}^0 - U\right)^{-1}\end{aligned}\tag{B.1.4}$$

Damit ergibt sich eine geänderte Form der SGL, welche als Lippmann-Schwinger-Gleichung bekannt ist.

$$|\psi\rangle = |\psi\rangle^0 + \hat{G}_0^\pm U|\psi\rangle\tag{B.1.5}$$

In dieser Darstellung der SGL lässt sich das Streubild bereits anschaulich diskutieren. Die regulären Wellen  $|\psi\rangle^0$  werden durch die das Potential  $U$  mit einlaufende (-) bzw. auslaufende (+) Streuwellen  $\hat{G}_0^\pm U|\psi\rangle$  überlagert.

Unter der Annahme eines Streupotentials mit geringer Wirkung, kann als Näherung für die Lösung der Wellenfunktion  $|\psi\rangle$  geschrieben werden:

$$|\psi\rangle = |\psi^0\rangle + \hat{G}^\pm U|\psi^0\rangle\tag{B.1.6}$$

Die Bestimmungsgleichung für den Greenschen Operator erhält man durch Umformung der beiden Gleichung B.1.4. Es ergibt sich die Dyson-Gleichung:

$$\begin{aligned}\hat{G}^\pm &= \left(\left(\hat{G}_0^\pm\right)^{-1} - U\right)^{-1} \\ \hat{G}^\pm &= \hat{G}_0^\pm + \hat{G}_0^\pm U \hat{G}_0^\pm + \hat{G}_0^\pm U \hat{G}_0^\pm U \hat{G}^\pm\end{aligned}\tag{B.1.7}$$

### Der Greensche Operator in Energie- und Ortsdarstellung

Um den Greenschen Operator in Energiedarstellung zu bringen, wird jeweils eine „Eins“ in Form der Energie-Eigenfunktionen des ungestörten Systemes von links bzw. rechts an den Operator multipliziert.

$$\begin{aligned}\hat{G}_0^\pm &= \sum_{n,m} |\psi_0^n\rangle \langle \psi_0^n| \hat{G}_0^\pm |\psi_0^m\rangle \langle \psi_0^m| \\ \hat{G}_0^\pm &= \sum_{n,m} |\psi_0^n\rangle (E \pm i0 - E_0^n)^{-1} \delta_{nm} \langle \psi_0^m| \\ \hat{G}_0^\pm(E) &= \sum_n \frac{|\psi_0^n\rangle \langle \psi_0^n|}{E \pm i0 - E_0^n}\end{aligned}\tag{B.1.8}$$

Durch Projektion in den Ortsraum erhält man einen Zusammenhang zwischen der Greenfunktion  $G(\vec{r}, \vec{r}', E)$  und dem Greenschen Operator  $\hat{G}_0^\pm$ , welcher ja einen Hilbert-Operator darstellt.

$$\hat{G}_0^\pm(E) = \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| G_0^\pm(\vec{r}, \vec{r}', E) |\vec{r}'\rangle \langle \vec{r}'|\tag{B.1.9}$$

Damit lässt sich die Lippmann-Schwinger-Gleichung (Gl. B.1.5) und die Dyson-Gleichung (Gl. B.1.7) in integraler Form schreiben:

$$\begin{aligned}\psi(\vec{r}) &= \psi^0(\vec{r}) + \int d^3\vec{r}' G_0^\pm(\vec{r}, \vec{r}', E) U(\vec{r}') \psi^0(\vec{r}') \\ G(\vec{r}, \vec{r}') &= G_0(\vec{r}, \vec{r}') + \int d^3\vec{r}'' G_0(\vec{r}, \vec{r}'') U(\vec{r}'') G(\vec{r}'', \vec{r}')\end{aligned}\tag{B.1.10}$$

Die Gestalt der Greenfunktion selbst richtet sich nun nach der Art des Potentials und dem Verhalten der Streuer. Werden zum Beispiel höhere Drehimpulsanteile gestreut bzw. vom Streuer erzeugt.

## Ableitung der Greenfunktion für ein System von Muffin-Tin Streuern

Zur Untersuchung eines Systems von Atomen mittels Vielfachstreuung muß die Greensche Funktion dieses Systemes in Drehimpulskomponenten  $L = (l, m)$  entwickelt werden. Dabei sollen die einzelnen Voronoizellen durch volumengleiche Kugeln mit dem Mittelpunkt  $\vec{R}$  und den Radien  $s_{\vec{R}}$  ersetzt werden.

Die Basislösungen ( $X = J, H^+$ ) für die Entwicklung sollen von der folgende Form sein.

$$X_L(\vec{r}|\vec{R}) = i^l X_l(\kappa r|\vec{R}) Y_{l,m}(\hat{r}|\vec{R}) \quad (\text{B.1.11})$$

Es erfolgt also eine Separation in den Radialteil  $X_l$  der Gesamtfunktion und den winkelabhängige Anteil (beschrieben durch die Kugelflächenfunktionen  $Y_{l,m}$ ).

Für das Potential der einzelnen Atomkugeln soll ein Muffin-Tin Potential (MT-Potential) angenommen werden. Innerhalb der MT-Kugel soll ein rein sphärisches Potential - zwischen den einzelnen MT-Kugeln ein konstanter Potentialverlauf  $V_0^{MT}$  vorliegen. Die Streueigenschaften der einzelnen MT-Kugeln in dem jeweiligen Drehimpulskanal werden beschrieben durch Streuphasen  $\eta_{\vec{R},l}$ .

Durch die Definition des gegebenen Potentials können jetzt geeignete Funktionen bestimmt werden, welche der SGL im Aussenraum<sup>1</sup> genügen. Die regulären Lösungen werden mit  $J_{\vec{R},l}$  und die singulären Lösungen mit  $H_{\vec{R},l}^+$  bezeichnet.

$$\begin{aligned} J_{\vec{R},l} &= e^{-i\eta_{\vec{R},l}} \left( j_{\vec{R},l}(\kappa r) + i\kappa f_{\vec{R},l} h_{\vec{R},l}^{(1)}(\kappa r) \right) \\ H_{\vec{R},l}^+ &= e^{-i\eta_{\vec{R},l}} h_{\vec{R},l}^{(1)}(\kappa r) \end{aligned} \quad (\text{B.1.12})$$

Die Funktion  $f_{\vec{R},l}$  beschreibt dabei die Streuamplituden der MT-Kugel am Ort  $\vec{R}$  im Drehimpulskanal  $l$ .

$$f_{\vec{R},l} = \frac{1}{\kappa} e^{-i\eta_{\vec{R},l}} \sin(\eta_{\vec{R},l}) \quad (\text{B.1.13})$$

Unter den vorangegangenen Definitionen ergibt sich für die Entwicklung der Greenschen Funktion nach Drehimpulskomponenten ( $r' < r$ ) [SS92]:

$$G_{\vec{R},\vec{R}'}^{\pm}(\vec{r},\vec{r}',E) = -i\kappa \sum_L \left[ \delta_{\vec{R},\vec{R}'} H_{\vec{R},L}^+(\vec{r}) J_{\vec{R},L}^*(\vec{r}') + \sum_{L'} \left( J_{\vec{R},L}(\vec{r}) \mathbf{T}_{\vec{R},\vec{R}'} J_{\vec{R}',L'}^*(\vec{r}') \right) \right] \quad (\text{B.1.14})$$

Dabei werden die lokalen regulären Funktionen  $J_{\vec{R},L}$  durch die Koeffizienten der Streumatrix  $\mathbf{T}$  an das gesamte System angekoppelt. Die Matrix  $\mathbf{T}$  kann durch das Vielfachstreuproblem für Vakuumwellen bestimmt werden.

<sup>1</sup>Mit Aussenraum sind die Bereiche zwischen den MT-Kugeln gemeint

Emitiert das Atom  $\tilde{\mathbf{R}}'$  im Kanal  $L'$  eine singular „auslaufende“ Vakuumwelle, so fällt am Atom  $\tilde{\mathbf{R}}$  im Kanal  $L$  das Primärfeld  $\psi^0_{\tilde{\mathbf{R}},L}$  ein. Allgemein ergibt sich das Primärfeld durch die Matrix  $\mathbf{P}$  welche die Propagation beschreibt.

$$|\psi^0\rangle = \mathbf{P}|\mathbf{R}'L'\rangle \quad (\text{B.1.15})$$

$$\mathbf{P}_{\tilde{\mathbf{R}}L,\tilde{\mathbf{R}}'L'} = (1 - \delta_{\tilde{\mathbf{R}},\tilde{\mathbf{R}}'}) \sum_{\tilde{L}} \left( \Gamma(L, \tilde{L}, L') h_{\tilde{L}}^{(1)}(\tilde{\mathbf{R}} - \tilde{\mathbf{R}}') \right) \quad (\text{B.1.16})$$

Die eigentlich Streuwirkung der einzelnen MT-Kugeln wird durch die Matrix  $\mathbf{F}$  beschrieben, welche diagonal ist und den einzelnen MT-Kugeln die jeweiligen Streuamplituden  $f_{\tilde{\mathbf{R}},l}$  zuordnet.

$$\mathbf{F}_{\tilde{\mathbf{R}}L,\tilde{\mathbf{R}}'L'} = \delta_{\tilde{\mathbf{R}},\tilde{\mathbf{R}}'} \delta_{L,L'} i\kappa f_{\tilde{\mathbf{R}},l} \quad (\text{B.1.17})$$

Durch mehrfache Wiederholung des Streuprozesses (beschrieben durch  $\mathbf{F}$ ) und des anschließenden Ausbreitungsprozesses (beschrieben durch  $\mathbf{P}$ ) wird sich ein resultierendes Feld  $|\Psi\rangle$  einstellen, welches aus dem Primärfeld  $|\Psi^0\rangle$  und dem Streufeld  $\mathbf{P}\mathbf{F}|\Psi\rangle$  aller Atomkugeln zusammengesetzt ist.

$$|\Psi\rangle = |\Psi^0\rangle + \mathbf{P}\mathbf{F}|\Psi\rangle = (\mathbf{I} - \mathbf{P}\mathbf{F})^{-1}|\Psi^0\rangle \quad (\text{B.1.18})$$

Leicht zu sehen ist die Analogie dieser Gleichung zur Lippmann-Schwinger-Gleichung (Gl. B.1.5). Durch Projektion kann nun die Streumatrix  $\mathbf{T}$  bestimmt werden.

$$\mathbf{T}_{\tilde{\mathbf{R}}L,\tilde{\mathbf{R}}'L'} = e^{i\eta_{\tilde{\mathbf{R}}'}} \langle \tilde{\mathbf{R}}L | (\mathbf{I} - \mathbf{P}\mathbf{F})^{-1} \mathbf{P} | \tilde{\mathbf{R}}'L' \rangle e^{i\eta_{\tilde{\mathbf{R}}}} \quad (\text{B.1.19})$$

Innerhalb der Streumatrix sind die Faktoren  $e^{i\eta}$  für den Übergang zwischen den MT-Kugeln und dem Vakuum verantwortlich.

## B.2 Brechnung der Transporteigenschaften

Das im vorangegangenen Abschnitt dargestellte Vielfachstreukonzept gibt die Möglichkeit genauere Aussagen über die Transporteigenschaften von Materialien zu machen als zum Beispiel die auf Einfachstreuung basierende Ziman-Formel. Insbesondere ist dies für stark streuende Materialien (wie es die Übergangsmetalle sind) erforderlich, da hier die Einfachstreunäherung nur noch unzureichende Aussagen über die Leitfähigkeit ermöglicht.

Die Berechnung der elektrischen und optischen Transporteigenschaften soll nun nach der Kubo-Greenwood-Formel [Kub57, Gre58] erfolgen. Als Ausgangspunkt dient der spektrale Leitfähigkeitstensor  $\hat{\sigma}$ :

$$\hat{\sigma}_{\mu\nu}(E) = 2 \frac{\pi \hbar e^2}{V} \sum_{i,j} \langle \Psi^i | \hat{v}_\mu | \Psi^j \rangle \langle \Psi^j | \hat{v}_\nu | \Psi^i \rangle \delta(E - E_i) \delta(E - E_j) \quad (\text{B.2.1})$$

Hier bezeichnet  $V$  das Volumen und  $|\Psi^i\rangle, |\Psi^j\rangle$  die Eigenvektoren des gegebenen Systemes zu den Energieeigenwerten  $E_{i,j}$ . Der Vorfaktor 2 berücksichtigt beide Spinkomponenten.  $\hat{v}_{\mu,\nu} = \hbar/(im_e) \partial/\partial(\mu, \nu)$  bezeichnet die Richtungsableitung des Geschwindigkeitsoperators nach der Richtung  $\mu$  bzw.  $\nu$ .



Es soll nun ein Übergang von der Darstellung in Wellenfunktionen zu einer Darstellung auf Basis der Greenfunktion des Systemes erfolgen[But85]. Dabei werden die folgenden drei Beziehungen genutzt und damit der Spektraloperator  $\hat{\rho}$  eingeführt.

$$\hat{\rho}(E) = -\frac{1}{\pi} \Im(G^+(E)) = \sum_i |\Psi^i\rangle \delta(E - E_i) \langle \Psi^i| \quad (\text{B.2.2})$$

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(E) |\Psi^i\rangle &= \delta(E - H) |\Psi^i\rangle = \delta(E - E_i) |\Psi^i\rangle \\ \mathbf{I} &= \int d^3\vec{r} |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| \end{aligned} \quad (\text{B.2.3})$$

Damit ergibt sich für die spektrale Leitfähigkeit:

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_{\mu\nu}(E) &= 2 \frac{\pi \hbar e^2}{V} \sum_i \langle \Psi^i | \hat{v}_\mu \hat{\rho} \hat{v}_\nu | \Psi^i \rangle \delta(E - E_i) \\ \hat{\sigma}_{\mu\nu}(E) &= 2 \frac{\pi \hbar e^2}{V} \sum_i \langle \Psi^i | \hat{v}_\mu \hat{\rho} \hat{v}_\nu \hat{\rho} | \Psi^i \rangle \\ \hat{\sigma}_{\mu\nu}(E) &= 2 \frac{\pi \hbar e^2}{V} \frac{1}{\pi^2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \int_{\vec{R}} d^3\vec{r} \int_{\vec{R}'} d^3\vec{r}' \left[ \hat{v}_\mu \Im \left( G_{\vec{R}, \vec{R}'}^+(\vec{r}, \vec{r}', E) \right) \right] \\ &\quad \left[ \hat{v}_\nu' \Im \left( G_{\vec{R}', \vec{R}}^+(\vec{r}', \vec{r}, E) \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{B.2.4})$$

Die Greenfunktion wird nun nach den Drehimpulskanälen entwickelt (siehe Abs. B.1), anschließend wird der Imaginärteil davon gebildet.

$$\Im \left( G_{\vec{R}, \vec{R}'}^+(\vec{r}, \vec{r}', E) \right) = -\kappa \left[ \frac{2m_e}{\hbar^2} \right] \sum_{L, L'} J_{\vec{R}, L}(\vec{r}) \left( \mathbf{I} + \frac{1}{2}(\mathbf{T} + \mathbf{T}^\dagger) \right)_{\vec{R}, L, \vec{R}', L'} J_{\vec{R}', L'}^*(\vec{r}') \quad (\text{B.2.5})$$

Der Vorfaktor  $\left[ \frac{2m_e}{\hbar^2} \right]$  ergibt sich durch die Verwendung von SI-Einheiten. Der hermitesche Anteil der Matrix  $\mathbf{T}$  ist  $\frac{1}{2}(\mathbf{T} + \mathbf{T}^\dagger)$ . Der so erhaltene Imaginärteil der Greenfunktion wird nun in die Gleichung für die spektrale Leitfähigkeit eingesetzt. Unter Verwendung der dimensionslosen Geschwindigkeitsmatrix  $\tilde{\mathbf{Q}}$  ergibt sich:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{Q}}_{\vec{L}, L}^\mu(\vec{\epsilon}_\mu) &= \frac{m}{\hbar} \kappa^2 \int d^3\vec{r} J_{\vec{L}}^*(\vec{r}) \hat{v}_\mu J_{\vec{L}}(\vec{r}) \\ \tilde{\mathbf{Q}}_{\vec{L}', \vec{L}}^\nu(\vec{\epsilon}_\nu) &= \frac{m}{\hbar} \kappa^2 \int d^3\vec{r}' J_{\vec{L}'}^*(\vec{r}') \hat{v}_\nu J_{\vec{L}}(\vec{r}') \end{aligned} \quad (\text{B.2.6})$$

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_{\mu\nu}(E) &= 2 \frac{\hbar e^2}{V\pi} \left[ \frac{2m_e}{\hbar^2} \right]^2 \kappa^2 \sum_{\vec{R}, L, \Lambda} \sum_{\vec{R}', L', \Lambda'} \tilde{\mathbf{Q}}_{\vec{L}, \Lambda}^\mu(\vec{\epsilon}_\mu) \left( \mathbf{I} + \frac{1}{2}(\mathbf{T} + \mathbf{T}^\dagger) \right)_{\vec{R}, L, \vec{R}', L'} \\ &\quad \tilde{\mathbf{Q}}_{\vec{R}', L', \vec{R}, L}^\nu(\vec{\epsilon}_\nu) \left( \mathbf{I} + \frac{1}{2}(\mathbf{T} + \mathbf{T}^\dagger) \right) \end{aligned}$$

Wenn man  $\mathbf{S}$  gleich  $(\mathbf{I} + \frac{1}{2}(\mathbf{T} + \mathbf{T}^\dagger))$  setzt erhält man folgende Form:

$$\hat{\sigma}_{\mu\nu}(E) = \frac{16e^2}{\hbar a_0} \frac{1}{\kappa^2 V} \text{Tr} (Q^\mu(\vec{\epsilon}_\mu, E) S(E) Q^\nu(\vec{\epsilon}_\nu, E) S(E)) \quad (\text{B.2.7})$$

Der Vorfaktor  $\frac{e^2}{\hbar a_0}$  entspricht  $1/137\mu\Omega cm$  und bewirkt für die in atomaren bzw. Rydberg Einheiten einzusetzenden Größen den Übergang zu SI-Einheiten.

Auf Basis dieser Gleichung ist es möglich durch Auswertung der Vielfachstreuungsergebnisse auf die Leitfähigkeit eines Materiales zu schließen. Dabei ist zu beachten, daß im Gegensatz zur Berechnung der Zustandsdichte hier nicht nur einmal das sich einstellende Rückstreuungsfeld untersucht wird, sondern der Übergang zwischen zwei derartige Prozesse untersucht werden muß.

## Berechnung der Geschwindigkeitsmatrix

Gesucht wird eine Form für die Geschwindigkeitsmatrix  $\tilde{Q}$ , welche sich in geeigneter Art und Weise innerhalb eines Computerprogrammes umsetzen läßt.

Nehmen wir zwei Funktionen  $\Phi_\alpha^*$  und  $\Phi_\beta$  definiert, die denn folgenden Bedingungen genügen:

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} + (E - V(\vec{r})) \right] \Phi_\alpha^* &= 0 \\ \left[ \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} + (E - V(\vec{r})) \right] \Phi_\beta &= 0 \end{aligned} \quad (\text{B.2.8})$$

Multipliziert man nun die erste Gleichung mit  $\Phi_\beta$ , die zweite Gleichung mit  $\Phi_\alpha^*$  und bildet die Differenz zwischen den beiden Gleichung so erhält man:

$$\frac{\partial}{\partial \vec{r}} \left( \Phi_\alpha^* \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \Phi_\beta - \Phi_\beta \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \Phi_\alpha^* \right) = 0 \quad (\text{B.2.9})$$

Nach einigen Umformungen erhält man unter Zuhilfenahme des Richtungsvektores  $\hat{n}$  die folgende Beziehung:

$$\frac{1}{2} \int_S d\vec{A} \left[ (\hat{n} \vec{r}) \left( \Phi_\alpha^* \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \Phi_\beta - \Phi_\beta \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \Phi_\alpha^* \right) - \hat{n} \Phi_\alpha^* \Phi_\beta \right] = \int_V d^3 \vec{r} \Phi_\alpha \Phi_\beta \quad (\text{B.2.10})$$

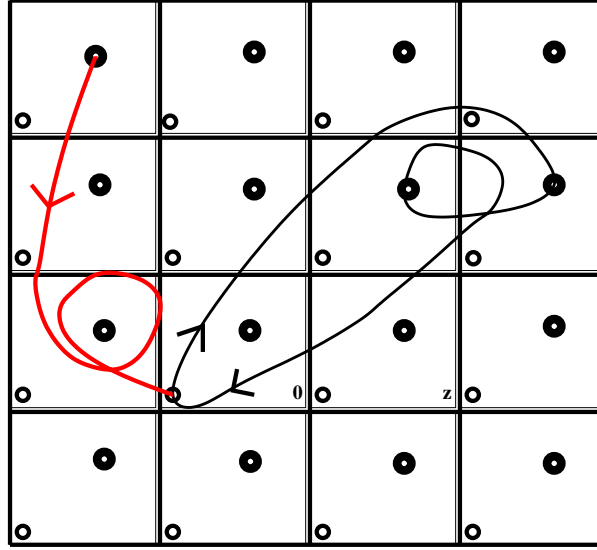
Dabei wird der Term  $\hat{n} \Phi_\alpha^* \Phi_\beta$  im ausgedehnten System Null, da sich das Oberflächenintegral  $\int d\vec{A} \hat{n}$  bei der Summierung über die einzelnen Voronoizellen aufhebt. Setzt man nun  $\Phi_\alpha = J_L$  und  $\Phi_\beta = J_{L'}$  ergibt sich bei Separation nach radialabhängigen bzw. winkelabhängigen Anteilen (da nur über winkelabhängige Anteile integriert wird) der folgende Zusammenhang:

$$\tilde{Q} = i^{l'-l-1} R_{WS}^2 \left[ (J_l J_{l'}' - J_{l'} J_l') + J_l J_{l'} \right]_{R_{WS}} \int d\Omega Y_L^* (\hat{n} \hat{r}) Y_{L'} \quad (\text{B.2.11})$$

Diese Form der Geschwindigkeitsmatrix läßt sich nun computergestützt berechnen.

## B.3 Einbau periodischer Randbedingungen durch die Superzellenmethode

Durch den Einbau von periodischen Randbedingungen wird es möglich Oberflächeneffekte zu eliminieren. Desweiteren können so langreichweitige Effekte mit berücksichtigt werden. Im Rahmen der Superzellenmethode wird die gegebene Einheitszelle periodisch in alle Richtung fortgesetzt. Es ergibt sich ein unendlich ausgedehnter Superkristall.



**Abbildung B.1:** Modell eines Superkristalls - schwarz: geschlossener Streuweg - rot: offener Streuweg

Startet nun von einem Atom in der Grundzelle ein Welle, welche den Grundkristall zu einer benachbarten Zelle hin verläßt, so wird aufgrund der geforderten Periodizität auch eine Welle aus der entgegengesetzten Richtung in den Grundkristall eintreten. Scheinbar emittiert die Nachbarzelle  $\vec{z}$  gleichzeitig zur Grundzelle  $\vec{0}$  auch eine Welle. Die beiden Wellen unterscheiden sich lediglich durch eine Phasenverschiebung  $e^{i\vec{k}\vec{z}}$ .

Für die elektronischen Zustände des Superkristalls besteht Blochsymmetrie. Um nun mittels der Vielfachstreuung Aussagen treffen zu können, muß das zu konstruierende Primärfeld, welches uns die Rückstreuung des gegebenen Systems liefern soll, auch den Bedingungen dieser Symmetrie genügen.

$$|\Psi^0(\vec{k})\rangle = e^{i\eta_l} P \sum_{\vec{z}} e^{i\vec{k}\vec{z}} |\vec{z}sL\rangle \quad (\text{B.3.1})$$

Um nun die Zustandsdichte der einzelnen Atomkugeln in der Grundzelle bestimmen zu können ist eine geeignetes Primärfeld nötig. Die Bedingung ist, daß die Überlagerung der einzelnen Blochwellen  $|\Psi^0(\vec{k})\rangle$  nur ein Primärfeld in der Zelle Null ergibt.

$$SUP \left( |\Psi^0(\vec{k})\rangle \right) = e^{i\eta_l} P |\vec{0}sL\rangle \quad (\text{B.3.2})$$

Aufgrund der Linearität folgt, daß sich das ergebende Wellenfeld in der Grundzelle auch durch Superposition ergibt:

$$|\Psi\rangle = SUP \left( |\Psi(\vec{k})\rangle \right) \quad (\text{B.3.3})$$

$$|\Psi\rangle = \int_{1.BZ} \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3/V} |\Psi(\vec{k})\rangle \quad (\text{B.3.4})$$

Diese Integration über die erste Brillouinzone führt zu einer gegenseitigen Auslöschung der virtuellen Quellen. Dadurch werden die störenden Summanden, welche sich aus den offenen

Streuwege ergeben, eliminiert. (siehe Abb. B.1). Da jedoch eine vollständige Summation über die Brillouinzone numerisch zu aufwendig wäre, werden nur ausgewählte  $\vec{k}$ -Werte berücksichtigt. Die Definition dieser speziellen k-Set's und einer Dämpfungslänge werden im nächsten Abschnitt behandelt.

### Dämpfungslänge und k-Set's

Die Einführung einer Dämpfungslänge bindet sich an die Einführung der k-Set's, da durch die Beschränkung der Summation auf ausgewählte Punkte innerhalb der 1. BZ, nun nicht mehr alle offenen Streuwege innerhalb der Summation eliminiert werden. Es wird also eine Dämpfungslänge  $\Lambda$  definiert. Sie führt dazu, daß zu den Propagatoren Faktoren der folgenden Form hinzukommen:

$$e^{-\frac{|\vec{z}+\vec{r}|}{\Lambda}} \quad (\text{B.3.5})$$

Der Dämpfungsfaktor sorgt also dafür, daß die Amplitude von Wellen, deren Ursprung eine Entfernung von  $\Lambda$  zum betrachteten Ort haben, um das 1/e-fache verringert wird. Von der Größendimension her sollte  $\Lambda$  nicht kleiner als die Seitenlänge einer Grundzelle des Superkristalls gewählt werden.

Der Grenzübergang  $\Lambda \rightarrow \infty$  führt zu dem ungedämpften Fall. Der Dämpfungsfaktor mindert den kohärenten Anteil am Gesamtstreuungsfeld, welcher durch die entfernten Atome erzeugt wird und simuliert damit eine gewisse Unordnung sowie Temperatureinflüsse innerhalb des Materiales.

Die Auswahl geeigneter k-Set's  $\vec{k}$  erfolgt nach der Bedingung:

$$\sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{z}} = 0 \quad \text{für alle } \vec{z}: \quad 0 < |\vec{z}| \leq \Lambda \quad (\text{B.3.6})$$

Je größer die Anzahl an  $\vec{k}$ -Punkten innerhalb des gewählten k-Set's ist, desto größer ist die Anzahl der Zellen innerhalb des Superkristalles, aus denen keine fehlerhaften Anteile durch offene Streuwege zu der Summation über die 1.BZ hinzukommen.

### Ewaldsummationsmethode für Hankelfunktionen

Da die Hankelfunktionen näherungsweise proportional zu  $1/r$  sind, konvergieren Summen über diese Funktionen mit wachsendem  $r$  nur schlecht. Dieses Konvergenzproblem wird mit der Ewaldmethode gelöst. Nach [AS84] läßt sich die Hankelfunktion auch durch folgendes Integral beschreiben:

$$h_l^{(1)}(n\kappa r) = \frac{1}{i n \kappa} \left( \frac{2r}{n\kappa} \right)^l \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_C du u^{l-1/2} e^{-ur^2 + (n\kappa)^2/4u} \quad (\text{B.3.7})$$

Der Integrationsweg  $C$  in der komplexen Ebene  $u$  läßt sich nun so legen, daß das Integral in zwei Anteile aufgespalten wird, wovon der Anteil mit großem  $u$  gut konvergiert. Der andere Anteil wird durch Fouriertransformation in einen gleichfalls gut konvergierenden Reziprokitersumme umgeformt. Dabei wird ein Trennparameter  $T$  zwischen den beiden Teilstücken des Integrationsweges eingeführt. Der langreichweitige Anteil der Hankelfunktion konvergiert für  $|u| \rightarrow 0$  sofern gilt:  $2 \arg(n) - \pi/2 > \arg(u) > 2 \arg(n) - 3\pi/2$ , der kurzreichweitige Anteil konvergiert für  $|u| \rightarrow \infty$  sofern gilt  $\pi/2 > \arg(u) > -\pi/2$ .

Durch den Trennparameter wird also gleichzeitig beeinflusst ob auf dem kurz- oder langreichweitigen Anteil ein größeres Gewicht liegen soll und welcher der beiden Anteile besser konvergiert.

Die Integration des kurzreichweitigen Anteiles erfolgt dabei direkt durch das oben gegebene Integral. Die Berechnung des langreichweitigen Anteiles erfolgt nach einer Fouriertransformation.

$$h_l^{(1)long}(n\kappa r) = \frac{1}{in\kappa} \int \frac{d^3\vec{q}}{(2\pi)^3} v_l(\vec{q}) e^{i\vec{q}\vec{r}} \quad (\text{B.3.8})$$

$$v_l(\vec{q}) = in\kappa \int d^3\vec{r} h_l^{(1)long}(n\kappa r) e^{-i\vec{q}\vec{r}} \quad (\text{B.3.9})$$

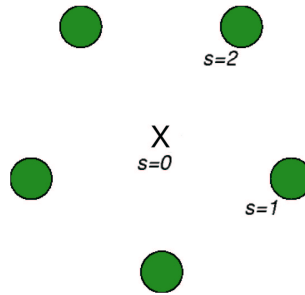
Eine genauer Ausführung über die Ewald-Methode kann in [Sol82] nachgelesen werden.



## Anhang C

# Rotationssymmetrisches Vielfachstreuprobblem

Im nachfolgenden Anhang soll der Nachweis erbracht werden, daß zwischen den einzelnen Amplitude  $\Psi_{sL}$  der Wellenfunktionen von Elektronen, die zu Atomen innerhalb einer rotationsymmetrischen Anordnung gehören, eine ähnliche Symmetrie besteht, wie die Blochsymmetrie für Translationsgitter.



**Abbildung C.1:** *Struktur und Indizierung der gegebenen pentagonalen Anordnung*

Das gegebene Vielfachstreuprobblem (Gl. C.0.1) ohne Blochsymmetrie soll den Ausgangspunkt darstellen. Die Abb. C.1 stellt die Struktur dar und definiert die Indizierung der Atome (in mathematisch positivem Drehsinn). Der Index „0“ bezeichnet das Zentrum der Anordnung. Die Herleitung erfolgt für  $S$  Atome, d.h. die hier gezeigten Formeln gelten nicht nur für ein Pentagon. Das Zentrum wird nicht mit in die Vielfachstreuung einbezogen.

$$\Psi_{sL} = \Psi_{sL}^0 + \sum_{s'(\neq s), L'} P_{sL, s' L'} F_{L'} \Psi_{s' L'} \quad (\text{C.0.1})$$

Zunächst soll die Symmetrie innerhalb des Primärfeldes  $\Psi_{sL}^0$  gezeigt werden. Selbiges entsteht durch eine „1“-Welle im Drehimpulskanal Null, welche durch den Propagator  $P_{sL, 00}$  zu den einzelnen Atomen propagiert wird. Führt man jetzt für jedes der Atome auf dem Ring ein Koordinatensystem ein, für welches gilt, daß die z-Richtung senkrecht auf der Ebene steht und die x-Achse ins Zentrum zeigt. So ergibt sich für alle Atome innerhalb ihres Koordinatensystems das gleiche Wellenfeld. Transformiert man nun die verschiedene Koordinatensysteme zu dem Koordinatensystem, daß für das erste Atom festgelegt wurde, so erhält man die gesuchte Symmetrie zwischen den einzelnen Wellenfunktionen. Diese Symmetrie soll nun in der

Gleichungsfolge C.0.2 systematisch hergeleitet werden. Mit  $S$  ist dabei die Anzahl der Atome auf dem Ring bezeichnet.

$$\begin{aligned}
 \Psi_{sL}^0 &= 1 P_{sL,00} \\
 &= \sum_{\tilde{L}} \Gamma(L, \tilde{L}, 0) h_{\tilde{L}}^{(1)}(\vec{r}_s) \\
 &= \sum_{\tilde{L}} \int d\Omega (Y_L Y_{\tilde{L}}) h_{\tilde{L}}^{(1)}(\vec{r}_s) \\
 &= \sum_{\tilde{L}} (-1)^{\tilde{m}} \delta_{L,-\tilde{L}} h_{\tilde{L}}^{(1)}(\vec{r}_s) \\
 &= (-1)^m h_{-L}^{(1)}(\vec{r}_s) \\
 &= i^l h_l^{(1)}(r_1) \sqrt{4\pi} Y_L^*(\hat{r}_s) \\
 &= i^l h_l^{(1)}(r_1) \sqrt{4\pi} Y_L^*(\hat{r}_1) e^{-im(s-1)\frac{2\pi}{S}} \\
 &= h_L^{*(1)}(\vec{r}_1) e^{-im(s-1)\frac{2\pi}{S}} \\
 &= \Psi_{1L}^0 e^{-im(s-1)\frac{2\pi}{S}}
 \end{aligned} \tag{C.0.2}$$

Erkennbar ist, daß sich das einfallende Primärfeld eines beliebigen Atomes  $s$  auf dem Ring durch den Faktor  $e^{-im(s-1)\frac{2\pi}{S}}$  aus dem Primärfeld  $\Psi_{1L}^0$  beim Atom 1 ableiten läßt. Dadurch läßt sich das Vielfachstreuproblem mit Symmetrie im Primärfeld vereinfacht schreiben.

$$\Psi_{sL} = \Psi_{1L}^0 e^{-im(s-1)\frac{2\pi}{S}} + \sum_{s'(\neq s), L'} P_{sL, s'L'} F_{L'} \Psi_{s'L'} \tag{C.0.3}$$

Nachfolgend soll gezeigt werden, daß eine äquivalente Symmetrie im Ergebnisfeld  $\Psi_{sL}$  besteht. Dazu wird zunächst der Zusammenhang zwischen den beiden Propagatoren  $P_{sL, s'L'}$  und  $P_{(s-1)L, (s'-1)L'}$  untersucht.

$$P_{(s-1)L, (s'-1)L'} = \sum_{\tilde{L}} \Gamma(L, \tilde{L}, L') h_{\tilde{L}}^{(1)}(\vec{r}_{s-1} - \vec{r}_{s'-1}) \tag{C.0.4}$$

Dabei ist der Betrag des Differenzvektors  $|\vec{r}_{s-1} - \vec{r}_{s'-1}|$  gleich dem Betrag des Differenzvektors  $|\vec{r}_s - \vec{r}_{s'}|$ . Damit wirkt Die Verringerung des Indexes wirkt sich also im Radialteil der Hankelfunktion nicht aus.

$$P_{(s-1)L, (s'-1)L'} = \sum_{\tilde{L}} \Gamma(L, \tilde{L}, L') h_{\tilde{L}}^{(1)}(|\vec{r}_s - \vec{r}_{s'}|) i^{\tilde{l}} \sqrt{4\pi} Y_{\tilde{L}}(\widehat{\vec{r}_{s-1} - \vec{r}_{s'-1}}) \tag{C.0.5}$$

In den Kugelflächenfunktionen erfolgt eine Drehung des Einheitsvektors  $\widehat{\vec{r}_{s-1} - \vec{r}_{s'-1}}$  um einen Winkel von  $-\frac{2\pi}{S}$  in Bezug auf den Einheitsvektor  $\widehat{\vec{r}_s - \vec{r}_{s'}}$ . Geht man also wieder zu den Indizes  $s, s'$  über, spaltet sich innerhalb der Kugelflächenfunktion ein Faktor  $e^{-i\tilde{m}\frac{2\pi}{S}}$  ab. Damit läßt sich die Formel wieder auf den Propagator  $P_{sL, s'L'}$  zurückführen, sofern man unter Berücksichtigung der Auswahlregel  $m' = m + \tilde{m}$  die Magnetquantenzahl  $\tilde{m}$  ersetzt.

$$\begin{aligned}
 P_{(s-1)L, (s'-1)L'} &= P_{sL, s'L'} e^{-i(m'-m)\frac{2\pi}{S}} \\
 P_{sL, s'L'} &= P_{(s-1)L, (s'-1)L'} e^{i(m'-m)\frac{2\pi}{S}}
 \end{aligned} \tag{C.0.6}$$



Es soll nun diese Veränderung des Indexes nicht nur um einen Schritt ausgeführt werden, sondern  $(s-1)$  mal. Dadurch wird der Propagator  $P_{sL,s'L'}$  auf den Propagator  $P_{1L,(s'-(s-1))L'}$  zurückgeführt. Der Winkel um den die richtungsabhängigen Einheitsvektoren gedreht werden ist damit  $-\frac{2\pi}{S}(s-1)$ . Für den Propagator folgt analog zu C.0.6:

$$P_{sL,s'L'} = P_{1L,(s'-(s-1))L'} e^{i(m'-m)\frac{2\pi}{S}(s-1)} \quad (\text{C.0.7})$$

Dieser transformierte Propagator soll nun in das Vielfachstreuproblem eingesetzt werden:

$$\begin{aligned} \Psi_{sL} &= \Psi_{1L}^0 e^{-im(s-1)\frac{2\pi}{S}} + \sum_{s'(\neq s),L'} P_{1L,(s'-s+1)L'} e^{i(m'-m)\frac{2\pi}{S}(s-1)} F_{l'} \Psi_{s'L'} \\ \Psi_{sL} e^{im(s-1)\frac{2\pi}{S}} &= \Psi_{1L}^0 + \sum_{s'(\neq s),L'} P_{1L,(s'-s+1)L'} e^{im'\frac{2\pi}{S}(s-1)} F_{l'} \Psi_{s'L'} \end{aligned} \quad (\text{C.0.8})$$

Man erkennt, daß für die einfallenden Felder die gleiche Symmetrie, wie für das Primärfeld gilt. Durch Einsetzen der sich ergebenden Beziehung in das Vielfachstreuproblem wird diese Aussage überprüft.

$$\begin{aligned} \Psi_{s'L'} &= \Psi_{(s'-s+1)L'} e^{-im'\frac{2\pi}{S}(s-1)} \\ \Psi_{sL} &= \Psi_{1L} e^{-im\frac{2\pi}{S}(s-1)} \end{aligned} \quad (\text{C.0.9})$$

$$\begin{aligned} \Psi_{1L} &= \Psi_{1L}^0 + \sum_{s'(\neq s),L'} P_{1L,(s'-s+1)L'} e^{im'\frac{2\pi}{S}(s-1)} F_{l'} \Psi_{s'-s+1} e^{-im'\frac{2\pi}{S}(s-1)} \\ \Psi_{1L} &= \Psi_{1L}^0 + \sum_{s'(\neq s),L'} P_{1L,(s'-s+1)L'} F_{l'} \Psi_{s'-s+1} \end{aligned} \quad (\text{C.0.10})$$

Da das Ergebnisfeld für das Atom „1“ gesucht ist muß der Index  $s$  gleich „1“ gesetzt werden. Damit ergibt sich das Vielfachstreuproblem in der gesuchten Form. Die angenommene Symmetrie stellt also eine Lösung dar.

$$\Psi_{1L} = \Psi_{1L}^0 + \sum_{s'(\neq 1),L'} P_{1L,s'L'} F_{l'} \Psi_{s'L'} \quad (\text{C.0.11})$$

Unter Berücksichtigung der gezeigten Symmetrie läßt sich das Problem in seiner entgültigen Form schreiben.

$$\Psi_{1L} = \Psi_{1L}^0 + \sum_{s'(\neq 1),L'} P_{1L,s'L'} F_{l'} \Psi_{1L'} e^{-im'(s'-1)\frac{2\pi}{S}} \quad (\text{C.0.12})$$

Diese Vielfachstreugleichung für eine rotationssymmetrische Struktur ist von der Dimension der Indizes der einzelnen Vektoren bedeutend kleiner und ermöglicht eine weiterführende analytische Betrachtung sowie eine Verringerung des numerischen Rechenaufwandes für computergestützte Analyseprogramme.



## Anhang D

# Die LMTO-Methode

Als Ausgangsbasis für die LMTO<sup>1</sup>-Methode dient die LCAO<sup>2</sup>-Methode und die Partialwellenmethode. Aus diesem Grunde möchte ich kurz auf die beiden grundlegenden Konzepte eingehen. Im Anschluß daran sollen die zugrundeliegenden Ideen und Zusammenhänge dargestellt werden. Eine ausführliche Darstellung liefert zum Beispiel das Buch „The LMTO Method“ von Skriver[Skr84].

### D.1 LCAO-/ Partialwellen-Methode

Betrachtet man zum Beispiel ein Molekül aus zwei Atomen, so ergeben sich jeweils für die beiden Atome - durch Lösung der Schrödingergleichung - nichtüberlappende Partialwellen zu beliebigen Energien. Die Gesamtlösung ergibt sich dann aus den resonanten Partialwellen. Die Teilösungen müssen dabei stetig differenzierbar ineinander übergehen.

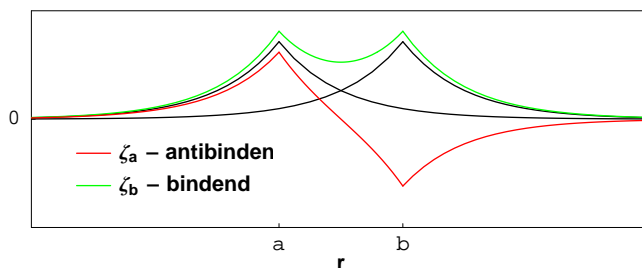


Abbildung D.1: *Partialwellen und Atomorbitale eines zweiatomigen Moleküles*

Bei der LCAO-Methode werden zur Konstruktion der Orbitale im Molekül  $|\Psi_{MO}\rangle$  die Atomorbitale  $|\chi_{AO}\rangle$  der jeweiligen freien Atome zugrundegelegt um daraus die Molekülorbitale zu entwickeln.

$$|\Psi_{MO}\rangle = \sum_{RL} C_{RL} |\chi_{AO}\rangle \quad (\text{D.1.1})$$

Die einzelnen Atomorbitale werden durch lokalisierte, energieunabhängige und überlappende Wellenfunktionen  $\chi(r)$  beschrieben. Für das Wasserstoffmolekül lassen sich zwei verschiedene Zustände konstruieren. Dabei ist ein Zustand bindend, d.h. die benötigte Gesamtenergie

---

<sup>1</sup>engl.: (L)inear (M)uffin (T)in (O)rbital

<sup>2</sup>engl.: (L)inear (C)ombination of (A)tomic (O)rbitals

ist kleiner als bei zwei freien Atomen - der andere Zustand ist antibindend.

$$\begin{aligned}\xi_a &= \chi(r-a) - \chi(r-b) \\ \xi_b &= \chi(r-a) + \chi(r-b)\end{aligned}\tag{D.1.2}$$

## D.2 Philosophie hinter der LMTO-Methode

Die LMTO-Methode versucht nun für den gesamten Raum eine Lösung  $|\Psi\rangle$  der Schrödingergleichung zu finden. Das angenommene Potential  $V(\vec{r})$  setzt sich aus einer Überlagerung der einzelnen Muffin-Tin-Potentiale  $V_{\vec{R}}(\vec{r}-\vec{R})$  zusammen. Dabei sind die einzelnen MT-Potentiale kugelsymmetrisch<sup>3</sup> aufgebaut.

Um von der Schrödingergleichung zu einem Eigenwertproblem zu gelangen wird mittels einer beliebigen Basis der Hamiltonoperator in eine Matrix projiziert. Der Index  $n$  entspricht der Hauptquantenzahl. Mit  $L$  wird die Gesamtdrehimpulsquantenzahl indiziert.

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle\tag{D.2.1}$$

$$H_{nl} = \langle n|\hat{H}|L\rangle\tag{D.2.2}$$

Die Lösungen der Schrödingergleichung sollen sich in folgender Art und Weise in dieser Basis entwickeln lassen:

$$|\psi_n\rangle = \sum_L C_{nL}|L\rangle\tag{D.2.3}$$

Für den Fall, daß die gewählte Basis nicht ortonormal ist ergibt sich für das Produkt  $\langle n|L\rangle$  nicht  $\delta_{nL}$  sondern die Überlappmatrix  $O$ .

$$O_{nL} = \langle n|L\rangle\tag{D.2.4}$$

Damit läßt sich das verallgemeinerte Eigenwertproblem schreiben als:

$$(H - E_n O)|C\rangle_n = 0\tag{D.2.5}$$

Im Rahmen der LMTO-Methode wird eine Basis genutzt die sowohl orthogonal als auch möglichst energieunabhängig ist. Desweiteren kann die Basis in einen winkelabhängigen und einen radialen Teil separatisiert werden. Ein möglicher Ansatz ist:

$$|L\rangle = i^l Y_L(\hat{r}) \begin{cases} \varphi_l(E, r) + P_l(E) \left(\frac{r}{s}\right)^l & \text{wenn } r \leq s \\ \left(\frac{s}{r}\right)^{l+1} & \text{wenn } r > s \end{cases}\tag{D.2.6}$$

Die Basislösungen im Innenraum  $r \leq s$  der MT-Kugel setzen sich aus regulären Lösungen  $\varphi_l(E, r)$  der Schrödingergleichungen und den regulären Lösungen der Laplacegleichung  $J_l(r)$  zusammen. Damit ist die Basisfunktion für den Innenraum zwar keine Lösung der Schrödingergleichung mehr, allerdings läßt sie sich so gut an die Außenraumlösungen anschließen. Im Außenraum dienen die singulären Lösungen  $K_l(r)$  der Laplacegleichung als Basislösung.

$$\left[ -\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{l(l+1)}{r^2} \right] a_l(r) = 0\tag{D.2.7}$$

---

<sup>3</sup>ASA: (A)tomic (S)phere (A)pproximation

$$a_l(r) = c_1 J_l(r) + c_2 K_l(r) \quad (\text{D.2.8})$$

$$\begin{aligned} J_l(r) &= \frac{1}{2(2l+1)} \left(\frac{r}{s}\right)^l \\ K_l(r) &= \left(\frac{s}{r}\right)^l \end{aligned} \quad (\text{D.2.9})$$

Am Übergang zwischen Innen- und Außenraum müssen beide Funktionen glatt in einander übergehen. Das heißt ihre Funktionswerte und die 1. Ableitungen müssen gleich sein. Erfüllt werden diese Bedingungen bei Gleichheit der logarithmischen Ableitung der beiden anzuschließenden Funktionen.

$$D[J_l(r)] = D[K_l(r)] \quad (\text{D.2.10})$$

$$r \frac{J'_l(r)}{J_l(r)} = r \frac{K'_l(r)}{K_l(r)} \quad (\text{D.2.11})$$

Die Wronskideterminante wird oft genutzt um einen glatten Übergang zwischen zwei Funktionen zu gewährleisten. In allgemeiner Form ergibt sich mittels der Wronskideterminante die folgende Gleichung zur Anpassung der Funktionen an einander im Punkt  $s$ .

$$\begin{aligned} \{f_1(r), f_2(r)\} &= r f_1(r) f_2(r) (D[f_2(r)] - D[f_1(r)]) \\ \{J_l(r), K_l(r)\} &= -\frac{s}{2} \end{aligned} \quad (\text{D.2.12})$$

$$\begin{aligned} \{f_1, f_2\} \{f_3, f_4\} &= \{f_1, f_3\} \{f_2, f_4\} - \{f_1, f_4\} \{f_2, f_3\} \\ f(r) &= \frac{\{f, f_2\}_s f_1(r) - \{f, f_1\}_s f_2(r)}{\{f_1, f_2\}_s} \end{aligned} \quad (\text{D.2.13})$$

Nach dieser Vorschrift ergibt sich die folgende Bedingung zur Anpassung der gewählten Innen- bzw. Aussenraumlösung:

$$\varphi_{\vec{R}_l}(r, E) \rightarrow \frac{2}{s} \left[ \{\varphi_{\vec{R}_l}(s, E), J_l(s)\} K_l(r) - \{\varphi_{\vec{R}_l}(s, E), K_l(s)\} J_l(r) \right] \quad (\text{D.2.14})$$

### D.3 Tail cancellation

Wir gehen jetzt zu einem Problem mit mehreren Atomkugeln. Für diesen Fall ergibt sich die Basisfunktion aus der Überlagerung der einzelnen Muffin-Tin Orbitale.

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{RL} a_{RL} \Psi_{RL}(\vec{r}_R) \quad (\text{D.3.1})$$

Daraus folgt das innerhalb eines MT-Potentiales nicht nur Anteile aus den eigenen MT-Orbitalen vorliegen sondern auch die Ausläufer der umliegenden MT-Orbitale (die sogenannten tails). Damit dies nicht zu Fehlern führt, werden an die Faktoren  $a_{RL}$  Bedingungen gestellt.

$$\sum_{RL} a_{RL} (P_{RL}(E) \delta_{RL, R'L'} - S_{RL, R'L'}) \quad (\text{D.3.2})$$

$S_{RL,R'L'}$  bezeichnet den kanonischen Strukturfaktor und  $P_{Rl}(E)$  die Potentialfunktion. Nicht-triviale Lösungen dieser Gleichung existieren für:

$$\det(P_{Rl}(E)\delta_{RL,R'L'} - S_{RL,R'L'}) = 0 \quad (\text{D.3.3})$$

Diese Sekulargleichung zeigt die Separierung des Eigenwertproblems in zwei Teile. Einerseits beschreibt die Potentialfunktion die individuellen Eigenschaften der einzelnen Atome, andererseits fließen durch den kanonischen Strukturfaktor (welcher energieunabhängig ist) die Informationen über die Atompositionen ein.

## D.4 Linearisierung

Ziel ist es energieunabhängige Orbitale für die einzelnen MT-Orbitale zu definieren. Durch Differenzierung der Schrödingergleichung nach der Energie erhält man folgende Beziehung:

$$[-\Delta + V_R(r) - E] \dot{\varphi}_{R,L}(\vec{r}, E) = \varphi_{R,L}(\vec{r}, E) \quad (\text{D.4.1})$$

Die Funktion  $\varphi_{R,L}(\vec{r}, E)$  muß orthonormal sein und folgender Wronskibedingung genügen:

$$\{\varphi_{R,L}(r, E), \dot{\varphi}_{R,L}(r, E)\}_{|r=s_R} = -1 \quad (\text{D.4.2})$$

Nach einer Taylorentwicklung kann nun geschrieben werden:

$$\varphi_{R,L}(r, E) = \Phi_{R,L}(r) + \dot{\Phi}_{R,L}(r)(E - E_{\nu,Rl}) + \dots \quad (\text{D.4.3})$$

Dieser Linearisierungsschritt stellt ein Kernelement der LMTO-Methode dar. Die Funktion  $\Phi_{R,L}(r)$  muß ebenso orthonormal sein und der gleichen Wronskibedingung genügen wie  $\varphi_{R,L}(\vec{r}, E)$ , dann stellen sie Lösungen der Schrödingergleichung für den Energieeigenwert  $E_{\nu,Rl}$  dar.

## Anhang E

# Das Programmsystem abinit

Das verwendete Programmsystem ABINIT[GBC<sup>+</sup>02] ist unter „<http://www.abinit.org>“ verfügbar, es handelt sich dabei um ein Projekt der Universite Catholique de Louvain. Innerhalb der vorliegenden Arbeit wurde es verwendet um Elektronendichteverteilungen für die untersuchten Approximanten zu ermitteln.

Als theoretische Grundlage für das Programm dient die Dichtefunktionaltheorie, mit welcher aus gegebenen Pseudopotentialen auf einer ebenen Wellenbasis die Elektronenstruktur ermittelt wird. Der Minimierungsprozess für die Gesamtenergie erfolgt iterativ durch Anpassung der Wellenfunktionen und des Pseudopotentials. Die verwendeten Pseudopotentiale waren Troullier-Martins Pseudopotentiale, welche von D.C. Allan und A. Khein generiert wurden (erhältlich auf der Homepage des Programmsystems).

Eine ausführliche Darstellung der zugrundeliegenden Theorie liefert die Veröffentlichung: „Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients“[PTA<sup>+</sup>92].





## Anhang F

# Struktur des AlPdCr Approximanten

|    | Element | Site | x       | y      | z       |
|----|---------|------|---------|--------|---------|
| 1  | Pd (1)  | 8g   | -0.0420 | 0.4295 | 0.1566  |
| 2  | Cr (1)  | 4c   | 0.0401  | 0.2500 | -0.1417 |
| 3  | Cr (2)  | 4c   | 0.2352  | 0.2500 | 0.1727  |
| 4  | Cr (3)  | 4c   | 0.0546  | 0.2500 | 0.4483  |
| 5  | Cr (4)  | 4c   | 0.2281  | 0.2500 | 0.5146  |
| 6  | Cr (5)  | 8g   | -0.1800 | 0.4475 | 0.6567  |
| 7  | Al (1)  | 4c   | 0.0467  | 0.2500 | 0.2304  |
| 8  | Al (2)  | 4c   | -0.1509 | 0.2500 | 0.1547  |
| 9  | Al (3)  | 4c   | 0.0934  | 0.2500 | 0.6607  |
| 10 | Al (4)  | 4c   | -0.1101 | 0.2500 | -0.0630 |
| 11 | Al (5)  | 4c   | 0.1228  | 0.2500 | 0.0259  |
| 12 | Al (6)  | 4c   | 0.3989  | 0.2500 | 0.1286  |
| 13 | Al (7)  | 4c   | 0.3188  | 0.2500 | -0.1582 |
| 14 | Al (8)  | 8g   | 0.1819  | 0.3475 | 0.3448  |
| 15 | Al (9)  | 8g   | -0.2346 | 0.3769 | -0.1635 |
| 16 | Al (10) | 8g   | -0.0485 | 0.3741 | 0.5477  |
| 17 | Al (11) | 8g   | -0.2285 | 0.3794 | 0.4763  |
| 18 | Al (12) | 8g   | -0.0460 | 0.3820 | -0.2371 |
| 19 | Al (13) | 8g   | 0.1579  | 0.3816 | -0.1623 |
| 20 | Al (14) | 8g   | -0.1875 | 0.4369 | 0.0379  |
| 21 | Al (15) | 8g   | 0.0148  | 0.4345 | 0.3495  |
| 22 | Al (16) | 8g   | 0.1347  | 0.4372 | 0.1593  |
| 23 | Al (17) | 8g   | -0.1841 | 0.4348 | 0.2741  |
| 24 | Al (18) | 8g   | 0.1292  | 0.4326 | 0.5272  |
| 25 | Al (19) | 8g   | -0.4886 | 0.4072 | 0.5309  |

**Tabelle F.1:** Raumgruppe:  $P_{nma}(Nr.62)$ ,  $a=1.473nm$ ,  $b=1.248nm$ ,  $c=1.259nm$  [MYI97]



# Tabellenverzeichnis

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 2.1 | Atomare Abstände im Al-Ni-Co System . . . . .   | 4  |
| 2.2 | Nächste Nachbarn Abstände im Al-Pd-Cr System . . . . .  | 7  |
| 2.3 | Abmessungen der beiden Al-Cu-Co Approximanten . . . . .   | 8  |
| 2.4 | Chemische Komposition der beiden Al-Cu-Co Approximanten . . . . .   | 9  |
| 2.5 | Kennzahlen der DOS des Al-Ni-Co Approximanten . . . . .   | 15 |
| 2.6 | Anisotropie des elektrischen Transportes für die Al-Ni-Co Approximanten . . . .                                 | 16 |
| 2.7 | Vergleich exp. / theoret. Widerstände bei T=0K für das Al-Ni-Co System . . . .                                  | 18 |
| 2.8 | Kennzahlen der DOS des Al-Pd-Cr Approximanten . . . . .   | 19 |
| 2.9 | Anisotropie des elektrischen Transportes für den Al-Pd-Cr Approximanten . . . .                                 | 20 |
| 3.1 | Widerstand der pentagonalen Subcluster bei $E_F$ . . . . .  | 26 |
| 3.2 | Vergleich der Widerstände für den Ausschnitt und den gesamten Approximanten des AlNiCo Quasikristalls . . . . . | 27 |
| F.1 | Struktur des Al-Pd-Cr Approximanten . . . . .   | 61 |



# Abbildungsverzeichnis

|      |  |    |
|------|--|----|
| 2.1  | Struktur des Al-Ni-Co Approximanten mit 50 Atomen . . . . .  | 5  |
| 2.2  | Struktur des Al-Ni-Co Approximanten mit 130 Atomen . . . . .   | 5  |
| 2.3  | Struktur des Al-Ni-Co Approximanten mit 210 Atomen . . . . .   | 5  |
| 2.4  | Schnitte durch den verwendeten Approximanten für das Al-Pd-Cr System . . .   | 6  |
| 2.5  | Projektion des periodisch fortgesetzten AlCuCo-60 Approximant auf die xy-Ebene   | 8  |
| 2.6  | Projektion des Al-Cu-Co Approximant mit 219 Atomen . . . . .   | 9  |
| 2.7  | Typische Übergangsmetallzustandsdichte . . . . .   | 10 |
| 2.8  | Experimentell Widerstandswerte für $Al_{70}Ni_{15}Co_{15}$ [MHKT91] . . . . .  | 12 |
| 2.9  | Zustandsdichte der Al-Ni-Co Approximanten . . . . .  | 14 |
| 2.10 | Valenzdichteverteilung des Al-Ni-Co Approximanten mit 130 Atomen . . . . .   | 15 |
| 2.11 | Spektraler Widerstandverlauf für Al-Ni-Co . . . . .  | 17 |
| 2.12 | Vergleich zwischen experimentellen Widerstandsverläufen und den berechneten<br>für die aperiodische und die periodische Richtung . . . . . | 18 |
| 2.13 | Zustandsdichte des Al-Pd-Cr Approximanten . . . . .  | 18 |
| 2.14 | Valenzdichteverteilung des Al-Pd-Cr Approximanten . . . . .  | 19 |
| 2.15 | spektraler Widerstandsverlauf des Al-Pd-Cr Approximanten . . . . .   | 20 |
| 2.16 | Zustandsdichte des Al-Cu-Co Systems . . . . .  | 21 |
| 2.17 | Valenzdichteverteilung der Al-Cu-Co Approximanten . . . . .  | 21 |
| 3.1  | Verschiedene pentagonale Strukturen aus dem Al-Ni-Co System . . . . .  | 24 |
| 3.2  | Ausschnitte aus der quasikristallinen Richtung der Al-Ni-Co Approximanten . .  | 24 |
| 3.3  | spektraler Widerstandsverlauf der pentagonalen Subcluster aus den Al-Ni-Co<br>Approximanten . . . . .                                      | 26 |
| 3.4  | spektraler Widerstandsverlauf der Zickzack-Kette aus den Al-Ni-Co Approxi-<br>manten . . . . .   | 27 |
| 3.5  | spektraler Widerstandsverlauf der quasiperiodischen Subcluster aus den Al-Ni-<br>Co Approximanten . . . . .                                | 28 |
| 4.1  | Rückstreuamplitude für das Pentagon aus Al-Atomen . . . . .  | 31 |
| 4.2  | Rückstreuamplitude für das Pentagon aus Ni-Atomen . . . . .  | 32 |
| 4.3  | Rückstreuamplituden verschiedener rotationssymmetrischer Anordnungen . . .   | 34 |
| B.1  | Modell für Superkristall . . . . .   | 47 |
| C.1  | Struktur und Indizierung der gegebenen pentagonalen Anordnung . . . . .  | 51 |
| D.1  | Partialwellen und Atomorbitale eines zweiatomigen Moleküles . . . . .  | 55 |



# Literaturverzeichnis

- [And] Anderson. ASA-LMTO - <http://www.fkf.mpg.de/andersen/>.
- [Arn92] R. Arnold. *Die Rolle der Streuung zum Drehimpuls  $l=0$  bei der Gestaltung der elektronischen Zustandsdichte flüssiger (und amorpher) 3d-Übergangsmetalle*. Diplomarbeit, TU Chemnitz, 1992.
- [Arn97] R. Arnold. *Stabilisierendes Pseudogap und Streukonzept in nichtkristallinen Materialien*. Dissertation, TU Chemnitz, 1997.
- [AS84] A. Abramowitz and I.A. Stegun. *Pocketbook of mathematical functions*. Verlag Harri Deutsch Thun, Frankfurt/Main, 1984.
- [BFDF<sup>+</sup>96] Z. Berlin-Ferré, Z. Dankhazi, V. Fourneé, A. Sadoc, C. Berger, H. Müller, and H. Krichmayr. *J. Phys. Cond. Mat.*, 8:6213, 1996.
- [Bur91] S.E. Burkov. Structure Model of the Al-Cu-Co Decagonal Quasicrystal. *Phys. Rev. Let.*, 67(5):614–617, 1991.
- [Bur93] S.E. Burkov. Enforcement of matching rules by chemical ordering in the decagonal AlCuCo quasicrystal. *Phys. Rev. B Rapid Com.*, 47(18):12325–12328, 1993.
- [But85] W. H. Butler. *Phys. Rev. B*, 31(6):3260, 1985.
- [Cus87] N. E. Cusack. *The physics of structurally disordered matter*. Adam Hilger, Bristol and Philadelphia, 1987.
- [CW98] E. Cockayne and M. Widom. Ternary model of an al-cu-co decagonal quasicrystal. *Phys. Rev. Let.*, 81(3):598–601, 1998.
- [GBC<sup>+</sup>02] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignaeese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, and D.C. Allan. First-principles computation of material properties: the abinit software project. *Computational Materials Science*, 25:478–492, 2002.
- [Gon92] A. Gonis. *Green Functions for ordered and disordered systems*. North-Holland Elsevier Sience Publishers B.V., 1992.
- [Gre58] D. A. Greenwood. *Proc. Phys. Soc.*, 71:585, 1958.
- [Gru95] B. Grushko. *Aperiodic 94: Proceedings of the International Conference on Aperiodic Crystals*. World Scientific, Singapore, 1995.

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- [HK98] R. Haerle and P. Kramer. *Phys. Rev. B.*, 58:716–720, 1998.
- [HRR62] W. Hume-Rothery and G.-V. Raynor. *The structure of metals and alloys*. Institute of Metals, London, 1962.
- [HWK87] L. X. He, Y.K. Wu, and K.H. Kuo. *J. Mater. Sci. Let.*, 7:1284, 1987.
- [KHM97] M. Krajci, J. Hafner, and M. Mihalkovic. Electronic structure and transport properties of decagonal al-cu-co alloys. *Phys. Rev. B*, 56(6):3072–3085, August 1997.
- [KHM00] M. Krajci, J. Hafner, and M. Mihalkovic. *Phys. Rev. B*, 62(1):243–255, 2000.
- [Kok99] A. Kokalj. Xcrysden – a new program for displaying crystalline structures and electron densities. *J. Mol. Graphics Modelling*, (17):176–179, 1999.
- [KQSS95] P. Kramer, A. Quandt, M. Schlottmann, and T. Schneider. Atomic clusters and electrons in the Burkov model of AlCuCo. *Phys. Rev. B*, 51(14):8815–8829, April 1995.
- [Kub57] R. Kubo. *J. Phys. Soc. Jap.*, 12(6):570, 1957.
- [MALC<sup>+</sup>02] M. Mihalkovic, I. Al-Lehyani, E. Cockayne, C. L. Henley, N. Moghadam, J. A. Moriarty, Y. Wang, and M. Widom. Total-energy-based prediction of a quasicrystal structur. *Phys. Rev. B.*, 65, März 2002.
- [MHKT91] S. Martin, A. F. Hebard, A. R. Kortan, and F. A.. Thiel. Transport properties of Al-Cu-Co and AlNiCo Decagonal Quasicrystals. *Phys. Rev. Lett.*, 67(6):719–722, August 1991.
- [MYI97] Y. Matsuo, K. Yamamoto, and Y. Iko. Structure of a new orthorombic crystalline phase in the Al-Cr-Pd alloy system. *Philos. Mag. Lett.*, 75(3):137–142, April 1997.
- [PBB<sup>+</sup>93] F.S. Pierce, P.A. Bancel, B.D. Biggs, Q. Guo, and S.J. Poon. *Phys. Rev. B*, 47:5670, 1993.
- [PTA<sup>+</sup>92] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, D.C. Arias, and J.D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64:1045–1097, 1992.
- [Sea84] D. Shechtman et al. *Phys. Rev. Let.*, 53:1951, 1984.
- [SK90] W. Steurer and K.H. Kuo. *Acta Crys. Sect. B*, 46(703):8815–8829, 1990.
- [Skr84] H.L. Skriver. *The LMTO Method*. Springer, Berlin, 1984.
- [Sol82] H. Solbrig. *phys. state sol. (a)*, 72:199–205, 1982.
- [SPG<sup>+</sup>97] Z.M. Stadnik, D. Purdie, M. Garnier, Y. Baer, A.-P. Tsai, A. Inoue, K. Edagawa, S. Takeuchi, and K.H.J. Buschow. *Phys. Rev. B*, 55(16):10938–10951, 1997.
- [SS92] H. Solbrig and M. Schubert. *J. Phys.: Condensed Matter*, 4:4441, 1992.
- [Sut93] A. P. Sutton. *Electronic Structure of Materials*. Clarendon Press, Oxford, 1993.



- [SZT195] Z.M. Stadnik, G.W. Zhang, A.-P. Tsai, and A. Inoue. *Phys. Rev. B*, 51(17):11358–11368, 1995.
- [Zim61] J. M. Ziman. *Phil. Mag.*, 6:1013, 1961.



# Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne unzulässige Hilfe angefertigt zu haben. Die benutzten Literaturstellen und Hilfsmittel habe ich vollständig angegeben.

Chemnitz, den 8. September 2004