

Transporteigenschaften
komplexer
metallischer Systeme

Dem
Fachbereich Physik und Elektrotechnik
der
Universität Bremen
vorgelegte
Habitationsleistung

John Banhart
Mai 1997

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung: Transport in metallischen Systemen	1
1.1	Einführung	1
1.2	Metallische Systeme	3
1.3	Phänomenologischer Überblick über Transportphänomene	6
1.3.1	Galvanische Effekte	6
1.3.2	Thermische und thermoelektrische Effekte	8
1.3.3	Galvanomagnetische Effekte	8
1.3.4	Andere Transporteffekte	16
1.4	First-Principles-Theorien	17
1.5	Aufbau der Arbeit	19
2	Theoretische Beschreibung der Transporteigenschaften ungeordneter Systeme	21
2.1	Einleitung	21
2.2	Die Kubo- und die Kubo-Greenwood-Gleichung	25
2.2.1	Linearer Response und Kubo-Formel	25
2.2.2	Kubo-Greenwood-Gleichung	27
2.3	Die Elektronenstruktur ungeordneter Systeme	29
2.3.1	Dichtefunktionaltheorie	29
2.3.2	Legierungstheorie	31
2.4	Kubo-Greenwood Leitfähigkeit ungeordneter Systeme	33
2.4.1	Elektrische Leitfähigkeit ungeordneter Tight-Binding-Systeme	33
2.4.2	Elektrische Leitfähigkeit ungeordneter Muffin-Tin-Systeme	35
3	Die Auswertung der Kubo-Greenwood-Gleichung	45
3.1	Diskussion einzelner Terme	45
3.1.1	Zerlegung von σ nach der Energie	45
3.1.2	Einzentrenterm σ^0	46
3.1.3	Der Mehrzentrenterm σ^1	46
3.1.4	Das Brillouin-Zonen-Integral χ	47
3.1.5	Der Stromoperator J	48

3.1.6	Der Vertexoperator ω	49
3.2	Streurollen bei komplexen Energien	50
3.2.1	Wellenvektor k	51
3.2.2	Phasenverschiebungen, Streuamplitude und t-Matrix	51
3.2.3	Wellenfunktionen	52
3.2.4	Stromoperator	52
3.2.5	Streupfadoperator	52
3.2.6	Impurity-Operatoren D und Vertexoperator ω	53
3.2.7	k-Raum Strukturkonstanten $G^0(k)$ und Streuoperator $\tau(k)$	54
3.2.8	Greensche Funktion (Imaginrteil)	55
3.3	Der Stromoperator	56
3.3.1	Nichtrelativistischer Stromoperator	56
3.3.2	Relativistischer Stromoperator	63
3.3.3	Halbrelativistische Formulierung des Stromoperators	68
3.4	Symmetrieberlegungen	71
3.5	Publikation	73
4	Elektrische Leitfhigkeit paramagnetischer Systeme	89
4.1	Einleitung	89
4.2	Legierungssystem Cu-Pt	89
4.2.1	Publikationen	89
4.2.2	Allgemeines	90
4.2.3	Resultate	90
4.3	Legierungssysteme Cu-Pd, Ag-Pd und Au-Pd	92
4.3.1	Publikation	92
4.3.2	Allgemeines	92
4.3.3	Resultate	93
4.4	Legierungssystem Au-Pd: Druckabhngigkeit von ρ	95
4.4.1	Publikation	95
4.4.2	Allgemeines	95
4.4.3	Resultate	95
5	Die thermoelektrische Kraft paramagnetischer Systeme	133
5.1	Einleitung	133
5.2	Legierungssysteme Ag-Pd und Au-Pd	134
5.2.1	Publikation	134
5.2.2	Allgemeines	134
5.2.3	Resultate	134

6 Spontane galvanomagnetische Effekte in ferromagnetischen Legierungen	141
6.1 Einleitung	141
6.2 Legierungssysteme Fe–Ni und Co–Ni	141
6.2.1 Publikationen	141
6.2.2 Allgemeines	142
6.2.3 Restwiderstand	142
6.2.4 Anisotropie des Restwiderstandes (SMA)	143
6.2.5 Hallwiderstand	144
6.2.6 Manipulation der Spin-Bahn-Wechselwirkung	145
6.2.7 Zweistrommodell	146
6.2.8 Blochsche Spektralfunktionen	148
6.3 Legierungssysteme Co–Pd und Co–Pt	149
6.3.1 Publikation	149
6.3.2 Allgemeines	149
6.3.3 Restwiderstand	149
6.3.4 Anisotropie des Restwiderstandes (SMA)	149
6.3.5 Zweistrommodell	150
7 Erweiterung des Kubo-Greenwood-Formalismus auf Schichtsysteme	181
7.1 Einleitung	181
7.2 Kubo-Greenwood-Gleichung für Schichtsysteme	183
7.2.1 Publikation	183
7.2.2 Herleitung der Kubo-Greenwood-Gleichung	183
8 Diskussion der Ergebnisse der Kubo-Greenwood-Gleichung	197
9 Zusammenfassung	201
Eigene Publikationen	203
Literaturverzeichnis	205
Abbildungsverzeichnis	225
Tabellenverzeichnis	226

Kapitel 1

Einleitung: Transport in metallischen Systemen

1.1 Einführung

Die Transporteigenschaften metallischer Systeme hängen in empfindlicher Weise von ihrem strukturellen Aufbau ab. Strukturelle Einflüsse in solchen Systemen sind beispielsweise substitutionelle oder interstitielle Verunreinigungen, Leerstellen, Versetzungen oder Korngrenzen, in Legierungen sind es Einflüsse der Atomanordnung im Kristallgitter (geordnet, nahgeordnet oder ungeordnet) [Ross 87]. In magnetischen Systemen spielt auch die Ausrichtung der magnetischen Momente eine Rolle, was zu einer Anisotropie einiger Transportgrößen führen kann [Jan 57]. In magnetischen Schichtsystemen kann die Wechselwirkung zwischen Magnetismus und Transport dramatische Bedeutung annehmen, was in den letzten Jahren zum Aufschwung des neuen Forschungsgebietes der magnetischen Vielfachschichtsysteme geführt hat [Levy 95, Grü 95]. In dieser Hinsicht verhalten sich Transportgrößen anders als Gleichgewichtsobservablen wie z.B. die spezifische Wärme oder die magnetische Suszeptibilität, wo der Einfluß der strukturellen Begebenheiten bei weitem nicht so stark ausgeprägt ist.

Zwei Beispiele sollen dieses Verhalten illustrieren. Ein vielzitiertes, klassisches Beispiel ist der elektrische Widerstand von Legierungen, die durch Wärmebehandlung in verschiedene Ordnungszustände gebracht wurden. Abb. 1.1 zeigt den elektrischen Widerstand des Legierungssystems Au–Cu in Abhängigkeit von seiner Zusammensetzung [Joha 27]. Eine Meßreihe wurde an Proben durchgeführt, die bei einer Temperatur oberhalb des Ordnungs-Unordnungs-Überganges¹ solange geglüht wurden, bis sich die ungeordnete Gleichgewichtsphase einstellte. Dann wurden die Proben abgeschreckt und somit der Ordnungszustand eingefroren. Diese metastabilen, ungeordneten Legierungen weisen einen Widerstandsverlauf auf, der für Legierungen typisch ist, die aus isoelektronischen Komponenten bestehen, die sogenannte *Nordheimkurve* [Mot 58]. Wer-

¹Der Ordnungs-Unordnungs-Übergang liegt für AuCu bei ca. 410°C , für AuCu₃ bei 390°C [Han 58].

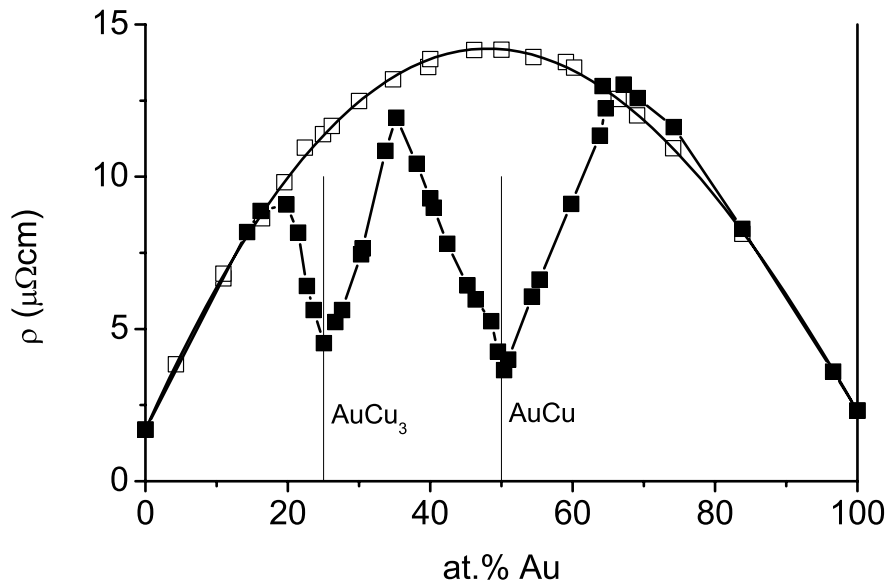


Abbildung 1.1: Elektrischer Restwiderstand der Legierungsreihe Au–Cu bei 20°C [Joha 27]. Offene Symbole: von 650°C abgeschreckte Proben (ungeordnet), geschlossene Symbole: bei 200°C getemperte Proben (geordnet).

den die Proben jedoch bei 200°C getempert, so führt das für Legierungen aus dem Bereich des Zustandsdiagrammes, in dem geordnete Phasen existieren, zu einer drastischen Widerstandsabnahme. Demhingegen wirken sich diese Ordnungsvorgänge auf Gleichgewichtsobservable wie die elektronische spezifische Wärme kaum aus: geordnetes AuCu_3 hat einen linearen Koeffizienten der spezifischen Wärme bei 4.2 K von $0.69 \text{ mJ}/(\text{K}^2 \cdot \text{mol})$, die ungeordnete Phase weist einen Wert von 0.66 auf [Ray 57]. Für andere Legierungssysteme gilt dieses Verhalten analog (z.B. [Ban 89b, Ban 91b]).

Ein zweites Beispiel betrifft die vor einigen Jahren entdeckten besonderen Transporteigenschaften *magnetischer Schichtsysteme*. Durch Molekularstrahlepitaxie wird eine Abfolge beispielsweise von Eisenschichten hergestellt, die voneinander durch nichtmagnetische Zwischenschichten beispielsweise aus Chrom getrennt sind². Der elektrische Widerstand eines solchen Schichtsystems wird im einfachsten Falle parallel zur Schichtebene gemessen³. Man kann durch ein äußeres Magnetfeld nun die Magnetisierungsrichtung der Eisenschichten beeinflussen. Falls die Schichtparameter richtig gewählt sind, lassen sich Magnetisierungszustände einstellen, bei denen jeweils benachbarte Eisenschichten eine entgegengesetzte Magnetisierungsrichtung aufweisen (antiferromagnetische Orientierung) und solche, bei denen die Eisenschichten alle in der gleichen Richtung magnetisiert sind (ferromagnetische Ausrichtung). Man stellt nun fest, daß die magnetische Konfiguration

² die Schichten sind typischerweise jeweils einige Monolagen dick.

³ dies ist die "current-in-plane (CIP)"-Konfiguration

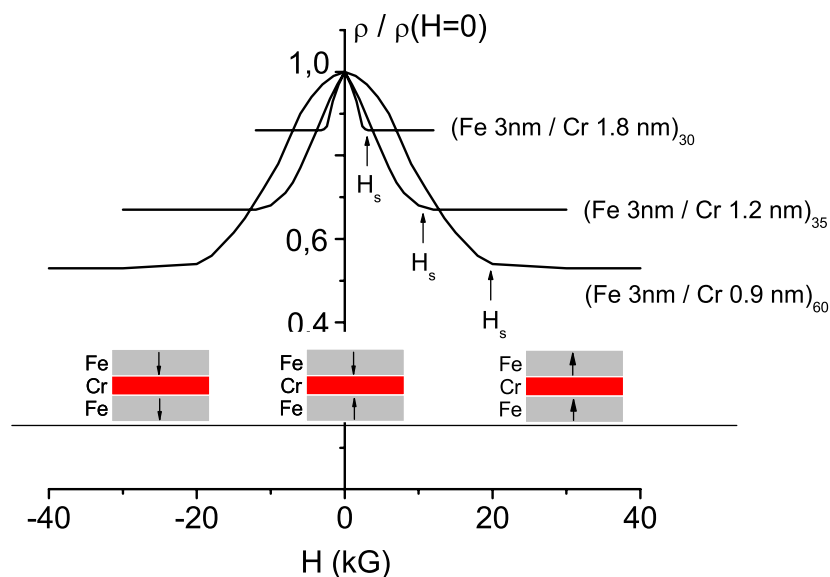


Abbildung 1.2: Widerstand eines Fe-Cr Schichtsystems bei 4.2 K in CIP-Geometrie in Abhängigkeit vom externen Magnetfeld H . Der Widerstand ist normalisiert auf seinen Wert bei $H=0$. Die 30 bis 60 ferromagnetischen Eisen-schichten sind jeweils 3 nm dick, während die Dicke der Cr-Schichten von 0.9 bis 1.8 nm variiert wird. Angegeben ist auch die magnetische Konfiguration, die zu dem beobachteten Widerstandsverhalten führt (nach [Bai 88]).

einen sehr ausgeprägten Einfluß auf den elektrischen Widerstand hat [Bai 88, Bin 89, Levy 95]. Abb. 1.2 zeigt diesen Widerstand in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld und ordnet den Extrema der Widerstände die entsprechende magnetische Konfiguration zu [Bai 88]. Der Effekt wird als *Giant Magnetoresistance (GMR)* bezeichnet.

Auch dieses zweite Beispiel zeigt, daß der elektronische Transport empfindlich auf die Details der mikroskopischen Konfiguration und damit der elektronischen Struktur reagiert. Abgesehen von der technologischen Relevanz solcher Effekte bieten sich hier dem Festkörperphysiker zahlreiche Möglichkeiten, mehr über die Struktur der kondensierten Materie zu erfahren.

1.2 Metallische Systeme

Von den ca. 100 chemischen Elementen, die in der Natur vorkommen oder in Mengen hergestellt werden können, die eine Analyse ihrer Festkörpereigenschaften zuläßt, sind etwa 75 Metalle. Metalle sind unter anderem gekennzeichnet durch folgende physikalischen Eigenschaften:

- hohe elektrische Leitfähigkeit
- hohe Wärmeleitfähigkeit

- hohe optische Absorption und hohe Reflektivität im optischen Spektralbereich ("metallischer Glanz")
- Duktilität

Der Grund für diese Eigenschaften liegt in der Art der chemischen Bindung im Kristall begründet, der *metallischen Bindung*. Neben den reinen metallischen Elementen weisen auch Legierungen zweier oder mehrerer Metalle dieses Eigenschaftsprofil auf. In gewissem Maße gilt dies auch für Legierungen zwischen Metallen und Nichtmetallen, sofern der nichtmetallische Anteil nicht zu groß ist. Ein gegebenes Metall oder eine Legierung kann in verschiedenen kristallographischen Modifikationen vorkommen oder in Hinsicht auf die Verteilung der Atome auf die Gitterplätze variiert werden. Diese Varianten haben einen großen Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften, insbesondere auf die Transporteigenschaften, ändern aber nichts am metallischen Charakter des Systems. Mit den Methoden der Epitaxie können komplexe Strukturen aus verschiedenen Metallen oder Legierungen aufgebaut werden, die ebenfalls komplexe Eigenschaften haben, jedoch immer noch zu den Metallen gerechnet werden können. Um der Vielfalt der möglichen Stoffe mit metallischen Eigenschaften Rechnung zu tragen, wurde der Begriff "*metallisches System*" geprägt.

In Abb. 1.3 sind Unterscheidungsmerkmale von metallischen Systemen aufgeführt, um die in der vorliegenden Arbeit behandelten ungeordneten Bulk- und Schichtsysteme besser in das größere Umfeld der metallischen Systeme einordnen zu können.

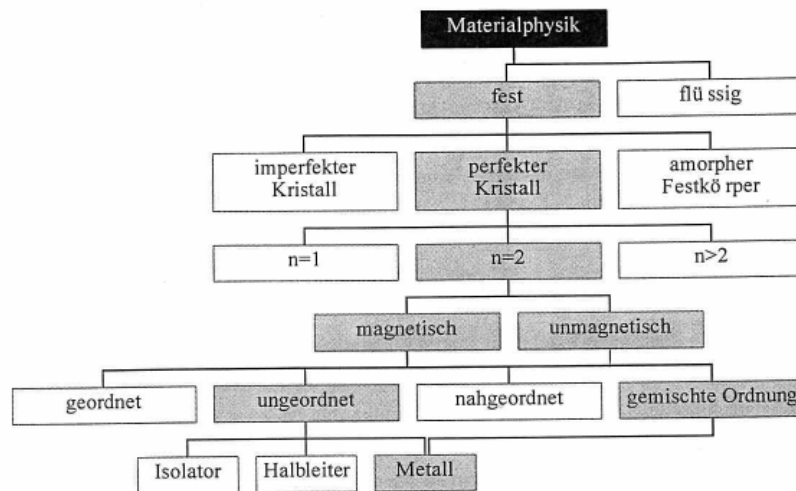


Abbildung 1.3: Darstellung der Unterscheidungsmerkmale, die zur Charakterisierung metallischer Systeme und ihrer Eigenschaften verwendet werden können. Die schattierten Felder geben die in der vorliegenden Arbeit berücksichtigten Merkmale an.

Die meisten Stoffe kommen in den drei Aggregatzuständen "fest", "flüssig" und "gasförmig" vor. Es interessieren hier ausschließlich die festen Systeme. Diese können entweder in Form kristal-

liner Materie oder als amorphe Substanz ("Glas") vorliegen. Ein perfekter Kristall kommt in der Realität so gut wie nie vor. Vielmehr besteht ein Festkörper aus Kristalliten, also lokalen kristallinen Bereichen, die voneinander durch Korngrenzen, Versetzungen etc. getrennt sind. Außerdem weist jeder Körper eine Oberfläche auf. Im Bereich der Gitterfehler ist der Gitteraufbau stark gestört und im strengen Sinne nicht mehr als kristallin zu bezeichnen. In Mehrkomponentensystemen ist außerdem aufgrund der unterschiedlichen Atomradien der Komponenten das Kristallgitter verzerrt. Gitterschwingungen sorgen zudem für eine zeitlich fluktuierende Verzerrung der Gittersymmetrie. In der vorliegenden theoretischen Arbeit wird stets von perfekten, unendlich ausgedehnten Kristallen ausgegangen.

Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal ist die Komponentenzahl. Für reine Elemente ist $n=1$, für binäre Systeme $n=2$. Technische Systeme enthalten immer Verunreinigungen. Ein nominales Zweistoffsystem ist damit in Wirklichkeit ein System mit viel höherer Komponentenzahl. Auch Leerstellen sind strenggenommen eine Komponente und beeinflussen bei ausreichender Konzentration durchaus die physikalischen Eigenschaften. In der vorliegenden Arbeit wird jedoch von perfekten binären Legierungen ausgegangen.

Festkörper können verschiedene Formen des Magnetismus aufweisen. Hier wird lediglich zwischen *magnetisch* (d.h. es existiert ein permanentes magnetisches Moment) und *unmagnetisch* (d.h. der Festkörper ist para- oder diamagnetisch) unterschieden.

Die einzelnen Atome auf den Kristallgitterplätzen können nun auf verschiedene Weise angeordnet sein. Es sind Zustände der perfekten *Fernordnung* möglich, ebenso das Gegenteil, völlige *Unordnung*. Im ersten Fall sind zwei oder mehr sich durchdringende Untergitter jeweils nur mit einer Komponente besetzt⁴, im zweiten Fall ist die Besetzungswahrscheinlichkeit jedes Gitterplatzes von der der anderen Gitterplätze völlig unabhängig⁵. Einen Zwischenzustand stellt die *Nahordnung* dar: hier ist die Besetzung eines Gitterplatzes korreliert mit der Besetzung der Gitterplätze der ihn umgebenden Schalen, wobei die Korrelation mit dem Abstand stark abfällt. Schließlich sind noch *gemischte Ordnungszustände* möglich. Beispielsweise kann der Kristall aus einer regellosen Abfolge von unendlich ausgedehnten, zweidimensionalen Schichten bestehen, von denen jede nur aus einer Komponente aufgebaut ist. Diese Schichtsysteme weisen also in der Richtung senkrecht zur Schichtebene Unordnung, in den beiden Richtungen parallel zur Schichtebene jedoch Ordnung auf.

Schließlich kann man noch nach einem Merkmal der Bandstruktur klassifizieren: gibt es in der Bandstruktur keine Bandlücke, so handelt es sich um ein metallisches System im klassischen Sinne, ist eine Bandlücke in der Ordnung kleiner 3 eV vorhanden, spricht man von *Halbleitern*, ansonsten handelt es sich um *Isolatoren*.

Wie aus den Schattierungen in Abb. 1.3 ersichtlich ist, handelt die vorliegende Arbeit ausschließlich von perfekt kristallinen, metallischen Festkörpern aus zwei Legierungskomponenten, wobei

⁴die Korrelationslänge ist also groß

⁵die Atome sind also statistisch verteilt, die Korrelationslänge ist sehr klein

der Ordnungszustand entweder der eines ungeordneten oder eines Schichtsystems gemischter Ordnung ist.

1.3 Phänomenologischer Überblick über Transportphänomene

Unter Transport in Festkörpern versteht man die räumliche Ausbreitung beispielsweise von Ladung, Wärme oder Schallwellen unter dem Einfluß treibender Kräfte. Solche Kräfte können elektrische oder magnetische Felder, Temperaturgradienten oder am Festkörper angreifende mechanische Kräfte sein.

Der Transport in festen metallischen Systemen wird über das System der Elektronen oder das der Phononen oder durch beide vermittelt. Die Ionenrümpfe, bestehend aus Atomkern und Elektronen auf inneren Schalen, sind in der Regel örtlich gebunden und stehen nicht direkt für den Transport zur Verfügung⁶.

Die am häufigsten untersuchten Transportphänomene werden von elektrischen und magnetischen Feldern sowie von Temperaturgradienten verursacht. Die magnetischen Felder können hierbei entweder externen Ursprungs sein oder in ferromagnetischen Systemen von der spontanen Magnetisierung herrühren. Man unterscheidet Effekte, die von einer, zwei oder drei treibenden Kräften hervorgerufen werden. Tabelle 1.1 gibt eine Übersicht.

Zahl der Felder	Felder	Effekte(e)
1	\vec{E}	galvanisch
	\vec{B}	(kein Transport)
	$\vec{\nabla}T$	thermisch
2	$\vec{E}+\vec{B}$	galvanomagnetisch
	$\vec{E}+\vec{\nabla}T$	thermoelektrisch
	$\vec{B}+\vec{\nabla}T$	thermomagnetisch
3	$\vec{E}+\vec{B}+\vec{\nabla}T$	(ohne Namen)

Tabelle 1.1: Übersicht über die verschiedenen Kategorien von Transporteffekten in metallischen Systemen unter dem Einfluß elektrischer und magnetischer Felder sowie von Temperaturgradienten. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Effekte sind hervorgehoben.

1.3.1 Galvanische Effekte

Legt man an ein Metall ein elektrisches Feld an, so werden die Leitungselektronen in Feldrichtung beschleunigt. Diesem Beschleunigungsprozeß wirken Vorgänge entgegen, die das aus dem Gleichgewicht ausgelenkte Elektronensystem wieder in Richtung Gleichgewicht bringen. Es stellt sich deshalb sehr schnell ein stationärer Strom ein, bei dem die beschleunigenden Kräfte des

⁶Eine Ausnahme ist z.B. die Elektromigration

externen Feldes von diesen Rückstellvorgängen kompensiert werden. Dieser stationäre Zustand⁷ geht nach Abschalten des externen Feldes sehr schnell in das thermodynamische Gleichgewicht über, in dem kein Strom fließt.

In vielen Systemen ist der stationäre Strom linear mit der elektrischen Feldstärke verknüpft: es gilt das phänomenologische *Ohm'sche Gesetz*:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad \text{oder} \quad \vec{E} = \rho \vec{j}, \quad (1.1)$$

wobei σ der *Leitfähigkeitstensor*, ρ der *Widerstandstensor* ist. Die Struktur des Tensors ist dabei von der Symmetrie des Kristalls abhängig⁸. Oft untersucht man polykristalline Materialien, in denen Kristallite statistisch orientiert sind, weswegen der Tensor auf einen einzigen Skalar reduziert werden kann.

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad \text{oder} \quad \vec{E} = \rho \vec{j}, \quad (1.2)$$

In einem idealen, translationsinvarianten Kristallgitter können sich Elektronen ohne Widerstand bewegen. Dies folgt aus der wellenmechanischen Betrachtungsweise: die Elektronenwellen werden am Kristallgitter gebeugt und danach in konstruktiver Interferenz wieder zur ursprünglichen Welle zusammengesetzt. Sobald die Translationsinvarianz gestört wird, ist die Interferenz teilweise destruktiv und der Elektronentransport in Feldrichtung wird behindert. Störungen der Translationsinvarianz können in zwei Kategorien unterteilt werden:

- *statische Störungen* aufgrund eines strukturellen Defektes im Kristallgitter (Fremdatome, Leerstellen, verschiedene Isotope, Versetzungen, Korngrenzen, Oberflächen, Poren etc.)
- *dynamische Störungen* aufgrund der thermischen Anregung des Kristallgitters: zu jedem beliebigen Zeitpunkt ist das Kristallgitter verzerrt. Im Teilchenbild beschreibt man die durch diesen Mechanismus hervorgerufene destruktive Interferenz durch Streuprozesse zwischen Elektronen und Phononen.

Die *Matthiessen-Regel* sagt aus, daß man den gesamten Widerstand näherungsweise als Summe von Beiträgen dieser beiden Kategorien schreiben kann [Dug 77, Schr 78, Ross 87]:

$$\rho_{\text{tot}}(T) = \rho_{\text{statisch}} + \rho_{\text{dynamisch}}(T) \quad (1.3)$$

In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich statische Störungen betrachtet, die von der ungeordneten Atomverteilung einer binären Legierung herrühren. Einflüsse der Fernordnung oder Nahordnung [Gib 56, Ross 71, Brau 75, Ross 87, Pfe 88, Ge 94] werden erst Gegenstand zukünftiger Arbeiten sein.

⁷auch als dynamisches Gleichgewicht oder Fließgleichgewicht bezeichnet

⁸siehe Seite 44.

1.3.2 Thermische und thermoelektrische Effekte

Liegt an einem Metall ein Temperaturgradient an, so fließt ein Wärmestrom. Die phänomenologische Transportgleichung ist das *Fourier'sche Gesetz* und beschreibt analog zum Ohm'schen Gesetz einen linearen Zusammenhang zwischen Wärmestrom \vec{j}_q und Temperaturgradient $\vec{\nabla}T$:

$$\vec{j}_q = \kappa(-\vec{\nabla}T) \quad \text{oder} \quad (-\vec{\nabla}T) = \rho_q \vec{j}_q. \quad (1.4)$$

Hier ist κ der *Wärmeleitfähigkeitstensor*, sein Inverses ρ_q der Wärmewiderstandstensor. In polykristallinen oder isotropen Systemen sind diese Größen Skalare.

Im Gegensatz zur elektrischen Leitung gibt es für die Wärmeleitung zwei Mechanismen: die Gitterleitung über Phononen⁹ und die Elektronenleitung, wobei die Elektronenleitung in guten Leitern überwiegt.

Elektrische und thermische Leitfähigkeit sind unter bestimmten Umständen durch das *Wiedemann-Franz'sche Gesetz* verknüpft:

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = L = \text{const.} \quad (1.5)$$

In dem in der vorliegenden Arbeit betrachteten Fall der starken Streuung in ungeordneten Systemen bei $T=0$ ist $\kappa = 0$, weshalb die Anwendung des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes keinen Sinn hat.

Liegt zusätzlich zum Temperaturgradienten noch ein elektrisches Feld am metallischen Leiter an, so treten die *thermoelektrischen Effekte* auf. Die phänomenologischen Transportgleichungen lauten in diesem Falle:

$$\begin{aligned} \vec{E} &= \rho \vec{j} + \mathbf{S} \vec{\nabla}T \\ \vec{j}_q &= \mathbf{\Pi} \vec{j} - \kappa \vec{\nabla}T. \end{aligned} \quad (1.6)$$

Hier ist \mathbf{S} der Tensor der *thermoelektrischen Kraft* und $\mathbf{\Pi}$ der *Peltierkoeffizient*. Eine weitergehende Analyse liefert Beziehungen zwischen den thermoelektrischen Größen, die deren Berechnung aus der elektrischen Leitfähigkeit erlauben¹⁰ [Lut 67, Bla 76, Ash 81].

1.3.3 Galvanomagnetische Effekte

Phänomenologische Beschreibung

In einem isotropen elektrischen Leiter, der einem Magnetfeld \vec{B} in z-Richtung ausgesetzt ist, sind die elektrische Stromdichte und das elektrische Feld durch folgende Gleichungen verknüpft [Jan 57, Cam 82]:

$$\vec{j} = \begin{pmatrix} \sigma_{\perp} & \sigma_{\text{H}} & 0 \\ -\sigma_{\text{H}} & \sigma_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{\parallel} \end{pmatrix} \vec{E} \quad (1.7)$$

⁹ diese ist in Isolatoren der einzige Mechanismus

¹⁰ siehe Kapitel 5

und:

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} \rho_{\perp} & -\rho_H & 0 \\ \rho_H & \rho_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \rho_{\parallel} \end{pmatrix} \vec{j} \quad (1.8)$$

Die Größen ρ_{\perp} und ρ_{\parallel} sind der *transversale* und der *longitudinale elektrische Widerstand*, ρ_H der *Hallwiderstand*. Für die elektrische Leitfähigkeit σ gelten entsprechende Bezeichnungen. Die Größen hängen alle vom angelegten Magnetfeld ab. Der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeiten und Widerstand ergibt sich durch Inversion der Matrizen in 1.7 und 1.8 und lautet:

$$\sigma_{\perp} = \frac{\rho_{\perp}}{\rho_{\perp}^2 + \rho_H^2}, \quad \sigma_{\parallel} = \frac{1}{\rho_{\parallel}}, \quad \sigma_H = \frac{\rho_H}{\rho_H^2 + \rho_{\perp}^2} \quad (1.9)$$

und

$$\rho_{\perp} = \frac{\sigma_{\perp}}{\sigma_{\perp}^2 + \sigma_H^2}, \quad \rho_{\parallel} = \frac{1}{\sigma_{\parallel}}, \quad \rho_H = \frac{\sigma_H}{\sigma_H^2 + \sigma_{\perp}^2}. \quad (1.10)$$

ρ_{\perp} und ρ_{\parallel} werden oft auf den elektrischen Widerstand ρ_0 im magnetfeldfreien und unmagnetisierten Leiter bezogen:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta\rho}{\rho_0}\right)_{\perp} &= \frac{\rho_{\perp} - \rho_0}{\rho_0} \\ \left(\frac{\Delta\rho}{\rho_0}\right)_{\parallel} &= \frac{\rho_{\parallel} - \rho_0}{\rho_0} \end{aligned} \quad (1.11)$$

und werden dann als *transversaler Magnetowiderstand* und *longitudinaler Magnetowiderstand* bezeichnet. Die Größe

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}}{\frac{2}{3}\rho_{\perp} + \frac{1}{3}\rho_{\parallel}} \quad (1.12)$$

wird als *Anisotropieverhältnis* des Magnetowiderstandes (SMA¹¹) bezeichnet. Leider werden in der Literatur mit der Abkürzung $\Delta\rho/\rho$ sowohl der Magnetowiderstand (Gl. 1.11) als auch die Anisotropie (Gl. 1.12) bezeichnet.

Der Zusammenhang zwischen ρ_H und dem üblichen Hallkoeffizienten R_H ist: $R_H = \rho_H/B$. Statt des Hallwiderstandes wird oft auch der *Hallwinkel* $\phi_H = \rho_H/\rho_{\perp}$ verwendet.

Die in der Literatur dargestellten Arbeiten lassen sich von ihrer Zielrichtung her in fünf Gruppen unterteilen, die verschiedene Effekte zum Gegenstand haben:

- Effekte bei verschwindendem äußerem Magnetfeld (spontaner Magnetowiderstand oder Halleffekt) [Smit 51, McG 75]
- Effekte durch Änderung der Magnetfeldstärke (eigentlicher Magnetowiderstand oder Halleffekt) [Jan 57]

¹¹spontaneous magnetoresistance anisotropy

- Effekte durch Temperaturänderung [vEl 59, Ber 88]
- Effekt durch Änderung der Richtung des Magnetfeldes relativ zu den Kristallachsen in Einkristallen oder anisotropen Systemen [Jan 57, Hur 73]
- Effekte beim Übergang zu sehr dünnen Schichten (Filme) [McG 84]

Die vorliegende Arbeit gehört zur ersten Gruppe, da ausschließlich strukturelle Effekte (also $T=0$) an vollständig magnetisierten Bulk-Ferromagneten berücksichtigt werden. Im folgenden wird ein Überblick über das Umfeld dieser Klasse von Effekten gegeben.

Paramagneten Die meisten Leiter zeigen den *normalen Magnetowiderstand*: Sowohl ρ_{\perp} als auch ρ_{\parallel} nehmen mit der Magnetfeldstärke zu und es gilt meist $\rho_{\perp} > \rho_{\parallel}$. Für schwache Magnetfelder gilt i.a. $\rho \propto B^2$, für starke Felder kann $\rho \propto B^2$, $\rho \propto B$ und sogar $\rho \rightarrow \text{const.}$ beobachtet werden [Ross 87, Abr 88]. Einige Systeme zeigen den *anormalen Magnetowiderstand*: ρ nimmt mit B ab. Beispiele sind die Legierungssysteme Au-Mn und Ag-Mn [Jan 57].

Der Hallwiderstand ist wie der Magnetowiderstand von der Magnetfeldstärke abhängig, wobei man das Verhalten von ρ_H mit dem des Magnetowiderstandes in Zusammenhang bringen kann [Jan 57].

Ferromagneten In einem ferromagnetischen Material muß genauer zwischen dem magnetischen Feld \vec{H} und der magnetischen Induktion \vec{B} unter Berücksichtigung der Magnetisierung \vec{M} unterschieden werden:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M}. \quad (1.13)$$

Bei allen galvanomagnetischen Effekten in Ferromagneten wird zwischen dem Teil unterschieden, der durch die Magnetisierung und dem, der durch das äußere, magnetisierende Feld verursacht wird. In Abwesenheit eines äußeren Feldes spricht man vom *spontanen Magnetowiderstand* oder vom *spontanen Halleffekt*. In Anwesenheit äußerer Felder ist diesen Effekten der *normale Magnetowiderstand* bzw. der *normale Halleffekt* überlagert.

Magnetowiderstand Der prinzipielle Verlauf der transversalen und longitudinalen Widerstandskomponenten ρ_{\perp} und ρ_{\parallel} in Abhängigkeit vom magnetisierenden Feld für eine anfänglich gänzlich unmagnetisierte Probe ist in Abb. 1.4 gezeigt [Jan 57, McG 75]. Für kleine Magnetfelder steigt ρ_{\parallel} an, wohingegen ρ_{\perp} abfällt. Ist die Sättigungsmagnetisierung erreicht, so fallen beide Größen etwa linear ab, wobei ρ_{\parallel} ein Maximum durchläuft. Durch Rückextrapolation auf $B=0$ erhält man die Sättigungswerte ρ_{\parallel}^s und ρ_{\perp}^s . Man kann also schreiben:

$$\begin{aligned} \rho_{\perp}(B) &= \rho_{\perp}^s + \rho_{\perp}^n(B) \\ \rho_{\parallel}(B) &= \rho_{\parallel}^s + \rho_{\parallel}^n(B), \end{aligned} \quad (1.14)$$

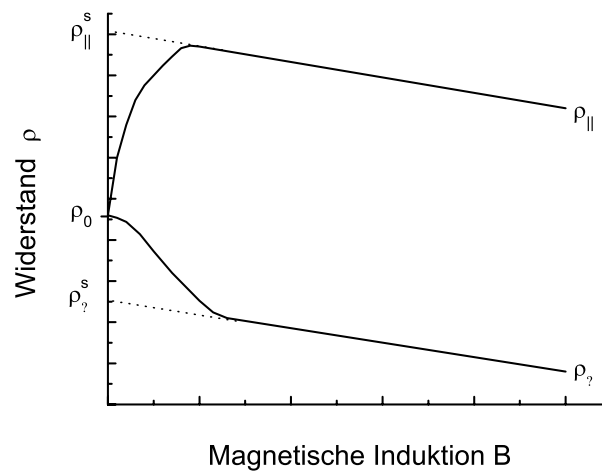


Abbildung 1.4: *Prinzipverlauf des Magnetowiderstandes in einem Ferromagneten bei Raumtemperatur ausgehend vom vollständig demagnetisierten Ausgangszustand [Jan 57, McG 75].*

wobei der Index "n" die normalen Magnetowiderstände bezeichnet. Der Abfall von $\rho_{||}$ und ρ_{\perp} für starke Felder¹² ist vor allem bei tiefen Temperaturen und in reinen Metallen vom normalen paramagnetischen Anstieg überlagert. Für Fe und Ni ist dieser Anstieg dann dominierend und das ferromagnetische Verhalten kann nur durch Betrachtung der Temperaturabhängigkeit extrahiert werden. In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich die spontanen Widerstände $\rho_{||}^s$ und ρ_{\perp}^s untersucht. Die Kennzeichnung "s" wird im folgenden deshalb weggelassen.

Einen interessanten Verlauf zeigt das aus $\rho_{||}$ und ρ_{\perp} berechnete (spontane) Anisotropieverhältnis des Magnetowiderstandes $\Delta\rho/\rho$ für Fe-Ni und Co-Ni Legierungen [Smit 51]: man beobachtet in der Auftragung der Anisotropieverhältnisse gegen die Konzentration ein Maximum bei $\text{Fe}_{15}\text{Ni}_{85}$ oder $\text{Co}_{25}\text{Ni}_{75}$ mit Maximalwerten für $\Delta\rho/\rho$ von etwa 20-30% (bei 20K). Smit trug $\Delta\rho/\rho$ für die beiden Systeme sowie für Cu-Ni gegen das mittlere magnetische Moment pro Atom auf und stellte fest, daß die Werte auf einer Kurve liegen, die ein Maximum bei etwa einem Bohrschen Magneton hat [Smit 51]. Eine Erklärung für die Lage des Maximums wurde nicht gegeben. Van Elst [vEl 59] zeigte, daß die Anisotropiewerte von Ni-Zn und Cu-Fe-Ni ebenfalls auf dieser Kurve liegen, jedoch nicht die Werte einer Reihe von weiteren Nickellegierungen (mit Cr, Mo, W, V, u.a.). Auch negative Werte von $\Delta\rho/\rho$ wurden gefunden.

Das Anisotropieverhältnis ist stark temperaturabhängig wie in Abb. 1.5 zu sehen ist [vEl 59, Ber 88]. Diese Abhängigkeit geht im wesentlichen auf ρ_0 zurück. $\rho_{||} - \rho_{\perp}$ zeigt dagegen nur eine schwache Temperaturabhängigkeit [Smit 51]. Für technische Anwendungen bei Raumtemperatur z.B. für magnetische Leseköpfe, die meist aus Fe-Ni-Filmen aufgebaut sind, bedeutet dies, daß nicht der hohe Tieftemperaturwert für die Anisotropie $\Delta\rho/\rho$ von rund 20% sondern nur ein

¹²bei Paramagneten wird dieses Verhalten als anormal bezeichnet, bei Ferromagneten ist es normal.

wesentlich kleinerer Wert von ca. 3% [Boz 46] ausgenutzt werden kann.

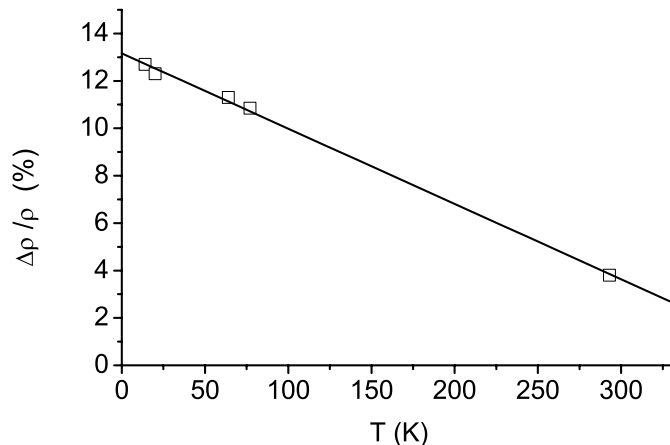


Abbildung 1.5: Temperaturabhängigkeit des spontanen Anisotropieverhältnisses von $Fe_{24}Ni_{76}$ [vEl 59].

In Einkristallen ist der Magnetowiderstand wie in Paramagneten stark anisotrop. Ändert sich die relative Orientierung des äußeren Feldes bzw. der spontanen Magnetisierung relativ zu den Kristallachsen, so ändern sich auch die Magnetowiderstände und die Anisotropieverhältnisse [Mars 64, Mars 65].

In Tabelle 1.2 sind aus der Literatur bekannte Werte für die spontane Anisotropie des Magnetowiderstandes für Legierungen von Nickel und Eisen mit den 3d-Übergangsmetallen wiedergegeben.

Hallwiderstand Der Verlauf des Hallwiderstandes als Funktion des magnetischen Feldes ist in Abb. 1.6 gezeigt. Für die anfänglich unmagnetisierte Probe steigt $\rho_H(B)$ zunächst steil an, um nach Erreichen der Sättigungsmagnetisierung in eine flachere Gerade überzugehen. Deren Steigung entspricht dem normalen Hallkoeffizienten R_H . Extrapoliert man $\rho_H(B)$ nach $B = 0$, so erhält man als Achsenabschnitt den *spontanen Hallwiderstand*¹³ ρ_H^s . Es gilt damit [Smit 55]:

$$\rho_H(B) = \rho_H^s + R_H B = R_H^s M + R_H B \quad (1.15)$$

ρ_H^s kann sowohl positiv als auch negativ sein. Für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Legierungen Fe–Ni und Co–Ni wird ein Vorzeichenwechsel der spontanen Hallwiderstandes für die Zusammensetzungen beobachtet, für die die spontane Anisotropie des Magnetowiderstandes maximal ist [McG 75]. Eine Erklärung für diese Koinzidenz steht noch aus.

Qualitative Erklärung der beobachteten Phänomene

Magnetowiderstand Ausgangspunkt für das Verständnis des *Magnetowiderstandes* ferromagnetischer Übergangsmetall-Legierungen ist das *Zweistrommodell* [Smit 51, Mot 58]. Nach die-

¹³ auch als anormaler Hallwiderstand bezeichnet

	Matrixmetall	
	Fe	Ni
Ti	dil.: 3% (4.2K) [Dor 76]	dil.: 0.5% (4.2K) [Dor 76]
V	6%V: 10% (4.2K) [Sue 71, Jen 93b]	3.5%V: 0.6% (14K) [vEl 54, vEl 59]
Cr	dil.: 5.6% (4.2K) [Dor 76, Bane 93]	6.3%Cr: -0.24 (14K) [vEl 54, vEl 59]
Mn	dil.: 8% (4.2K) [Dor 76]	2.2%Mn: 9.9% (14K) [vEl 54, vEl 59]
Fe	—	15%Fe: 18% (4.2K) [Boz 46, Smit 51, vEl 54, vEl 59, Cam 74, McG 75]
Co	dil.: 0.4% (4.2K) [Dor 76]	30%Co: 26.7% (20K) [Smit 51, vEl 54, vEl 59]
Ni	dil.: 1.6% (4.2K) [Dor 76]	—
Cu		2.9%Cu: 6.8% (4.2K) [Smit 51, vEl 54, vEl 59, Kau 77]
Zn	dil.: 3.6% (4.2K) [Dor 76]	10%Zn: 6.5% (14K) [vEl 54, vEl 59]

Tabelle 1.2: Binäre Legierungen von Fe und Ni mit Elementen aus der Gruppe der 3d-Übergangsmetalle, die eine spontane Anisotropie $\Delta\rho/\rho$ des Magnetowiderstandes zeigen. Angegeben ist jeweils der höchste, in der Literatur gefundene Wert für $\Delta\rho/\rho$ mit Angabe der Konzentration und der Meßtemperatur.

sem Modell wird der elektrische Strom beispielsweise in Nickel von zwei unabhängigen Teilströmen getragen, dem Strom im Majoritäts- ($\text{spin}\uparrow$) und dem Strom im Minoritätsband ($\text{spin}\downarrow$). Die Ströme sind unabhängig voneinander und der Spincharakter der Elektronen bleibt bei der Streuung erhalten. Man kann daher jedem Teilband einen Widerstand ρ^\uparrow oder ρ^\downarrow zuordnen. Kombiniert man das Zweistrommodell mit einem sd-Zweibandmodell, so hat man ein Modell, mit dem man 3d-Ferromagneten adäquat beschreiben kann. Der elektrische Ladungstransport geht nach diesem Modell hauptsächlich auf die s- und nur in einem viel geringeren Maß auf die d-Elektronen zurück. Der Widerstand jedes einzelnen Spinbandes kann in einen Beitrag ρ_{ss} , der Streuung zwischen s-Zuständen repräsentiert, und ρ_{sd} , der Streuung von s- nach d-Zuständen berücksichtigt, zerlegt werden, die dann in Reihenschaltung angeordnet sind. Die Kombination von Zweistrom- und Zweibandmodell führt zu dem in Abb. 1.7 gezeigten Ersatzschaltbild.

Im paramagnetischen Zustand sind die beiden Zweige gleich und, da in Übergangsmetallen die d-Zustandsdichte sehr hoch ist, dominiert ρ_{sd} den Widerstand. Unter dem Einfluß eines Ma-

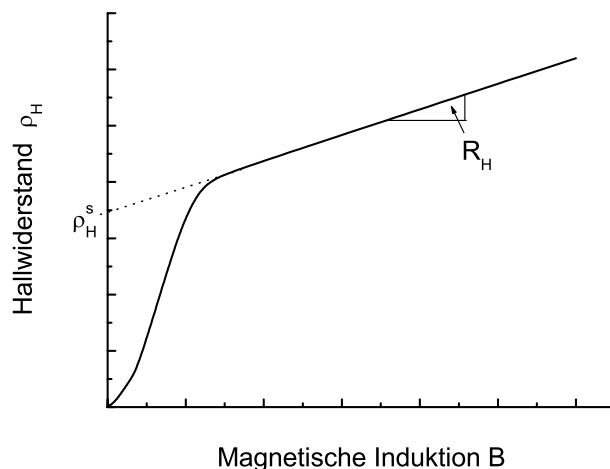


Abbildung 1.6: Prinzipverlauf des Hallwiderstandes in einem Ferromagneten bei tiefen Temperaturen ausgehend vom vollständig demagnetisierten Ausgangszustand [Dor 76].

gnetfeldes spalten sich die Elektronenbänder in das spin- \uparrow - und spin- \downarrow -Band auf (Abb. 1.7) und die d-Zustandsdichte für das Majoritätsband an der Fermikante wird stark reduziert. Als Folge davon wird $\rho_{sd,\uparrow}$ kleiner und der gesamte Widerstand sinkt. Ist das $d\uparrow$ -Band ganz unter die Fermikante gerutscht, so fällt dieser Streukanal ganz aus und der Gesamtwiderstand wird durch $\rho_{ss,\uparrow}$ bestimmt. Qualitativ kann damit die Abnahme von ρ bei steigendem H (Abb. 1.4) erklärt werden.

Zur Erklärung der Anisotropie des Magnetowiderstandes reichen diese Überlegungen noch nicht aus. Schon früh wurde die Spin-Bahn-Wechselwirkung als Mechanismus für die Anisotropie des Magnetowiderstandes vorgeschlagen [Smit 51, Ber 64]. Die Spinquantenzahl s_z ist in Anwesenheit der Spin-Bahn-Wechselwirkung nicht länger eine gute Quantenzahl, was sich durch Spin-Flip-Übergänge zwischen den beiden Kanälen mit spin \uparrow - und spin \downarrow -Elektronen ausdrückt. So können beispielsweise $s\downarrow$ -Elektronen in die $d\uparrow$ -Bänder gestreut werden.

Smit konnte durch Annahme einfacher ebener Wellen für die s-Zustände und von Atomorbitalen für die 3d-Zustände zeigen, daß der durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung induzierte zusätzliche Streumechanismus für diejenigen s-Elektronen effektiver ist, die sich in z-Richtung parallel zum Magnetfeld bewegen, und weniger effektiv für solche, die sich in der (xy)-Ebene bewegen. Das hat zur Folge, daß $\rho_{\parallel} > \rho_{\perp}$ gilt und damit die Anisotropie $\Delta\rho/\rho$ positiv wird.

Smit leitete aus seinem Modell folgende Bedingungen ab, die einen großen Anisotropiefaktor begünstigen:

1. Die Streuung wird hauptsächlich durch isolierte Atome eines zweiten ferromagnetischen Elements (z.B. Fe in Ni) hervorgerufen.

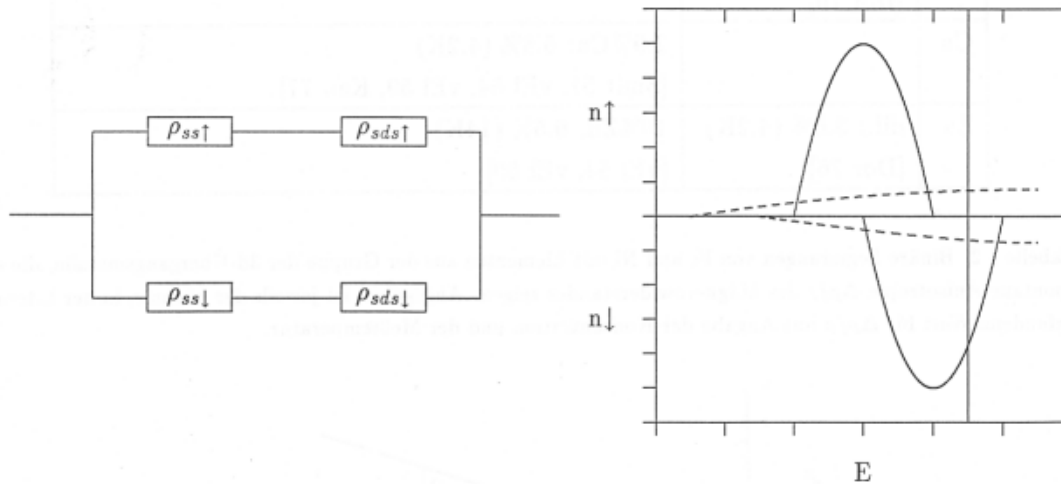


Abbildung 1.7: Links: schematisches Ersatzschaltbild des Zweistrommodelles für eine ferromagnetische Übergangsmetall-Legierung. Rechts: schematische d -Zustandsdichten n^\uparrow und n^\downarrow für ein spinpolarisiertes Übergangsmetall (gestrichelt: s -DOS, durchgezogen: d -DOS).

2. der Anteil thermischer Streuung ist klein
3. der Anteil von Streuung an Gitterdefekten, Verzerrungen o.ä. an der Gesamtstreuung ist klein

Unter optimalen Bedingungen schätzt Smit eine maximal erreichbare Anisotropie von 30% ab, was sich sehr gut mit dem experimentellen Befund für Fe–Ni und Co–Ni (20%-30%) und auch für die vor einigen Jahren entdeckten amorphen Ferromagneten mit sehr großem SMA [Fre 90a, Fre 90b] (z.B. U–Sb mit bis zu 26%) deckt.

Die beobachtete rasche Abnahme von $\Delta\rho/\rho$ für zunehmende Fe- oder Co-Konzentration in Ni erklärt sich aus Bedingung 1, die Abnahme mit steigender Temperatur (siehe Abb. 1.5) mit Bedingung 2 und der geringere Wert von $\Delta\rho/\rho$ für verformte, nicht geglühte Proben aus Bedingung 3. Allerdings muß darauf hingewiesen werden, daß die Überlegungen Smits einen recht qualitativen Charakter haben und keineswegs zwingend sind.

Das Zweistrommodell wurde von einer Anzahl von Autoren zu Berechnungen und Interpretationen von Messungen verwendet und führt teilweise zu recht guten Ergebnissen (z.B. [Smit 51, Cam 67, Cam 70b, McG 75, Mal 85, Mal 86]). Ein zentrales Resultat ist die Campbell-Fert-Jaoul-Formel für die Anisotropie, die diese Größe als Funktion der Spinband-Resistivitäten ρ^\uparrow und ρ^\downarrow darstellt [Cam 70b]:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \gamma \left(\frac{\rho^\downarrow}{\rho^\uparrow} - 1 \right), \quad (1.16)$$

wobei γ eine Konstante ist, die die Stärke der Spin-Bahn-Wechselwirkung ausdrückt. Für Nickellegierungen mit Verunreinigungen verschiedener Elemente konnte gezeigt werden, daß die CFJ-Formel gut erfüllt ist. Der Parameter γ kann experimentell bestimmt werden.

Eine Schwäche all dieser Rechnungen ist die Tatsache, daß die Bandstruktur der Legierung nur in höchst vereinfachter Form berücksichtigt wird. Ansätze, Rechnungen auf realistischere Bandstrukturen zu gründen (z.B. [Pot 74]), waren nur teilweise erfolgreich und führten zu komplexen Ergebnissen, die die offensichtliche Einfachheit des experimentellen Befundes nicht widerspiegeln. Es gab jedoch bis heute keinen Ansatz einer Berechnung von spontanen Magnetowiderständen von konzentrierten Legierungen, der von einer strengen Behandlung der Elektronenstruktur ausgeht. Erst die in der vorliegenden Arbeit präsentierte Kombination von rigorosen elektronenstrukturtheoretischen Methoden mit einer exakten Transporttheorie hat dazu geführt, daß galvanomagnetische Effekte ohne Zuhilfenahme einfacher Modelle berechnet werden können.

Halleffekt Die einfachste Theorie des *Hall-Effektes* geht vom Modell der freien Elektronen aus. Die Elektronen werden durch die Lorentzkraft abgelenkt und verursachen so den normalen Halleffekt. Mittels effektiver Massen sind positive und negative Werte von ρ_H zu erklären. Mit einem Zweibandmodell kann sogar eine Feldabhängigkeit diskutiert werden. Für ferromagnetische Legierungen reicht allerdings ein Zweibandmodell nicht mehr zur Erklärung des experimentellen Befundes aus. Ebenfalls schwierig zu erklären sind sprunghafte Legierungseinflüsse und Ordnungs-Unordnungs-Einflüsse auf ρ_H . Exaktere Modelle für den Hallwiderstand erfordern Integrale über die Fermifläche oder sogar über alle Zustände des Leitungsbandes und setzen daher eine Kenntnis der Bandstruktur voraus.

Der anormale Halleffekt kann nicht von Lorentzkräften herrühren, da er definitionsgemäß im feldfreien Zustand auftritt. Der Effekt beruht vielmehr auf der Spin-Bahn-Wechselwirkung, die eine Asymmetrie der Streuung der Elektronen an den magnetischen Momenten der Streuzentren bewirkt [Fer 72]. Dieser Effekt entspricht der asymmetrischen Mott-Streuung in der Atomphysik [Mot 29]. Im Ferromagneten sind die Momente ausgerichtet, so daß Elektronen bevorzugt in eine Richtung gestreut werden und so den transversalen Hallstrom bewirken. Es gibt eine ganze Reihe von theoretische Ansätzen zur Erklärung und Berechnung dieses Effektes [Smit 55, Ber 70, Fer 72, Lyo 72, Kon 75a, Ved 75, Ber 82, Fer 82].

1.3.4 Andere Transporteffekte

Beim gleichzeitigen Auftreten eines Temperaturgradienten und eines magnetischen Feldes treten 3 Effekte auf, die formal dem Halleffekt und den beiden Magnetowiderständen in Gl. 1.7 entsprechen¹⁴. Beim gleichzeitigen Auftreten elektrischer, magnetischer und thermischer Felder bzw. Gradienten ist die Zahl der Effekte noch höher. In isotropen Systemen kann man 6 Effekte unterscheiden¹⁵ [Jan 57, Ols 62].

¹⁴Righi-Leduc-Effekt, Maggi-Righi-Leduc-Effekt (= transversaler thermischer Magnetowiderstand), longitudinaler thermischer Magnetowiderstand.

¹⁵die benannten Effekte sind: Ettingshausen-Effekt, 1. und 2. Ettingshausen-Nernst-Effekt, Nernst-Effekt, Magnetopeltiereffekt

Bei sehr tiefen Temperaturen und sehr reinen Einkristallen kann eine oszillatorische Abhängigkeit des Widerstandes von der angelegten Magnetfeldstärke beobachtet werden [Ols 62, Ash 81]. Dieser *Shubnikov-deHaas-Effekt* gestattet Rückschlüsse auf die Topologie des Fermikörpers. Oszillatorische Transporteffekte treten auch bei der Wärmeleitfähigkeit, den thermoelektrischen Größen und dem Halleffekt auf¹⁶.

Bislang wurden nur statische Transportkoeffizienten betrachtet, d.h. solche, die bei zeitlich konstanten äußeren Feldern gemessen werden. Oszillatorische elektromagnetische Felder führen zu frequenzabhängigen Transportkoeffizienten wie z.B. zur optischen Leitfähigkeit. Besonders wichtig sind diese für Hochfrequenz- oder optische Anwendungen.

Kommen außer den schon erwähnten elektromagnetischen Feldern und Temperaturgradienten noch mechanische Kräfte ins Spiel, so spricht man beispielsweise von *piezoelektrischen* Phänomenen. Vor allem für anisotrope Kristalle können sich technologische Anwendungen ergeben.

1.4 First-Principles-Theorien

Nahezu jede Beschreibung eines physikalischen Systems beinhaltet Näherungen und Vereinfachungen, die man einführt, um seine mathematische Behandlung zu vereinfachen. Man kann damit beispielsweise das Ziel verfolgen, eine analytische Lösung für ein bestimmtes Problem zu finden oder die für eine numerische Lösung des Problems erforderliche Rechenzeit zu minimieren. Solche Näherungen sind in der Festkörperphysik aufgrund der außerordentlich großen Zahl von relevanten Freiheitsgraden und der manchmal großen Komplexität der ablaufenden Vorgänge besonders wichtig und verbreitet.

Die in der vorliegenden Arbeit verfolgte Richtung der Festkörperphysik hat zum Ziel, reale physikalische Observablen, beispielsweise eines Metalls, im Rahmen eines Modells für den Festkörper zu berechnen. Dabei wird eine Anzahl der oben erwähnten Näherungen benutzt, deren Gültigkeit man entweder im Rahmen allgemeiner physikalischer Überlegungen oder durch Vergleich der errechneten mit gemessenen Observablen diskutieren kann. Die zweite Variante birgt jedoch die Gefahr, daß sich verschiedene Näherungen kompensieren und eine Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Resultaten "zufällig" ist. Man darf sich daher nicht auf die Untersuchung nur eines Systems verlassen, sondern muß die Berechnungen möglichst breit anlegen, um die Aussagekraft solcher Vergleiche "Theorie/Experiment" zu erhöhen.

Eine Berechnung einer Observablen besteht i.a. aus mehreren aufeinanderfolgenden und aufeinander aufbauenden Schritten. Alle Teilschritte zu behandeln kann einen hohen Aufwand bedeuten. Will man beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit eines Metalls bei einer vorgegebenen Temperatur berechnen, so ginge man idealerweise nur von der Kenntnis der Atomladungszahl des Metalls und der Temperatur aus. Parameter wie der Gittertyp, die Gitterkonstante, Atompotentiale, Bandstruktur, Phononenspektrum oder Elektron-Phonon-Wechselwirkung ergäben sich

¹⁶der bekannteste oszillatorische Effekt, der de Haas-van Alphen-Effekt ist dagegen kein Transporteffekt

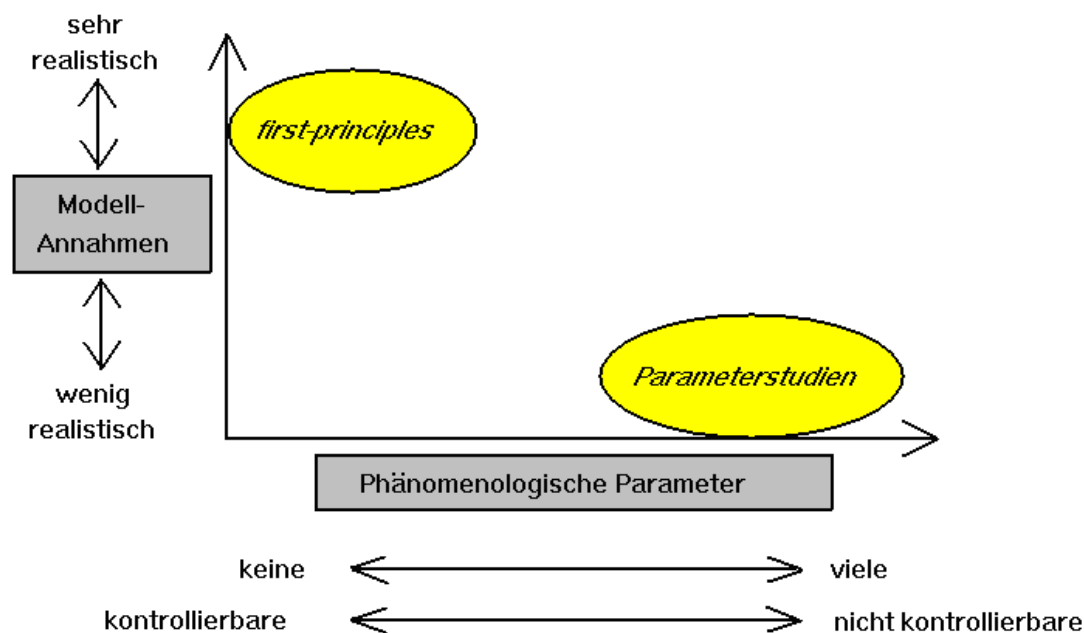


Abbildung 1.8: Portfolio zur Definition des Begriffes "First-Principles"

dann in einem der Berechnungsschritte. Am Ende stünde dann das Resultat in Form einer oder mehrerer numerischen Werte fest. Eine solche Vorgehensweise wird "First-Principles" oder in der Sprache der theoretischen Chemie "ab-initio" genannt. Eine First-Principles-Berechnung läuft gewissermaßen ohne die Möglichkeit einer Einflußnahme ab, sobald die grundlegenden Modellannahmen als gegeben betrachtet werden. Die Modellannahmen werden dabei soweit möglich so realistisch gewählt, daß sie das Problem adäquat widerspiegeln.

Es kann nun sinnvoll sein, die Berechnungskette abzukürzen, indem man einzelne Zwischenschritte dadurch eliminiert, daß man zusätzliche Information in Form von Parametern in die Rechnung einfließen läßt. Das können sowohl experimentell bestimmte Parameter wie die Gitterkonstante oder auch Parameter wie eine Bandbreite oder Dispersionsrelation sein, die man durch Plausibilitätsüberlegungen gewinnt. Man kann soweit gehen, daß man diese Parameter solange verändert, bis die zu berechnende Observable dem experimentellen Wert nahekommt. Je mehr solche Zusatzparameter verwendet werden und je unkontrollierbar diese sind, desto mehr entfernt man sich vom "First-Principles"-Gedanken. Ein Parameter wird dabei als kontrollierbar bezeichnet, wenn er selbst eine beobachtbare Observable darstellt und zweifelsfrei bestimmt werden kann. Ein Beispiel dafür ist die oben erwähnte Gitterkonstante. In Abb. 1.8 werden die erwähnten Unterschiede in den verschiedenen Herangehensweisen an Probleme der Festkörperphysik in Form eines einfachen Portfolios dargestellt. Demnach ist eine First-Principles-Rechnung also durch zwei Merkmale gekennzeichnet:

- Verwendung eines realistischen Modells für den Festkörper

- Verwendung nur weniger, kontrollierbarer Parameter

Die in Abb. 1.8 vorgenommene Abgrenzung "First-Principles" von Parameterstudien impliziert nicht, daß eine Methode der anderen überlegen ist. First-Principles-Rechnungen haben nämlich den Nachteil, daß unter Umständen die Rechnungen so aufwendig sein können, daß viele Phänomene noch nicht erschlossen werden können. Hier kommen einfachere Modelle zum Einsatz. Außerdem kann die Komplexität der Mathematik in First-Principles-Rechnungen gelegentlich auch die Einsicht in physikalische Vorgänge erschweren, da eindeutige Aussagen über bestimmte Sachverhalte nicht leicht gewonnen werden können. Hier können Parameterstudien auf Basis einfacherer Modelle Abhilfe schaffen und die Interpretation von First-Principles-Rechnungen erleichtern.

1.5 Aufbau der Arbeit

In **Kapitel 2** wird dargestellt, welche Möglichkeiten zur Berechnung von Transporteigenschaften ungeordneter Systeme bestehen und welche Arbeiten über dieses Thema in der Literatur zu finden sind. Hierbei wird unter Transport fast ausschließlich elektrische Leitung verstanden und das Hauptaugenmerk auf den Kubo-Greenwood-Formalismus zur Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit gelegt.

In **Kapitel 3** werden die vom Verfasser entwickelten Methoden zur Lösung der Kubo-Greenwood-Gleichung im Detail beschrieben und Ausdrücke zur Auswertung im Rahmen der KKR-CPA Legierungstheorie gegeben.

In den folgenden **Kapiteln 4, 5** und **6** sind der Anwendung des Formalismus auf paramagnetische und ferromagnetische Legierungssysteme gewidmet, wobei die Ergebnisse anhand von publizierten Arbeiten dargestellt werden. Die Publikationen werden insoweit kommentiert, daß Zusammenhänge und Intentionen klar werden. An einigen Stellen werden auch zusätzliche, in den Originalveröffentlichungen nicht enthaltene Informationen gegeben.

Kapitel 7 beschreibt schließlich die Erweiterung des in Kapitel 2 beschriebenen Ansatzes auf Vielschichtsysteme.

In **Kapitel 8** werden die Resultate aller Berechnungen einer kritischen Würdigung unterzogen und Möglichkeiten für beobachtete Abweichungen sowie das Potential für Verbesserungen diskutiert.

Kapitel 2

Theoretische Beschreibung der Transporteigenschaften ungeordneter Systeme

2.1 Einleitung

Die theoretische Beschreibung und Berechnung elektronischer Transportphänomene in metallischen Systemen ist ein schwieriges Unterfangen. Aufgrund der großen Zahl von beteiligten Elektronen betrachtet man nicht die Dynamik der Einzeltrajektorien der Teilchen — dies wäre praktisch unmöglich und ist auch gar nicht wünschenswert — sondern wählt eine statistische Betrachtungsweise. Die *Transporttheorie* ist also ein Teilgebiet der statistischen Mechanik. In Transportvorgängen werden Teilchen permanent durch äußere Felder aus ihrem Gleichgewichtszustand in einen Nichtgleichgewichtszustand ausgelenkt. Die Transporttheorie hat deshalb Nichtgleichgewichtsvorgänge und -größen zum Gegenstand und erfordert deshalb den Einsatz der irreversiblen statistischen Mechanik [Don 74, Ric 80, Mah 81, Kub 85, Röp 87].

Man kann zwei Gruppen von Ansätzen zur Lösung von Transportproblemen unterscheiden. Die **erste Gruppe** umfaßt die *kinetischen Theorien*. Diese statistisch-mechanischen Theorien haben die Aufstellung von statistischen Verteilungsfunktionen für ein Teilchenensemble unter allgemeinen Ungleichgewichtsbedingungen zum Gegenstand. Es gibt klassische, semiklassische und quantenmechanische Versionen der kinetischen Gleichungen. Die bekannteste ist sicherlich die *Boltzmann-Gleichung*, die für Elektronen in einer semiklassischen Formulierung verwendet werden kann [Zim 60, Zim 67, Cal 91]. Sie ist eine Gleichung, die die Bewegung des Teilchenensembles im Phasenraum unter Berücksichtigung der Beeinflussung durch das äußere Feld und durch die Her- und Wegstreuung durch die Streuzentren bilanziert. Sie ist gültig unter bestimmten Randbedingungen wie schwache Streuung¹ und bei hinreichend langwelligen äußeren

¹d.h. hinreichend große freie Weglänge, was im allgemeinen in verdünnten Systemen erfüllt ist

Feldern². Will man diese Einschränkungen überwinden, muß man zu einer rein quantenmechanischen Betrachtungsweise übergehen, was zur Entwicklung der Quantentransportgleichungen wie z.B. VanHove's verallgemeinerter Mastergleichung [vHo 57], der Transportgleichungen vom Kohn-Luttinger-Typ [Koh 57] oder den Quanten-Boltzmann-Gleichungen [Mah 87, Che 89] geführt hat. Diese Gleichungen gehen unter bestimmten Bedingungen in die normale Boltzmann-Gleichung über.

Die praktische Umsetzung der kinetischen Theorie in Form von konkreten Berechnungen kann große Schwierigkeiten aufwerfen. Oft sind die kinetischen Gleichungen sehr komplizierte Integral- oder gar Integro-Differentialgleichungen und damit einer rechnerischen Behandlung nur schwer zugänglich. Durch eine Linearisierung und ggf. noch weitergehende Näherungen wie z.B. durch die Relaxationszeitnäherung läßt sich das Problem jedoch soweit vereinfachen, daß eine praktische Umsetzung möglich wird [Zim 60, Zim 67, But 84a, But 84b, Ross 87, Smi 89, Ban 89c].

Die **zweite Gruppe** von Theorien geht von einem Fast-Gleichgewichtszustand während des Transportprozesses aus, gilt also vom Ansatz her nur für schwache äußere Felder. Der von Kubo und anderen Autoren [Nak 56, Mor 56, Kub 57] vorgeschlagene Formalismus³ entwickelt eine allgemeine, statistisch-mechanische Theorie für irreversible Prozesse im Falle kleiner Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht. Diese Abweichungen werden von kleinen äußeren Störungen hervorgerufen. Berechnet wird die Antwort des Systems auf die Störung in linearer Näherung, d.h. alle Gleichungen können in erster Ordnung der Felder geschrieben werden, weshalb die Theorie als *lineare Response-Theorie* bezeichnet wird. Die Strategie der linearen Response-Theorie ist, den Nichtgleichgewichtsvorgang durch die zeitlichen Fluktuationen im Gleichgewicht auszudrücken⁴. Da die Verteilungsfunktion im Gleichgewicht bekannt ist, ist die Lösung dadurch sehr vereinfacht. Ausgehend von den Bewegungsgleichungen der Dichtematrix können geschlossene und im Rahmen der vorgegebenen Einschränkungen exakte Ausdrücke für Transportkoeffizienten angegeben werden. Die Transportkoeffizienten werden hierbei durch Korrelationsfunktionen der korrespondierenden Antwortgrößen dargestellt. Für die elektrische Leitfähigkeit ist dies beispielsweise eine Strom-Strom-Korrelationsfunktion, für den Diffusionsprozeß eine Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion.

Trotz der verschiedenen Ansätze stehen die semiklassischen kinetischen Theorien und die linearen Response-Theorien nicht im Widerspruch zueinander. Ihr Gültigkeitsbereich ist lediglich verschieden. Dies ist in Abb. 2.1 schematisch dargestellt: die lineare Response-Theorie ist für kleine äußere Felder und beliebig starke Streuung anwendbar. Demhingegen liefert die semiklassische Boltzmann-Gleichung sinnvolle Resultate nur für schwache Streuung, kann jedoch auch

²in Metallen muß gelten: $d \ll \Delta x \ll l \ll \lambda_F$, wobei d der Gitterabstand, Δx die räumliche Ausdehnung des semiklassischen Wellenpaketes, l die mittlere freie Weglänge und λ_F die Wellenlänge des äußeren Feldes sind.

³historisch gesehen könnten hier noch andere Autoren genannt werden, die Transportgrößen auf Fluktuationen im Gleichgewicht zurückgeführt haben: [Nyq 28, Cal 51, Tak 52, Cal 52a, Cal 52b]. Man könnte sogar eine Arbeit von Einstein über den Diffusionskoeffizienten nennen [Ein 05].

⁴solche Zusammenhänge werden durch die *Fluktuations-Dissipations-Theoreme* beschrieben.

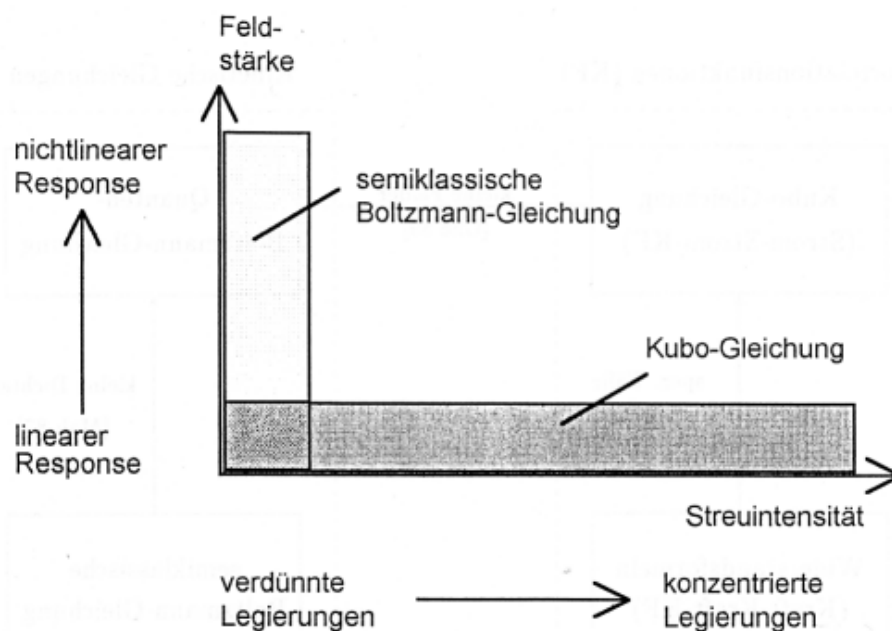


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Gültigkeitsbereiches der semiklassischen kinetischen Theorie und der linearen Response-Theorie

nichtlineare Effekte in starken äußeren Feldern beschreiben. Für Transportphänomene z.B. in Halbleitern kann dies ein wichtiger Vorteil sein [Ferr 80]. Im gemeinsamen Gültigkeitsbereich der Theorien müssen beide Ansätze die selben Resultate liefern, was man auch analytisch zeigen kann [Edw 58, Scho 78, Mah 87].

Die Auswertung der Gleichungen, beispielsweise für die elektrische Leitfähigkeit, im Rahmen der linearen Response-Theorie kann problematisch sein. Für den Grenzfall schwacher Streuung geht die elektrische Leitfähigkeit nämlich gegen Unendlich, so daß eine Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit in Potenzen der Stärke der Streuung zu einer Reihe mit unendlich vielen aufzusummierenden Termen (bzw. Diagrammen) führt. Es wurde deshalb nach Möglichkeiten gesucht, eine Formulierung für den Kehrwert der elektrischen Leitfähigkeit, den elektrischen Widerstand zu finden. Dies gelingt mittels der Kraft-Kraft-Korrelationsfunktion [Gha 73, Kub 85]. Man hoffte, dadurch die Reihensummation auf das führende Glied beschränken zu können. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß man korrekte Resultate auch hier nur erzielt, wenn man wie bei der elektrischen Leitfähigkeit unendlich viele Diagramme summiert, so daß man keinen Vorteil gegenüber der Formulierung auf Grundlage der Strom-Strom-Korrelationsfunktion erzielt [Hub 75]. Auch andere Versuche, die Auswertung der linearen Response-Formeln durch Strategien zu umgehen, die am elektrischen Widerstand ansetzen — ein Beispiel dafür ist die *Force-balance Theory* [Lei 84, Lei 85a, Lei 85b, Hor 86, Tin 86, Xin 87, Lei 87, Che 90],— stellten sich als inkorrekt oder schwer anwendbar heraus [Arg 89, Fis 89a]. Man muß daher den mühsamen Weg der Auswertung der Kubo-Gleichung gehen, um korrekte Resultate zu erhalten.

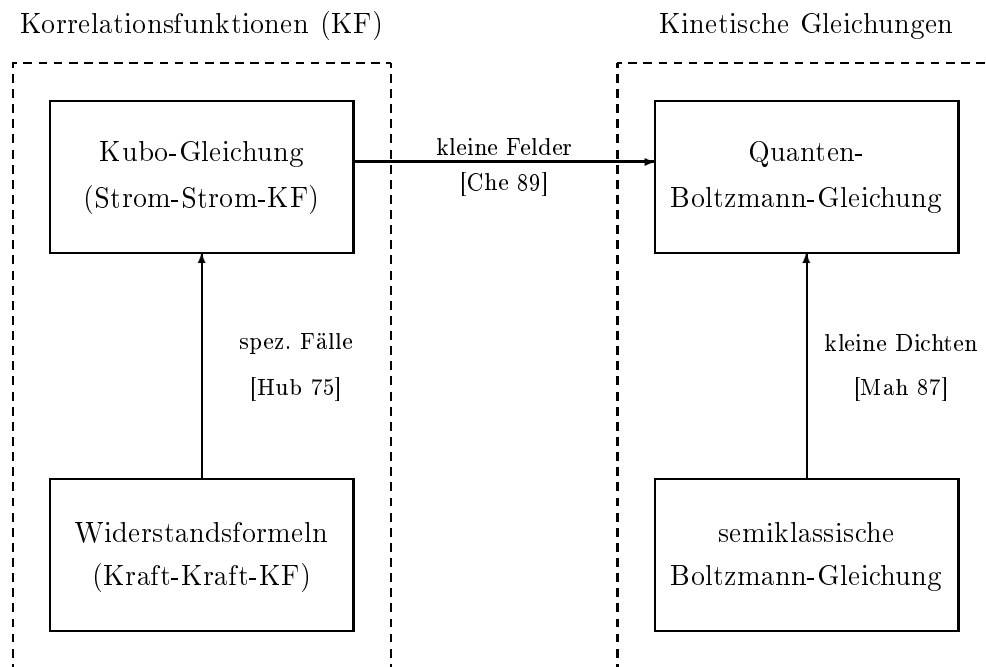


Abbildung 2.2: Darstellung der verschiedenen Theorien zur Behandlung von Transportphänomenen.

Im Kontext der vorliegenden Arbeit bot sich dieser Ansatz aus folgenden Gründen an: es werden Systeme mit sehr starker Streuung betrachtet (ungeordnete Legierungen), so daß die Verwendung der semiklassischen Boltzmann-Gleichung problematisch erscheint. Es werden jedoch nur Transporteigenschaften bei $T = 0$ berechnet, was die Anwendung der Kubo-Gleichung ungemein erleichtert.

In Abb. 2.2 sind die verschiedenen bereits angesprochenen Ansätze zur Berechnung von Transportkoeffizienten schematisch dargestellt. Die Pfeile geben an, welche der Gleichungen unter bestimmten Bedingungen aus welchen hergeleitet werden können. Beispielsweise gehen für verdünnte Systeme (kleine Dichten) die Resultate der semiklassischen Boltzmann-Gleichung in die der Quanten-Boltzmann-Gleichung über.

Es soll noch auf einen begrifflichen Unterschied in der Theorie der elektrischen Leitfähigkeit hingewiesen werden. Man unterscheidet zwischen *adiabatischer* und *isothermer* elektrischer Leitfähigkeit je nach dem, ob die bei der Leitung entstehende Joulesche Wärme in ein Wärmebad (über Phononen) abgeführt wird oder nicht [Fis 89b]. Die linearen Response-Formeln sowie die Boltzmann-Gleichung liefern die adiabatische Leitfähigkeit. Da in der vorliegenden Arbeit die elektrische Leitfähigkeit nur bei $T = 0$ betrachtet wird und zudem die adiabatische und die isotherme Leitfähigkeit in erster Ordnung des elektrischen Feldes identisch sind, ist dieser Unterschied hier jedoch ohne Bedeutung.

2.2 Die Kubo- und die Kubo-Greenwood-Gleichung

In diesem Abschnitt wird die Herleitung der Kubo- und der Kubo-Greenwood-Gleichung kurz skizziert. Die für die Rechnungen an ungeordneten Legierungen relevanten Ausdrücke werden angegeben.

2.2.1 Linearer Response und Kubo-Formel

Man betrachtet ein System im Gleichgewicht, das durch den Hamilton-Operator \mathbf{H}_0 beschrieben und von einer zeitabhängigen äußeren Störung $\mathbf{W}(t)$ beeinflusst wird. Der Mittelwert einer beliebigen Observable läßt sich nun durch den Dichteoperator des Systems ausdrücken. Für diesen gilt die quantenmechanische Liouville-Gleichung [Coh 77]:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho(t) = [\mathbf{H}_0 + \mathbf{W}(t), \rho(t)]. \quad (2.1)$$

Man transformiert ρ nun ins Wechselwirkungsbild [Mes 79] bezüglich der Störung \mathbf{W} (bezeichnet mit I_W) und erhält [Kub 57, Elk 79, Cal 91]:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho_{I_W}(t) = [\mathbf{W}_{I_W}, \rho_{I_W}]. \quad (2.2)$$

Durch Zeitintegration kann man diese Gleichung in eine Integralgleichung überführen, die man durch Iteration löst. Dabei geht man allerdings nur bis zur ersten Ordnung in \mathbf{W} , macht also eine *lineare Näherung*. Für schwache äußere Störungen \mathbf{W} ist diese Vernachlässigung höherer Terme \mathbf{W}^2 , \mathbf{W}^3 ... sicher gerechtfertigt. Man erhält:

$$\rho_{I_W}(t) \approx \rho_{I_W}^{(1)}(t) = \rho_0 - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' [\mathbf{W}_{I_W}(t'), \rho_0], \quad (2.3)$$

wobei ρ_0 den Gleichgewichtsdichteoperator des kanonischen Ensembles bezeichnet:

$$\rho_0 = \frac{1}{Z} e^{-\beta \mathbf{H}_0}, \quad \text{mit} \quad Z = \text{Tr}(e^{-\beta \mathbf{H}_0}). \quad (2.4)$$

Der Mittelwert eines Operators \mathbf{A} kann nun dargestellt werden als:

$$\langle \mathbf{A} \rangle(t) = \text{Tr}(\mathbf{A}_{I_W}(t), \rho_{I_W}(t)) = \langle \mathbf{A} \rangle_0 - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \langle [\mathbf{A}_{I_W}(t), \mathbf{W}_{I_W}(t')] \rangle, \quad (2.5)$$

wobei $\langle \dots \rangle_0$ ein Mittelwert im Gleichgewicht ist. Nimmt man nun an, daß die externe Störung die Form $\mathbf{W}(t) = -\mathbf{B}F(t)$ hat, wobei \mathbf{B} ein im Schrödingerbild zeitunabhängiger Operator, $F(t)$ eine zeitabhängige Funktion ist, so erhält man [Kub 57, Elk 79, Röp 87]:

$$\langle \mathbf{A} \rangle(t) = \langle \mathbf{A} \rangle_0 - \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi_{AB}(t, t') F(t') \quad (2.6)$$

mit

$$\chi_{AB}(t, t') = \frac{i}{\hbar} \langle [\mathbf{A}_{I_W}(t), \mathbf{B}_{I_W}(t')] \rangle \Theta(t - t'). \quad (2.7)$$

$\chi_{AB}(t, t')$ wird als *verallgemeinerte Suszeptibilität* oder *retardierte lineare Responsefunktion* bezeichnet. Man kann sie mittels der Kubo-Identität umformen zu einem Ausdruck, der keine Kommutatoren mehr enthält indem man berücksichtigt, daß $\chi_{AB}(t, t') = \chi_{AB}(t - t', 0) =: \chi_{AB}(t - t')$ ist [Elk 79]:

$$\chi_{AB}(t - t') = \int_0^\beta d\lambda \left\langle \frac{d\mathbf{B}}{dt}(t' - i\hbar\lambda) \mathbf{A}(t) \right\rangle \Theta(t - t'). \quad (2.8)$$

Die Stufenfunktion $\Theta(t - t')$ in Gl. 2.7 und 2.8 zeigt an, daß nur Störungen zu Zeiten $t < t'$ zum Zustand des Systems zur Zeit t beitragen (Kausalität).

Gl. 2.6 kann nun zur Berechnung von Transportgrößen verwendet werden. Dazu muß man den Operator \mathbf{B} und die zeitabhängige Funktion $F(t)$ spezifizieren. Für die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit setzt man $\mathbf{B} = \vec{P}$ (elektrischer Polarisationsvektor) und $F(t) = \vec{E}(t)$ (elektrisches Feld). Dann ist $\mathbf{W}(t) = -\vec{P} \cdot \vec{E}(t)$ die Wechselwirkungsenergie im elektrischen Feld. Für \vec{E} nimmt man nun ein mit einer Kreisfrequenz ω schwingendes Feld an:

$$\vec{E}_\omega(t) = \vec{E}_0 e^{-i(\omega + i\delta)t}, \quad \delta \rightarrow 0 \quad (2.9)$$

\vec{E}_0 ist eine Konstante und δ sorgt dafür, daß die Störung für $t \rightarrow -\infty$ verschwindet. Man kann nun leicht die *Kubo-Formel* für die elektrische Leitfähigkeit herleiten [Elk 79]:

$$\sigma_{\mu\nu}(\omega, T) = \frac{1}{V} \int_0^\infty dt e^{-i\omega t} \int_0^{\beta=1/kT} d\lambda \left\langle J^\nu(-i\hbar\lambda) J^\mu(t) \right\rangle, \quad (2.10)$$

wobei J der elektrische Stromoperator im ungestörten Heisenbergbild ist:

$$J(t) = e^{iH_0 t/\hbar} J e^{-iH_0 t/\hbar} \quad (2.11)$$

und V das Systemvolumen bezeichnet. Für die magnetische oder elektrische Suszeptibilität gelten ähnliche Ausdrücke, wobei an die Stelle von J die Magnetisierung M bzw. die dielektrische Polarisation P als Antwortgröße tritt [Kub 57, Elk 79].

Der Ausdruck 2.10 ist exakt aber doch recht abstrakt und für eine direkte Auswertung nur eingeschränkt zu verwenden. Deshalb gibt es nur wenige numerische oder analytische Anwendungen dieser Gleichung (z.B. [Nag 91]).

2.2.2 Kubo-Greenwood-Gleichung

Das in der vorliegenden Arbeit betrachtete Leitfähigkeitsproblem ist bei weitem nicht so komplex, daß die Kubo-Formel in voller Allgemeinheit benötigt wird. Man kann einige Annahmen verwenden, die der verwendeten Theorie der Elektronenstruktur und der Natur der betrachteten Transportgrößen zugrundeliegen, um eine einfachere Version der Kubo-Formel herzuleiten. Diese Annahmen sind im einzelnen:

- es wird ein Ein-Elektronen-Bild verwendet
- Wechselwirkungen zwischen den Elektronen werden vernachlässigt (bzw. in mittlerer Form berücksichtigt)
- es wird nur Streuung an statischen Verunreinigungen, bzw. an der statischen Unordnung berücksichtigt. Die Streuung an der Einzelverunreinigung ist also elastisch.
- es gilt die Born-Oppenheimer Näherung
- es wird nur die Gleichstromleitfähigkeit $\omega = 0$ benötigt.

Unter diesen Voraussetzungen kann die Kubo-Formel in folgender Form geschrieben werden [Gre 58, Che 59, Kub 59, Ver 60, Kub 65, Kub 85]:

$$\sigma_{\mu\mu} = \frac{\pi\hbar}{V} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \left\langle \text{Tr} \left(\delta(\epsilon - \mathbf{H}) J^\mu \delta(\epsilon - \mathbf{H}) J^\mu \right) \right\rangle_{\text{TD}} \quad (2.12)$$

Hier ist f die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion. Die Mittelwertbildung $\langle \dots \rangle_{\text{TD}}$ ist eine thermodynamische Ensemblemittelung. Für den vorliegenden Fall der Streuung an statischen Verunreinigungen und einer Temperatur $T = 0$, kann das Mittel über alle möglichen Konfigurationen der Verunreinigung oder, im Falle der konzentrierten ungeordneten Legierung über alle Konfigurationen der Legierung durchgeführt werden [Edw 58, Lan 60, Koh 65]. Dafür wird $\langle \dots \rangle_{\text{conf}}$ geschrieben. Außerdem kann die Integration über die Energie eliminiert werden.

Schreibt man [Eco 83]:

$$\delta(\epsilon - \mathbf{H}) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \mathbf{G}^+(\epsilon) = -\frac{1}{2\pi i} (\mathbf{G}^+(\epsilon) - \mathbf{G}^-(\epsilon)) = \sum_n |n\rangle \langle n| \delta(\epsilon - \epsilon_n), \quad (2.13)$$

wobei G die Greensche Funktion des Systems ist und $|m\rangle$, die Eigenfunktionen zu einer bestimmten Konfiguration des ungeordneten Systems sind, so folgt daraus die Gleichung:

$$\sigma_{\mu\mu} = \frac{\pi\hbar}{V} \left\langle \sum_{mn} J_{mn}^\mu J_{nm}^\mu \delta(\epsilon_F - \epsilon_m) \delta(\epsilon_F - \epsilon_n) \right\rangle_{\text{conf}}. \quad (2.14)$$

Hier ist $J_{mn}^\mu = \langle m | J^\mu | n \rangle$ das Matrixelement des Stromoperators in der μ -ten Raumrichtung. Eine andere, aus Gl. 2.13 folgende Form der Gleichung lautet:

$$\sigma_{\mu\mu} = \frac{\hbar}{\pi V} \left\langle \text{Tr} \left(J^\mu \text{Im} G^+(\epsilon_F) J^\mu \text{Im} G^+(\epsilon_F) \right) \right\rangle_{\text{conf.}} \quad \mu \in \{x, y, z\} \quad (2.15)$$

Diese Gleichungen tragen den Namen *Kubo-Greenwood-Gleichung*⁵.

Die Kubo-Greenwood-Gleichung wird von einigen Autoren auch für die außerdiagonalen Elemente des Leitfähigkeitstensors verwendet [Vel 69, Lev 70, Che 72]. Dies ist nicht korrekt, da die Herleitung der Kubo-Greenwood-Gleichung nur für die Diagonalkomponenten von σ gilt. Dies kann man explizit zeigen, indem man Gl. 2.14 für σ_{xy} auswertet. Da in der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Darstellung die Matrixelemente von J^x rein imaginär, die von J^y aber rein reell sind⁶, wird die Leitfähigkeit ebenfalls imaginär. Da sie definitionsgemäß aber reell sein muß, erwartet man, daß sie verschwindet, was auch tatsächlich der Fall ist, wenn man Gl. 2.14 für ein ferromagnetisches System berechnet.

Für den allgemeinen Leitfähigkeitstensor unter Einschluß der außerdiagonalen Komponenten sind in der Literatur viele verschiedene Versionen zu finden, deren Äquivalenz nicht ohne weiteres zu zeigen ist. Beispielsweise wird von Smrčka et al. für $T=0$ folgender Ausdruck angegeben (*Bastin-Formel*) [Smr 77]:

$$\sigma_{\mu\nu} = \frac{i\hbar}{V} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\epsilon \left\langle \text{Tr} \left(\delta(\epsilon - \mathbf{H}) J^\mu \frac{d\mathbf{G}^+}{d\epsilon} J^\nu - \frac{d\mathbf{G}^-}{d\epsilon} J^\mu \delta(\epsilon - \mathbf{H}) J^\nu \right) \right\rangle_{\text{conf.}} \quad (2.16)$$

Für $\mu = \nu$ kann dieser Ausdruck mittels Gl. 2.13 auf die Kubo-Greenwood-Gleichung 2.15 reduziert werden⁷. Für $\mu \neq \nu$ kann das Energieintegral hingegen nicht eliminiert werden. Die außerdiagonale Hall-Leitfähigkeit σ_{xy} hängt demnach auch von den Zuständen unterhalb der Fermienergie ab.

Ob es möglich ist, die Hall-Leitfähigkeit nur durch Zustände an der Fermienergie auszudrücken oder ob tatsächlich Zustände unterhalb der Fermienergie benötigt werden, um σ_{xy} zu berechnen, ist in der Literatur umstritten. Morgan und Howson vertreten die Auffassung, daß ihr Ausdruck für die Hall-Leitfähigkeit, der nur Zustände an der Fermienergie beinhaltet, exakt ist [Mor 85, Ngu 85]. Andere Autoren vertreten dagegen eine gegenteilige Auffassung [Ito 84, Ito 85]. In allen Fällen enthalten die Ausdrücke Ableitungen von Greenschen Funktionen oder 3 oder mehr Greensche Funktionen. Zum gegenwärtigen Stand der Arbeiten können solche Ausdrücke

⁵sie werden auch als Greenwood-Peierls-Gleichung bezeichnet

⁶siehe Abschnitt 3.3

⁷man kann unter der Spur die Operatoren zyklisch vertauschen, \mathbf{G}^+ und \mathbf{G}^- zusammenfassen, partiell integrieren und somit die Energieintegration eliminieren.

nicht ausgewertet werden, unabhängig davon, ob sie nur Zustände an der Fermikante beinhalten oder ob das ganze Energieband involviert ist.

Um beim Studium galvanomagnetischer Größen trotzdem eine Auswertung der Hall-Leitfähigkeit vornehmen zu können, wurde auf einen relativ simplen Ausdruck von Kondorskiy zurückgegriffen, der für ein Ein-Band-Modell abgeleitet wurde [Kon 75a]. Der Ausdruck enthält nur zwei Greensche Funktionen und nur Größen an der Fermikante⁸:

$$\sigma_{xy} = -\frac{2\hbar i}{\pi V} \left\langle \text{Tr} \left(\text{Re} \mathbf{G} J^x \text{Im} \mathbf{G}^+ J^y \right) \right\rangle_{\text{conf.}}. \quad (2.17)$$

Man kann versuchen, diesen Ausdruck aus Gl. 2.16 herzuleiten. Dazu setzt man Gl. 2.13 in Gl. 2.16 ein und stellt \mathbf{G}^\pm durch $\text{Re} \mathbf{G}$ und $\text{Im} \mathbf{G}$ dar. Durch zweimaliges partielles Integrieren und Ausnutzung der Tatsache, daß Gl. 2.14 für die xy-Komponente verschwindet, erhält man den Ausdruck:

$$\sigma_{xy} = -\frac{2\hbar i}{\pi V} \left\langle \text{Tr} \left(\text{Re} \mathbf{G} J^x \text{Im} \mathbf{G}^+ J^y \right) + \int_{-\infty}^{E_F} \text{Tr} \left(\text{Re} \mathbf{G} J^x \frac{d\text{Im} \mathbf{G}^+}{d\epsilon} J^y - \frac{d\text{Im} \mathbf{G}^+}{d\epsilon} J^x \text{Re} \mathbf{G} J^y \right) \right\rangle_{\text{conf.}} \quad (2.18)$$

Bei dieser Gleichung kommt also zum Ausdruck von Kondorskiy noch ein Integralterm dazu. Er kann im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht berechnet werden. Bei der Interpretation der Resultate für den anormalen Hallkoeffizienten, die mittels Gl. 2.17 berechnet werden, muß also berücksichtigt werden, daß möglicherweise noch Zusatzterme in Rechnung gezogen werden müssen.

2.3 Die Elektronenstruktur ungeordneter Systeme

Die Kubo-Greenwood-Gleichung 2.14 kann für ein metallisches System ausgewertet werden, falls die Eigenwerte und -funktionen des entsprechenden Hamilton-Operators bekannt sind oder, alternativ dazu, falls man die Greensche Funktion des Systems bestimmt hat. Die erste Aufgabe einer Transportrechnung ist deshalb die Bestimmung dieser Größen für das betrachtete System im Rahmen eines Formalismus zur Berechnung der Elektronenstruktur.

In der vorliegenden Arbeit liegt der Schwerpunkt des Interesses auf der Berechnung und Diskussion von Transporteigenschaften. Die Berechnung der elektronischen Struktur wird als Basis dieser Arbeit betrachtet und in den wesentlichen Grundzügen dargestellt ohne auf Details einzugehen.

2.3.1 Dichtefunktionaltheorie

Das Fundament der Legierungstheorie, wie sie in dieser Arbeit verwendet wird, ist die *Dichtefunktionaltheorie* in der *lokalen Näherung*. Ziel dieser Theorie ist es, das komplizierte N-Teilchen-Problem auf N Ein-Teilchen-Probleme zu reduzieren. Die Kopplung der Ein-Teilchen-Probleme

⁸Ausdruck an die Form dieser Arbeit angepaßt

untereinander wird dabei auf eine Weise vereinfacht, die eine praktische Anwendung ermöglicht. Die Näherung besteht aus folgenden Schritten [Bar 84, Cal 84, Jon 89]:

1. Formulierung der *Hohenberg-Kohn-Theoreme* [Hoh 64]
2. Aufstellung der *Kohn-Sham-Gleichung* [Koh 65]
3. Einführung einer *lokalen Näherung* für das Austausch-Korrelations-Potential

Die nichtrelativistischen Kohn-Sham-Gleichungen haben formal die gleiche Form, wie die Schrödinger Gleichung:

$$\left\{ H_0 + \underbrace{V_H[n] + V_{xc}[n] + V_{\text{ext}}}_{V_{\text{eff}}} \right\} u_i = E_i u_i, \quad i = 1 \dots N \quad (2.19)$$

Hier ist $H_0 = p^2/2m$, V_H das Hartree-Potential und V_{xc} das Austausch-Korrelations-Potential. Beide Potentiale sind Funktionale der Teilchendichte n , die definiert ist als⁹:

$$n = \sum_{i=1}^{\text{occ.}} u_i^\dagger u_i \quad (2.20)$$

Da der Hamilton-Operator auf diese Weise ein Operator ist, der von seinen Eigenfunktionen abhängt, müssen die Kohn-Sham-Gleichungen selbstkonsistent durch Iteration gelöst werden.

In magnetischen Systemen wird aus der Dichtefunktionaltheorie eine *Spindichtefunktionaltheorie*, da das Austausch-Korrelations-Potential dann außer von der Teilchendichte auch von der Spindichte abhängt und ein zusätzlicher magnetischer Kopplungsterm in die Kohn-Sham-Gleichungen kommt. Die Spindichtefunktionaltheorie führt auf zwei entkoppelte Kohn-Sham-Gleichungen, die jeweils ein Spin-Teilsystem mit zur Magnetisierungsrichtung parallelem oder antiparallelem Spin beschreiben.

Eine relativistische Betrachtungsweise dieses Problems führt zu den Kohn-Sham-Dirac-Gleichungen, wobei man allerdings die Kopplung des effektiven Magnetfeldes auf die Spinfreiheitsgrade beschränken muß (und somit diamagnetische Effekte vernachlässigt), da man nur so zu einer lokalen Näherung kommt. Diese Gleichungen lauten für $\vec{B} \parallel \vec{e}_z$ [Mac 79, Ram 81, Ram 83, Xu 83]:

$$\left\{ H_0 + \underbrace{V_H[n] + V_{xc}[n, m] + V_{\text{ext}}}_{V_{\text{eff}}} + \beta \sigma_z \underbrace{B_{xc}[n, m] + B_{\text{ext}}}_{B_{\text{eff}}} \right\} u_i = E_i u_i, \quad i = 1 \dots N \quad (2.21)$$

wobei $H_0 = c\alpha \cdot \vec{p} + \beta mc^2$ ist. Zur Teilchendichte n kommt hier noch die Magnetisierungsdichte m als Variable für die Funktionale des effektiven Potentials und des effektiven Magnetfeldes dazu:

$$m = \sum_{i=1}^{\text{occ.}} u_i^\dagger \beta \sigma_z u_i \quad (2.22)$$

⁹in allen Gleichungen wurde das Ortsargument weggelassen, also n geschrieben statt $n(\vec{r})$.

Im Gegensatz zu den Gleichungen der Spindichtefunktionaltheorie stellen die Kohn-Sham-Dirac-Gleichungen ein System von gekoppelten Differentialgleichungen dar. Die Austausch-Korrelations-Größen V_{xc} und B_{xc} sind Funktionalableitungen der Austausch-Korrelations-Energie $E[n, m]$ nach n bzw. m . Die Kohn-Sham- und die Kohn-Sham-Dirac-Gleichungen können gelöst werden, wenn man für diese Energie eine lokale Näherung einführt.

Die gebräuchlichsten nichtrelativistischen lokalen Näherungen sind von Hedin-Lundqvist (ohne Spin, [Hed 71]) bzw. von Barth-Hedin (spinpolarisiert, [Bar 72]) oder von Vosko et al [Vos 80]) angegeben worden. Für den relativistischen Fall gibt es Ausdrücke für die lokale Dichte z.B. von MacDonald [Mac 83].

Die lokale Näherung hat sich in der Praxis sehr gut bewährt. Im Prinzip sollte sie für langsam veränderliche Elektronendichten gelten. In jüngster Zeit hat es Ansätze gegeben, zusätzliche Informationen über die räumliche Variation der Elektronendichte in Form von Gradientenkorrekturen in das Dichtefunktional aufzunehmen. Diese Ansätze werden *verallgemeinerte Gradientennäherungen* genannt [Per 92].

2.3.2 Legierungstheorie

Das Problem der Bestimmung der Elektronenstruktur ungeordneter Systeme, d.h. die Lösung der Kohn-Sham- oder Kohn-Sham-Dirac-Gleichungen für eine statistische Anordnung von Potentialen auf einem Kristallgitter, ist schon seit den 50er-Jahren ein Thema von Forschungsaktivitäten [Kor 58, Edw 61, Bee 64a, Bee 64b]. Erste Ansätze gingen von einer Mittelung der Legierungspotentiale¹⁰ oder einer Mittelung der Einzentren-t-Matrizen¹¹ aus. Diese Methoden führen in vielen Fällen jedoch nicht zu sinnvollen Resultaten. Ein entscheidender Durchbruch wurde Ende der 60er-Jahre mit der Formulierung der *Coherent Potential Approximation (CPA)* erzielt [Sov 67, Sov 69], die auch aus heutiger Sicht betrachtet die bestmögliche Theorie aus der Klasse der single-site Approximationen ist. Darstellungen der CPA finden sich in verschiedenen Übersichtsartikeln und Büchern [Ehr 76, Dur 80, Fau 82, Mat 82, Sto 84, Wei 90b, Gon 92].

Man kann je nach der Art des in den Kohn-Sham-Gleichungen verwendeten Hamilton-Operators zwei Hauptströmungen der CPA unterscheiden:

1. Verwendung einfacher Tight-Binding-Hamilton-Operatoren (z.B. [Vel 68, Lev 70]). Dies führt auf die Tight-Binding-CPA (TB-CPA)
2. Verwendung realistischer, dreidimensionaler Potentiale im Hamilton-Operator ("Muffin-Tin-Modell") [Sov 70, Shi 71, Gyo 72]. Wegen der Analogie zur KKR-Methode¹² wird diese Methode *KKR-CPA* genannt.

¹⁰dies führt zur **V**irtual-**C**ystal-**A**pproximation (VCA)

¹¹dies führt zur **A**verage-**T**-matrix-**A**pproximation (ATA)

¹²**K**orringa-**K**ohn-**R**ostoker-Methode [Koh 54, Ham 61, Seg 68]

Beide Varianten können zur Berechnung von Observablen mit Erfolg eingesetzt werden, wobei hinsichtlich des "First-Principles"-Charakters das im vorangegangenen Kapitel Gesagte gilt¹³. Moderne Tight-Binding-Rechnungen liefern bei verhältnismäßig geringem Aufwand beachtliche Resultate [Ric 87, Zah 96].

Die streutheoretischen Grundlagen der KKR-CPA sollen jetzt kurz skizziert werden. Ausgangspunkt ist ein kristallines System von nichtüberlappenden Potentialen. Für ein solches System nehmen die Gleichungen der Vielfachstreutheorie, die für die Lösung des Legierungsproblems verwendet werden, eine besonders gut handhabbare Form an. Sind die einzelnen Potentiale zudem noch kugelsymmetrisch, haben also im einfachsten Fall *Muffin-Tin*-Form, so vereinfacht sich die Theorie noch weiter. Die Streuung der Elektronen am einzelnen Potential wird durch die Einzentren-t-Matrix beschrieben. Für nicht spinabhängige Potentiale ist die Berechnung dieser Matrix eine einfache Aufgabe, da sich die Kohn-Sham-Gleichung in Radial- und Winkelvariablen separieren läßt und man Lösungen erhält, die man am Rand der Potentialsphäre an die freien Lösungen des Bereichs konstanten Potentials anpassen kann. Aus den durch diese Anpassung erhaltenen Phasenverschiebungen [Wei 90b] kann die t-Matrix berechnet werden¹⁴. Sie ist in der Drehimpulsdarstellung diagonal. Für die Streuung an spinpolarisierten Potentialen sind die Verhältnisse komplizierter. Es ist zweckmäßig, an dieser Stelle in Hinblick auf spätere Anwendungen ausschließlich den relativistischen Standpunkt einzunehmen. Durch die Aufhebung der Symmetrie im Spinraum ist keine einfache Variablenseparation für die Dirac-Gleichung mehr möglich. Man muß vielmehr ein System von vier gekoppelten partiellen Differentialgleichungen lösen [Fed 83, Str 84, Str 89, Ebe 88]. Die daraus resultierende t-Matrix erhält man wieder durch die Anschlußbedingungen am Rand der Potentialsphäre an die entsprechende freie Lösung. Die so erhaltene t-Matrix unterscheidet sich jedoch wesentlich von der t-Matrix im nichtmagnetischen Fall: so ist die Entartung sämtlicher Diagonalkomponenten aufgehoben, außerdem treten Außerdiagonalkomponenten auf, die zudem auch spinaußerdiagonal sind, wie man durch Transformation in die Spindarstellung (ℓ, m_ℓ, m_s) sehen kann. Die Struktur dieser t-Matrix ist bei Strange et al. [Str 89] angegeben.

Die Streuung am Ensemble von Potentialen wird durch die Gleichungen der Vielfachstreutheorie beschrieben [Llo 72]. Eine zentrale Rolle nimmt hierbei der *Streupfadoperator* τ ein, der eine Zerlegung des T-Operators des gesamten Kristalls in eine Gittersumme ist [Gyo 72, Wei 90b, Gon 92] und der in einer KKR-CPA-Rechnung bestimmt wird:

$$T = \sum_{ij} \tau^{ij} \quad (2.23)$$

und der die inneren Streuvorgänge zwischen den Gitterplätzen beschreibt. Kennt man diesen Operator, so kann man daraus die Greensche Funktion und damit alle Observablen des Systems

¹³siehe den Abschnitt 1.4 sowie die Abschnitte 2.4.1 und 2.4.2 für einen Vergleich der beiden Varianten

¹⁴siehe Gl. 3.24 in Kapitel 3

berechnen [Fau 80]:

$$G(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon) = \frac{2m_e}{\hbar^2} \left[\sum_{Q, Q'} Z_Q^m(\vec{r}_m, \epsilon) \tau_{Q, Q'}^{mn}(\epsilon) Z_{Q'}^{\dagger n}(\vec{r}'_n, \epsilon) - \delta_{mn} \sum_Q \left(Z_Q^m(\vec{r}_m, \epsilon) J_Q^{\dagger n}(\vec{r}'_n, \epsilon) \theta(r' - r) + J_Q^m(\vec{r}_m, \epsilon) Z_Q^{\dagger n}(\vec{r}'_n, \epsilon) \theta(r - r') \right) \right]. \quad (2.24)$$

Hier ist $\vec{r} = \vec{R}_m + \vec{r}_m$, $\vec{r}' = \vec{R}_n + \vec{r}'_n$. Z und J sind die regulären und die irregulären Lösungen der Wellengleichung, die an der Sphärengränze bestimmten Anschlußbedingungen genügen. Im relativistischen Fall ist G eine 4×4 -Matrix, im nichtrelativistischen Fall eine skalare Größe. Das Problem der Berechnung der elektronischen Struktur kann also als gelöst betrachtet werden, wenn man den Streupfadoperator berechnet hat.

2.4 Kubo-Greenwood Leitfähigkeit ungeordneter Systeme

Bevor die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit im Rahmen der in dieser Arbeit verwendeten KKR-CPA besprochen wird, soll die historische Entwicklung, die zu diesem Formalismus geführt hat, kurz skizziert werden. Die bei der Entwicklung dieser älteren Modelle aufgetretenen Probleme sind den Problemstellungen des modernen Formalismus ähnlich und können so zum Verständnis beitragen.

2.4.1 Elektrische Leitfähigkeit ungeordneter Tight-Binding-Systeme

Erste Überlegungen zur Auswertung der Kubo-Greenwood-Gleichung in ungeordneten metallischen Systemen gingen zunächst vom Grenzfall schwacher Streuung oder stark verdünnter Legierungen aus (siehe z.B. [Edw 58]). Nachdem für die Berechnung der elektronischen Struktur ungeordneter Systeme die CPA vorgeschlagen worden war [Sov 67] und sich diese Methode zur Berechnung von Gleichgewichtsobservablen als brauchbar erwiesen hatte, wurden schnell Versuche unternommen, die CPA auch zur Berechnung von Nicht-Gleichgewichtsgrößen wie z.B. der elektrischen Leitfähigkeit einzusetzen.

Die ersten Arbeiten dieser Art beruhten auf modellhaften Hamilton-Operatoren für das ungeordnete System von Streuern. Das einfachste Modell dieser Art stellt das Einband-Tight-Binding-Modell dar. Es beschreibt jeden Streuer durch ein einziges Wannier-Orbital. Die Leitungselektronen auf jedem Gitterplatz haben zwei mögliche Energieniveaus, je nachdem ob er von einem A- oder B-Atom besetzt ist. In der Arbeit von Velický [Vel 69], die die Pionierarbeit auf diesem Gebiet ist, wird von der Kubo-Greenwood-Gleichung ausgegangen, die durch geeignete Umformungen in eine, der TB-CPA angepaßte Form gebracht wird. In dieser Formulierung tauchen zwei konfigurationsgemittelte Größen auf. Die eine, \bar{G} , ist die konfigurationsgemittelte Greensche Funktion des effektiven Mediums, die andere, K , das Mittel eines Produktes von zwei Greenschen Funktionen. Die Berechnung von \bar{G} ist Aufgabe der "einfachen" CPA, während die Berechnung

von K nur im Kontext der Transportrechnung nötig ist. K wird nun bei der Leitfähigkeitsberechnung im Einband-TB-Modell explizit berechnet. Erstes Resultat ist, daß die *Vertexkorrekturen* verschwinden, das heißt, K läßt sich durch \bar{G} ausdrücken. In anderen Worten: der Mittelwert des Produktes zweier Greenscher Funktionen $\langle GG \rangle$ läßt sich durch ein Produkt zweier Mittelwerte $\langle G \rangle \langle G \rangle = \bar{G}^2$ ausdrücken. Ferner zeigt sich, daß im Grenzfall schwacher Streuung die Ergebnisse der Kubo-Greenwood-Gleichung in die der Boltzmann-Gleichung übergehen. Es wird explizit gezeigt, daß das Pendant des Verschwindens der Vertexkorrekturen in der Kubo-Greenwood-Gleichung das Verschwinden der Rückwärtsstreuterme in der Boltzmann-Gleichung ist. Grund für das Verschwinden dieser Terme ist die kurze Reichweite der TB-Potentiale und damit die zwangsläufige Isotropie der Elektronenstreuung auf der Energieschale.

Unter Zuhilfenahme einiger zusätzlicher Annahmen läßt sich die elektrische Leitfähigkeit eines Einband-TB-Systems berechnen und die Abhängigkeit von den beiden Modellparametern diskutieren¹⁵. Die Resultate sind instruktiv, lassen jedoch kaum Rückschlüsse auf reale Legierungen zu. Die Rechnungen sind nicht ab-initio, das heißt, die Resultate sind zunächst in willkürlichen Einheiten gegeben und müssen durch Wahl der Modellparameter den experimentellen Werten angepaßt werden.

Eine Weiterentwicklung dieser Methoden erlaubt es, kompliziertere Transportgrößen wie die thermoelektrische Kraft und den Hallwiderstand zu berechnen [Lev 70]. Allerdings werden im zweiten Fall die Ausdrücke recht kompliziert, da Mittel von Dreifachprodukten von Greenschen Funktionen ausgewertet werden müssen.

Andere Autoren [Che 72] modellierten die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit, indem sie zum Einband-TB-Hamilton-Operator noch einen Zusatzterm hinzufügen, der die thermische Unordnung näherungsweise beschreibt und damit eine zusätzliche Streuung der Elektronen an den Gitterphononen berücksichtigt, die in der Regel zu einer Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit führt. So können temperaturabhängige elektrische Leitfähigkeiten berechnet werden, allerdings wieder in recht schematischer Form und in willkürlichen Einheiten.

In den folgenden Jahren wurden Versuche unternommen, über das Einband-Modell hinauszugehen, schon weil es offensichtlich war, daß die Behandlung von Übergangsmetall-Legierungen das erfordert. Eine auf einem s-d-TB-Modell beruhende Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit [Brou 72] erbrachte schon wesentlich realitätsnähere Ergebnisse als das Einband-TB-Modell. Beispielsweise kann die für Übergangsmetall-Legierungen typische Abweichung der konzentrationsabhängigen Widerstandskurve von der idealen Nordheim-Kurve mit dem Zweiband-Modell durch geeignete Parameterwahl sehr flexibel diskutiert werden. Das Modell wurde auch zur Berechnung galvanomagnetischer Größen [Brou 73] und zur Berechnung des Hall-Koeffizienten verwendet [Bha 76].

Einige sowjetische Autoren versuchten Ende der siebziger Jahre, die spontane Hallresistivität fer-

¹⁵Die Modellparameter sind die Zusammensetzung der Legierung x und die Differenz δ der Energieniveaus der Wannierorbitale der A- und B-Atome.

romagnetischer Legierungen mit Hilfe der Kubo-Greenwood-Gleichung zu berechnen [Kon 75a, Kon 75b, Ved 75, Vol 80]. Ein Ein-Band-Hamilton-Operator wurde spin-polarisiert gerechnet, wobei die Spinpolarisierungsparameter aus experimentellen Werten für die Magnetisierung bestimmt wurden. Um die CPA-Gleichungen lösen zu können, mußte ad-hoc eine Dispersionsrelation gewählt werden. Nach der erfolgten Lösung der CPA-Gleichungen wurde die Hall-Leitfähigkeit σ_{xy} berechnet und daraus mittels experimenteller Werte für den Restwiderstand der Hallkoeffizient R_H bestimmt. Es ist klar, daß die Ergebnisse einer solchen Rechnung nur sehr grob mit der gemessenen Wirklichkeit übereinstimmen. Durch sorgfältige Wahl der Bandparameter konnte trotzdem der konzentrationsabhängige Verlauf des spontanen Hallkoeffizienten für eine Reihe von Nickellegierungen recht gut reproduziert werden.

Eine andere Anwendung kombiniert die Kubo-Greenwood-Gleichung mit einer zweidimensionalen CPA um die elektrische Leitfähigkeit und den normalen Halleffekt in starken magnetischen Feldern zu berechnen [Czy 84].

Erwähnt werden soll auch, daß versucht wurde, die Kubo-Greenwood-Theorie in Verbindung mit der ATA-Methode der Elektronenstruktur anzuwenden [Arg 89].

Allen TB-Modellen gemeinsam ist jedoch der Nachteil, daß eine Anpassung der Resultate an die experimentellen Daten nur durch Einführen von Modellparametern und Vorfaktoren möglich ist, die zudem keinen universellen Charakter haben, sondern nur für eine begrenzte Gruppe von elektronisch ähnlichen Legierungen gelten.

2.4.2 Elektrische Leitfähigkeit ungeordneter Muffin-Tin-Systeme

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Probleme mit Modellen auf der Grundlage von Tight-Binding-Hamilton-Operatoren lassen sich weitgehend vermeiden, wenn man eine Beschreibung durch realistische, dreidimensionale Potentiale wählt. Die damit verbundenen Schwierigkeiten sind für reine Systeme z.B. durch die Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) Bandstrukturmethode, für Legierungen durch die KKR Coherent-Potential Approximation (KKR-CPA) gelöst. Für Gleichgewichtsobservable wie Zustandsdichte, Koeffizient der spezifischen Wärme oder magnetische Eigenschaften wie Suszeptibilität oder Kernresonanzeigenschaften lassen sich mit diesen Methoden parameterfreie und mit experimentellen Resultaten sehr gut übereinstimmende Beschreibungen finden¹⁶, die denen auf Grundlage von Tight-Binding-Hamilton-Operatoren in dieser Hinsicht überlegen sind. Für Nichtgleichgewichtsgrößen wie z.B. die elektrische Leitfähigkeit gilt das gleiche, wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird.

Hamilton-Operatoren, die auf realistischen dreidimensionalen Potentialen aufbauen, führen zu Wellenfunktionen, die eine Reichweite von vielen Gitterkonstanten haben. Außerdem haben diese Wellenfunktionen gemischten Drehimpulscharakter, was zu nicht isotroper Elektronenstreu-

¹⁶Beispiele für solche Rechnungen sind in der Literatur zahlreich: [Aka 77a, Aka 77b, Pin 80, Sto 82, Win 83, John 85, Wei 85, Mül 87, Gin 88, Ban 88a, Ban 88b, Ban 89a, Ban 89b, Aro 90, Ban 91b, Ban 92, Ebe 92, Ebe 93].

ung führt. Dementsprechend verschwinden die Vertex-Korrekturen zur elektrischen Leitfähigkeit im allgemeinen nicht und müssen in die Diskussion mit einbezogen werden. In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich Potentiale verwendet, die innerhalb einer Sphäre kugelsymmetrisch und außerhalb dieser Sphäre¹⁷ konstant sind. Diese Näherung hat sich für dichtgepackte Übergangsmetalle und -legierungen bewährt. Es besteht jedoch keine prinzipielle Einschränkung der Theorie auf solche Potentiale. Erweiterungen der Vielfachstreuungstheorie auf nicht kugelsymmetrische Potentiale im Rahmen von *full-potential*-Methoden, sind untersucht worden [Gon 86, But 92, Nes 92].

Grundlage der Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit ungeordneter Legierungen bei $T=0$ ist die Kubo-Greenwood-Gleichung (Gl. 2.14). Diese Gleichung kann direkt zur Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit herangezogen werden, wenn man die Zustandsfunktionen $|m\rangle$ und $|n\rangle$ kennt. Dieser Weg wurde von Brown, Nicholson und Yang [Bro 89a, Bro 89b, Nic 92, Nic 93, Yan 93] eingeschlagen. Es wurden Superzellen mit bis zu 240 Atomen mit Potentialen belegt, die aus selbstkonsistenten KKR-CPA Rechnungen an ungeordneten Legierungen gewonnen wurden. Dann wurde die Elektronenstruktur dieser Superzellen mit einer linearisierten KKR-Methode berechnet. Die resultierenden Eigenfunktionen konnten dann in die Kubo-Greenwood-Gleichung eingespeist werden. Man erhält die elektrische Leitfähigkeit für eine bestimmte Konfiguration, die durch das Besetzungsschema der Superzelle gegeben ist. Das Konfigurationsmittel in Gl. 2.14 ist explizit durchzuführen. Da die Gesamtzahl der Konfigurationen für eine Superzelle mit 240 Atomen enorm groß ist, muß dazu eine repräsentative Auswahl getroffen werden. Das Reizvolle an dieser Herangehensweise ist, daß man über eine entsprechende Wahl der Konfigurationen und Gewichte auch verschiedene Grade der Nahordnung einstellen kann. Ein Problem ist darin zu sehen, daß die Wahl der Zellengröße sicher die Ergebnisse beeinflußt. In den zitierten Veröffentlichungen ist keine Aussage über das Konvergenzverhalten der Resultate für die elektrische Leitfähigkeit bei Vergrößerung der Zellen zu finden, was die Aussagekraft der Resultate sicher etwas relativiert. Ein weiteres Handikap ist in der Notwendigkeit der expliziten Konfigurationsmittelung zu sehen. In einer der zitierten Arbeiten [Bro 89a] wird die Unordnung durch eine Mittelung über 5 verschiedene Konfigurationen der Superzelle dargestellt, in einer anderen [Nic 93] sind es 6 Konfigurationen. Bei Zellengrößen von 240 [Bro 89a] bzw. 196 [Nic 93] Atomen ist das sicher ein zweifelhaftes Verfahren. Die Autoren rechtfertigen es durch die sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse der Superzellenrechnungen mit Resultaten der KKR-CPA Rechnungen, bei denen die Mittelwertbildung in exakter Form erfolgt¹⁸.

Im Rahmen der Formulierung der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Vielfachstreuungstheorie wird die elektronische Struktur von Legierungen durch Ein-Teilchen Green-Funktionen und nicht durch Wellenfunktionen und Energieeigenwerte ausgedrückt. Deshalb ist es zweckmäßig, statt der Gl. 2.14 die Gl. 2.15 zu verwenden. Die Tatsache, daß man in Gl. 2.15 den Imaginärteil

¹⁷der Muffin-Tin-Sphäre oder der Potentialsphäre der ASA

¹⁸siehe dazu den folgenden Text

der Greenschen Funktion verwenden muß, erschwert allerdings die Auswertung des Ausdrucks erheblich. Man kann dies vermeiden, indem man Limites der Greenschen Funktion für Energien der oberen und unteren komplexen Halbebene verwendet und die elektrische Leitfähigkeit als Summe aus vier Termen darstellt [But 85] :

$$\sigma_{\mu\mu} = \frac{1}{4} \lim_{\eta \rightarrow 0} \left[\tilde{\sigma}_{\mu\mu}(\epsilon_F + i\eta, \epsilon_F + i\eta) + \tilde{\sigma}_{\mu\mu}(\epsilon_F - i\eta, \epsilon_F - i\eta) - \right. \\ \left. (\tilde{\sigma}_{\mu\mu}(\epsilon_F + i\eta, \epsilon_F - i\eta) + \tilde{\sigma}_{\mu\mu}(\epsilon_F - i\eta, \epsilon_F + i\eta)) \right] \quad (2.25)$$

Die einzelnen Terme $\tilde{\sigma}$ enthalten jetzt die volle Greensche Funktion¹⁹:

$$\tilde{\sigma}_{\mu\nu}(z_1, z_2) = -\frac{\hbar}{\pi V} \text{Tr} \left\langle J^\mu G(z_1) J^\nu G(z_2) \right\rangle_{\text{conf.}} \quad (2.26)$$

wobei $\mu, \nu \in \{x, y, z\}$ und $z_1, z_2 = \lim_{\eta \rightarrow 0} (\epsilon_F \pm i\eta)$.

Gl. 2.26 ist ohne Bezug auf eine konkrete Darstellung formuliert. In der vorliegenden Arbeit werden alle Größen in einer der nichtrelativistischen oder relativistischen Darstellungen verwendet, die in Tabelle 2.1 aufgeführt sind. In diesem Abschnitt sollen die Gleichungen allgemein gehalten werden, so daß eine Quantenzahl Q verwendet wird, die für jede der in Tabelle 2.1 genannten Darstellungen L, \mathcal{L} , Λ oder γ stehen kann.

Art	Quantenzahlen	Eigenfunktionen		Referenz
		radial	Winkelteil	
nichtrelativistisch	$L = (\ell, m_\ell)$	Z_L	$Y_\ell^{m_\ell}$ (komplexe KFF)	[Mes 79]
	$\mathcal{L} = (\ell, m_\ell)$	$Z_{\mathcal{L}}$	$\mathcal{Y}_\ell^{m_\ell}$ (reelle KFF)	[Dav 71]
relativistisch	$\Lambda = (\kappa, m_j)$	Z_Λ	$\chi_\kappa^{m_j}$	[Sta 80]
	$\gamma = (\kappa, \Gamma, n)$	Z_γ	$\chi_\kappa^{\Gamma n}$	[Sta 80]
	$L = (\ell, m_\ell, m_s)$	Z_L	$\chi_\ell^{m_\ell} \cdot \chi^{m_s}$	[Sta 80]

Tabelle 2.1: Einige gebräuchliche Darstellungen in Muffin-Tin Systemen.

Man kann die elektronische Struktur statt durch die Greensche Funktion auch durch den Streupfadoperator beschreiben. Die Greensche Funktion läßt sich durch den Streupfadoperator nach Gl. 2.24 ausdrücken:

$$G(\vec{r}, \vec{r}', z) = \frac{2m_e}{\hbar^2} \left[\sum_{Q, Q'} Z_Q^m(\vec{r}_m, z) \tau_{QQ'}^{mn}(z) Z_{Q'}^{\dagger n}(\vec{r}'_n, z) - \delta_{mn} G_r(\vec{r}, \vec{r}', z) \right] \quad (2.27)$$

G_r ist eine platzdiagonale reelle Funktion, die neben der regulären auch die irreguläre Wellenfunktion enthält. Sie taucht in den Ausdrücken für die elektrische Leitfähigkeit nicht mehr auf.

¹⁹Der Ausdruck für $\tilde{\sigma}$ wird im Hinblick auf die Anwendung in Gl. 2.17 für alle Tensorkomponenten angeschrieben

Setzt man nämlich Gl. 2.27 in Gl. 2.26 ein, so erhält man einen Ausdruck für $\tilde{\sigma}$, der G_r zunächst noch enthält. Man kann jedoch zeigen, daß nach dem Einsetzen in Gl. 2.25 all die Terme herausfallen, die G_r enthalten. Das ist nicht überraschend, denn letztendlich geht ja nur der Imaginärteil der Greenschen Funktion in die Kubo-Greenwood-Gleichung ein (Gl. 2.15), zu dem die reelle Funktion G_r natürlich nicht beiträgt. Das Einsetzen von Gl. 2.27 in Gl. 2.26 führt zu den Ausdrücken:

$$\tilde{\sigma}_{\mu\nu}(z_1, z_2) = -\frac{4m_e^2}{\pi N\Omega\hbar^3} \sum_{mn} \sum_{\substack{Q_1 Q_2 \\ Q_3 Q_4}} \left\langle J_{Q_4 Q_1}^{m\mu}(z_2, z_1) \tau_{Q_1, Q_2}^{mn}(z_1) J_{Q_2 Q_3}^{m\nu}(z_1, z_2) \tau_{Q_3, Q_4}^{nm}(z_2) \right\rangle_{\text{conf.}}, \quad (2.28)$$

mit

$$J_{QQ'}^{m\mu}(z_1, z_2) = e \int_{\text{WS}_m} dr_m^3 Z_Q^{\dagger m}(r_m^{\vec{}}, z_1) (\vec{v})_\mu Z_{Q'}^m(r_m^{\vec{}}, z_2). \quad (2.29)$$

Hier wurde der Stromoperator J durch den Geschwindigkeitsoperator \vec{v} ausgedrückt. Das Kristallvolumen V ist durch das Zellenvolumen Ω ausgedrückt worden²⁰.

Gl. 2.28 ist völlig äquivalent zu Gl. 2.26. Es ist lediglich eine konkrete Darstellung eingeführt und die Greensche Funktion durch den Streupfadoperator ersetzt worden. Der Grund für dieses Vorgehen liegt auf der Hand: in der KKR-CPA werden ausschließlich diese Streupfadoperatoren verwendet, so daß Gl. 2.28 die ideale Ausgangsbasis für eine Formulierung im Rahmen der KKR-CPA ist.

Gl. 2.28 könnte ebenso wie Gl. 2.14 für große, endliche Systeme ausgewertet werden. Untersuchungen dazu sind in Arbeit. Die Schwierigkeiten hinsichtlich der Beschränkung auf endliche Clustergrößen und eine kleine Auswahl von Konfigurationen sind jedoch die selben, wie sie oben diskutiert wurden²¹.

Formulierung der Kubo-Greenwood-Gleichung im Rahmen der KKR-CPA

Die CPA-Approximation als eine single-site Theorie basiert auf einer Berechnung einer konfigurationsgemittelten Greenschen Funktion $\langle \mathbf{G} \rangle_{\text{conf.}}$. Butler zeigte, wie diese Greensche Funktion benutzt werden kann, um die Kubo-Greenwood-Leitfähigkeit ungeordneter Systeme zu berechnen [But 85]. Er entwickelte ein Berechnungsschema für das Mittel eines Produktes von Funktionen, wie es in Gl. 2.26 auftaucht. In dieser Formulierung erscheinen die Greenschen Funktionen $\langle \mathbf{G} \rangle_{\text{conf.}}$ nicht explizit, sondern werden durch den äquivalenten Streupfadoperator τ^{CPA} des CPA-Mediums ersetzt. Die Ableitung ähnelt in gewisser Weise der von Velický für TB-Systeme [Vel 69]. Sie führt zu auswertbaren Gleichungen was auf einen früheren Absatz zur Kombination von Kubo-Greenwood-Formalismus und KKR-CPA von Schwartz nicht zutrifft [Schw 81].

Die Ableitung soll in ihren wesentlichen Schritten skizziert werden. Die Gleichungen werden soweit wie möglich in Operatorschreibweise, d.h. ohne Angabe der Drehimpulsindizes gehalten,

²⁰ $V = N\Omega$

²¹ siehe S. 36

um Platz zu sparen. Da in den Gleichungen fast ausschließlich Operatoren vorkommen, ist eine Verwechslung mit skalaren Größen nicht möglich.

Ausgangspunkt ist Gl. 2.28. In dieser Gleichung sind platzdiagonale Terme ($m = n$) und nicht platzdiagonale Terme ($n \neq m$) enthalten, die im folgenden getrennt behandelt werden sollen. Da das gemittelte System, das näherungsweise durch das CPA-Medium beschrieben wird, translationsinvariant ist, kann man die Summation über die Platzindizes m und n durch Einfachsummationen ersetzen, indem man als festen Aufpunkt den zentralen Gitterplatz "0" wählt. Man erhält dann folgende Zerlegung:

$$\tilde{\sigma}_{\mu\nu}(z_1, z_2) = \underbrace{\tilde{\sigma}_{\mu\nu}^0(z_1, z_2)}_{\text{platzdiagonal}} + \underbrace{\tilde{\sigma}_{\mu\nu}^1(z_1, z_2)}_{\text{nicht platzdiagonal}} \quad (2.30)$$

mit

$$\tilde{\sigma}_{\mu\nu}^0(z_1, z_2) = -\frac{4m_e^2}{\pi\Omega\hbar^3} \text{Tr} \left\langle J^{0\mu}(z_2, z_1) \tau^{00}(z_1) J^{0\nu}(z_1, z_2) \tau^{00}(z_2) \right\rangle_{\text{conf.}} \quad (2.31)$$

und

$$\tilde{\sigma}_{\mu\nu}^1(z_1, z_2) = -\frac{4m_e^2}{\pi\Omega\hbar^3} \sum_{n \neq 0} \text{Tr} \left\langle J^{0\mu}(z_2, z_1) \tau^{0n}(z_1) J^{n\nu}(z_1, z_2) \tau^{n0}(z_2) \right\rangle_{\text{conf.}} \quad (2.32)$$

Wegen der reduzierten Summation entfällt der Vorfaktor $1/N$ in Gl. 2.15. Zur Auswertung dieser Gleichungen definiert man zwei Responsefunktionen K und L , die jeweils nur einen Stromoperator enthalten. Die Strategie besteht darin, eine Entkopplung zu suchen, die eine geschlossene Lösung für diese Funktionen erlaubt:

$$\tilde{\sigma}_{\mu\nu}^0(z_1, z_2) = -\frac{4m_e^2}{\pi\Omega\hbar^3} \sum_{\alpha} c^{\alpha} \text{Tr} \left(K_{\nu}^{0\alpha}(z_1, z_2) J^{\alpha\mu}(z_2, z_1) \right) \quad (2.33)$$

$$K_{\nu}^{0\alpha}(z_1, z_2) = \left\langle \tau^{00}(z_1) J^{\alpha\nu}(z_1, z_2) \tau^{00}(z_2) \right\rangle_{\text{conf., } 0=\alpha} \quad (2.34)$$

$$\tilde{\sigma}_{\mu\nu}^1(z_1, z_2) = -\frac{4m_e^2}{\pi\Omega\hbar^3} \sum_{n \neq 0} \sum_{\alpha\beta} c^{\alpha} c^{\beta} \text{Tr} \left(L_{\nu}^{0\alpha, n\beta}(z_1, z_2) J^{\alpha\mu}(z_2, z_1) \right) \quad (2.35)$$

$$L_{\nu}^{0\alpha, n\beta}(z_1, z_2) = \left\langle \tau^{0n}(z_1) J^{\beta\nu}(z_1, z_2) \tau^{n0}(z_2) \right\rangle_{\text{conf., } 0=\alpha, n=\beta} \quad (2.36)$$

Hier stellen $\langle \dots \rangle_{\text{conf., } 0=\alpha}$ $\langle \dots \rangle_{\text{conf., } 0=\alpha, n=\beta}$ Nebenbedingungen der Konfigurationsmittelung dar, die auf diese Weise eingeschränkt wird. Gl. 2.33 und Gl. 2.34 sind äquivalent zu Gl. 2.31, Gl. 2.35 und Gl. 2.36 zu Gl. 2.32, wie man durch Einsetzen von Gl. 2.34 und 2.36 in Gl. 2.33 und 2.35 leicht zeigen kann.

Bis zu diesem Punkt wurde noch kein Gebrauch von der CPA-Bedingung gemacht. Sie einzuführen heißt, die in den vorangegangenen Gleichungen enthaltenen Streupfadoperatoren τ^{mn} , die für eine bestimmte Konfiguration des ungeordneten Gitters gelten und deshalb für jede Konfiguration verschieden sind, durch $\tau^{\text{CPA}, mn}$ zu ersetzen, die die Streuung im gemittelten CPA-Medium

beschreiben. Das Konfigurationsmittel wird in diesem Fall nicht mehr über ein Produkt von Operatoren wie in Gl. 2.33 bis 2.36 durchgeführt, sondern ist im gemittelten Operator τ^{CPA} implizit enthalten. Die Ersetzung von τ^{mn} durch $\tau^{\text{CPA},mn}$ entspricht der Ersetzung der Greenschen Funktion einer bestimmten Konfiguration G durch die gemittelte Greensche Funktion $\langle G \rangle_{\text{conf}}$ des CPA-Mediums. Wie schon erwähnt treten bei dieser Ersetzung Vertexkorrekturen auf, da in der Kubo-Greenwood-Gleichung immer Mittel über Produkte von Greenschen Funktionen vorkommen.

Die Einführung der CPA-Bedingung führt zu folgendem Satz von Gleichungen für die Responsefunktionen K und L :

$$K_{\nu}^{0\alpha}(z_1, z_2) = D^{\alpha}(z_1) \tilde{K}_{\nu}^{0\alpha}(z_1, z_2) \tilde{D}^{\alpha}(z_2), \quad (2.37)$$

mit

$$\tilde{K}_{\nu}^{0\alpha}(z_1, z_2) = \tau^{\text{CPA},00}(z_1) J^{\alpha\nu}(z_1, z_2) \tau^{\text{CPA},00}(z_2) + \sum_{k \neq 0} \tau^{\text{CPA},0k}(z_1) \gamma_k^{0\alpha}(z_1, z_2) \tau^{\text{CPA},k0}(z_2) \quad (2.38)$$

und

$$L_{\nu}^{0\alpha,n\beta}(z_1, z_2) = D^{\alpha}(z_1) \tilde{L}_{\nu}^{0\alpha,n\beta}(z_1, z_2) \tilde{D}^{\alpha}(z_2), \quad (2.39)$$

mit

$$\begin{aligned} \tilde{L}_{\nu}^{0\alpha,n\beta}(z_1, z_2) &= \tau^{\text{CPA},0n}(z_1) \tilde{J}^{\beta\nu}(z_1, z_2) \tau^{\text{CPA},n0}(z_2) \\ &+ \sum_{k \neq 0, n} \tau^{\text{CPA},0k}(z_1) \gamma_k^{n\beta}(z_1, z_2) \tau^{\text{CPA},k0}(z_2) \end{aligned} \quad (2.40)$$

Der modifizierte Stromoperator \tilde{J} ist dabei folgendermaßen definiert:

$$\tilde{J}^{\beta\nu}(z_1, z_2) = \tilde{D}^{\beta}(z_1) J^{\beta\nu}(z_1, z_2) D^{\beta}(z_2) \quad (2.41)$$

Die CPA-Impurity-Operatoren D und \tilde{D} werden auf Seite 49 definiert. Erwartungsgemäß tauchen in diesen Ausdrücken nur noch dem CPA-Medium zugeordnete Streupfadoperatoren auf. Eine explizite Konfigurationsmittelung ist nicht mehr notwendig. Die Information über die Vertexkorrekturen steckt in der Vertexfunktion γ . Das Problem ist jetzt, für diese Funktion eine Lösung anzugeben.

Nach längerer Rechnung gelingt es, die Vertexfunktion γ durch \tilde{L} auszudrücken:

$$\gamma_k^{n\beta} = \sum_{\alpha} c^{\alpha} x^{\alpha} \tilde{L}^{kn\beta} x^{\alpha}. \quad (2.42)$$

Die Operatoren x sind dabei durch folgende Beziehung definiert:

$$x^{\alpha}(z) = \left[1 - \Delta m^{\alpha}(z) \tau^{\text{CPA},00}(z) \right]^{-1} \Delta m^{\alpha}(z), \quad (2.43)$$

mit $\Delta m^\alpha = (t^{\text{CPA}})^{-1} - (t^\alpha)^{-1}$. Gl. 2.42 kann nun in Gl. 2.38 und Gl. 2.40 eingesetzt werden, um die Vertexfunktion zu eliminieren und ein Paar von Gleichungen zu erhalten, das nur noch \tilde{K} und \tilde{L} enthält:

$$\begin{aligned} \tilde{K}_\nu^{0\alpha}(z_1, z_2) &= \tau^{\text{CPA},00}(z_1) J^{\alpha\nu}(z_1, z_2) \tau^{\text{CPA},00}(z_2) \\ &+ \sum_{k \neq 0} \tau^{\text{CPA},0k}(z_1) \tilde{L}_\nu^{k0\alpha}(z_1, z_2) \omega(z_1, z_2) \tau^{\text{CPA},k0}(z_2) \end{aligned} \quad (2.44)$$

und

$$\begin{aligned} \tilde{L}_\nu^{0n\beta}(z_1, z_2) &= \tau^{\text{CPA},0n}(z_1) \tilde{j}^{\beta\nu}(z_1, z_2) \tau^{\text{CPA},n0}(z_1, z_2) \\ &+ \sum_{\substack{k \neq 0 \\ k \neq n}} \tau^{\text{CPA},0k}(z_1) \tilde{L}_\nu^{kn\beta}(z_1, z_2) \omega(z_1, z_2) \tau^{\text{CPA},k0}(z_2). \end{aligned} \quad (2.45)$$

Hier wurde ein Operator ω verwendet, der das direkte Produkt zweier in Gl. 2.43 definierter Operatoren x darstellt:

$$w(z_1, z_2) = \sum_\alpha c^\alpha x^\alpha(z_1) x^\alpha(z_2) \quad (2.46)$$

in Matrixschreibweise bedeutet das:

$$w_{Q_1 Q_2 Q_3 Q_4}(z_1, z_2) = \sum_\alpha c^\alpha x_{Q_1 Q_2}^\alpha(z_1) x_{Q_3 Q_4}^\alpha(z_2) \quad (2.47)$$

Faßt man jeweils ein Paar von Indizes ($Q_1 Q_4$) bzw. ($Q_2 Q_3$) zu Superindizes \mathcal{Q} bzw. \mathcal{Q}' zusammen, so kann man auch schreiben:

$$w_{\mathcal{Q}\mathcal{Q}'}(z_1, z_2) = \sum_\alpha c^\alpha x_{Q_1 Q_2}^\alpha(z_1) x_{Q_3 Q_4}^\alpha(z_2) \quad (2.48)$$

Diese Superindexnotation ist für die weitere Rechnung von Bedeutung. Man hat mit Gl. 2.44 und 2.45 nun zwei Gleichungen für die zwei unbekanntenen Operatoren \tilde{K} und \tilde{L} , kann diese also lösen. Die elektrische Leitfähigkeit kann statt durch K und L auch durch \tilde{K} und \tilde{L} ausgedrückt werden, indem man Gl. 2.37 und Gl. 2.39 in Gl. 2.33 bzw. Gl. 2.35 eingesetzt und man erhält:

$$\tilde{\sigma}_{\mu\nu}^0(z_1, z_2) = -\frac{4m_e^2}{\pi\Omega\hbar^3} \sum_\alpha c^\alpha \text{Tr} \left(\tilde{J}^{\alpha\mu}(z_2, z_1) \tilde{K}_\nu^{0\alpha}(z_1, z_2) \right) \quad (2.49)$$

und

$$\tilde{\sigma}_{\mu\nu}^1(z_1, z_2) = -\frac{4m_e^2}{\pi\Omega\hbar^3} \sum_{n \neq 0} \sum_{\alpha\beta} c^\alpha c^\beta \text{Tr} \left(\tilde{J}^{\alpha\mu}(z_2, z_1) \tilde{L}_\nu^{0n\beta}(z_1, z_2) \right) \quad (2.50)$$

Was bleibt ist also die Lösung der Gleichungen 2.44 und 2.45. Dazu wird eine Funktion χ unter Verwendung der eben definierten Supermatrixschreibweise in folgender Weise definiert:

$$\chi_{\mathcal{Q}\mathcal{Q}'}^{0n} = \begin{cases} \tau_{Q_1 Q_2}^{\text{CPA},0n} \tau_{Q_3 Q_4}^{\text{CPA},n0}, & n \neq 0 \\ 0, & n = 0 \end{cases} \quad (2.51)$$

Man drückt nun auch Gl. 2.45 in dieser Superindexnotation aus und erhält unter Verwendung der Funktion χ unter Weglassung der Energien z_1 und z_2 , der räumlichen Richtungen μ und ν sowie des Komponentenindex β :

$$\tilde{L}_{\mathcal{Q}}^{0n} = \sum_{\mathcal{Q}'} \chi_{\mathcal{Q}\mathcal{Q}'}^{0n} \tilde{J}_{\mathcal{Q}'} + \sum_k \sum_{\mathcal{Q}'\mathcal{Q}''} \chi_{\mathcal{Q}\mathcal{Q}'}^{0k} \omega_{\mathcal{Q}'\mathcal{Q}''} \tilde{L}_{\mathcal{Q}''}^{kn} \quad (2.52)$$

Hier wurde ausgenutzt, daß $\tilde{L}_{\nu}^{nm\beta}$ weder in Gl. 2.44 noch in Gl. 2.45 vorkommt und gleich Null gesetzt werden kann. Man erhält noch kompakter unter Ersetzung der Superindexsummierungen durch die mit "◊" bezeichnete Supermatrixmultiplikation:

$$\tilde{L}^{0n} = \chi^{0n} \odot \tilde{J} + \sum_k \chi^{0k} \odot \omega \odot \tilde{L}^{kn} \quad (2.53)$$

Diese Lösung dieser Gleichung gelingt durch Gitter-Fouriertransformationen der Größen χ und \tilde{L} :

$$\chi(\vec{q}) \sum_n \chi^{0n} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_n} \quad (2.54)$$

$$\tilde{L}(\vec{q}) = \sum_n \tilde{L}^{0n} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_n} = \sum_n \tilde{L}^{kn} e^{i\vec{q}\cdot(\vec{R}_n - \vec{R}_k)}. \quad (2.55)$$

Das führt auf die Gleichung²²:

$$\tilde{L}(\vec{q}) = \chi(\vec{q}) \odot \tilde{J} + \chi(\vec{q}) \odot \omega \odot \tilde{L}(\vec{q}), \quad (2.56)$$

die durch algebraische Umformung nach \tilde{L} aufgelöst werden kann:

$$\tilde{L}(\vec{q}) = (1 - \chi(\vec{q}) \odot \omega)^{-1} \odot \chi(\vec{q}) \odot \tilde{J}. \quad (2.57)$$

In Gl. 2.50 wird ein Term $\sum_{n \neq 0} \tilde{L}$ benötigt. Diesen erhält man für den Spezialfall $\vec{q} = 0$ in Gl. 2.55. Dieses $\sum_n \tilde{L}_{\nu}^{0n\beta} = \tilde{L}(0) = (1 - \chi(0) \odot \omega)^{-1} \odot \chi(0) \odot \tilde{J}^{\beta\nu}$ setzt man in Gl. 2.50 ein und erhält:

$$\tilde{\sigma}_{\mu\nu}^1(z_1, z_2) = -\frac{4m_e^2}{\pi\Omega\hbar^3} \sum_{\alpha\beta} c^\alpha c^\beta \text{Tr} \left\{ \tilde{J}^{\alpha\mu}(z_2, z_1) \odot \left\{ (1 - \chi(0) \odot \omega)^{-1} \odot \chi(0) \right\} \odot \tilde{J}^{\beta\nu}(z_1, z_2) \right\} \quad (2.58)$$

Die Lösung der Gl. 2.44 ist jetzt einfach zu bewerkstelligen. Es ist leicht zu zeigen, daß der zweite Term dieser Gleichung Null ist, so daß \tilde{K} allein durch τ^{CPA} und die Stromoperatoren ausgedrückt werden kann. Unterdrückt man die Zeichen für die Supermatrixmultiplikation, so läßt sich das Endergebnis für $\tilde{\sigma}$ anschreiben:

²²man multipliziert dazu die linke Seite sowie den ersten Term der rechten Seite von Gl. 2.53 mit $e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_n}$, χ im zweiten Term mit $e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_k}$ und \tilde{L} im zweiten Term mit $e^{i\vec{q}\cdot(\vec{R}_n - \vec{R}_k)}$ und summiert über n.

$$\begin{aligned}
\tilde{\sigma}_{\mu\nu}(z_1, z_2) &= -\frac{m_e^2}{\pi\Omega\hbar^3} \left(\sum_{\alpha,\beta} c^\alpha c^\beta \text{Tr} \left\{ \tilde{J}^{\alpha\mu}(z_2, z_1) \underbrace{\left\{ \{1 - \chi\omega\}^{-1} \chi(z_1, z_2) \right\}}_V \tilde{J}^{\beta\nu}(z_1, z_2) \right\} \right. \\
&\quad \left. + \sum_{\alpha} c^\alpha \text{Tr} \left\{ \tilde{J}^{\alpha\mu}(z_2, z_1) \tau^{\text{CPA},00}(z_1) J^{\alpha\nu}(z_1, z_2) \tau^{\text{CPA},00}(z_2) \right\} \right) \\
&= \tilde{\sigma}^1 + \tilde{\sigma}^0
\end{aligned} \tag{2.59}$$

Diese Gleichung zusammen mit Gl. 2.25 ist die Kubo-Greenwood-Gleichung für die ungeordnete, durch die KKR-CPA beschriebene Legierung.

Der Streupfadoperator $\tau^{\text{CPA},00}$ wird aus der CPA-t-Matrix und aus den Strukturkonstanten $G^0(\vec{k})$ durch ein Brillouin-Zonen-Integral berechnet:

$$\begin{aligned}
\tau^{\text{CPA},00}(z) &= \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{\text{BZ}} \underbrace{\left[\left(t^{\text{CPA}}(z) \right)^{-1} - G^0(z, \vec{k}) \right]^{-1}}_{=: \tau(\vec{k}, z)} d^3k \\
& \tag{2.60}
\end{aligned}$$

während χ im wesentlichen ein Brillouin-Zonen-Mittel eines Paares von Operatoren $\tau(\vec{k}, z)$ ist, wie in Abschnitt 3.1.4 gezeigt wird:

$$\chi(z_1, z_2) = \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{\text{BZ}} \tau(\vec{k}, z_1) \tau(\vec{k}, z_2) d^3k - \tau^{\text{CPA},00}(z_1) \tau^{\text{CPA},00}(z_2) \tag{2.61}$$

Der Operator ω wurde bereits in Gl. 2.46-2.48 beschrieben und enthält nur t-Operatoren des CPA-Mediums und der Komponenten. Es ist interessant zu sehen, daß die in Gl. 2.46 vorkommenden Operatoren x im Mittel verschwinden, wie man aus der CPA-Bedingung ableiten kann:

$$\sum_{\alpha} c^\alpha x^\alpha = 0, \tag{2.62}$$

der Ausdruck Gl. 2.46 dagegen nicht verschwindet. ω ist vielmehr in Gl. 2.59 für das Auftreten der Vertexkorrekturen verantwortlich. Will man diese unterdrücken, so kann man das dadurch tun, daß man $\omega = \sum_{\alpha} c^\alpha x^\alpha x^\alpha$ durch $(\sum_{\alpha} c^\alpha x^\alpha)^2$ ersetzt. Der Vertexoperator V in den geschweiften Klammern in Gl. 2.59 wird dann zur Einheitsmatrix. In diesem Fall kann man Gl. 2.59 weiter vereinfachen: man setzt Gl. 2.61 in Gl. 2.59 ein und schlägt den zweiten Term von Gl. 2.61 dem zweiten Term von Gl. 2.59 zu. Das Integral wird vor die Summe $\sum_{\alpha\beta}$ gezogen. Man erhält unter Verwendung von Gl. 2.25:

$$\begin{aligned}
\sigma_{\mu\mu}(\epsilon) &= \frac{-m_e^2}{\pi\Omega\hbar^3} \left\{ \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{\text{BZ}} d^3k \left[\sum_{\substack{\alpha\beta \\ z_1, z_2}} c^\alpha c^\beta s_{1,2} \tilde{J}^{\alpha\mu}(z_2, z_1) \tau(\vec{k}, z_1) \tilde{J}^{\beta\mu}(z_1, z_2) \tau(\vec{k}, z_2) \right] \right. \\
&\quad \left. + \sum_{\substack{\alpha\beta \\ z_1, z_2}} c^\alpha c^\beta s_{1,2} \tilde{J}^{\alpha\mu}(z_2, z_1) \tau^{\text{CPA},00}(z_1) \left(J^{\alpha\mu}(z_1, z_2) - \tilde{J}^{\beta\mu}(z_1, z_2) \right) \tau^{\text{CPA},00}(z_2) \right\}, \quad (2.63)
\end{aligned}$$

mit $s_{1,2} = 2\delta_{z_1, z_2} - 1$. Der Vorteil dieses Ausdrucks liegt darin, daß der Integrand in den eckigen Klammern nur eine 3×3 Matrix ist, während der Integrand in Gl. 2.61 sehr viel mehr Elemente hat²³ (siehe Tabelle 3.2 auf Seite 48) und damit die Integration sehr viel leichter und schneller durchführbar ist. Von dieser Form wurde gelegentlich Gebrauch gemacht, wenn bekannt war, daß die Vertexkorrekturen sehr klein sind aber eine k -Abhängigkeit von σ diskutiert werden soll.

Die Form des Leitfähigkeitstensors in Gl. 2.59 und 2.63 hängt von der Symmetrie des Kristallgitters ab. Für kubische, paramagnetische Legierungen sind die Matrizen diagonal und alle Diagonalkomponenten sind gleich. Für niedrigere Symmetrien gilt dies nicht mehr. Tetragonale, hexagonale und trigonale Systeme haben 2, monokline, triklone und orthorhombische Systeme sogar drei verschiedene Diagonalkomponenten [Ols 62]. Die Kristallsymmetrie geht in die Kubo-Greenwood-Gleichung über die Strukturkonstanten G^0 in Gl. 2.60 ein. Sie bewirken im Falle von Systemen niedriger Symmetrie eine Aufhebung der Entartung für Matrixelemente der CPA-Streuoperatoren τ^{CPA} und t^{CPA} sowie das Auftauchen neuer Matrixelemente gegenüber dem hochsymmetrischen, kubischen Fall, was die erwähnte Aufhebung der Entartung der Tensorkomponenten $\sigma_{\mu\nu}$ zur Folge hat.

Eine Symmetrierniedrigung wird auch durch ein äußeres oder inneres Magnetfeld hervorgerufen [Bir 66, Kle 66], was sich ebenfalls auf die Symmetrie von τ^{CPA} und t^{CPA} auswirkt [Str 89]. Für kubische Ferromagneten mit in (001)-Richtung ausgerichtetem Magnetfeld erhält man eine diagonale Matrix mit $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} \neq \sigma_{zz}$. Die Hallkomponente $\sigma_{xy} = -\sigma_{yx}$ erhält man, wenn Gl. 2.25 ersetzt wird durch:

$$\begin{aligned}
\sigma_{xy} &= \frac{1}{4} \lim_{\eta \rightarrow 0} \left[\sigma_{xy}(\epsilon_F + i\eta, \epsilon_F + i\eta) - \sigma_{xy}(\epsilon_F - i\eta, \epsilon_F - i\eta) + \right. \\
&\quad \left. (\sigma_{xy}(\epsilon_F + i\eta, \epsilon_F - i\eta) + \sigma_{xy}(\epsilon_F - i\eta, \epsilon_F + i\eta)) \right] \quad (2.64)
\end{aligned}$$

Dies führt dazu, daß der resultierende Ausdruck mit Gl. 2.17 identisch ist.

²³ für $\ell_{\text{max}}=3$ und eine relativistische Darstellung z.B. $(2(\ell_{\text{max}} + 1)^2)^4 = 1\,048\,576$.

Kapitel 3

Die Auswertung der Kubo-Greenwood-Gleichung

In diesem Kapitel wird die konkrete Auswertung der im vorangegangenen Abschnitt angegebenen Ausdrücke für die elektrische Leitfähigkeit im Rahmen der KKR-CPA beschrieben. Zunächst werden die verschiedenen Terme einzeln diskutiert und Techniken zur ihrer Berechnung angegeben. Dann wird ein Weg beschrieben, wie die relevanten Streugrößen bei Energien unterhalb der reellen Achse aus den üblichen Größen für Energien oberhalb der reellen Achse berechnet werden können. Es werden dann Ausdrücke zur Berechnung der nichtrelativistischen und relativistischen Strommatrizen ausführlich hergeleitet. Schließlich wird auf die Verwendung von Symmetrieeoperationen zur Verkürzung des Rechenweges eingegangen.

Im ganzen dritten Kapitel werden häufig folgende Variablen verwendet:

$\alpha \in \{A, B, \dots\}$	Komponenten der Legierung
$\mu, \nu \in \{x, y, z\}$	räumliche Richtungen
ϵ, η	Energie (reell)
$z = \epsilon \pm i\eta$	Energie (komplex, $\eta \rightarrow 0$)
m_e	Elektronenmasse
Ω	Atomvolumen
c^α	Konzentration der α -ten Komponente
Q	Indizes der Drehimpulsdarstellung (eine der Darstellungen in Tabelle 2.1)

3.1 Diskussion einzelner Terme

3.1.1 Zerlegung von σ nach der Energie

Da σ nach Gl. 2.25 in vier Summanden zerlegt wird, um das explizite Auftreten des Imaginärteils der Greenschen Funktion zu vermeiden, muß $\tilde{\sigma}$ für alle Kombinationen von $z = \epsilon + i\eta$ und $z = \epsilon - i\eta$ berechnet werden, insgesamt also viermal. In der Praxis genügt allerdings schon die

Berechnung von zwei Termen, da folgende Beziehungen zwischen den Größen $\tilde{\sigma}$ gelten:

$$\begin{aligned}\tilde{\sigma}^{\mu\nu}(\epsilon + i\eta, \epsilon + i\eta) &= \tilde{\sigma}^{\mu\nu}(\epsilon - i\eta, \epsilon - i\eta)^*, \\ \tilde{\sigma}^{\mu\nu}(\epsilon + i\eta, \epsilon - i\eta) &= \tilde{\sigma}^{\mu\nu}(\epsilon - i\eta, \epsilon + i\eta), \quad \text{für } \mu = \nu \\ \tilde{\sigma}^{\mu\nu}(\epsilon + i\eta, \epsilon - i\eta) &= -\tilde{\sigma}^{\mu\nu}(\epsilon - i\eta, \epsilon + i\eta), \quad \text{für } \mu \neq \nu.\end{aligned}\tag{3.1}$$

3.1.2 Einzentrenterm σ^0

Als Einzentrenterm wird der zweite Teil von Gl. 2.59 bezeichnet: in voller Indexnotation lautet er:

$$\tilde{\sigma}_{\mu\nu}^0(z_1, z_2) = \frac{-4m_e^2}{\pi\Omega\hbar^3} \sum_{\alpha} c^{\alpha} \sum_{Q_1 Q_2 Q_3 Q_4} \tilde{J}_{Q_4 Q_1}^{\alpha\mu}(z_2, z_1) \tau_{Q_1 Q_2}^{\text{CPA},00}(z_1) J_{Q_2 Q_3}^{\alpha\nu}(z_1, z_2) \tau_{Q_3 Q_4}^{\text{CPA},00}(z_2).\tag{3.2}$$

Die Auswertung dieses Terms stellt kein Problem dar, da nur relativ kleine Matrizen miteinander multipliziert werden müssen.

3.1.3 Der Mehrzentrenterm σ^1

Der Mehrzentrenterm σ^1 in Gl. 2.59 ist bei weitem der bedeutendste Beitrag zu $\tilde{\sigma}$. In fast allen Fällen übertrifft er σ^0 um mindestens eine Größenordnung. In voller Indexnotation gilt:

$$\begin{aligned}\tilde{\sigma}_{\mu\nu}^1(z_1, z_2) &= -\frac{4m_e^2}{\pi\Omega\hbar^3} \sum_{(Q_1 Q_4), (Q_2, Q_3)} \\ &\quad \bar{J}_{Q_1 Q_4}^{\mu}(z_2, z_1) \left\{ [1 - \chi(0)w]^{-1} \chi(0) \right\}_{(Q_1 Q_4), (Q_2 Q_3)} \bar{J}_{Q_2 Q_3}^{\nu}(z_1, z_2).\end{aligned}\tag{3.3}$$

Der Term in geschweiften Klammern ist ein algebraischer Ausdruck mit Supermatrizen, d.h. die Summation erstreckt sich immer über Indexpaare:

$$\tilde{\sigma}_{\mu\nu}^1(z_1, z_2) = -\frac{4m_e^2}{\pi\Omega\hbar^3} \sum_{Q_1, Q_2} \bar{J}_{Q_1}^{\mu}(z_2, z_1) \left\{ [1 - \chi(0)w]^{-1} \chi(0) \right\}_{Q_1, Q_2} \bar{J}_{Q_2}^{\nu}(z_1, z_2).\tag{3.4}$$

Gl. 3.3 und 3.4 unterscheiden sich von Gl. 2.59 durch die Verwendung gemittelter Stromoperatoren, die in folgender Weise definiert sind:

$$\bar{J}^{\mu} = \sum_{\alpha} c^{\alpha} \tilde{J}^{\alpha\mu}.\tag{3.5}$$

In der Berechnung von σ^1 steckt der wesentliche Rechenaufwand einer Leitfähigkeitsberechnung. Zuerst muß χ durch Brillouin-Zonen-Integration einer $(\ell_{\max} + 1)^4 \times (\ell_{\max} + 1)^4$ Matrix berechnet werden¹, dann müssen zwei Matrixmultiplikationen und eine Inversion an Matrizen dieser Größe durchgeführt werden. Die Vertexkorrekturen werden vernachlässigt, indem der Term in den geschweiften Klammern in Gl. 3.3 und 3.4 durch $\chi = \chi(0)$ ersetzt wird. In diesem Fall entfallen die algebraischen Operationen, was zu einer wesentlichen Einsparung von Rechenzeit führen kann.

¹nichtrelativistisch, für den relativistischen Fall erhält man eine $4(\ell_{\max} + 1)^4 \times 4(\ell_{\max} + 1)^4$ Matrix

3.1.4 Das Brillouin-Zonen-Integral χ

Wie in Gl. 2.61 vorweggenommen wurde, kann χ als Brillouin-Zonen-Mittel des direkten Produktes zweier inverser KKR-Matrizen $\tau(k)$ geschrieben werden. Zur Herleitung dieses Ausdruckes geht man von Gl. 2.51 und 2.54 aus und ersetzt $\tau^{\text{CPA},0n}$ und $\tau^{\text{CPA},n0}$ durch Brillouin-Zonen-Integrale²:

$$\begin{aligned}\tau^{\text{CPA},0n} &= \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int d^3k \tau(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \\ \tau^{\text{CPA},n0} &= \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int d^3k \tau(\vec{k}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_n}.\end{aligned}\quad (3.6)$$

Für $\chi(0)$ gilt dann:

$$\begin{aligned}\chi(0) &= \sum_{n \neq 0} \tau^{\text{CPA},0n} \tau^{\text{CPA},n0} + \underbrace{\tau^{\text{CPA},00} \tau^{\text{CPA},00} - \tau^{\text{CPA},00} \tau^{\text{CPA},00}}_0 \\ &= \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}^2} \sum_n \left\{ \left[\int_{\text{BZ}} d^3k \tau(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \right] \left[\int_{\text{BZ}} d^3k \tau(\vec{k}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \right] \right\} - \tau^{\text{CPA},00} \tau^{\text{CPA},00} \\ &= \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{\text{BZ}} d^3k \int_{\text{BZ}} d^3k' \underbrace{\sum_n e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}_n}}_{\delta(\vec{k}-\vec{k}')} \tau(\vec{k}) \tau(\vec{k}') - \tau^{\text{CPA},00} \tau^{\text{CPA},00} \\ &= \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{\text{BZ}} d^3k \tau(\vec{k}) \tau(\vec{k}) - \tau^{\text{CPA},00} \tau^{\text{CPA},00}.\end{aligned}\quad (3.7)$$

Hierbei wurde folgende Beziehung verwendet [Cal 91]:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} = \begin{cases} 0 & \vec{k} \notin \text{rez. Gitter} \\ 1 & \vec{k} \in \text{rez. Gitter} \end{cases}.\quad (3.8)$$

Da \vec{k} und \vec{k}' beide in der ersten Brillouin-Zone liegen gilt:

$$\sum_n e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}_n} = \delta(\vec{k} - \vec{k}').\quad (3.9)$$

In voller Indexschreibweise wird Gl. 3.7 zu:

$$\chi_{\mathcal{Q}_1 \mathcal{Q}_2}(z_1, z_2) = \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{\text{BZ}} \tau_{\mathcal{Q}_1 \mathcal{Q}_2}(\vec{k}, z_1) \tau_{\mathcal{Q}_3 \mathcal{Q}_4}(\vec{k}, z_2) d^3k - \tau_{\mathcal{Q}_1 \mathcal{Q}_2}^{\text{CPA},00}(z_1) \tau_{\mathcal{Q}_3 \mathcal{Q}_4}^{\text{CPA},00}(z_2),\quad (3.10)$$

mit $\mathcal{Q}_1 = (Q_1, Q_4)$ und $\mathcal{Q}_2 = (Q_2, Q_3)$. Viele Elemente von χ verschwinden aufgrund der Gittersymmetrie und brauchen bei der Integration nicht berücksichtigt werden. Außerdem sind viele nichtverschwindende Elemente gleich. In Abschnitt 3.4 wird beschrieben, wie diese Eigenschaft zur Vereinfachung der numerischen Behandlung eingesetzt werden kann. Die Zahl der von Null verschiedenen Elemente von χ ist natürlich viel höher als die des einfachen, über die Brillouin-Zonen gemittelten Operators τ^{CPA} .

In den Tabellen 3.1 und 3.2 ist die Zahl der nichtverschwindenden Elemente sowie die Zahl der numerisch verschiedenen Elemente der Matrizen τ^{CPA} und χ aufgeführt. Dem nichtrelativistischen

²die Drehimpulsindizes und Energien werden hier weggelassen

	paramagnetisch				ferromagnetisch	
	nichtrelativistisch		relativistisch		relativistisch	
	$\ell_{\max}=2$	$\ell_{\max}=3$	$\ell_{\max}=2$	$\ell_{\max}=3$	$\ell_{\max}=2$	$\ell_{\max}=3$
Zahl der Elemente	81	256	324	1024	324	1024
Zahl der Elemente $\neq 0$	9	30	26	72	82	256
numerisch verschieden	4	13	7	17	50	144

Tabelle 3.1: Elemente des CPA-Streupfadoperators für den Fall eines para- oder ferromagnetischen kubischen Systems. Die Darstellung ist im nichtrelativistischen Fall die \mathcal{L} -, im relativistischen Fall die γ -Darstellung (siehe Tabelle 2.1).

Fall liegt die Darstellung $\mathcal{L} = (\ell, m_\ell)$, dem relativistischen Fall die γ -Darstellung (siehe dazu Tabelle 2.1) zugrunde³.

	paramagnetisch				ferromagnetisch	
	nichtrelativistisch		relativistisch		relativistisch	
	$\ell_{\max}=2$	$\ell_{\max}=3$	$\ell_{\max}=2$	$\ell_{\max}=3$	$\ell_{\max}=2$	$\ell_{\max}=3$
Zahl der Elemente	6561	65536	104976	1048576	104976	1048576
Zahl der Elemente $\neq 0$	320	2668	5168	44856	5184	44952
numerisch verschiedenen	50	512	946	7972	5184 (1350)	44952 (11397)
betragsmäßig verschieden	40	370	648	5334	5184 (1350)	44952 (11397)

Tabelle 3.2: Elemente der Matrix χ für den Fall eines para- oder ferromagnetischen kubischen Systems. Die Darstellung ist im nichtrelativistischen Fall die \mathcal{L} -, im relativistischen Fall die γ -Darstellung (siehe Tabelle 2.1). Die Zahl der verschiedenen Elemente berücksichtigt die Auswahlregel $|\ell_1 - \ell_4| = \pm 1$ und $|\ell_2 - \ell_3| = \pm 1$. Die Zahlen in Klammern gelten für die Elemente von $\chi(z_1, z_2)$ mit $z_1 = z_2$, alle anderen Zahlen auch für $z_1 \neq z_2$.

Beim Übergang zu anderen Darstellungen ändern sich die Zahlen in Tabelle 2.1 natürlich teilweise. Die Verwendung anderer Darstellungen bringt aber keine wesentliche Reduktion der Elementezahl für χ mit sich, so daß zumeist in den angegebenen Darstellungen gearbeitet wurde.

3.1.5 Der Stromoperator J

Der in Gl. 2.29 verwendete Geschwindigkeitsoperator nimmt in nichtrelativistischer Ausführung folgende Form an:

$$\vec{v} = \frac{\vec{p}}{m_e} = -\frac{i\hbar}{m_e} \vec{\nabla}, \quad (3.11)$$

so daß man schreiben kann:

$$J_{QQ'}^{\alpha\mu}(z_1, z_2) = -\frac{ie\hbar}{m_e} \int_{\text{wsz}} d^3r Z_Q^{*\alpha}(\vec{r}, z_1) \frac{\partial}{\partial r_\mu} Z_{Q'}^\alpha(\vec{r}, z_2). \quad (3.12)$$

³Swihart et al. [Swi 86] geben für die Zahl der Komponenten von χ im nichtrelativistischen Fall ($\ell_{\max}=2$) 114 statt 50 an. Ein möglicher Grund hierfür ist entweder eine unvollständige Matrixanalyse oder eine anderslautende Definition der Basisfunktionen.

Geht man zu einer relativistischen Betrachtungsweise über, so kann man zunächst den Operator Gl. 3.11 beibehalten und Gl. 3.12 lediglich in der relativistischen Darstellung formulieren:

$$J_{QQ'}^{\alpha\mu}(z_1, z_2) = -\frac{ie\hbar}{m_e} \int_{\text{wsz}} d^3r Z_Q^{\dagger\alpha}(\vec{r}, z_1) \frac{\partial}{\partial r_\mu} Z_{Q'}^\alpha(\vec{r}, z_2), \quad (3.13)$$

was äußerlich bis auf die Transposition der ersten Wellenfunktion (\dagger) der gleiche Ausdruck wie Gl. 3.12 ist. Die Größen Z sind hier jedoch Dirac-Spinoren, während sie in Gl. 3.12 normale skalare Wellenfunktionen sind.

Die korrekte, voll relativistische Form des Stromoperators geht vom relativistischen Geschwindigkeitsoperator $\vec{v} = c \cdot \vec{\alpha}$ [Ros 61] aus und führt in der Darstellung Q zum Ausdruck:

$$J_{QQ'}^{\alpha\mu}(z_1, z_2) = ec \int_{\text{wsz}} d^3r Z_Q^{\dagger\alpha}(\vec{r}, z_1) \alpha_\mu Z_{Q'}^\alpha(\vec{r}, z_2), \quad (3.14)$$

wobei α_μ die μ -te Komponente des aus den Dirac-Matrizen gebildeten Vektors ist und \dagger wieder die Spinortransposition bezeichnet.

In den Ausdrücken für die elektrische Leitfähigkeit im Rahmen der Kubo-Greenwood-Gleichung kommen weitere, vom Stromoperator abgeleitete Größen vor. \tilde{J} ist definiert als:

$$\tilde{J}_{QQ'}^{\alpha\mu}(z_1, z_2) = \sum_{Q''Q'''} \tilde{D}_{QQ''}^\alpha(z_1) J_{Q''Q'''}^{\alpha\mu}(z_1, z_2) D_{Q'''}^\alpha(z_2), \quad (3.15)$$

mit den CPA Impurity-Operatoren D und \tilde{D} :

$$\begin{aligned} D_{QQ'}^\alpha(z) &= \left(1 - \tau^{\text{CPA},00}(z) \Delta m^\alpha(z)\right)^{-1} \\ \tilde{D}_{QQ'}^\alpha(z) &= \left(1 - \Delta m^\alpha(z) \tau^{\text{CPA},00}(z)\right)^{-1}, \end{aligned} \quad (3.16)$$

wobei Δm definiert ist durch:

$$\Delta m^\alpha = (t^{\text{CPA}})^{-1} - (t^\alpha)^{-1}. \quad (3.17)$$

Die konkrete Berechnung der Stromoperatoren mittels der drei Gleichungen 3.12 bis 3.14 ist in einem eigenen Abschnitt 3.3 beschrieben.

3.1.6 Der Vertexoperator ω

Zur Berechnung der Vertexkorrekturen muß ein Operator ω berechnet werden. Hierbei kommt der Ausdruck 2.46 zur Anwendung, wobei die Größen x problemlos mittels Gl. 2.43 aus den CPA-Streugrößen $\tau^{\text{CPA},00}$ und t^{CPA} sowie den Einzentren-t-Matrizen t^α berechnet werden können.

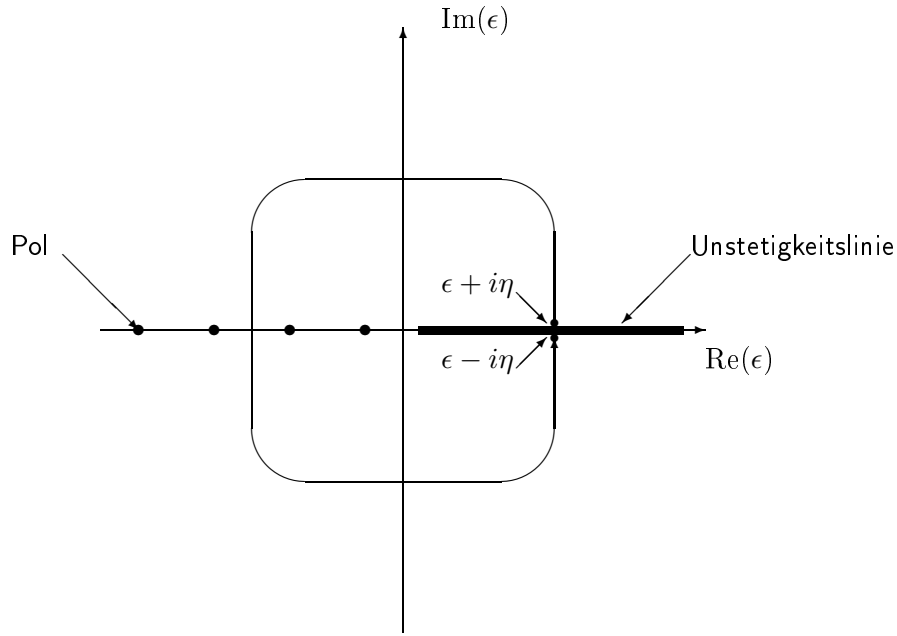


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Spektrums von $G(\epsilon)$ und eines Pfades von $\epsilon + i\eta$ nach $\epsilon - i\eta$ (für $\eta \rightarrow 0$).

3.2 Streu Größen bei komplexen Energien

In der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Formulierung für die elektrische Leitfähigkeit kommen physikalische Größen für Energien $z = \epsilon \pm i\eta$ mit $\eta \rightarrow 0$ vor. In der Literatur wurden Streu Größen mit $\text{Im}(\epsilon) < 0$ bislang kaum behandelt. In diesem Abschnitt werden deshalb die entsprechenden Ausdrücke für alle zur Auswertung der Kubo-Greenwood-Gleichung benötigten Streuoperatoren abgeleitet.

$G(z)$ ist für Energien aus dem kontinuierlichen Spektrum des Hamilton-Operators H (also hier für $\epsilon \geq 0$) unstetig. Für die Beschreibung des Überganges $\epsilon + i\eta \rightarrow \epsilon - i\eta$ eignet sich deshalb ein Pfad, der diese Unstetigkeiten vermeidet und um den Ursprung der Energieebene herumführt, wie er in Abb. 3.1 gezeigt ist.

Folglich gilt:

$$\epsilon - i\eta = \underbrace{e^{2\pi i}}_1 (\epsilon + i\eta) \quad \text{für } \eta \rightarrow 0. \quad (3.18)$$

Beim Übergang von $\epsilon + i\eta$ nach $\epsilon - i\eta$ transformieren sich die jeweiligen physikalischen Größen auf verschiedene Weise, wie im folgenden gezeigt wird.

Im folgenden werden der Einfachheit halber atomare Einheiten verwendet, d.h. $e^2/8\pi\epsilon_0 = \hbar = 2m_e = 1$ gesetzt.

3.2.1 Wellenvektor k

Auf der Energieschale gilt: $k^2 = \epsilon$. Beim Übergang $\epsilon + i\eta \rightarrow \epsilon - i\eta$ gilt also:

$$k(\epsilon - i\eta) = \sqrt{\epsilon - i\eta} = \sqrt{e^{2\pi i}} \sqrt{\epsilon + i\eta} = e^{\pi i} \sqrt{\epsilon + i\eta} = -\sqrt{\epsilon + i\eta} = -k(\epsilon + i\eta). \quad (3.19)$$

Für $\epsilon + i\eta \rightarrow \epsilon - i\eta$ gilt also: $k \rightarrow -k$.

3.2.2 Phasenverschiebungen, Streuamplitude und t-Matrix

Nach Definition gilt für den Cotangens der nichtrelativistischen Phasenverschiebungen δ_ℓ die Beziehung [Wei 90b]:

$$\cot \delta_\ell = \frac{\gamma_\ell n_\ell(kr) - kn'_\ell(kr)}{\gamma_\ell j_\ell(kr) - kj'_\ell(kr)}, \quad (3.20)$$

wobei $\gamma = R'/R$ das logarithmische Dekrement am Sphärenradius ist. Relativistisch gilt:

$$\cot \delta_\kappa = \frac{\gamma_\kappa n_\ell(kr) - \text{sgn}(\kappa)kn_{\bar{\ell}}(kr)}{\gamma_\kappa j_\ell(kr) - \text{sgn}(\kappa)kj_{\bar{\ell}}(kr)}, \quad (3.21)$$

wobei $\gamma = cf/g$ am Sphärenradius ist. $\bar{\ell}$ ist so definiert, daß $\ell - \bar{\ell} = \text{sgn}(\kappa)$. Für die Bessel- und Neumann-Funktionen sowie für ihre Ableitungen gelten nun folgende Beziehungen [Abr 65, Mes 79, Zie 83]:

$$\begin{aligned} j_\ell(-kr) &= (-1)^\ell j_\ell(kr) & n_\ell(-kr) &= (-1)^{\ell+1} n_\ell(kr) \\ j_{\bar{\ell}}(-kr) &= (-1)^{\ell+1} j_{\bar{\ell}}(kr) & n_{\bar{\ell}}(-kr) &= (-1)^\ell n_{\bar{\ell}}(kr) \\ j'_\ell(-kr) &= (-1)^{\ell+1} j'_\ell(kr) & n'_\ell(-kr) &= (-1)^\ell n'_\ell(kr), \end{aligned} \quad (3.22)$$

so daß für die Phasenverschiebungen gilt ($q \in \{\ell, \kappa\}$):

$$\cot [\delta_q(\epsilon + i\eta)] = -\cot [\delta_q(\epsilon - i\eta)]. \quad (3.23)$$

Die Einzentren-t-Matrix kann durch die Streuamplitude und die Phasenverschiebungen ausgedrückt werden und nimmt für sphärisch symmetrische Potentiale folgende einfache Form an:

$$t_{QQ'}(\epsilon + i\eta) = -\frac{1}{k} \underbrace{e^{i\delta_\kappa(\epsilon + i\eta)} \sin [\delta_\kappa(\epsilon + i\eta)]}_{f_Q} \delta_{QQ'}, \quad (3.24)$$

so daß für $\epsilon - i\eta$ gilt ($k \rightarrow -k$):

$$\begin{aligned} f_Q(\epsilon - i\eta) &= -f_Q^*(\epsilon + i\eta) \\ t_{QQ'}(\epsilon - i\eta) &= t_{QQ'}^*(\epsilon + i\eta) \end{aligned} \quad (3.25)$$

3.2.3 Wellenfunktionen

Für die freie Wellenfunktion gilt im Bereich konstanten Potentials außerhalb der Muffin-Tin-Sphäre im relativistischen Fall:

$$Z_{\Lambda}^{\text{frei}}(\epsilon + i\eta, r) = \begin{cases} k (n_{\ell}(kr) - \cot \delta_{\kappa} j_{\ell}(kr)) \chi_{\kappa}^{m_j} \\ i \frac{\text{sgn}(\kappa) k^2}{c} (n_{\bar{\ell}}(kr) - \cot \delta_{\kappa} j_{\bar{\ell}}(kr)) \chi_{-\kappa}^{m_j} \end{cases} \quad (3.26)$$

Mit den Substitutionen $k \rightarrow -k$ und Gl. 3.22 gilt:

$$Z_{\Lambda}^{\text{frei}}(\epsilon - i\eta, r) = \begin{cases} -k \left((-1)^{\ell+1} n_{\ell}(kr) + \cot \delta_{\kappa} (-1)^{\ell} j_{\ell}(kr) \right) \chi_{\kappa}^{m_j} \\ i \frac{\text{sgn}(\kappa) k^2}{c} \left((-1)^{\ell} n_{\bar{\ell}}(kr) + \cot \delta_{\kappa} (-1)^{\ell+1} j_{\bar{\ell}}(kr) \right) \chi_{-\kappa}^{m_j} \end{cases} \quad (3.27)$$

was zu dem Ergebnis führt:

$$Z_{\Lambda}^{\text{frei}}(\epsilon - i\eta, r) = (-1)^{\ell} Z_{\Lambda}^{\text{frei}}(\epsilon + i\eta, r). \quad (3.28)$$

Innerhalb der Muffin-Tin Kugel werden die Wellenfunktionen so normiert, daß die radialen Komponenten stetig an die freie Lösung anschließen. Für die Wellenfunktion innerhalb der Muffin-Tin-Sphäre gilt also Gl. 3.28 ebenfalls. Der nichtrelativistische Fall wird entsprechend behandelt und führt wie der relativistische auf die Gleichung:

$$Z_L(\epsilon - i\eta, r) = (-1)^{\ell} Z_L(\epsilon + i\eta, r). \quad (3.29)$$

3.2.4 Stromoperator

Die Wellenfunktion für wird explizit bei der Auswertung der Kubo-Greenwood-Gleichung gar nicht berechnet. Der Faktor $(-1)^l$ taucht jedoch bei der Bildung der Matrixelemente des Operators $J(z_1, z_2)$ in Gl. 3.12, 3.13 und 3.14 auf. Es gilt beispielsweise:

$$\begin{aligned} J_{QQ'}^{\alpha\mu}(\epsilon - i\eta, \epsilon - i\eta) &= (-1)^{l+l'} J_{QQ'}^{\alpha\mu}(\epsilon + i\eta, \epsilon + i\eta) \\ J_{QQ'}^{\alpha\mu}(\epsilon - i\eta, \epsilon + i\eta) &= (-1)^l J_{QQ'}^{\alpha\mu}(\epsilon + i\eta, \epsilon + i\eta) \\ J_{QQ'}^{\alpha\mu}(\epsilon + i\eta, \epsilon - i\eta) &= (-1)^{l'} J_{QQ'}^{\alpha\mu}(\epsilon + i\eta, \epsilon + i\eta), \end{aligned} \quad (3.30)$$

wobei Q wieder eine der möglichen Darstellungen ist.

3.2.5 Streupfadoperator

Der Streupfadoperator ist die zentrale Größe der Vielfachstreuungstheorie. Er ist durch eine Selbstkonsistenzbedingung definiert, die die freie Greensche Funktion G^0 und die Einzentren-t-Matrix enthält [Wei 90b]:

$$\tau_{QQ'}^{ij}(\epsilon + i\eta) = t_{QQ'}^i(\epsilon + i\eta) \delta_{QQ'} \delta_{ij} \left(1 + \sum_{k \neq i} \sum_{Q''} G_{QQ''}^{0, ik}(\epsilon + i\eta) \tau_{Q''Q'}^{kj}(\epsilon + i\eta) \right). \quad (3.31)$$

Für $\tau^{ij}(\epsilon - i\eta)$ ist zunächst $\epsilon + i\eta$ durch $\epsilon - i\eta$ zu ersetzen. G kann dabei gemäß der bekannten Gleichung [Eco 83]:

$$G(\vec{r}, \vec{r}', z)^* = G(\vec{r}', \vec{r}, z^*) \quad (3.32)$$

transformiert werden. In der Darstellung durch Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators (nicht-relativistisch oder relativistisch) erhält man daraus die Beziehung:

$$G_{Q'Q}^{0,ik}(\epsilon + i\eta) = \left(G_{Q'Q}^{0,ki}(\epsilon - i\eta) \right)^*. \quad (3.33)$$

Man kann Gl. 3.31 in eine analoge Gleichung für negative Imaginärteile der Energie transformieren, indem man in analoger Weise für den Streupfadoperator annimmt:

$$\tau_{Q'Q}^{ik}(\epsilon + i\eta) = \left(\tau_{Q'Q}^{ki}(\epsilon - i\eta) \right)^*. \quad (3.34)$$

Geht man von $\epsilon + i\eta$ zu $\epsilon - i\eta$ über, so wird damit Gl. 3.31 nämlich mittels der Gl. 3.25, 3.33 und 3.34 zu:

$$\tau_{Q'Q}^{ji}(\epsilon - i\eta) = \left(1 + \sum_{k \neq i} \sum_{Q''} \tau_{Q'Q''}^{jk}(\epsilon - i\eta) G_{Q''Q}^{0,ki}(\epsilon - i\eta) \right) \left(t_{Q'Q}^i(\epsilon - i\eta) \right) \delta_{Q'Q} \delta_{ji}. \quad (3.35)$$

Schreibt man Gl. 3.31 und 3.35 in abstrakter Operatornotation, so sieht man, wie $\tau(\epsilon + i\eta)$ in $\tau(\epsilon - i\eta)$ übergeht:

$$\begin{aligned} \tau(\epsilon + i\eta) &= t(\epsilon + i\eta) \left(1 + G^0(\epsilon + i\eta) \tau(\epsilon + i\eta) \right) && \text{entspricht Gl. 3.31} \\ \tau(\epsilon - i\eta) &= \left(1 + \tau(\epsilon - i\eta) G^0(\epsilon - i\eta) \right) t(\epsilon - i\eta) && \text{entspricht Gl. 3.35} \\ &= \left(1 + \left(\tau(\epsilon + i\eta) \right)^\dagger \left(G^0(\epsilon + i\eta) \right)^\dagger \right) \left(t(\epsilon + i\eta) \right)^\dagger \\ &= \left(t(\epsilon + i\eta) \left(1 + G^0(\epsilon + i\eta) \tau(\epsilon + i\eta) \right) \right)^\dagger \\ &= \left(\tau(\epsilon + i\eta) \right)^\dagger. \end{aligned} \quad (3.37)$$

Die platzdiagonalen Elemente des Streupfadoperators τ^{ii} sind symmetrisch in den Drehimpulsindizes so daß also gilt:

$$\tau_{Q'Q}^{ii}(\epsilon - i\eta) = \left(\tau_{Q'Q}^{ii}(\epsilon + i\eta) \right)^*. \quad (3.38)$$

3.2.6 Impurity-Operatoren D und Vertexoperator ω

Für die in Gl. 3.16 definierten Größen kann das Transformationsverhalten beim Übergang von der positiven zur negativen Halbebene leicht aus dem Verhalten von τ^{CPA} und t^{CPA} abgeleitet werden. Es gilt:

$$\begin{aligned} D_{Q'Q}(\epsilon + i\eta) &= \left(D_{Q'Q}(\epsilon - i\eta) \right)^* \\ \tilde{D}_{Q'Q}(\epsilon + i\eta) &= \left(\tilde{D}_{Q'Q}(\epsilon - i\eta) \right)^*. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Außerdem gilt:

$$D_{QQ'} = \tilde{D}_{Q'Q}. \quad (3.40)$$

Für die in Gl. 2.43 definierte Größe x erhält man:

$$x_{QQ'}(\epsilon + i\eta) = \left(x_{QQ'}(\epsilon - i\eta)\right)^*, \quad (3.41)$$

so daß für den Vertexoperator w gilt:

$$\begin{aligned} w_{\mathcal{Q}\mathcal{Q}'}(\epsilon + i\eta, \epsilon + i\eta) &= \left(w_{\mathcal{Q}\mathcal{Q}'}(\epsilon - i\eta, \epsilon - i\eta)\right)^* \\ w_{\mathcal{Q}\mathcal{Q}'}(\epsilon + i\eta, \epsilon - i\eta) &= \left(w_{\mathcal{Q}\mathcal{Q}'}(\epsilon - i\eta, \epsilon + i\eta)\right)^*. \end{aligned} \quad (3.42)$$

3.2.7 k-Raum Strukturkonstanten $G^0(k)$ und Streuoperator $\tau(k)$

Die k-Raum Strukturkonstanten $G^0(\vec{k})$ lassen sich zunächst zerlegen in⁴ [Koh 54, Dav 71, Sto 79]:

$$G_{\mathcal{Q}\mathcal{Q}'}^0(\vec{k}, \epsilon + i\eta) = B_{\mathcal{Q}\mathcal{Q}'}(\vec{k}, \epsilon + i\eta) + i\sqrt{\epsilon} \delta_{\mathcal{Q}\mathcal{Q}'}, \quad (3.43)$$

so daß für Energien in der unteren Energiehalbebene gilt:

$$G_{\mathcal{Q}\mathcal{Q}'}^0(\vec{k}, \epsilon - i\eta) = B_{\mathcal{Q}\mathcal{Q}'}(\vec{k}, \epsilon - i\eta) - i\sqrt{\epsilon} \delta_{\mathcal{Q}\mathcal{Q}'}. \quad (3.44)$$

Die relativistischen Strukturkonstanten können aus den Nichtrelativistischen auf einfache Weise unter Verwendung von Clebsch-Gordan-Koeffizienten abgeleitet werden [Ono 66a, Tak 66]:

$$B_{\Lambda\Lambda'}(\vec{k}, \epsilon) = \sum_{m_s = \pm \frac{1}{2}} C(\ell, \frac{1}{2}, j, m_j - m_s, m_s, m_j) B_{\mathcal{L}\mathcal{L}'}(\vec{k}, \epsilon) C(\ell', \frac{1}{2}, j', m'_j - m_s, m_s, m'_j). \quad (3.45)$$

Man verwendet bei der Berechnung der Strukturkonstanten meist eine auf reellen Kugelflächenfunktionen basierende Darstellung. Die folgenden Überlegungen werden auf den nichtrelativistischen Fall beschränkt, da sie relativistischen Strukturkonstanten aus den nichtrelativistischen abgeleitet werden können.

Der Term B kann durch die Strukturkoeffizienten D und die Gauntkoeffizienten \mathcal{C} ausgedrückt werden:

$$B_{\mathcal{L}\mathcal{L}'}(\vec{k}, \epsilon) = 4\pi i^{l-l'} \sum_{\mathcal{L}''} \mathcal{C}_{\mathcal{L}, \mathcal{L}', \mathcal{L}''}^{\mathcal{L}''} D_{\mathcal{L}''}(\vec{k}, \epsilon). \quad (3.46)$$

Die Koeffizienten D werden nach der Ewald Methode [Ham 61, Dav 71] zerlegt. Die Zerlegung zeigt, daß die einzelnen Terme jeweils einen Term $\sqrt{\epsilon}^\ell$ enthalten. Bei der Substitution $\epsilon + i\eta \rightarrow \epsilon - i\eta$ ist also zu setzen:

$$D_{\mathcal{L}}(\vec{k}, \epsilon - i\eta) = (-1)^\ell D_{\mathcal{L}}(\vec{k}, \epsilon + i\eta). \quad (3.47)$$

⁴ \vec{k} darf nicht mit $k = \sqrt{\epsilon}$ verwechselt werden.

Für den Term B erhält man dann den Ausdruck:

$$B_{\mathcal{L}\mathcal{L}'}(\vec{q}, \epsilon - i\eta) = 4\pi i^{l-l'} \sum_{\mathcal{L}''} (-1)^{\ell''} C_{\mathcal{L},\mathcal{L}'}^{\mathcal{L}''} D_{\mathcal{L}''}(\vec{k}, \epsilon + i\eta). \quad (3.48)$$

Für die Gauntkoeffizienten $C_{\mathcal{L},\mathcal{L}'}^{\mathcal{L}''}$ gilt, daß sie nur dann nicht verschwinden, wenn $\ell + \ell' - \ell''$ gerade ist [Coh 77]. Für gegebenes ℓ, ℓ' ist also die Parität von ℓ'' festgelegt. Folglich kann $(-1)^{\ell''}$ vor das Summenzeichen gezogen werden. Außerdem ist $(-1)^{\ell''} = (-1)^{\ell-\ell'}$ und damit

$$B_{\mathcal{L}\mathcal{L}'}(\vec{k}, \epsilon - i\eta) = (-1)^{l-l'} B_{\mathcal{L}\mathcal{L}'}(\vec{k}, \epsilon + i\eta), \quad (3.49)$$

so daß für G^0 gilt:

$$G_{\mathcal{L}\mathcal{L}'}^0(\vec{k}, \epsilon - i\eta) = (-1)^{l-l'} B_{\mathcal{L}\mathcal{L}'}(\vec{k}, \epsilon + i\eta) - i\sqrt{E} \delta_{\mathcal{L}\mathcal{L}'}. \quad (3.50)$$

Für $\tau(\vec{k})$ wurde in analoger Weise eine Beziehung abgeleitet. Man erhält:

$$\tau_{Q'Q}(\vec{k}, \epsilon - i\eta) = (-1)^{l-l'} \left(\tau_{Q'Q}(\vec{k}, \epsilon + i\eta) \right)^*. \quad (3.51)$$

Integriert man $\tau(\vec{k}, E \pm i\eta)$ über die Brillouin-Zone (siehe Gl. 2.60), so erhält man:

$$\tau_{Q'Q}^{\text{CPA},00}(\epsilon - i\eta) = \tau_{Q'Q}^{\text{CPA},00}(\epsilon + i\eta)^*, \quad (3.52)$$

was der Gleichung 3.38 für den allgemeinen Streuoperator entspricht.

3.2.8 Greensche Funktion (Imaginärteil)

Der Imaginärteil der Greenschen Funktion läßt sich durch den Streupfadoperator τ ausdrücken (siehe auch Gl. 2.24 und 2.27):

$$\text{Im}G(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon + i\eta) = \text{Im} \sum_{QQ'} Z_Q(\vec{r}, \epsilon + i\eta) \tau_{Q'Q}(\epsilon + i\eta) Z_{Q'}^\dagger(\vec{r}', \epsilon + i\eta). \quad (3.53)$$

G ist im relativistischen Fall eine 4×4 -Matrix in den Spinorkomponenten, im nichtrelativistischen Fall eine skalare Funktion. Für $z = \epsilon - i\eta$ gilt unter Verwendung von Gl. 3.28 und 3.38:

$$\begin{aligned} \text{Im}G(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon - i\eta) &= \text{Im} \sum_{QQ'} (-1)^\ell Z_Q(\vec{r}, \epsilon + i\eta) \tau_{Q'Q}^*(\epsilon + i\eta) (-1)^{\ell'} Z_{Q'}^\dagger(\vec{r}', \epsilon + i\eta) \\ &= \text{Im} \sum_{QQ'} (-1)^{\ell+\ell'} R_{Q'Q}(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon + i\eta) \tau_{Q'Q}^*(\epsilon + i\eta), \end{aligned} \quad (3.54)$$

wobei in der ersten Zeile definiert wurde:

$$R_{Q'Q}(\vec{r}, \vec{r}') = Z_Q(\vec{r}) Z_{Q'}^\dagger(\vec{r}'). \quad (3.55)$$

Es gilt die Beziehung (im nichtrelativistischen Fall trivialerweise):

$$R_{Q'Q}(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon + i\eta) = R_{Q'Q}^*(\vec{r}', \vec{r}, \epsilon + i\eta). \quad (3.56)$$

Also gilt:

$$\text{Im}G(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon - i\eta) = \text{Im} \left(\sum_{QQ'} (-1)^{\ell+\ell'} R_{QQ'}^*(\vec{r}', \vec{r}', \epsilon + i\eta) \tau_{QQ'}(\epsilon + i\eta) \right)^* \quad (3.57)$$

$$= \text{Im} \left(\sum_{QQ'} (-1)^{\ell+\ell'} R_{Q'Q}(\vec{r}', \vec{r}', \epsilon + i\eta) \tau_{QQ'}(\epsilon + i\eta) \right)^* \quad (3.58)$$

$$= \text{Im} \left(\sum_{QQ'} (-1)^{\ell+\ell'} R_{Q'Q}(\vec{r}', \vec{r}', \epsilon + i\eta) \tau_{Q'Q}(\epsilon + i\eta) \right)^* \quad (3.59)$$

$$= \text{Im} \left(\sum_{QQ'} R_{Q'Q}(\vec{r}', \vec{r}', \epsilon + i\eta) \tau_{Q'Q}(\epsilon + i\eta) \right)^* \quad (3.60)$$

$$= \text{Im}G(\vec{r}', \vec{r}, \epsilon + i\eta)^*. \quad (3.61)$$

Diese Gleichung steht in

übereinstimmung mit Gl. 3.32, was die Konsistenz der angestellten Überlegungen zeigt. In der dritten Zeile wurde die Symmetrie von τ ausgenutzt, in der vierten die Tatsache, daß $\tau_{QQ'} = 0$ für $|\ell - \ell'| = 2n - 1$ (off-diagonale Elemente nur für $\Delta\ell = 2n$).

3.3 Der Stromoperator

Im folgenden Abschnitt werden explizite Ausdrücke für die Matrixelemente der Stromoperators in zwei verschiedenen Darstellungen hergeleitet. Da die elektrische Leitfähigkeit recht empfindlich auf Veränderungen der Wellenfunktion im interstitiellen Bereich (siehe Abb. 3.2) reagiert, wurden die Matrixelemente für diesen Bereich exakt berechnet und nicht durch die übliche ASA-Sphäre⁵ approximiert. Aufgrund der niedrigeren Symmetrie der Wellenfunktion im interstitiellen Bereich ist die Berechnung aufwendiger als für den kugelsymmetrischen Muffin-Tin-Bereich.

3.3.1 Nichtrelativistischer Stromoperator

Gl. 3.12 lautet in nichtrelativistischer Darstellung:

$$J_{LL'}^{\alpha\mu}(z_1, z_2) = -\frac{ie\hbar}{m_e} \int_{\text{WSZ}} d^3r Z_L^{*\alpha}(\vec{r}, z_1) \frac{\partial}{\partial r_\mu} Z_{L'}^\alpha(\vec{r}, z_2). \quad (3.62)$$

Die Indizes L bezeichnen eine Darstellung mit komplexen Kugelflächenfunktionen Y_L :

$$Z_L^\alpha(\vec{r}, z) = R_\ell^\alpha(r, z) Y_\ell^{m_\ell}(\vartheta, \varphi) = R_\ell^\alpha(r, z) Y_\ell^{m_\ell}(\hat{r}). \quad (3.63)$$

⁵d.h. durch die Approximation der Wigner-Seitz-Zelle durch eine volumengleiche Kugel.

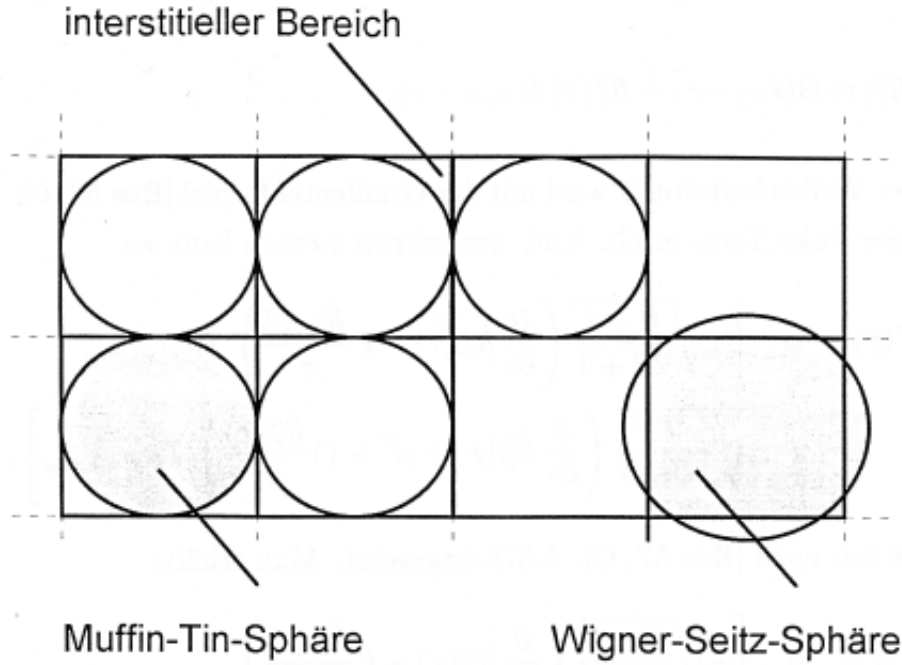


Abbildung 3.2: Darstellung der verschiedenen Integrationsbereiche *Muffin-Tin-Sphäre*, *Wigner-Seitz-Sphäre* und *interstitieller Bereich* anhand eines zweidimensionalen kubischen Gitters.

Das Integral über die Wigner-Seitz-Zelle (WSZ) kann man durch ein Integral über \mathbf{R}^3 ersetzen, indem man substituiert:

$$Z_L^\alpha(r) \rightarrow Z_L^\alpha(r) \Theta^{\text{WSZ}}(\vec{r}), \quad (3.64)$$

wobei:

$$\Theta^{\text{WSZ}}(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & \vec{r} \in \text{WSZ} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}. \quad (3.65)$$

Für die Ableitung in Gl. 3.62 gilt dann:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r_\mu} \left[R_{\ell'}^\alpha(r) Y_{\ell'}^{m_{\ell'}}(\hat{r}) \Theta^{\text{WSZ}}(\vec{r}) \right] &= \frac{\partial}{\partial r_\mu} \left[R_{\ell'}^\alpha(r) Y_{\ell'}^{m_{\ell'}}(\hat{r}) \right] \Theta^{\text{WSZ}}(\vec{r}) \\ &+ R_{\ell'}^\alpha(r) Y_{\ell'}^{m_{\ell'}}(\hat{r}) \frac{\partial}{\partial r_\mu} \left[\Theta^{\text{WSZ}}(\vec{r}) \right]. \end{aligned} \quad (3.66)$$

Sphärisches Integrationsvolumen (Muffin-Tin-Sphäre)

Beschränkt man das Integrationsvolumen auf die Muffin-Tin-Kugel⁶, so gilt die einfachere Form $\Theta^{\text{WSZ}}(\vec{r}) = \Theta(r_{\text{MT}} - r)$. Man definiert:

$$\hat{R}_\ell^\alpha(r) := R_\ell^\alpha(r) \Theta(r_{\text{MT}} - r) \quad (3.67)$$

⁶oder die Kugel in der ASA-Näherung

und schreibt unter Verwendung der δ -Funktion für die Ableitung dieser Funktion:

$$\frac{\partial}{\partial r} \hat{R}_\ell^\alpha(r) = \frac{\partial}{\partial r} R_\ell^\alpha(r) \Theta(r_{\text{MT}} - r) - R_\ell^\alpha(r) \delta(r_{\text{MT}} - r). \quad (3.68)$$

Die Ableitung der Wellenfunktion Z wird mit der Gradientenformel [Ros 57, Gl. 6.42] berechnet, mit Hilfe derer der linke Term in Gl. 3.66 umgeformt werden kann zu:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r_\mu} \left[\hat{R}_{\ell'}^\alpha(r) Y_{\ell'}^{m_{\ell'}}(\hat{r}) \right] &= \left[-\sqrt{\frac{\ell'+1}{2\ell'+1}} \left(\frac{\partial}{\partial r} \hat{R}_{\ell'}^\alpha(r) - \ell' \frac{\hat{R}_{\ell'}^\alpha(r)}{r} \right) T_{\ell', \ell'+1, m_{\ell'}} \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{\frac{\ell'}{2\ell'+1}} \left(\frac{\partial}{\partial r} \hat{R}_{\ell'}^\alpha(r) + (\ell'+1) \frac{\hat{R}_{\ell'}^\alpha(r)}{r} \right) T_{\ell', \ell'-1, m_{\ell'}} \right]. \end{aligned} \quad (3.69)$$

Die Terme T werden nach [Ros 57, Gl. 5.57] eingesetzt. Man erhält:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r_\mu} \left[\hat{R}_{\ell'}^\alpha(r) Y_{\ell'}^{m_{\ell'}}(\hat{r}) \right] &= \left[-\sqrt{\frac{\ell'+1}{2\ell'+1}} \left(\frac{\partial}{\partial r} \hat{R}_{\ell'}^\alpha(r) - \ell' \frac{\hat{R}_{\ell'}^\alpha(r)}{r} \right) \right. \\ &\quad \sum_{k=-1}^1 C(\ell'+1, 1, \ell', m_{\ell'} - k, k, m_{\ell'}) Y_{\ell'+1}^{m_{\ell'} - k}(\vec{\xi}_k)_\mu \\ &\quad + \sqrt{\frac{\ell'}{2\ell'+1}} \left(\frac{\partial}{\partial r} \hat{R}_{\ell'}^\alpha(r) + (\ell'+1) \frac{\hat{R}_{\ell'}^\alpha(r)}{r} \right) \\ &\quad \left. \sum_{k=-1}^1 C(\ell'-1, 1, \ell', m_{\ell'} - k, k, m_{\ell'}) Y_{\ell'-1}^{m_{\ell'} - k}(\vec{\xi}_k)_\mu \right], \end{aligned} \quad (3.70)$$

wobei die vektoriellen Größen $\vec{\xi}$ nach Rose gegeben sind durch [Ros 57]:

$$\vec{\xi}_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(1, i, 0) \quad (3.71)$$

$$\vec{\xi}_0 = (0, 0, 1) \quad (3.72)$$

$$\vec{\xi}_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, -i, 0). \quad (3.73)$$

Dies führt unter Verwendung von Gl. 3.68 zum Ausdruck:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r_\mu} \left[\hat{R}_{\ell'}^\alpha(r) Y_{\ell'}^{m_{\ell'}}(\hat{r}) \right] &= \left[-\sqrt{\frac{\ell'+1}{2\ell'+1}} \left(\frac{\partial}{\partial r} R_{\ell'}^\alpha(r) \Theta(r_{\text{MT}} - r) - \frac{\ell'}{r} R_{\ell'}^\alpha(r) \Theta(r_{\text{MT}} - r) - R_{\ell'}^\alpha(r) \delta(r_{\text{MT}} - r) \right) \right. \\ &\quad \times \sum_{k=-1}^1 C(\ell'+1, 1, \ell', m_{\ell'} - k, k, m_{\ell'}) Y_{\ell'+1}^{m_{\ell'} - k}(\vec{\xi}_k)_\mu \\ &\quad + \sqrt{\frac{\ell'}{2\ell'+1}} \left(\frac{\partial}{\partial r} R_{\ell'}^\alpha(r) \Theta(r_{\text{MT}} - r) + \frac{\ell'+1}{r} R_{\ell'}^\alpha(r) \Theta(r_{\text{MT}} - r) - R_{\ell'}^\alpha(r) \delta(r_{\text{MT}} - r) \right) \\ &\quad \left. \times \sum_{k=-1}^1 C(\ell'-1, 1, \ell', m_{\ell'} - k, k, m_{\ell'}) Y_{\ell'-1}^{m_{\ell'} - k}(\vec{\xi}_k)_\mu \right]. \end{aligned} \quad (3.74)$$

Multipliziert man diesen Ausdruck mit Z_L^* und integriert über den ganzen Raum, so erhält man mit $\int d^3r = \int r^2 dr \int d\Omega$:

$$\begin{aligned}
\int_{\text{MT}} d^3r Z_L^* \frac{\partial}{\partial r} Z_{L'} &= -\sqrt{\frac{\ell'+1}{2\ell'+1}} \int_0^\infty r^2 dr \left(R_\ell^\alpha(r) \Theta(r_{\text{MT}}-r) \frac{\partial}{\partial r} R_{\ell'}^\alpha(r) \Theta(r_{\text{MT}}-r) \right. \\
&\quad \left. - \frac{\ell'}{r} R_\ell^\alpha(r) \Theta(r_{\text{MT}}-r) R_{\ell'}^\alpha(r) - R_\ell^\alpha(r) \Theta(r_{\text{MT}}-r) R_{\ell'}^\alpha(r) \delta(r_{\text{MT}}-r) \right) \\
&\quad \sum_{k=-1}^1 C(\ell'+1, 1, \ell', m_{\ell'}-k, k, m_{\ell'}) \int d\Omega (Y_\ell^{m_\ell})^* Y_{\ell'+1}^{m_{\ell'}-k}(\vec{\xi}_k)_\mu \\
&\quad + \sqrt{\frac{\ell'}{2\ell'+1}} \int_0^\infty r^2 dr \left(R_\ell^\alpha(r) \Theta(r_{\text{MT}}-r) \frac{\partial}{\partial r} R_{\ell'}^\alpha(r) \Theta(r_{\text{MT}}-r) \right. \\
&\quad \left. + \frac{\ell'+1}{r} R_\ell^\alpha(r) R_{\ell'}^\alpha(r) \Theta(r_{\text{MT}}-r) - R_\ell^\alpha(r) \Theta(r_{\text{MT}}-r) R_{\ell'}^\alpha(r) \delta(r_{\text{MT}}-r) \right) \\
&\quad \sum_{k=-1}^1 C(\ell'-1, 1, \ell', m_{\ell'}-k, k, m_{\ell'}) \int d\Omega (Y_\ell^{m_\ell})^* Y_{\ell'-1}^{m_{\ell'}-k}(\vec{\xi}_k)_\mu. \tag{3.75}
\end{aligned}$$

Unter Ausnutzung der Orthonormalitätsrelation für die Kugelflächenfunktionen und Beachtung der Identität $\int dr f(r) \Theta(r) \delta(r) = \frac{1}{2} f(0)$ kann man damit Gl. 3.62 für den Stromoperator in der Muffin-Tin-Sphäre schreiben als:

$$\begin{aligned}
J_{LL'}^{\alpha\mu, \text{MT}} &= -\frac{i\hbar}{m_e} \\
&\quad \left\{ -\sqrt{\frac{\ell'+1}{2\ell'+1}} \left(\int_0^{r_{\text{MT}}} r^2 dr R_\ell^\alpha(r) \left[\frac{\partial}{\partial r} R_{\ell'}^\alpha(r) - \frac{\ell'}{r} R_{\ell'}^\alpha(r) \right] - \frac{R_\ell^\alpha(r_{\text{MT}}) R_{\ell'}^\alpha(r_{\text{MT}}) r_{\text{MT}}^2}{2} \right) \right. \\
&\quad \times \delta_{\ell, \ell'+1} \sum_{k=-1}^1 C(\ell'+1, 1, \ell', m_{\ell'}-k, k, m_{\ell'}) \delta_{m_\ell, m_{\ell'}-k}(\vec{\xi}_k)_\mu \\
&\quad + \sqrt{\frac{\ell'}{2\ell'+1}} \left(\int_0^{r_{\text{MT}}} r^2 dr R_\ell^\alpha(r) \left[\frac{\partial}{\partial r} R_{\ell'}^\alpha(r) + \frac{\ell'+1}{r} R_{\ell'}^\alpha(r) \right] - \frac{R_\ell^\alpha(r_{\text{MT}}) R_{\ell'}^\alpha(r_{\text{MT}}) r_{\text{MT}}^2}{2} \right) \\
&\quad \left. \times \delta_{\ell, \ell'-1} \sum_{k=-1}^1 C(\ell'-1, 1, \ell', m_{\ell'}-k, k, m_{\ell'}) \delta_{m_\ell, m_{\ell'}-k}(\vec{\xi}_k)_\mu \right\}. \tag{3.76}
\end{aligned}$$

Die Auswertung dieses Ausdrucks ist ohne größere Schwierigkeiten möglich, da die radialen Wellenfunktionen und ihre Ableitungen bekannt sind.

Interstitielles Integrationsvolumen

Die interstitielle Zone umfaßt den Bereich zwischen Muffin-Tin-Sphäre und Grenze der Wigner-Seitz-Zelle (siehe Abb. 3.2). Man kann diesen Integrationsbereich durch eine Substitution analog zu der in Gl. 3.64 darstellen:

$$Z_L^\alpha(\vec{r}) \rightarrow Z_L^\alpha(\vec{r}) \Theta^{\text{WSZ}}(\vec{r}) \Theta(r-r_{\text{MT}}) = \tilde{R}_\ell^\alpha(r) Y_\ell^{m_\ell}(\hat{r}) \Theta^{\text{WSZ}}(\vec{r}), \tag{3.77}$$

mit $\tilde{R}_\ell^\alpha(r) = R_\ell^\alpha(r)\Theta(r-r_{\text{MT}})$, so daß die Wellenfunktion nur innerhalb des interstitiellen Bereichs ungleich Null ist und über den ganzen Raum integriert werden darf. Man erhält mit Gl. 3.77:

$$\int_{\text{IS}} d^3r Z_L^\alpha(r)^* \frac{\partial}{\partial r_\mu} Z_L^\alpha(r) = \int_{\mathbf{R}^3} d^3r \tilde{R}_\ell^\alpha(r) (Y_\ell^{m_\ell}(\hat{r}))^* \Theta^{\text{WSZ}}(\vec{r}) \quad (3.78)$$

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial r_\mu} \left[\tilde{R}_{\ell'}^\alpha(r) Y_{\ell'}^{m_{\ell'}}(\hat{r}) \right] \Theta^{\text{WSZ}}(\vec{r}) + \tilde{R}_{\ell'}^\alpha(r) Y_{\ell'}^{m_{\ell'}}(\hat{r}) \frac{\partial}{\partial r_\mu} \Theta^{\text{WSZ}}(\vec{r}) \right\}.$$

Für $\Theta^{\text{WSZ}}(\vec{r})$ kann man auch $\Theta(r_{\text{WS}}(\vartheta, \varphi) - r)$ schreiben, da die Wigner-Seitz-Zelle ausgehend vom Ursprung in jeder Richtung nur einmal durchstoßen wird. Für $\frac{\partial}{\partial r_\mu} \Theta^{\text{WSZ}}(\vec{r})$ gelten dann in Kugelkoordinaten folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \Theta^{\text{WSZ}}(\vec{r}) &= \delta(r_{\text{WS}}(\vartheta, \varphi) - r) \underbrace{\left[-\sin \vartheta \cos \varphi + \frac{\partial r_{\text{WS}}(\vartheta, \varphi)}{\partial \vartheta} \frac{\cos \varphi \cos \vartheta}{r} - \frac{\partial r_{\text{WS}}(\vartheta, \varphi)}{\partial \varphi} \frac{\sin \varphi}{r \sin \vartheta} \right]}_{=: T_x(\vartheta, \varphi, r)} \\ \frac{\partial}{\partial y} \Theta^{\text{WSZ}}(\vec{r}) &= \delta(r_{\text{WS}}(\vartheta, \varphi) - r) \underbrace{\left[-\sin \vartheta \sin \varphi + \frac{\partial r_{\text{WS}}(\vartheta, \varphi)}{\partial \vartheta} \frac{\sin \varphi \cos \vartheta}{r} + \frac{\partial r_{\text{WS}}(\vartheta, \varphi)}{\partial \varphi} \frac{\cos \varphi}{r \sin \vartheta} \right]}_{=: T_y(\vartheta, \varphi, r)} \\ \frac{\partial}{\partial z} \Theta^{\text{WSZ}}(\vec{r}) &= \delta(r_{\text{WS}}(\vartheta, \varphi) - r) \underbrace{\left[-\cos \vartheta - \frac{\partial r_{\text{WS}}(\vartheta, \varphi)}{\partial \vartheta} \frac{\sin \vartheta}{r} \right]}_{=: T_z(\vartheta, \varphi, r)}. \end{aligned} \quad (3.79)$$

Man kann damit einen zu Gl. 3.75 analogen Ausdruck angeben, indem man Gl. 3.74 verwendet:

$$\begin{aligned} J_{LL'}^{\alpha\mu, \text{IS}} &= -\frac{i\hbar}{m_e} \\ &\int d\Omega \left\{ -\sqrt{\frac{\ell'+1}{2\ell'+1}} \left(\int_{r_{\text{MT}}}^{r_{\text{WS}}(\vartheta, \varphi)} r^2 dr R_\ell^\alpha(r) \left[\frac{\partial}{\partial r} R_{\ell'}^\alpha(r) - \frac{\ell'}{r} R_{\ell'}^\alpha(r) \right] + \frac{R_\ell^\alpha(r_{\text{MT}}) R_{\ell'}^\alpha(r_{\text{MT}}) r_{\text{MT}}^2}{2} \right) \right. \\ &\times \sum_{k=-1}^1 C(\ell'+1, 1, \ell', m_{\ell'} - k, k, m_{\ell'}) (Y_\ell^{m_\ell})^* Y_{\ell'+1}^{m_{\ell'} - k}(\vec{\xi}_k)_\mu \\ &+ \sqrt{\frac{\ell'}{2\ell'+1}} \left(\int_{r_{\text{MT}}}^{r_{\text{WS}}(\vartheta, \varphi)} r^2 dr R_\ell^\alpha(r) \left[\frac{\partial}{\partial r} R_{\ell'}^\alpha(r) + \frac{\ell'+1}{r} R_{\ell'}^\alpha(r) \right] + \frac{R_\ell^\alpha(r_{\text{MT}}) R_{\ell'}^\alpha(r_{\text{MT}}) r_{\text{MT}}^2}{2} \right) \\ &\times \sum_{k=-1}^1 C(\ell'+1, 1, \ell', m_{\ell'} - k, k, m_{\ell'}) (Y_\ell^{m_\ell})^* Y_{\ell'-1}^{m_{\ell'} - k}(\vec{\xi}_k)_\mu \\ &\left. + \frac{1}{2} r_{\text{WS}}^2(\vartheta, \varphi) R_\ell^\alpha(r_{\text{WS}}) R_{\ell'}^\alpha(r_{\text{WS}}) (Y_\ell^{m_\ell})^* Y_{\ell'-1}^{m_{\ell'}} T_\mu(\vartheta, \varphi, r_{\text{WS}}) \right\}. \end{aligned} \quad (3.80)$$

Für die Terme T_μ sind die in Gl. 3.79 definierten Größen zu nehmen. Die Ableitungen von r_{WS} nach ϑ und φ drücken die geometrische Form der Wigner-Seitz-Zelle aus und sind für jeden Gittertyp nur einmal zu bestimmen.

Gesamte Strommatrizen

Die Strommatrizen für den Muffin-Tin-Bereich und für den interstitiellen Bereich werden zu einer gesamten Strommatrix addiert:

$$J_{LL'}^{\alpha\mu} = J_{LL'}^{\alpha\mu,MT} + J_{LL'}^{\alpha\mu,IS}. \quad (3.81)$$

Die Strommatrizen werden zweckmäßigerweise in einer Darstellung mit komplexen Kugelflächenfunktionen berechnet und dann mittels einer unitären Transformation in die Darstellung mit reellen Kugelflächenfunktionen übergeführt, wie sie in der Leitfähigkeitsrechnung verwendet wird.

Struktur der Strommatrizen

In Tabelle 3.3 und 3.4 ist die Struktur der gesamten nichtrelativistischen Strommatrizen in der L-Darstellung (unter Verwendung von komplexen Kugelflächenfunktionen) gezeigt. Die Matrix

ℓ	s	p			d					f						
m_ℓ	0	-1	0	1	-2	-1	0	1	2	-3	-2	-1	0	1	2	3
1		A		-A						a		b		-b		a
2	-A				B		C		c							
3						D		-D								
4	A				-c		-C		-B							
5		-B		c						E		F		d		e
6			-D								G		H		f	
7		-C		C						g		I		-I		-g
8			D								-f		-H		-G	
9		-c		B						-e		-d		-F		-E
10	-a				-E		-g		e							
11						-G		f								
12	-b				-F		-I		d							
13						-H		H								
14	b				-d		I		F							
15						-f		G								
16	-a				-e		g		E							

Tabelle 3.3: Struktur der nichtrelativistischen Strommatrix J^x für $\ell_{\max}=3$. Große Buchstaben: Komponenten in der Muffin-Tin-Sphäre, kleine Buchstaben: zusätzliche Komponenten bei Berücksichtigung des interstitiellen Bereichs. Alle Komponenten sind rein imaginär.

J^x ist hermitesch und rein imaginär. Die Auswahlregeln sind $\Delta\ell = \pm 1$ sowie $\Delta m_\ell \pm 1$ für sphärische Symmetrie (Muffin-Tin-Anteil) sowie $\Delta\ell = \pm 1, \pm 3, \dots$ und $\Delta m_\ell = \pm 3, 5, \dots$ für kubische Symmetrie (interstitieller Anteil). Die Matrix J^y hat die gleiche Struktur, ihre Elemente sind jedoch rein reell. J^z erfüllt die Auswahlregeln $\Delta\ell = \pm 1$ und $\Delta m_\ell = 0$ (sphärische Symmetrie) bzw. $\Delta\ell = \pm 1, \pm 3, \dots$ und $\Delta m_\ell = \pm 4$ (kubische Symmetrie).

ℓ	s	p			d					f						
m_ℓ	0	-1	0	1	-2	-1	0	1	2	-3	-2	-1	0	1	2	3
1			A										a			
2						B										
3	-A						C									
4								B								
5											D				b	
6		-B										E				c
7			-C										F			
8				-B						c				E		
9											b				D	
10								-c								
11					-D				-b							
12						-E										
13	-a						-F									
14								-E								
15					-b				-D							
16						-c										

Tabelle 3.4: Struktur der nichtrelativistischen Strommatrix J^z für $\ell_{\max}=3$. Große Buchstaben: Komponenten in der Muffin-Tin-Sphäre, kleine Buchstaben: zusätzliche Komponenten bei Berücksichtigung des interstitiellen Bereichs. Alle Komponenten sind rein imaginär.

Zusammenhang zwischen J^x , J^y und J^z

Die Strommatrizen J^x , J^y und J^z sind nicht unabhängig voneinander. Man kann J^y und J^z durch J^x ausdrücken, indem man die Vertauschungsrelationen $[L^z, J^x] = i\hbar J^y$ und $[L^x, J^y] = i\hbar J^z$ ausmultipliziert und in die L-Darstellung bringt. Drückt man L^x und L^y durch L^+ und L^- aus und berücksichtigt deren Wirkung auf die Basisfunktionen, so erhält man:

$$J_{LL'}^y = -i(m_\ell - m_{\ell'})J_{LL'}^x \quad (3.82)$$

$$J_{LL'}^z = \frac{1}{2i} \sum_{L''} \left[\begin{aligned} & \left(\sqrt{\ell''(\ell''+1) - m_{\ell''}(m_{\ell''}+1)} \delta_{m_\ell, m_{\ell''}+1} + \right. \\ & \left. \sqrt{\ell''(\ell''+1) - m_{\ell''}(m_{\ell''}-1)} \delta_{m_\ell, m_{\ell''}-1} \right) \delta_{\ell, \ell''} J_{L''L'}^y \\ & - \left(\sqrt{\ell'(\ell'+1) - m_{\ell'}(m_{\ell'}+1)} \delta_{m_{\ell'}, m_{\ell'}+1} + \right. \\ & \left. \sqrt{\ell'(\ell'+1) - m_{\ell'}(m_{\ell'}-1)} \delta_{m_{\ell'}, m_{\ell'}-1} \right) \delta_{\ell', \ell'} J_{LL''}^y \end{aligned} \right] \quad (3.83)$$

Es ist also ausreichend, eine Komponente des Stromoperators (z.B. J^x) zu berechnen und daraus alle anderen zu bestimmen.

3.3.2 Relativistischer Stromoperator

Der relativistische Stromoperator wird am einfachsten in der Λ -Darstellung berechnet und dann durch eine unitäre Transformation [Ono 66b] in die an die kubische Kristallstruktur angepaßte γ -Darstellung transformiert⁷. In dieser Darstellung werden dann alle weiteren Berechnungen durchgeführt.

Ausgangspunkt der Berechnung ist Gl. 3.14:

$$J_{\Lambda\Lambda'}^{\alpha\mu}(z_1, z_2) = ec \int_{\text{WSZ}} d^3r Z_{\Lambda}^{\dagger\alpha}(\vec{r}, z_1) \alpha_{\mu} Z_{\Lambda'}^{\alpha}(\vec{r}, z_2), \quad (3.84)$$

wobei $\Lambda = (\kappa, m_j)$ in der verwendeten Darstellung ist. Die Spinore Z haben die Form [Ros 61]:

$$Z_{\Lambda}^{\alpha}(\vec{r}, z) = \begin{pmatrix} g_{\kappa}^{\alpha}(r, z) \chi_{\kappa}^{m_j} \\ i f_{\kappa}^{\alpha}(r, z) \chi_{-\kappa}^{m_j} \end{pmatrix} \quad (3.85)$$

$$Z_{\Lambda}^{\dagger\alpha}(\vec{r}, z) = \left(g_{\kappa}^{\alpha}(r, z) \chi_{\kappa}^{\dagger m_j}, -i f_{\kappa}^{\alpha}(r, z) \chi_{-\kappa}^{\dagger m_j} \right). \quad (3.86)$$

Die Dirac-Matrizen sind definiert als:

$$\alpha_{\mu} = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_{\mu} \\ \sigma_{\mu} & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.87)$$

wobei σ_{μ} die normalen Pauli-Matrizen sind. Also gilt: (ohne Argumente \vec{r} und z):

$$\alpha_{\mu} Z_{\Lambda'}^{\alpha} = \begin{pmatrix} \sigma_{\mu} i f_{\kappa'}^{\alpha} \chi_{-\kappa'}^{m_{j'}} \\ \sigma_{\mu} g_{\kappa'}^{\alpha} \chi_{\kappa'}^{m_{j'}} \end{pmatrix} \quad (3.88)$$

und:

$$Z_{\Lambda}^{\dagger\alpha} \alpha_{\mu} Z_{\Lambda'}^{\alpha} = i \left(g_{\kappa}^{\alpha} \chi_{\kappa}^{\dagger m_j} \sigma_{\mu} f_{\kappa'}^{\alpha} \chi_{-\kappa'}^{m_{j'}} - f_{\kappa}^{\alpha} \chi_{-\kappa}^{\dagger m_j} \sigma_{\mu} g_{\kappa'}^{\alpha} \chi_{\kappa'}^{m_{j'}} \right). \quad (3.89)$$

So erhält man für J (σ wirkt nur auf χ):

$$J_{\Lambda\Lambda'}^{\alpha\mu} = eci \int_{\text{WSZ}} d^3r \left(g_{\kappa}^{\alpha}(r) f_{\kappa'}^{\alpha}(r) \chi_{\kappa}^{\dagger m_j} \sigma_{\mu} \chi_{-\kappa'}^{m_{j'}} - f_{\kappa}^{\alpha}(r) g_{\kappa'}^{\alpha}(r) \chi_{-\kappa}^{\dagger m_j} \sigma_{\mu} \chi_{\kappa'}^{m_{j'}} \right). \quad (3.90)$$

⁷ siehe Tabelle 2.1, für ferromagnetische Systeme bringt dies allerdings keinen Vorteil.

Sphärischer Teil des Integrationsvolumens (Muffin-Tin Kugel)

Es gilt die Beziehung $\int d^3r = \int r^2 dr \int d\Omega$, da die radiale Variable r und das Raumwinkelement $\Omega = \Omega(\vartheta, \varphi)$ separierbar sind:

$$J_{\Lambda\Lambda'}^{\alpha\mu, \text{MT}} = eci \left\{ \int r^2 dr g_{\kappa}^{\alpha}(r) f_{\kappa'}^{\alpha}(r) \int d\Omega \chi_{\kappa}^{\dagger m_j} \sigma_{\mu} \chi_{-\kappa'}^{m_{j'}} \right. \quad (3.91)$$

$$\left. - \int r^2 dr f_{\kappa}^{\alpha}(r) g_{\kappa'}^{\alpha}(r) \int d\Omega \chi_{-\kappa}^{\dagger m_j} \sigma_{\mu} \chi_{\kappa'}^{m_{j'}} \right\}. \quad (3.92)$$

Mit den Definitionen:

$$R_{\kappa\kappa'}^{\alpha} = \int_0^{r_{\text{MT}}} r^2 dr g_{\kappa}^{\alpha}(r) f_{\kappa'}^{\alpha}(r) \quad (3.93)$$

und

$$W_{\kappa\kappa'}^{\mu, m_j, m_{j'}} = \int d\Omega \chi_{\kappa}^{\dagger, m_j} \sigma_{\mu} \chi_{\kappa'}^{m_{j'}} \quad (3.94)$$

gilt für J schließlich:

$$J_{\Lambda\Lambda'}^{\alpha\mu, \text{MT}} = eci \left(R_{\kappa, \kappa'}^{\alpha} W_{\kappa, -\kappa'}^{\mu, m_j, m_{j'}} - R_{\kappa', \kappa}^{\alpha} W_{-\kappa, \kappa'}^{\mu, m_j, m_{j'}} \right). \quad (3.95)$$

Die Matrixelemente W werden folgendermaßen berechnet. Nach [Ros 61, Gl. 1.60'] gilt:

$$\chi_{\kappa}^{m_j}(\vartheta, \varphi) = \sum_{m_s} C(\ell, \frac{1}{2}, j, m_j - m_s, m_s, m_j) Y_{\ell}^{m_j - m_s}(\vartheta, \varphi) \chi^{m_s}, \quad (3.96)$$

wobei die Clebsch-Gordan-Koeffizienten nur ungleich 0 sind für $m_{\ell} + m_s = m_j$ und für $|m_{\ell}| \leq \ell$, $|m_s| \leq s$ und $|m_j| \leq j$. Y sind die komplexen Kugelflächenfunktionen, χ die Eigenfunktionen des Spinoperators:

$$\chi^{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi^{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (3.97)$$

Analog gilt:

$$\chi_{\kappa}^{\dagger m_j}(\vartheta, \varphi) = \sum_{m_s} C(\ell, \frac{1}{2}, j, m_j - m_s, m_s, m_j) (Y_{\ell}^{m_j - m_s})^*(\vartheta, \varphi) \chi^{\dagger, m_s} \quad (3.98)$$

mit

$$\chi^{\dagger \frac{1}{2}} = (1, 0), \quad \chi^{\dagger -\frac{1}{2}} = (0, 1). \quad (3.99)$$

Gl. 3.96 und 3.98 in Gl. 3.94 eingesetzt ergibt:

$$\begin{aligned}
W_{\kappa\kappa'}^{\mu, m_j m_{j'}} &= \sum_{m_s} \sum_{m_{s'}} C(\ell, \frac{1}{2}, j, m_j - m_s, m_s, m_j) C(\ell', \frac{1}{2}, j', m_{j'} - m_{s'}, m_{s'}, m_{j'}) \\
&\quad \int d\Omega \left(Y_\ell^{m_j - m_s}(\vartheta, \varphi) \right)^* Y_{\ell'}^{m_{j'} - m_{s'}}(\vartheta, \varphi) (\chi_{\kappa}^{\dagger, m_s} \sigma_\mu \chi_{\kappa'}^{m_{s'}}) \\
&= \delta_{\ell, \ell'} \sum_{m_s} \sum_{m_{s'}} C(\ell, \frac{1}{2}, j, m_j - m_s, m_s, m_j) C(\ell', \frac{1}{2}, j', m_{j'} + m_{s'}, m_{s'}, m_{j'}) \\
&\quad (\chi_{\kappa}^{\dagger, m_s} \sigma_\mu \chi_{\kappa'}^{m_{s'}}) \delta_{m_j - m_{j'}, m_s - m_{s'}}.
\end{aligned}$$

Für die einzelnen Raumrichtungen μ erhält man durch Einsetzen der Pauli-Matrizen σ_μ folgende Ausdrücke:

$$\begin{aligned}
W_{\kappa\kappa'}^{x, m_j m_{j'}} &= \delta_{\ell, \ell'} \sum_{m_s} \left(C(\ell, \frac{1}{2}, j, m_j - m_s, m_s, m_j) C(\ell', \frac{1}{2}, j', m_{j'} + m_s, -m_s, m_{j'}) \right. \\
&\quad \left. \delta_{m_j, m_{j'} + 2m_s} \right) \tag{3.100}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
W_{\kappa\kappa'}^{y, m_j m_{j'}} &= i\delta_{\ell, \ell'} \sum_{m_s} \left(C(\ell, \frac{1}{2}, j, m_j - m_s, m_s, m_j) C(\ell', \frac{1}{2}, j', m_{j'} + m_s, -m_s, m_{j'}) \right. \\
&\quad \left. \text{sgn}(m_s) \delta_{m_j, m_{j'} + 2m_s} \right) \tag{3.101}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
W_{\kappa\kappa'}^{z, m_j m_{j'}} &= -\delta_{\ell, \ell'} \sum_{m_s} \left(C(\ell, \frac{1}{2}, j, m_j - m_s, m_s, m_j) C(\ell', \frac{1}{2}, j', m_{j'} - m_s, m_s, m_{j'}) \right. \\
&\quad \left. \text{sgn}(m_s) \delta_{m_j, m_{j'}} \right) \tag{3.102}
\end{aligned}$$

Interstitielles Integrationsvolumen

Ausgangspunkt für die interstitielle Integration ist Gl. 3.90. Es gilt der Ausdruck $\int d^3r = \int d\Omega \int_0^{r_{\text{WS}}(\vartheta, \varphi)} r^2 dr$, wobei hier die Variablen über die Integrationsgrenzen gekoppelt sind.

$$\begin{aligned}
J_{\Lambda'}^{\alpha\mu, \text{IS}} &= eci \left(\int d\Omega \chi_{\kappa}^{\dagger, m_j} \sigma_\mu \chi_{-\kappa'}^{m_{j'}} \int_{r_{\text{MT}}}^{r_{\text{WS}}(\vartheta, \varphi)} r^2 dr g_\kappa^\alpha(r) f_{\kappa'}^\alpha(r) \right. \\
&\quad \left. - \int d\Omega \chi_{-\kappa}^{\dagger, m_j} \sigma_\mu \chi_{\kappa'}^{m_{j'}} \int_{r_{\text{MT}}}^{r_{\text{WS}}(\vartheta, \varphi)} r^2 dr f_\kappa^\alpha(r) g_{\kappa'}^\alpha(r) \right). \tag{3.103}
\end{aligned}$$

Die radiale Größe wird abgekürzt als:

$$I_{\kappa\kappa'}^\alpha(r_{\text{WS}}(\vartheta, \varphi)) = \int_{r_{\text{MT}}}^{r_{\text{WS}}(\vartheta, \varphi)} r^2 dr g_\kappa^\alpha(r) f_{\kappa'}^\alpha(r). \tag{3.104}$$

r_{WS} ist von der geometrischen Form der Wigner-Seitz-Zelle abhängig und ist die Entfernung vom Nullpunkt bis zum Durchstoßpunkt der Wigner-Seitz-Zelle in einer speziellen Richtung $\hat{r} = (\vartheta, \varphi)$. Mit Gl. 3.96 und 3.98 wird Gl. 3.103 zu:

$$\begin{aligned}
J_{\Lambda\Lambda'}^{\alpha\mu, \text{IS}} &= eci \sum_{m_s} \sum_{m_{s'}} \left\{ C(\ell, \frac{1}{2}, j, m_j - m_s, m_s, m_j) C(\bar{\ell}', \frac{1}{2}, j', m_{j'} - m_{s'}, m_{s'}, m_{j'}) \right. \\
&\quad (\chi^{\dagger, m_s} \sigma_{\mu} \chi^{m_{s'}}) \int d\Omega (Y_{\ell}^{m_j - m_s})^* Y_{\bar{\ell}'}^{m_{j'} - m_{s'}} I_{\kappa, \kappa'}(\vartheta, \varphi) - \\
&\quad C(\bar{\ell}, \frac{1}{2}, j, m_j - m_s, m_s, m_j) C(\ell', \frac{1}{2}, j', m_{j'} - m_{s'}, m_{s'}, m_{j'}) \\
&\quad \left. (\chi^{\dagger, m_s} \sigma_{\mu} \chi^{m_{s'}}) \int d\Omega (Y_{\bar{\ell}}^{m_j - m_s})^* Y_{\ell'}^{m_{j'} - m_{s'}} I_{\kappa', \kappa}(\vartheta, \varphi) \right\}. \tag{3.105}
\end{aligned}$$

Unter Verwendung der Pauli-Matrizen σ_{μ} erhält man für die Stromoperatoren im interstitiellen Bereich folgende Ausdrücke:

$$\begin{aligned}
J_{\Lambda\Lambda'}^{\alpha x, \text{IS}} &= eci \sum_{m_s} \left\{ C(\ell, \frac{1}{2}, j, m_j - m_s, m_s, m_j) C(\bar{\ell}', \frac{1}{2}, j', m_{j'} + m_s, -m_s, m_{j'}) \right. \\
&\quad \int d\Omega (Y_{\ell}^{m_j - m_s})^* Y_{\bar{\ell}'}^{m_{j'} + m_s} I_{\kappa, \kappa'}(\vartheta, \varphi) - \\
&\quad C(\bar{\ell}, \frac{1}{2}, j, m_j - m_s, m_s, m_j) C(\ell', \frac{1}{2}, j', m_{j'} + m_s, -m_s, m_{j'}) \\
&\quad \left. \int d\Omega (Y_{\bar{\ell}}^{m_j - m_s})^* Y_{\ell'}^{m_{j'} + m_s} I_{\kappa', \kappa}(\vartheta, \varphi) \right\} \tag{3.106}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
J_{\Lambda\Lambda'}^{\alpha y, \text{IS}} &= -ec \sum_{m_s} \left\{ C(\ell, \frac{1}{2}, j, m_j - m_s, m_s, m_j) C(\bar{\ell}', \frac{1}{2}, j', m_{j'} + m_s, -m_s, m_{j'}) \right. \\
&\quad (-\text{sgn}(m_s) \int d\Omega (Y_{\ell}^{m_j - m_s})^* Y_{\bar{\ell}'}^{m_{j'} + m_s} I_{\kappa, \kappa'}(\vartheta, \varphi) - \\
&\quad C(\bar{\ell}, \frac{1}{2}, j, m_j - m_s, m_s, m_j) C(\ell', \frac{1}{2}, j', m_{j'} + m_s, -m_s, m_{j'}) \\
&\quad \left. (-\text{sgn}(m_s) \int d\Omega (Y_{\bar{\ell}}^{m_j - m_s})^* Y_{\ell'}^{m_{j'} + m_s} I_{\kappa', \kappa}(\vartheta, \varphi) \right\} \tag{3.107}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
J_{\Lambda\Lambda'}^{\alpha z, \text{IS}} &= eci \sum_{m_s} \left\{ C(\ell, \frac{1}{2}, j, m_j - m_s, m_s, m_j) C(\bar{\ell}', \frac{1}{2}, j', m_{j'} - m_s, m_s, m_{j'}) \right. \\
&\quad (\text{sgn}(m_s) \int d\Omega (Y_{\ell}^{m_j - m_s})^* Y_{\bar{\ell}'}^{m_{j'} - m_s} I_{\kappa, \kappa'}(\vartheta, \varphi) - \\
&\quad C(\bar{\ell}, \frac{1}{2}, j, m_j - m_s, m_s, m_j) C(\ell', \frac{1}{2}, j', m_{j'} - m_s, m_s, m_{j'}) \\
&\quad \left. (\text{sgn}(m_s) \int d\Omega (Y_{\bar{\ell}}^{m_j - m_s})^* Y_{\ell'}^{m_{j'} - m_s} I_{\kappa', \kappa}(\vartheta, \varphi) \right\} \tag{3.108}
\end{aligned}$$

Struktur der relativistischen Strommatrizen

Die x-Komponente der gesamten Strommatrix $J = J^{MT} + J^{IS}$ hat für $\ell_{\text{max}}=2$ die in Tabelle 3.5 gezeigte Struktur. Es gibt 11 voneinander verschiedene Komponenten in der Muffin-Tin Kugel, 6 weitere in der Wigner-Seitz-Zelle. J^x ist hermitesch, rein imaginär und es gibt nur Matrixelemente

ℓ_j	s1/2		p1/2		p3/2				d3/2				d5/2						
m_j	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{3}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$+\frac{3}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$+\frac{5}{2}$	$+\frac{3}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{5}{2}$	
1				A		B		C											
2			A			-C		-B											
3		-A							D		E			a		b			c
4	-A									-E		-D	c		b		a		
5	-B								F		F	d	G		H			e	
6		C							F		K			L		M			f
7	-C									K		F	-f		-M		-L		
8		-B							d		F			-e		-H			-G
9			-D			-F		-d											
10				E	-F		-K												
11			-E			-K		-F											
12				D	-d		-F												
13				-c	-G		f												
14			-a			-L		e											
15				-b	-H		M												
16				-b		-M		H											
17				-a	-e		L												
18			-c			-f		G											

Tabelle 3.5: Struktur der relativistischen Strommatrix J^x für $\ell_{\max}=2$. Große Buchstaben: Komponenten in der Muffin-Tin-Sphäre, kleine Buchstaben: zusätzliche Komponenten bei Berücksichtigung des interstitiellen Bereichs.

für $\Delta\ell = \pm 1$ und $\Delta m_j = \pm 1$ für die Muffin-Tin-Sphäre sowie $\Delta\ell = \pm 1, \pm 3 \dots$ und $\Delta m_j = \pm 3, 5, \dots$ für die Wigner-Seitz-Zelle. Die Matrix J^y hat die gleiche Struktur wie J^x . Sie ist rein reell. Die Matrix J^z hat die in Tabelle 3.6 gezeigte Struktur. Es gibt 7 voneinander verschiedene

ℓ_j	s1/2		p1/2		p3/2				d3/2				d5/2						
m_j	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{3}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$+\frac{3}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$+\frac{5}{2}$	$+\frac{3}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{5}{2}$	
1			A			B													
2				-A			B												
3	-A									C					a				
4		A									C					-a			
5									D					E					b
6	-B									F					G				
7		-B									-F					G			
8												-D	b				E		
9					-D														
10			-C			-F													
11				-C			F												
12								D											
13								-b											
14					-E														
15			-a			-G													
16				a			-G												
17								-E											
18					-b														

Tabelle 3.6: Struktur der relativistischen Strommatrix J^z für $\ell_{\max}=2$. Große Buchstaben: Komponenten in der Muffin-Tin-Sphäre, kleine Buchstaben: zusätzliche Komponenten bei Berücksichtigung des interstitiellen Bereichs.

Komponenten in der Muffin-Tin Kugel, 2 weitere in der Wigner-Seitz-Zelle. J^z ist hermitesch, rein imaginär und es gibt nur Matrixelemente für $\Delta\ell = \pm 1$ und $\Delta m_j = 0$ (für die Muffin-Tin Kugel) bzw. $\Delta\ell = \pm 1, \pm 3 \dots$ und $\Delta m_j = 4$ für die Wigner-Seitz-Zelle.

Zusammenhang zwischen J^x , J^y und J^z

Wie bei den nichtrelativistischen Strommatrizen⁸ hängen die Strommatrizen J^x , J^y und J^z miteinander zusammen. Auf analoge Weise lassen sich folgende Beziehungen ableiten:

$$J_{\Lambda\Lambda'}^y = -i(m_j - m_{j'})J_{\Lambda\Lambda'}^x \quad (3.109)$$

und

$$\begin{aligned} J_{\Lambda\Lambda'}^z &= \frac{1}{2i} \sum_{\Lambda''} \sum_{m_s} \left\{ C(\ell, \frac{1}{2}, j, m_\ell, m_s, m_j) C(\ell'', \frac{1}{2}, j'', m_\ell'', m_s, m_j'') \right. \\ &\quad \left[\sqrt{\ell''(\ell''+1) - m_\ell''(m_\ell''+1)} \delta_{m_\ell, m_{\ell''+1}} + \sqrt{\ell''(\ell''+1) - m_\ell''(m_\ell''-1)} \delta_{m_\ell, m_{\ell''-1}} \right] \delta_{\ell, \ell''} J_{\Lambda''\Lambda'}^y \\ &\quad - C(\ell'', \frac{1}{2}, j'', m_\ell'', m_s, m_j'') C(\ell', \frac{1}{2}, j', m_\ell', m_s, m_j') \\ &\quad \left. \left[\sqrt{\ell'(\ell'+1) - m_\ell'(m_\ell'+1)} \delta_{m_\ell'', m_{\ell'+1}} + \sqrt{\ell'(\ell'+1) - m_\ell'(m_\ell'-1)} \delta_{m_\ell'', m_{\ell'-1}} \right] \delta_{\ell'', \ell'} J_{\Lambda\Lambda''}^y \right\} \end{aligned} \quad (3.110)$$

3.3.3 Halbrelativistische Formulierung des Stromoperators

In diesem Abschnitt soll die Berechnung des nichtrelativistischen Stromoperators in der relativistischen Λ -Darstellung skizziert werden. Ausgangspunkt ist Gl. 3.62, die mit der relativistischen Vierer-Wellenfunktion Gl. 3.85 ausgewertet wird:

$$J_{\Lambda, \Lambda'}^{\alpha\mu}(z_1, z_2) = -\frac{ie\hbar}{m_e} \int_{\text{WSZ}} d^3r Z_{\Lambda}^{\dagger\alpha}(\vec{r}, z_1) \frac{\partial}{\partial r_\mu} Z_{\Lambda'}^{\alpha}(\vec{r}, z_2) \quad (3.111)$$

Für den zweiten Teil des Integranden gilt:

$$\frac{\partial}{\partial r_\mu} Z_{\Lambda'}^{\alpha}(\vec{r}, z_2) = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r_\mu} g_{\kappa'}^{\alpha}(r, z_2) \chi_{\kappa'}^{m_{j'}} \\ i \frac{\partial}{\partial r_\mu} f_{\kappa'}^{\alpha}(r, z_2) \chi_{-\kappa'}^{m_{j'}} \end{pmatrix} \quad (3.112)$$

Nach Multiplikation von links mit Z^\dagger gilt dann für den gesamten Integranden:

$$Z_{\Lambda}^{\dagger\alpha}(\vec{r}, z) \frac{\partial}{\partial r_\mu} Z_{\Lambda'}^{\alpha}(\vec{r}, z_2) = g_{\kappa}^{\alpha}(r, z_1) \chi_{\kappa}^{\dagger m_j} \frac{\partial}{\partial r_\mu} g_{\kappa'}^{\alpha}(r, z_2) \chi_{\kappa'}^{m_{j'}} + f_{\kappa}^{\alpha}(r, z_1) \chi_{-\kappa}^{\dagger m_j} \frac{\partial}{\partial r_\mu} f_{\kappa'}^{\alpha}(r, z_2) \chi_{-\kappa'}^{m_{j'}} \quad (3.113)$$

Für die Ableitung beispielsweise der großen Komponente (g) erhält man unter Verwendung der Zerlegung für die Spinwinkelfunktionen $\chi_{\kappa}^{m_j}$ (Gl. 3.96):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r_\mu} g_{\kappa'}^{\alpha}(r) \chi_{\kappa'}^{m_{j'}} &= \frac{\partial}{\partial r_\mu} \left[g_{\kappa'}^{\alpha}(r) \sum_{m_s} C(\ell', \frac{1}{2}, j', m_{j'} - m_s, m_s, m_j) Y_{\ell'}^{m_{j'} - m_s}(\hat{r}) \chi^{m_s} \right] \\ &= \sum_{m_s} \left[C(\ell', \frac{1}{2}, j', m_{j'}, m_s, m_j) \chi^{m_s} \frac{\partial}{\partial r_\mu} \left(g_{\kappa'}^{\alpha}(r) Y_{\ell'}^{m_{j'} - m_s}(\hat{r}) \right) \right] \end{aligned} \quad (3.114)$$

Wie bei der nichtrelativistischen Wellenfunktion⁹ wird die Theta-Funktion eingeführt und man erhält analog zu Gl. 3.66:

⁸Seite 62

⁹Abschnitt 3.3.1

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r_\mu} [g_\kappa^\alpha(r) Y_\ell^{m_l}(\hat{r}) \Theta^{\text{WSZ}}(\vec{r})] &= \frac{\partial}{\partial r_\mu} [g_\kappa^\alpha(r) Y_\ell^{m_j - m_s}(\hat{r})] \Theta^{\text{WSZ}}(\vec{r}) \\ &+ [g_\kappa^\alpha(r) Y_\ell^{m_j - m_s}(\hat{r})] \frac{\partial}{\partial r_\mu} [\Theta^{\text{WSZ}}(\vec{r})] \end{aligned} \quad (3.115)$$

Sphärisches Integrationsvolumen (Muffin-Tin-Kugel)

Wie im nichtrelativistischen Fall gilt $\Theta^{\text{WSZ}}(\vec{r}) = \Theta(r_{\text{MT}} - r)$. Für $\hat{g}(\vec{r}) = g(r)\Theta(r_{\text{MT}} - r)$ erhält man mit Hilfe der Gradientenformel [Ros 57] aus Gl. 3.114 mit Hilfe von Gl. 3.115 einen Ausdruck, der völlig analog zu Gl. 3.74 ist:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r_\mu} \hat{g}_{\kappa'}^\alpha(r) \chi_{\kappa'}^{m_{j'}} &= \sum_{m_s} C(\ell', \frac{1}{2}, j', m_{j'} - m_s, m_s, m_{j'}) \chi^{m_s} \\ &\left[-\sqrt{\frac{\ell'+1}{2\ell'+1}} \left(\frac{\partial}{\partial r} g_{\kappa'}^\alpha(r) \Theta(r_{\text{MT}} - r) - \frac{\ell'}{r} g_{\kappa'}^\alpha(r) \Theta(r_{\text{MT}} - r) - g_\kappa^\alpha(r) \delta(r_{\text{MT}} - r) \right) \right. \\ &\sum_{k=-1}^1 C(\ell' + 1, 1, \ell', m_{j'} - m_s - k, k, m_{j'}) Y_{\ell'+1}^{m_{j'} - m_s - k}(\vec{\xi}_k)_\mu \\ &+ \sqrt{\frac{\ell'}{2\ell'+1}} \left(\frac{\partial}{\partial r} g_{\kappa'}^\alpha(r) \Theta(r_{\text{MT}} - r) + \frac{\ell'+1}{r} g_{\kappa'}^\alpha(r) \Theta(r_{\text{MT}} - r) - g_\kappa^\alpha(r) \delta(r_{\text{MT}} - r) \right) \\ &\left. \sum_{k=-1}^1 C(\ell' - 1, 1, \ell', m_{j'} - m_s - k, k, m_{j'}) Y_{\ell'-1}^{m_{j'} - m_s - k}(\vec{\xi}_k)_\mu \right] \end{aligned} \quad (3.116)$$

Setzt man Gl. 3.116 in Gl. 3.113 ein, verwendet Gl. 3.96 und integriert über den ganzen Raum, so erhält man mit $\int d^3r = \int r^2 dr \int d\Omega$ für die große Komponente Z^g beispielsweise:

$$\begin{aligned} \int d^3r Z_Q^{\dagger g} \frac{\partial}{\partial r} Z_Q^g &= \sum_{m_s} C(\ell, \frac{1}{2}, j, m_j - m_s, m_s, m_j) C(\ell', \frac{1}{2}, j', m_{j'} - m_s, m_s, m_{j'}) \quad (3.117) \\ &- \sqrt{\frac{\ell'+1}{2\ell'+1}} \int_0^\infty r^2 dr \left(g_\kappa^\alpha(r) \frac{\partial}{\partial r} g_{\kappa'}^\alpha(r) \Theta(r_{\text{MT}} - r) \right. \\ &- \frac{\ell'}{r} g_\kappa^\alpha(r) \Theta(r_{\text{MT}} - r) g_{\kappa'}^\alpha(r) - g_\kappa^\alpha(r) \Theta(r_{\text{MT}} - r) g_{\kappa'}^\alpha(r) \delta(r_{\text{MT}} - r) \left. \right) \\ &\sum_{k=-1}^1 C(\ell' + 1, 1, \ell', m_{j'} - m_s - k, k, m_{j'}) \int d\Omega (Y_\ell^{m_j - m_s})^* Y_{\ell'+1}^{m_{j'} - m_s - k}(\vec{\xi}_k)_\mu \\ &+ \sqrt{\frac{\ell'}{2\ell'+1}} \int_0^\infty r^2 dr \left(g_\kappa^\alpha(r) \Theta(r_{\text{MT}} - r) \frac{\partial}{\partial r} g_{\kappa'}^\alpha(r) \right. \\ &+ \frac{\ell'+1}{r} g_\kappa^\alpha(r) g_{\kappa'}^\alpha(r) \Theta(r_{\text{MT}} - r) - g_\kappa^\alpha(r) \Theta(r_{\text{MT}} - r) g_{\kappa'}^\alpha(r) \delta(r_{\text{MT}} - r) \left. \right) \\ &\sum_{k=-1}^1 C(\ell' - 1, 1, \ell', m_{j'} - m_s - k, k, m_{j'}) \int d\Omega (Y_\ell^{m_j - m_s})^* Y_{\ell'-1}^{m_{j'} - m_s - k}(\vec{\xi}_k)_\mu \end{aligned}$$

Unter Einbeziehung der kleinen Komponente des Spinors (f) erhält man schließlich als Endergebnis den zu Gl. 3.76 analogen Ausdruck:

$$\begin{aligned}
J_{\Lambda, \Lambda'}^{\alpha\mu, \text{MT}} &= -\frac{i\hbar}{m_e} \sum_{m_s} C(\ell, \frac{1}{2}, j, m_j - m_s, m_s, m_j) \left\langle C(\ell', \frac{1}{2}, j', m_{j'} - m_s, m_s, m_{j'}) \right. \\
&\quad \left\{ -\sqrt{\frac{\ell'+1}{2\ell'+1}} \left(\int_0^{r_{\text{MT}}} r^2 dr g_{\kappa}^{\alpha}(r) \left[\frac{\partial}{\partial r} g_{\kappa'}^{\alpha}(r) - \frac{\ell'}{r} g_{\kappa}^{\alpha}(r) g_{\kappa'}^{\alpha}(r) \right] - \frac{1}{2} g_{\kappa}^{\alpha}(r_{\text{MT}}) g_{\kappa'}^{\alpha}(r_{\text{MT}}) r_{\text{MT}}^2 \right) \right. \\
&\quad \sum_{k=-1}^1 C(\ell' + 1, 1, \ell', m_{j'} - m_s - k, k, m_{j'}) \delta_{\ell, \ell'+1} \delta_{m_j, m_{j'} - k - m_s} (\vec{\xi}_k)_{\mu} + \\
&\quad \left. + \sqrt{\frac{\ell'}{2\ell'+1}} \left(\int_0^{r_{\text{MT}}} r^2 dr g_{\kappa}^{\alpha}(r) \left[\frac{\partial}{\partial r} g_{\kappa'}^{\alpha}(r) + \frac{\ell'+1}{r} g_{\kappa}^{\alpha}(r) g_{\kappa'}^{\alpha}(r) \right] - \frac{1}{2} g_{\kappa}^{\alpha}(r_{\text{MT}}) g_{\kappa'}^{\alpha}(r_{\text{MT}}) r_{\text{MT}}^2 \right) \right. \\
&\quad \left. \sum_{k=-1}^1 C(\ell' - 1, 1, \ell', m_{j'} - m_s - k, k, m_{j'}) \delta_{\ell, \ell'-1} \delta_{m_j, m_{j'} - k - m_s} (\vec{\xi}_k)_{\mu} \right\} + \\
&\quad C(\bar{\ell}', \frac{1}{2}, j', m_{j'} - m_s, m_s, m_{j'}) \\
&\quad \left\{ -\sqrt{\frac{\bar{\ell}'+1}{2\bar{\ell}'+1}} \left(\int_0^{r_{\text{MT}}} r^2 dr f_{\kappa}^{\alpha}(r) \left[\frac{\partial}{\partial r} f_{\kappa'}^{\alpha}(r) - \frac{\bar{\ell}'}{r} f_{\kappa}^{\alpha}(r) f_{\kappa'}^{\alpha}(r) \right] - \frac{1}{2} f_{\kappa}^{\alpha}(r_{\text{MT}}) f_{\kappa'}^{\alpha}(r_{\text{MT}}) r_{\text{MT}}^2 \right) \right. \\
&\quad \sum_{k=-1}^1 C(\bar{\ell}' + 1, 1, \bar{\ell}', m_{j'} - m_s - k, k, m_{j'}) \delta_{\ell, \bar{\ell}'+1} \delta_{m_j, m_{j'} - k - m_s} (\vec{\xi}_k)_{\mu} \\
&\quad \left. + \sqrt{\frac{\bar{\ell}'}{2\bar{\ell}'+1}} \left(\int_0^{r_{\text{MT}}} r^2 dr f_{\kappa}^{\alpha}(r) \left[\frac{\partial}{\partial r} f_{\kappa'}^{\alpha}(r) + \frac{\bar{\ell}'+1}{r} f_{\kappa}^{\alpha}(r) f_{\kappa'}^{\alpha}(r) \right] - \frac{1}{2} f_{\kappa}^{\alpha}(r_{\text{MT}}) f_{\kappa'}^{\alpha}(r_{\text{MT}}) r_{\text{MT}}^2 \right) \right. \\
&\quad \left. \sum_{k=-1}^1 C(\bar{\ell}' - 1, 1, \bar{\ell}', m_{j'} - m_s - k, k, m_{j'}) \delta_{\ell, \bar{\ell}'-1} \delta_{m_j, m_{j'} - k - m_s} (\vec{\xi}_k)_{\mu} \right\} \Bigg\rangle, \quad (3.118)
\end{aligned}$$

wobei wieder benützt wurde daß $\int dr f(r) \Theta(r) \delta(r) = \frac{1}{2} f(0)$. Die Definition der Quantenzahl $\bar{\ell}$ ist auf Seite 51 zu finden.

Interstitielles Integrationsvolumen

Die interstitiellen Teile werden in Analogie zur nichtrelativistischen Rechnung bestimmt. Das Endergebnis lautet:

$$\begin{aligned}
J_{\Lambda, \Lambda'}^{\alpha\mu, \text{IS}} &= -\frac{i\hbar}{m_e} \sum_{m_s} C(\ell, \frac{1}{2}, j, m_j - m_s, m_s, m_j) C(\ell', \frac{1}{2}, j', m_{j'} - m_s, m_s, m_{j'}) \\
&\quad \int d\Omega \left\{ -\sqrt{\frac{\ell'+1}{2\ell'+1}} \left(\int_{r_{\text{MT}}}^{r_{\text{WS}}(\vartheta, \varphi)} r^2 dr g_{\kappa}^{\alpha}(r) \left(\frac{\partial}{\partial r} g_{\kappa'}^{\alpha}(r) - \frac{\ell'}{r} g_{\kappa}^{\alpha}(r) g_{\kappa'}^{\alpha}(r) \right) + \frac{1}{2} g_{\kappa}^{\alpha}(r_{\text{MT}}) g_{\kappa'}^{\alpha}(r_{\text{MT}}) r_{\text{MT}}^2 \right) \right\} \times \\
&\quad \times \sum_{k=-1}^1 C(\ell' + 1, 1, \ell', m_{j'} - m_s - k, k, m_{j'}) \left(Y_{\ell}^{m_j - m_s} \right)^* Y_{\ell'+1}^{m_{j'} - m_s - k} (\vec{\xi}_k)_{\mu}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sqrt{\frac{\ell'}{2\ell'+1}} \left(\int_{r_{\text{MT}}}^{r_{\text{WS}}(\vartheta, \varphi)} r^2 dr g_{\kappa}^{\alpha}(r) \left(\frac{\partial}{\partial r} g_{\kappa'}^{\alpha}(r) + \frac{\ell'+1}{r} g_{\kappa'}^{\alpha}(r) \right) + \frac{1}{2} g_{\kappa}^{\alpha}(r_{\text{MT}}) g_{\kappa'}^{\alpha}(r_{\text{MT}}) r_{\text{MT}}^2 \right) \\
& \times \sum_{k=-1}^1 C(\ell'+1, 1, \ell', m_{j'} - m_s - k, k, m_{j'}) \left(Y_{\ell}^{m_j - m_s} \right)^* Y_{\ell'-1}^{m_{j'} - m_s - k}(\vec{\xi}_k)_{\mu} \\
& \left. + \frac{1}{2} r_{\text{WS}}^2(\vartheta, \varphi) g_{\kappa}^{\alpha}(r_{\text{WS}}) g_{\kappa'}^{\alpha}(r_{\text{WS}}) \left(Y_{\ell}^{m_j - m_s} \right)^* Y_{\ell'-1}^{m_{j'} - m_s} T_{\mu}(\vartheta, \varphi) \right\} \\
& + \text{entsprechender Term für kleine Komponente} \tag{3.119}
\end{aligned}$$

3.4 Symmetrieüberlegungen

Die Lösung der CPA-Gleichungen erfordert eine Integration der inversen KKR-Matrix $\tau(\vec{k}, z)$ über die Brillouin-Zone um den CPA-Streupfadoperator τ^{CPA} zu bestimmen (Gl. 2.60). In der Praxis bedeutet dies, daß jedes Matrixelement $\tau_{QQ'}(\vec{k}, z)$ separat integriert werden muß. Diese Aufgabe wird erheblich erleichtert durch die Tatsache, daß viele der Matrixelemente von τ^{CPA} aufgrund der Symmetrie des Problems verschwinden, wie aus Tabelle 3.1 auf Seite 48 ersichtlich ist.

Die Berechnung der Matrix χ in Gl. 2.61 bedeutet ebenfalls eine Integration jedes einzelnen Elements $\tau_{QQ'}(\vec{k}, z_1) \tau_{Q''Q'''}(\vec{k}, z_2)$ über die Brillouin-Zone. Im Falle einer relativistischen Rechnung und $\ell_{\text{max}}=3$ gibt es 32^4 solcher Elemente, von denen allerdings viele gleich Null sind (siehe Tabelle 3.2 auf Seite 48). Für die Berechnung von χ ist es also von noch viel größerer Bedeutung als für τ , die Matrixstruktur zu kennen, um die Integration auf möglichst wenige Matrixelemente beschränken zu können. Die Information über die Matrixstruktur von τ^{CPA} und χ kann aus den Symmetrieoperationen des zugrundeliegenden Kristallgitters gewonnen werden. Für kubische Symmetrie¹⁰ gibt es beispielsweise 48 Symmetrieoperationen, die das Gitter in sich selbst überführen (24 eigentliche Transformationen, 24 Transformationen unter Einschluß der Inversion). Die Brillouin-Zonen-Integrale können damit auf Integrale über 1/48 der Brillouin-Zone reduziert werden [Wei 90b]:

$$\begin{aligned}
\tau_{QQ'}^{\text{CPA}}(z) &= \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{1/48\text{BZ}} d^3k \sum_{r=1}^{48} \sum_{Q_1 Q_2} D_{QQ_1}^r \tau_{Q_1 Q_2}(\vec{k}, z) D_{Q_2 Q'}^{\dagger r} \tag{3.120} \\
\chi_{QQ'Q''Q'''}(z_1, z_2) &= \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{1/48\text{BZ}} d^3k \sum_{r=1}^{48} \sum_{\substack{Q_1 Q_2 \\ Q_3 Q_4}} D_{QQ_1}^r \tau_{Q_1 Q_2}(\vec{k}, z) D_{Q_2 Q'}^{\dagger r} D_{Q'' Q_3}^r \tau_{Q_3 Q_4}(\vec{k}, z) D_{Q_4 Q'''}^{\dagger r}.
\end{aligned}$$

¹⁰paramagnetischer Fall!

Die Matrizen D enthalten blockweise die Clebsch-Gordan-Koeffizienten der irreduziblen projektiven Darstellungen der Gruppe "oh" und wirken deshalb als "Rotationsoperatoren" im durch die Eigenfunktionen von J^2 und J_z bzw. L^2 und L_z aufgespannten Raum. Gruppiert man die Koeffizienten der Matrizen D um, so erhält man:

$$\begin{aligned} \tau_{QQ'}^{\text{CPA}}(z) &= \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{1/48\text{BZ}} d^3k \sum_{Q_1 Q_2} S_{QQ'}^{(Q_1 Q_2)} \tau_{Q_1 Q_2}(\vec{k}, z) \\ S_{QQ'}^{(Q_1 Q_2)} &= \sum_{r=1}^{48} D_{QQ_1}^r D_{Q_2 Q'}^{\dagger r} \end{aligned} \quad (3.121)$$

$$\begin{aligned} \chi_{QQ'Q''Q'''}(z_1, z_2) &= \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{1/48\text{BZ}} d^3k \sum_{Q_1 Q_2 Q_3 Q_4} R_{QQ'Q''Q'''}^{(Q_1, Q_2, Q_3, Q_4)} \tau_{Q_1 Q_2}(\vec{k}, z_1) \tau_{Q_3 Q_4}(\vec{k}, z_2) \\ R_{QQ'Q''Q'''}^{(Q_1, Q_2, Q_3, Q_4)} &= \sum_{r=1}^{48} D_{QQ_1}^r D_{Q_2 Q'}^{\dagger r} D_{Q'' Q_3}^r D_{Q_4 Q'''}^{\dagger r} \end{aligned} \quad (3.122)$$

Glücklicherweise verschwinden die meisten der Koeffizienten S und R . Falls beispielsweise für ein gegebenes Paar (QQ') alle $S_{(Q_1 Q_2)}^{QQ'}$ verschwinden, ist das korrespondierende Matrixelement $\tau_{QQ'}^{\text{CPA}}$ Null. Numerisch gleiche Elemente von τ kann man auf folgende Art identifizieren: man wählt zwei Elemente $\tau_{QQ'}$ und $\tau_{PP'}$. Dann vergleicht man die beiden Matrizen $S_{QQ'}^{(Q_1 Q_2)}$ und $S_{PP'}^{(P_1 P_2)}$ elementweise für alle $(Q_1 Q_2)$ und $(P_1 P_2)$. Sind alle Elemente identisch, so sind auch die beiden τ -Matrixelemente gleich. Für die Koeffizienten R und die Matrix χ kann das gleiche getan werden, nur muß man hier Matrizen mit vier Indizes vergleichen.

Auf diese Weise wurde die Matrixstruktur von τ^{CPA} und χ ermittelt und die Tabellen 3.1 und 3.2 aufgestellt. Nach der Analyse wurde eine Liste von Matrixelementen $\chi_{Q_1 Q_2 Q_3 Q_4}$ erstellt, deren Elemente alle ungleich Null und voneinander betragsmäßig verschieden sind. Bei der Berechnung des Brillouin-Zonen-Integrals 2.61 werden zunächst nur die in dieser Liste vorkommenden Elemente berechnet und gespeichert. Nach der Integration werden diese Elemente zur Matrix χ zusammengesetzt und die fehlenden Elemente (Nullelemente oder zahlenmäßig zu einem Element der Liste identische Elemente) ergänzt.

Für kubische, ferromagnetische Systeme ist die Berechnung etwas aufwendiger als eben beschrieben, da die Symmetrie der Wellenfunktion durch die Magnetisierung erniedrigt wird. In Gl. 3.120 wird die Integration in diesem Fall über $3/48$ der Brillouin-Zone statt nur über $1/48$ durchgeführt. Die Summation über r kann dagegen auf 4 Rotationsoperatoren D^r beschränkt werden. Entsprechendes gilt dann auch für die Berechnung der Koeffizienten in Gl. 3.121.

Bei der Analyse von χ wurden von vornherein nur Matrixelemente berücksichtigt, für die folgende Auswahlregeln gelten:

$$\chi_{\mathcal{Q}_1, \mathcal{Q}_2} = \chi_{Q_1 Q_2 Q_3 Q_4} : |\ell_1 - \ell_4| = \pm 1 \quad \text{und} \quad |\ell_2 - \ell_3| = \pm 1 \quad (3.123)$$

Die restlichen Matrixelemente von χ tragen nämlich zur Summe in Gl. 2.59 bzw. Gl. 2.63 aufgrund der Auswahlregeln für die Strommatrizen¹¹ nichts bei.

¹¹ siehe Abschnitt 3.3

Für $\chi(z_1, z_2)$ mit $z_1 = z_2$ gelten Symmetrien, die die Zahl der Elemente weiter reduzieren:

$$\chi_{\mathcal{Q}_1, \mathcal{Q}_2} = \chi_{\mathcal{Q}_2, \mathcal{Q}_1} \quad (3.124)$$

Für $z_1 \neq z_2$ gilt dies allerdings in bestimmten Fällen nicht, so daß man dann entsprechend mehr verschiedene Elemente berechnen muß¹².

3.5 Publikation

J. Banhart:

A

Relativistic and non-relativistic electron transport in disordered alloys. I. Theory.

Phil. Mag. **B77**, 85 (1985)

Die im vorliegenden Kapitel 3 diskutierten Details der Umsetzung der Kubo-Greenwood-Gleichung im Rahmen der KKR-CPA sind in gekürzter Form in einer Publikation **A**=[Ban 97a] zu finden. Diese Publikation enthält außerdem einen expliziten Ausdruck für das erste Glied der Entwicklung des relativistischen Stromoperators nach Potenzen von $1/c^2$, deren nulltes Glied gerade der nichtrelativistische Stromoperator ist [Wan 74].

¹²siehe Tabelle 3.2: die Zahlen in Klammern geben die niedrigeren Elementezahlen für $\chi(z, z)$ an

Relativistic and non-relativistic electron transport in disordered alloys

II. Applications to palladium alloyed with copper, silver and gold

By JOHN BANHART

Fraunhofer-Institute for Applied Materials Research, Lesumer Heerstrasse 36,
28717 Bremen, Germany

[Received 27 May 1997 and accepted 12 June 1997]

ABSTRACT

The residual electrical dc resistivity of the transition-metal alloy systems Cu–Pd, Ag–Pd and Au–Pd was calculated using the Korringa–Kohn–Rostoker coherent-potential approximation for solving the electronic structure problem and the one-electron Kubo–Greenwood formula for the conductivity calculations. All systems were treated on a non-relativistic and a scalar relativistic level in order to be able to assess the importance of some of the relativistic effects. For one alloy system also a fully relativistic calculation was performed, thus allowing us to obtain an estimate of the spin–orbit-induced contributions neglected in the scalar relativistic approach. The calculated concentration-dependent resistivities were compared with the corresponding experimental values. The electrical resistivity (or conductivity) is decomposed into angular momentum and k -resolved quantities. This allows for a discussion of the origin of electronic conduction in the alloys considered. Energy-dependent conductivities with and without vertex corrections permit a discussion of the importance of vertex corrections. The results for the Kubo–Greenwood equation without vertex corrections are compared with results obtained using the semiclassical Boltzmann equation in the relaxation time approximation.

§ 1. INTRODUCTION

Alloys of the noble metals copper, silver and gold with elements of the nickel group (nickel, palladium and platinum) have been used as reference systems for electronic structure studies for a long time (for example Mott and Jones (1958)). What makes these alloys interesting is the continuous shift in the Fermi energy level from completely occupied d bands, which have a high density of states on the transition-metal side of the alloys, towards a regime of states with predominantly s and p character and a low density of states (DOS) for the noble-metal side of the alloy systems. This drastic change in the DOS at the Fermi energy level associated with the shift of the Fermi energy level causes corresponding changes in many equilibrium observables such as the linear coefficient of the specific heat or the magnetic susceptibility. For alloys which consist of two transition metals or two noble metals, such drastic changes are not observed. Therefore transition-metal–noble-metal alloys are well suited for testing new methods for the calculation of the electronic structure and were often used in the past for this purpose (for example Pindor *et al.* (1980) and Winter and Stocks (1983)).

The changes in the d-band filling also influence transport properties, for example the electrical conductivity. Whereas the alloy systems Ag–Au or Pd–Pt exhibit a symmetrical Nordheim-like behaviour of the curve of residual resistivity against concentration, alloys such as Cu–Ni or Ag–Pd show the typical asymmetrical ‘Matterhorn-like’ behaviour of the electrical resistivity. The alloy systems Cu–Pd, Ag–Pd and Au–Pd were therefore used in the studies of Mott (1936) and Mott and Jones (1958) to illustrate the so-called sd model of conduction; it was assumed that the electrical resistivity stems from scattering between s states (ss) and between s and d states (sd). The ss contribution was shown to depend merely on concentration and to yield the typical inverted parabola behaviour. The sd contribution, however, is proportional to the d-like DOS at the Fermi energy level in this model and causes an excess of resistivity for the transition metal rich alloys and nearly vanishes for the noble metals owing to the then small d DOS. It is one aim of the present paper to see whether elements of this model can be found in the results of rigorous *ab initio* calculations of the electrical conductivity and resistivity.

The electrical resistivity of random alloys can be calculated within a first-principles scheme by applying the Korringa–Kohn–Rostoker (KKR) coherent-potential approximation (CPA) in conjunction with the Kubo–Greenwood equation. This formalism, first set up by Butler (1985), was shown to yield results which are in good agreement with experimental findings (Swihart *et al.* 1986, Brown *et al.* 1989, Banhart *et al.* 1994). It is the purpose of the present paper to apply this theory to a series of random alloys of palladium with the noble metals copper, silver and gold and to discuss various features of the Kubo–Greenwood expression for the electrical conductivity, namely the energy and composition dependence of the conductivity (resistivity) and angular momentum and k-space-resolved conductivities. As it is known that especially for heavy elements such as gold a relativistic treatment of the alloy problem is required, the calculations were carried out on various levels of relativistic treatment: non-relativistically, scalar relativistically (taking into account all relativistic effects except the spin–orbit interaction) and fully relativistically including all relativistic effects. For the evaluation of the Kubo–Greenwood equation the expressions derived in the preceding paper, part I (Banhart 1998), were used. Finally, a direct comparison between the resistivities calculated by means of the Kubo–Greenwood equation and a simple version of the Boltzmann equation is undertaken.

§ 2. CALCULATIONS

The first step in the calculation was the solution of the charge self-consistent KKR CPA equations for the three alloy systems Cu–Pd, Ag–Pd and Au–Pd and various compositions of each system. The alloy potentials were treated in the muffin-tin approximation. The maximum angular momentum in the basis representation was $l_{\max} = 2$. Various parametrizations of the exchange–correlation energy were used in test calculations, according to Hedin and Lundqvist (1971), von Barth and Hedin (1972), Moruzzi *et al.* (1978) and Vosko *et al.* (1980). The different approaches were found to yield nearly identical results for the electrical conductivity so that the further calculations were all carried out using the parametrization by Vosko *et al.* (1980). For the non-relativistic conductivity calculations a non-relativistic potential construction was chosen; for both the scalar relativistic and the fully relativistic conductivity calculations the scalar relativistic potential construction was applied. Experimental lattice constants were used (Pearson 1958).

Based on the self-consistent alloy potentials, various sets of conductivity calculations were performed; for all the alloys both a non-relativistic calculation and a scalar relativistic calculation including all relativistic effects except spin-orbit coupling (Koelling and Harmon 1977) were carried out. In addition, for Au-Pd a fully relativistic conductivity calculation was performed.

The evaluation of the Kubo-Greenwood equation for the non-relativistic representation, that is using the current operator $-ie\hbar/m_e\nabla$, and, for the relativistic case, based either on the current operator $-ie\hbar/m_e\nabla$ or on the fully relativistic current operator $ec\alpha$, has been described in part I.

In all cases angular momenta up to $l_{\max} = 3$ were included in the conductivity calculations. This was because, although f states hardly influence the DOS and the alloy potential, they contribute to the conductivity owing to the matrix elements of the current operator coupling d and f states (Banhart *et al.* 1994). In order to show the convergence properties of the conductivity calculation with respect to the maximum angular momentum in the basis expansion, in addition calculations with $l_{\max} = 2$ and $l_{\max} = 4$ were performed and the results compared with those based on $l_{\max} = 3$.

In all calculations the full Kubo-Greenwood equation including vertex corrections was used. Vertex corrections were neglected in additional calculations to be able to assess their importance and to compare the calculated resistivities with the results of the Boltzmann equation. The use of the Boltzmann equation in the context of the KKR CPA has been described by Butler and Stocks (1984) and Banhart *et al.* (1989).

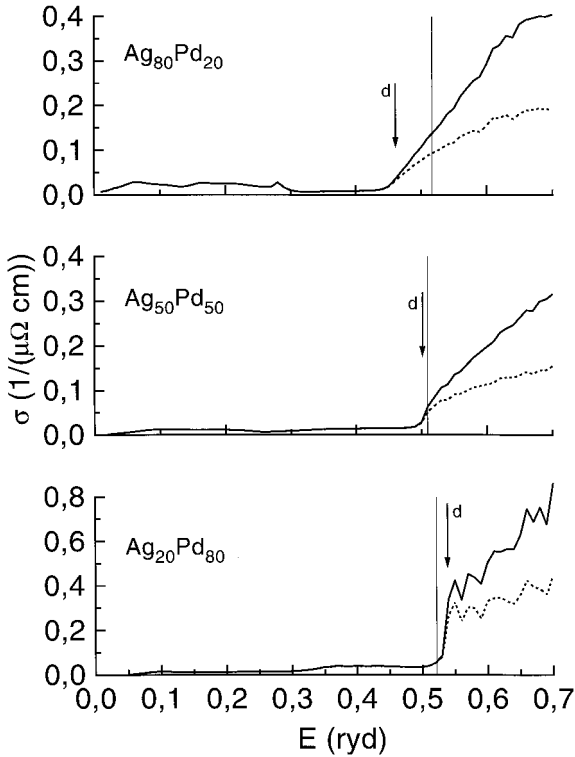
§ 3. RESULTS AND DISCUSSION

In this section the results of the conductivity calculations will be presented. First of all, the energy dependence of the electrical conductivity is discussed. Then it is shown how the total conductivity can be decomposed into angular-momentum and k-space-resolved contributions. Because these results are very similar for the isoelectronic systems Cu-Pd, Ag-Pd and Au-Pd and also do not depend on the level of relativistic treatment of the conduction problem very sensitively, the presentation is restricted to the case of Ag-Pd alloys and to scalar relativistic calculations. Then the actual total concentration-dependent conductivity (expressed by its inverse, the residual resistivity) is presented and compared with experimental values for all the three alloy systems and all levels of relativistic treatment. The importance of vertex corrections and the convergence of the angular momentum expansion are discussed. Finally it is shown that the semiclassical Boltzmann equation in the relaxation time approximation yields results which are nearly identical with those obtained by means of the Kubo-Greenwood equation when vertex corrections are neglected.

3.1. Energy-dependent conductivity and resistivity

The Kubo-Greenwood equation for the electrical conductivity contains energy-dependent Green functions (or multiple-scattering operators) and current operators. The measurable conductivity is obtained by evaluating the Kubo-Greenwood equation at the Fermi energy level. However, it is quite instructive to consider the conductivity as the energy-dependent function $\sigma(E)$ with energies varying over the entire conduction band. This way the relation between the conductivity and the DOS can be studied. Moreover, the derivative $(d\sigma/dE)|_{E_F}$ can be used to calculate the

Fig. 1

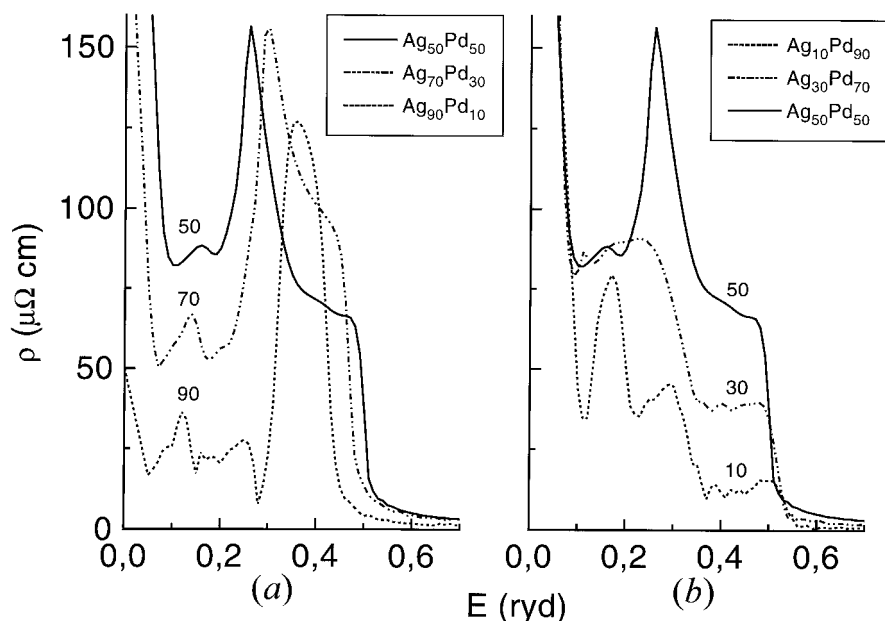


Electrical conductivity of three Ag-Pd alloys (scalar relativistic calculation): (—), conductivity including vertex corrections: (- - - - -), conductivity without vertex corrections; vertical lines, Fermi energy; the arrows indicate the approximate position of the upper edge of the d band (energy where the d DOS has reached a low level after passing through the d band (defined by the point where the s and p DOS start to contribute more than 10% to the total DOS).

thermoelectric power as was demonstrated elsewhere (Banhart and Ebert 1995a). Therefore $\sigma(E)$ was calculated for various alloy compositions of Ag-Pd and for energies between the muffin-tin zero and an energy 0.7 Ryd above this level. The results for three compositions are shown in fig. 1.

A common feature of all three compositions is that the conductivity is almost zero for energies close to the limit of bound states, that is the muffin-tin zero. For energies between this limit and the upper edge of the d band, that is the energy where the DOS has dropped to a very small value after a sharp decrease, the conductivity is comparatively small. For energies above this edge the conductivity rises sharply and assumed considerable values. In the framework of the classical sd model of electrical conduction proposed by Mott this is quite understandable: the incoherent scattering of the s-like conduction electrons into d-like states causes an electrical resistivity which is roughly proportional to the d-like DOS n_d . When n_d drops to a small value, the conductivity naturally increases and then corresponds to a resistivity caused by scattering between s states only.

Fig. 2



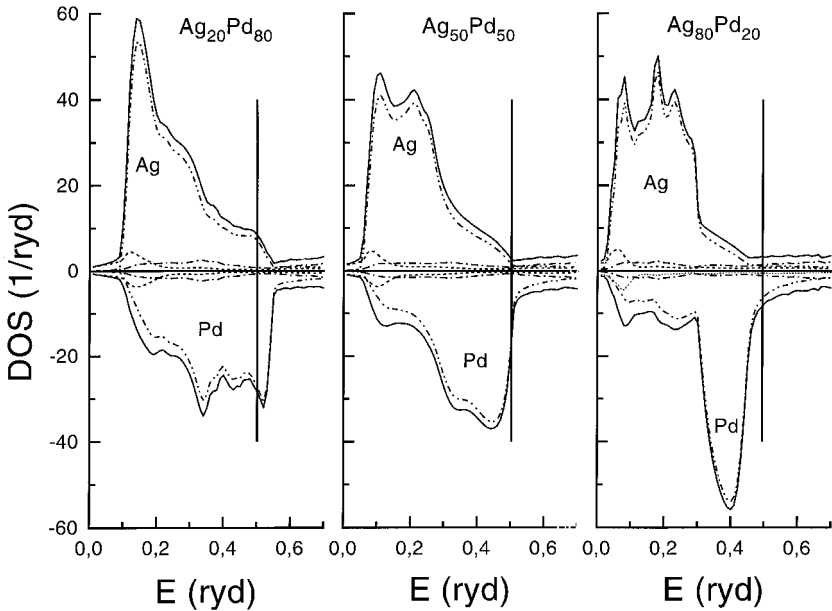
Electrical resistivity of various Ag-Pd alloys (scalar relativistic calculation): (a) silver-rich alloys; (b) palladium-rich alloys. Vertex corrections are included. The numerals on the curves show the corresponding silver contents of the alloy in atomic percentages.

Figure 1 also demonstrates the striking fact that vertex corrections in the Kubo-Greenwood equation are completely negligible for energies up to the d-band edge but can be very large for higher energies. This reflects the well known fact that vertex corrections can be neglected whenever the resistivity is dominated by sd scattering to stay in the picture of the classical model (Butler and Stocks 1984). Very similar conductivity curves were obtained by Butler (1985) for a one-dimensional model alloy based on a random arrangement of square-well potentials.

It has already been mentioned that the conductivity is small for energies between the muffin-tin zero and E_d . However, the conductivity in this energy regime is far from being constant, a fact which is illustrated in fig. 2, where the inverse of the conductivity, the electrical resistivity, is shown. All the alloys show a strongly structured curve of resistivity against energy which has some common features, namely the high values for low energies, the low values for high energies and a more or less pronounced peak for an intermediate energy. The position of this peak varies as the silver content changes as can be seen best in fig. 2(a). From the sd model of electrical conduction, one would expect that the sharp peaks of the resistivity are accompanied by corresponding peaks in the d-like DOS. For these energies there would then exist a strong contribution to the resistivity from sd scattering. Figure 3 shows the DOS for three different Ag-Pd alloys and table 1 lists the peak positions of the resistivity and the approximate centre of the d-band complex for each component.

Clearly, for the palladium-rich alloys $\text{Ag}_{10}\text{Pd}_{90}$ the resistivity maximum coincides with a maximum of the silver-like maximum of the d DOS, whereas for the silver-rich alloy $\text{Ag}_{90}\text{Pd}_{10}$ there is a coincidence between the resistivity peak and the

Fig. 3



DOS for various Ag-Pd alloys. Component projected DOSs for silver and palladium are given (not concentration weighted; palladium DOS has been reflected for clarity). (·····) s DOS; (— · —) p DOS; (— · — · —) d DOS; (——) total DOS; vertical lines, Fermi energy.

Table 1. Peak positions (given in Ryd) of the maxima of the resistivity (read from fig. 2) and approximate centres of the component projected d band (read from the DOS in fig. 3) (scalar relativistic calculations).

Alloy	Resistivity	d DOS	
		Ag	Pd
Ag ₁₀ Pd ₉₀	0·16	0·16	—
Ag ₃₀ Pd ₇₀	0·22	0·16	0·41
Ag ₅₀ Pd ₅₀	0·26	0·15	0·40
Ag ₇₀ Pd ₃₀	0·31	0·15	0·40
Ag ₉₀ Pd ₁₀	0·37	0·15	0·38

maximum of the palladium-like d DOS. This is quite understandable because in dilute alloys the resistivity is caused by scattering off the impurity atoms and therefore the d DOS of the solute should be important. For the more concentrated alloys there is no such obvious interpretation; the peak in the resistivity does not correspond to a prominent feature of the DOS. For these alloys there is no simple relationship between the resistivity and DOS. From a formal viewpoint this is quite clear because the density of states is proportional to the imaginary part of the Green function, $\text{Im}(G)$, whereas the resistivity is proportional to the more complicated expression, $[J \text{Im}(G) J \text{Im}(G)]^{-1}$. The current matrix elements J are of

course energy dependent and therefore produce a rather different energy dependence of the resistivity compared with the DOS.

3.2. Angular momentum-resolved conductivity

The expressions for the electrical conductivity in a particular representation (i.e. eqn. (7) or (14) of part I) contain multiple summations over a quadruple product of CPA scattering operators τ and current matrices

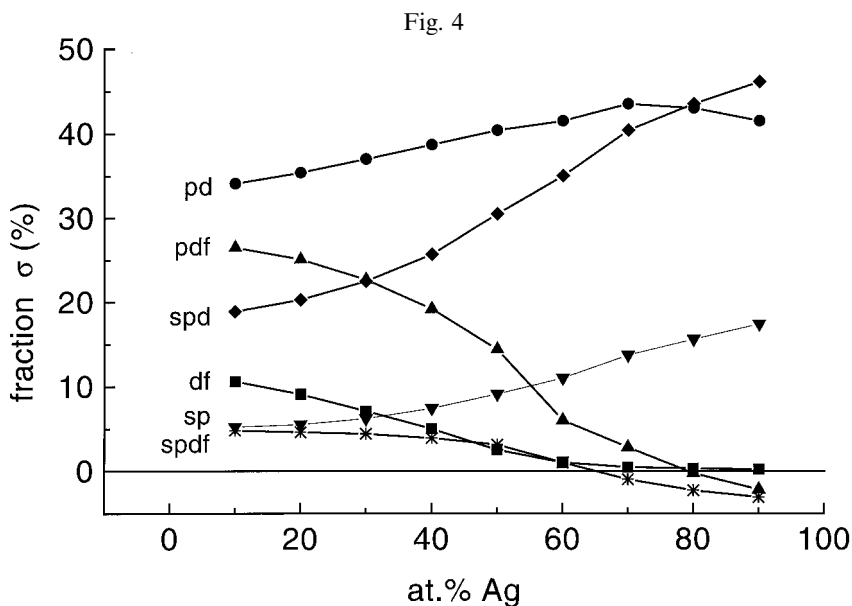
$$\sigma \propto \sum_{Q_1 Q_2 Q_3 Q_4} J_{Q_1 Q_2} \tau_{Q_2 Q_3} J_{Q_3 Q_4} \tau_{Q_4 Q_1}. \quad (1)$$

This expression offers the possibility of defining angular-momentum-resolved conductivities by restricting the summation to certain combinations of the angular momenta l_1, \dots, l_4 corresponding to the indices Q_1, \dots, Q_4 . We can define σ_{sp} , for example by

$$\sigma_{sp} \propto \sum_{\substack{Q_1 Q_2 Q_3 Q_4 \\ l_1, l_2, l_3, l_4 \in \{s, p\}}} J_{Q_1 Q_2} \tau_{Q_2 Q_3} J_{Q_3 Q_4} \tau_{Q_4 Q_1}. \quad (2)$$

Analogous expressions apply to other combinations of angular momentum indices. The variety of contributions is of course restricted by the selected rule for J and τ : Δl odd and Δl even respectively. For $l_{\max} = 3$, one finds six different contributions, namely (σ_{sp} , σ_{pd} , σ_{df} , σ_{spd} , σ_{pdf} and σ_{spdf}).

Figure 4 shows the relative contribution of each of these terms to the total conductivity as a function of the alloy concentration for the system Ag-Pd (scalar relativistic calculation). Obviously, the angular momentum decomposition of the conductivity is quite concentration dependent. In palladium-rich alloys there are four contributions of importance. The largest terms are those which contain pd in



Angular-momentum-resolved electrical conductivity for the alloy system Ag-Pd. Values are given in percentages of the total conductivity σ (scalar relativistic calculation).

the indices, that is σ_{pd} , σ_{spd} and σ_{pdf} . Alloying silver to palladium causes a decrease in all contributions containing f indices. These contributions almost vanish at approximately 70 at.% Ag. This confirms an observation already made for the system Cu–Pt (Banhart *et al.* 1994), where it was found that for more than 70 at.% Cu the contribution from $l = 3$ states can be neglected. As a compensation for the vanishing components all other contributions gain relative importance for higher silver contents. Even for the highest silver content the contributions containing d indices remain important although the number of d states, expressed by the DOS in this channel, drastically decreases. This is again due to the selection rule $\Delta l = \pm 1$ for the current operator which couples d states and p states.

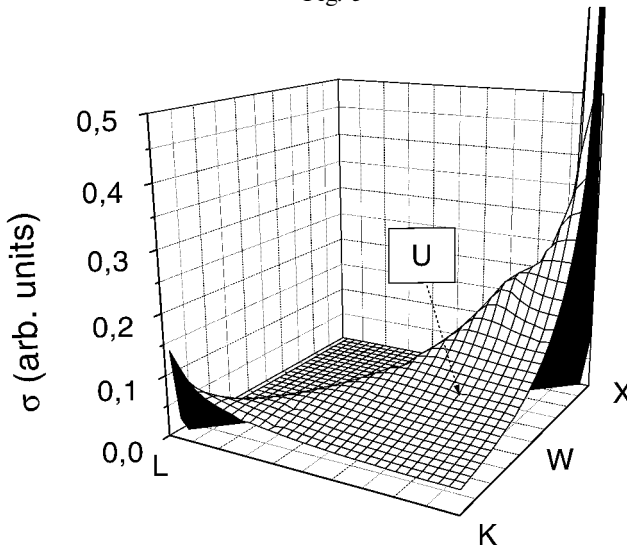
3.3. k -resolved conductivity

The key quantity for the calculation of electrical conductivities by means of the Kubo–Greenwood equation is the Brillouin zone average of a pair of inverse KKR matrices $\tau(\mathbf{k})$ (eqns. (9) and (10) of part I). Provided that vertex corrections to the electrical conductivity are small, the conductivity can be written as a Brillouin zone integral over a scalar quantity plus a k -independent contribution (eqn. (14) of part I). This second contribution is often found to be rather small. Therefore one can write

$$\sigma \propto \int_{\text{BZ}} d^3k \sigma(\mathbf{k}) \quad (3)$$

where $\sigma(\mathbf{k})$ is the integrand in eqn. (14) of part I and can be considered as a conductivity density in \mathbf{k} space. For the alloy $\text{Ag}_{20}\text{Pd}_{80}$, where vertex corrections can be neglected (less than 3.5%) and the second contribution in eqn. (14) of part I is small (less than 1%), this conductivity density is displayed in fig. 5. In this figure the boundary of the one forty eighth wedge of the Brillouin zone has been projected onto the (x, y) plane and the conductivity density has been plotted for various

Fig. 5



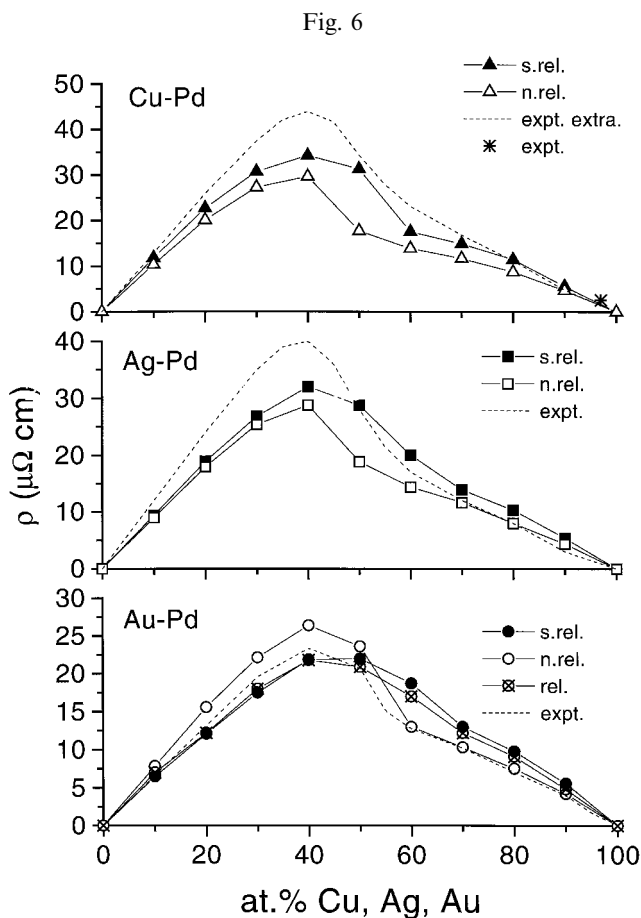
Conductivity density for the alloy $\text{Ag}_{20}\text{Pd}_{80}$ in one fortyeighth wedge of the Brillouin zone (scalar relativistic calculation).

directions in the zone. Obviously, the major contribution to the electrical conductivity comes from the parts of the Brillouin zone near the X point (centres of the quadratic faces of the Brillouin zone). The conductivity density rapidly decreases as one moves away from the X point.

3.4. Composition-dependent conductivity

3.4.1. Total resistivity

3.4.1.1. *Experimental data.* The experimental residual resistivities for the disordered alloy systems Cu-Pd, Ag-Pd and Au-Pd (i.e. the low-temperature resistivity extrapolated to $T = 0$) are shown in fig. 6 (broken curves). Whereas for Ag-Pd and Au-Pd



Calculated and experimental (Cu-Pd (Johansson and Linde 1927, Kierspe 1967, Julianus *et al.* 1985), Ag-Pd (Coles and Taylor 1962) and Au-Pd (Rowland *et al.* 1974)) residual resistivities of the disordered alloy systems Cu-Pd, Ag-Pd and Au-Pd. For Cu-Pd, only one experimental low-temperature value is given; the overall concentration dependence has been extrapolated from room-temperature measurements (-----). Non-relativistic (n.rel.), scalar relativistic (s.rel.) and fully relativistic (rel.) results are given.

measurements at 4.2 K are available (Kemp *et al.* 1956, Coles and Taylor 1960, Dugdale and Guénault 1966, Rowland *et al.* 1974, Guénault 1974), we had to use room-temperature measurements for Cu–Pd (Johansson and Linde 1927) except for the dilute limit (Ricker and Pflüger 1966, Julianus *et al.* 1985). Therefore for Cu–Pd the room-temperature data were extrapolated to $T = 0$ using the residual resistivity ratio of Ag–Pd and Au–Pd which can be expected to be similar to that of Cu–Pd because the three alloy systems considered are isoelectronic. Naturally, these extrapolated ‘experimental’ values for Cu–Pd have to be used with some care. All the three alloys show a marked asymmetry of the resistivity with a maximum at approximately 40 at.% Cu, Ag or Au. Moreover, the peak values of the resistivities are in falling order going from Cu to Au.

3.4.1.2. *Calculations.* The residual resistivities calculated using the Kubo–Greenwood equation are compared with the experimental values in fig. 6. Both the non-relativistic and the scalar relativistic results are displayed for all three alloy systems. Moreover, for Au–Pd the results from the fully relativistic calculation are shown. The calculated curves in fig. 6 show the same falling order of the peak resistivity from copper to gold as the experimental values. The asymmetrical form of the resistivity vs. composition curve is reproduced. The agreement between calculations and experiment is excellent for Au–Pd. For Cu–Pd and Ag–Pd the calculated values deviate somewhat from the measured data, especially for the concentration corresponding to the peak resistivity. However, the deviation is not larger than about 20% for the scalar relativistic calculation.

For Cu–Pd and Ag–Pd the non-relativistic results are smaller than the corresponding scalar relativistic data over the entire composition range. Only for Au–Pd is there a cross-over of the two relativistic levels at a concentration of about 53 at.% Au. The scalar relativistic Hamiltonian contains the relativistic mass term and the Darwin term. The observed differences between non-relativistic and scalar relativistic results therefore have to account for these terms. They also have a significant influence of the DOS, which is enlarged by the relativistic influence, and on the Fermi energy of the alloy, which is shifted towards lower energies, that is into the d band of the system. The higher DOS causes the higher resistivity for the scalar relativistic case. Only for palladium-rich Au–Pd does there seem to be other effects which make the scalar relativistic resistivity smaller than the non-relativistic resistivity although the DOS is also higher in the scalar relativistic case.

The fully relativistic result for Au–Pd does not deviate from the scalar relativistic resistivity very much. One can therefore conclude that for paramagnetic systems such as those investigated a scalar relativistic treatment of the alloy and transport problem is absolutely sufficient and that spin–orbit effects which are present in the fully relativistic treatment do not have very much influence on electronic conduction. This is in contrast with the behaviours of some ferromagnetic alloys (Banhart and Ebert 1995b), where dramatic spin–orbit-induced effects can be observed.

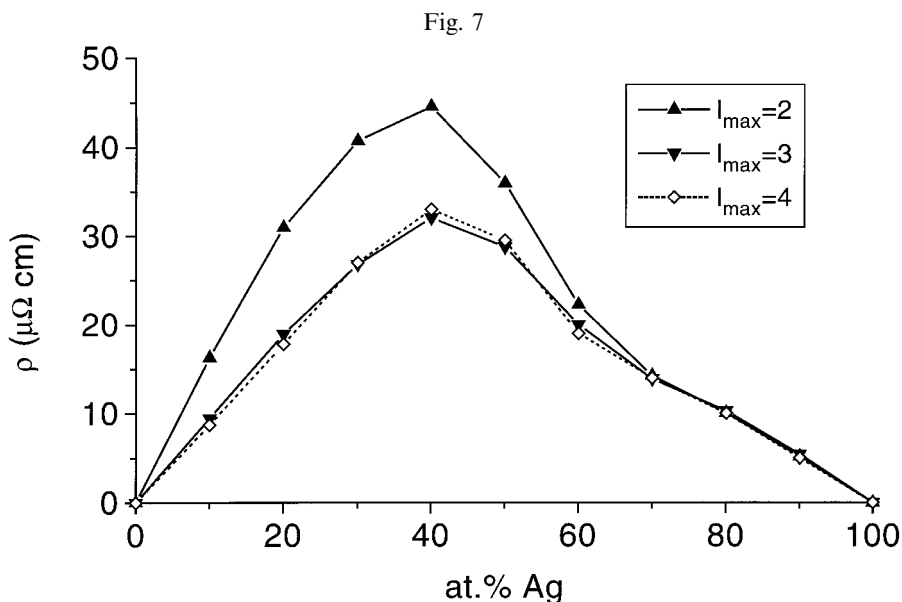
For a relativistic calculation, one can use various current matrix elements: those based on the exact relativistic operator (eqn. (24) of part I), on the non-relativistic operator (eqn. (15) of part I) or on the first two terms of an expansion of the relativistic operator (eqn. (36) of part I). Table 2 shows the corresponding results for three Au–Pd alloys. One sees that the difference between the three possibilities is rather small and that the first two terms of the expansion (in eqn. (36) of part I) yield results which are very close to the exact relativistic result.

Table 2. Comparison of the electrical resistivities of three Au–Pd alloys calculated on the basis of three versions of the electric current operator: exact relativistic current operator $ec\alpha$, non-relativistic current operator $(-ie\hbar/m)\nabla$ and non-relativistic current operator + second terms of the expansion of the relativistic current operator $(-ie\hbar/m)\nabla + (e\hbar^2/4m^2c^2)(\sigma \times \nabla\nabla)$.

Alloy	Resistivity ($\mu\Omega\text{ cm}$)		
	$ec\alpha$	$(-ie\hbar/m)\nabla$	$(-ie\hbar/m)\nabla + (e\hbar^2/4m^2c^2)(\sigma \times \nabla\nabla)$
Au ₂₀ Pd ₈₀	12.21	12.47	12.35
Au ₅₀ Pd ₅₀	20.95	21.57	21.59
Au ₈₀ Pd ₂₀	9.13	9.49	9.40

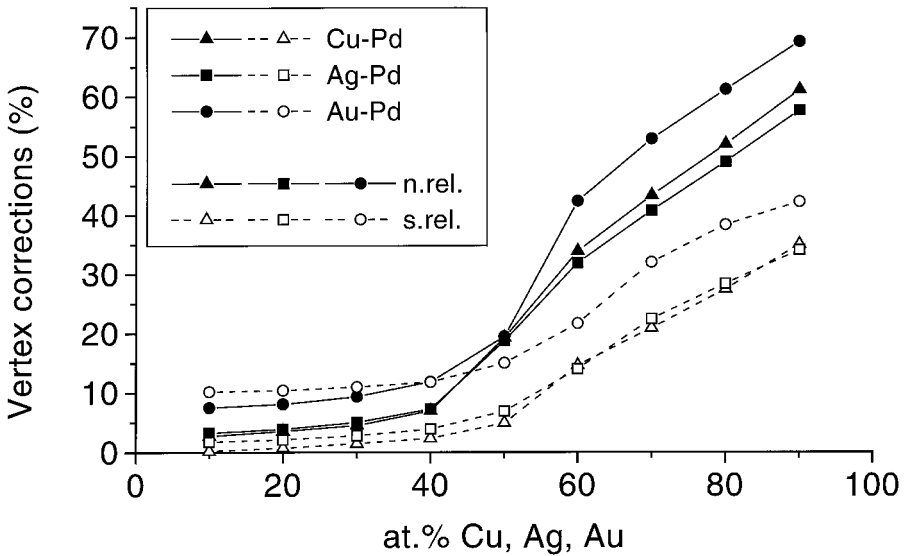
3.4.2. Convergence of angular momentum expansion

It has already been mentioned in §3.2 that it is important to extend the angular momentum expansion in Kubo–Greenwood calculations to a value which is high enough to account for the selection rules of the current operator. In general this means that the necessary angular momentum expansion includes one more angular momentum than usually needed for pure potential or DOS calculations. Figure 7 explicitly shows the influence of a variation in the maximum angular momentum l_{\max} on the results for the electrical conductivity. Obviously, for palladium-rich alloys, $l_{\max} = 3$ is necessary whereas, for noble-metal-rich systems, $l_{\max} = 2$ is sufficient. $l_{\max} = 1$ leads to unrealistic results for all the alloys. An extension of the calculations to $l_{\max} = 4$ does hardly change the numerical results any longer and is therefore unnecessary in the given context.



Calculated resistivities of the alloy system Ag–Pd (scalar relativistic calculation). The maximum angular momentum l_{\max} in the basis representation is varied.

Fig. 8



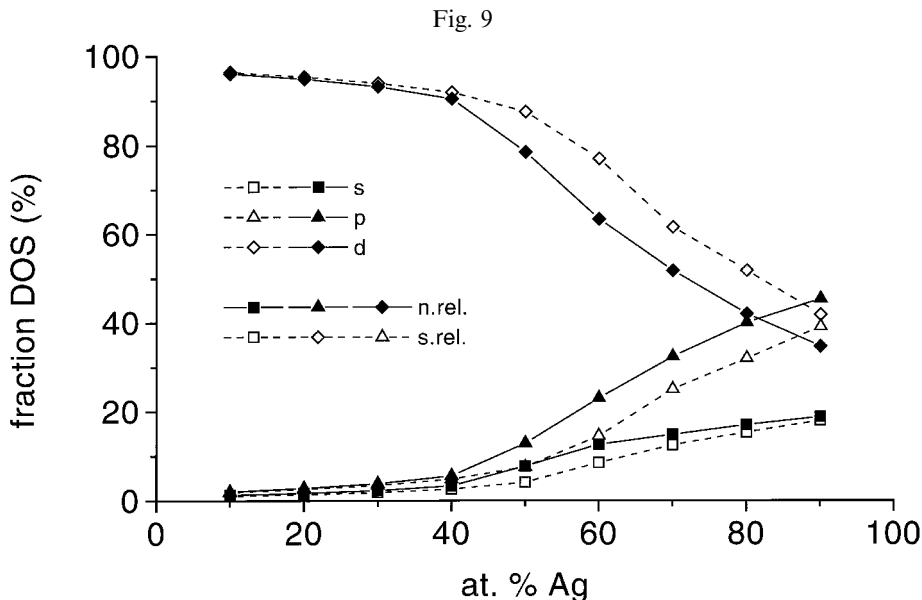
Vertex corrections expressed as $(\rho_{VC} - \rho_{NVC})/\rho_{NVC}$ for Cu-Pd (\blacktriangle , \triangle), Ag-Pd (\blacksquare , \square) and Au-Pd (\bullet , \circ) and two different levels of relativistic treatment ((\blacktriangle), (\blacksquare), (\bullet), non-relativistic calculations; (\triangle), (\square), (\circ), scalar relativistic treatment).

3.4.3. Vertex corrections

Vertex corrections are important for all alloy systems with low palladium contents. Figure 8 shows the quantity $(\rho_{VC} - \rho_{NVC})/\rho_{NVC}$, where the subscript VC stands for vertex corrections included and NVC for vertex corrections neglected. This quantity serves as a measure for the importance of vertex corrections. It is shown as a function of concentration for the three alloy systems considered and the various levels of relativistic treatment. Obviously, the corrections are small for the palladium-rich systems and begin to rise rapidly as one exceeds noble metal contents of 40–50 at.%. This behaviour matches the behaviour of the alloy Cu-Pt which was investigated in a previous study (Banhart *et al.* 1994).

The reason for this finding is that in the palladium rich alloys the electronic states have mainly d character. These states are more tightly bound to a particular impurity and therefore screen the excess charge of the impurity more effectively than totally delocalized electrons (Butler and Stocks 1984). This means that the range of the impurity potential is shorter, leading to smaller vertex corrections. Vertex corrections can be shown to vanish for a δ -function-type potential which has the shortest possible range and also for electrons described by a tight-binding Hamiltonian (Velický 1969).

Figure 8 also compares vertex corrections for the various levels of relativistic treatment. It is apparent that the scalar relativistic calculations yield a less pronounced increase in the vertex corrections for increasing noble metal contents than the non-relativistic calculations do. For 90 at.% Ag or Au the vertex corrections are up to 20% lower in the scalar relativistic calculations than the non-relativistic case. To be able to interpret this it is useful to look at the angular-momentum-resolved DOS shown in fig. 9. One sees that the relative contribution of d states



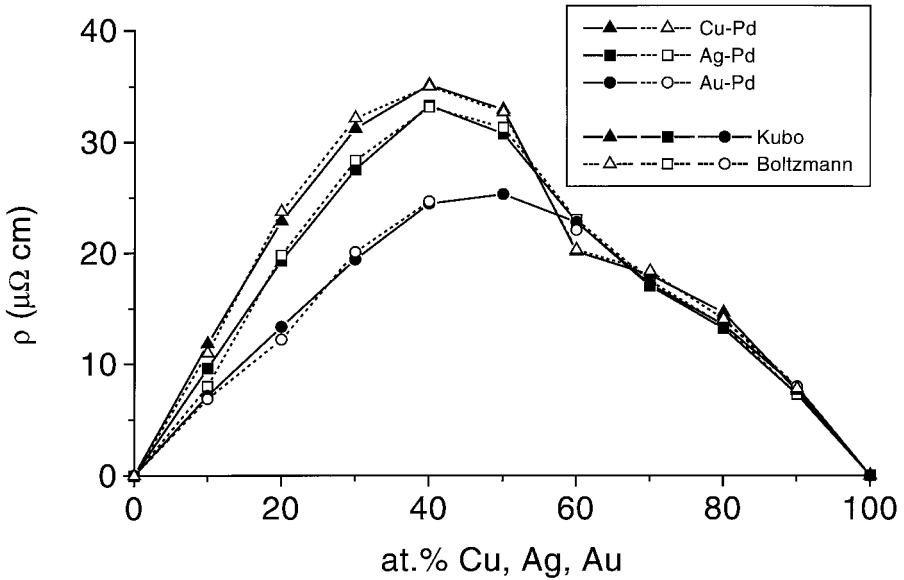
Decomposition of the DOS at the Fermi energy level into angular-momentum-resolved contributions ((\square) , (\blacksquare) , s; (\triangle) , (\blacktriangle) , p; (\diamond) , (\blacklozenge) , d) for the system Ag–Pd. Results for non-relativistic (\blacksquare , \blacktriangle , \blacklozenge) and scalar relativistic (\square , \triangle , \diamond) calculations are shown. The values given are in percentages of the total DOS.

to the total DOS decreases from more than 97% for palladium-rich alloys as soon as the noble metal contents exceed about 40 at.%. At the same time s and especially p contributions gain importance. This happens to a much more pronounced extent for the non-relativistic Hamiltonian than for the scalar relativistic Hamiltonian. For a noble-metal content of 90 at.% the fraction of p states is considerably higher when one calculates non-relativistically. From what was said before this means that vertex corrections are much higher too.

3.5. Boltzmann equation

The semiclassical Boltzmann equation in the relaxation time approximation can be used for the calculation of electrical conductivities in the framework of the KKR CPA in a fairly easy way (Butler and Stocks 1984, Banhart *et al.* 1989) by calculating Bloch spectral functions along rays running from the centre of the Brillouin zone to its boundary. The peak positions of the Bloch spectral functions then mark the positions of the Fermi surface in \mathbf{k} space whereas their width is a measure of the mean free path. The Boltzmann equation in the relaxation time approximation is supposed to yield the same numerical results as the Kubo–Greenwood equation when vertex corrections are neglected (see part I for references). This is explicitly shown for the three alloy systems investigated in fig. 10, which compares results of the Kubo–Greenwood equation (without vertex corrections) and results obtained using the Boltzmann equation. Clearly, the coincidence between the two sets of data is very convincing. It is very probable that the remaining differences are due to numerical difficulties with the evaluation of the complicated surface integral occurring in the Boltzmann equation.

Fig. 10



Comparison of resistivities calculated using the Kubo–Greenwood equation without vertex corrections (▲, ■, ●) and using the semiclassical Boltzmann equation in the relaxation time approximation (△, □, ○). Results for the alloy systems Cu–Pd (▲, △), Ag–Pd (■, □) and Au–Pd (●, ○) are given.

The good agreement is somewhat surprising. The semiclassical Boltzmann equation is derived assuming that the mean free path $\langle l \rangle$ of the quasiparticles is much larger than the lattice spacing d . This, however, is definitely not the case for the concentrated alloys investigated here, where the mean free path can be as low as 1.3 nm for $\text{Cu}_{40}\text{Pd}_{60}$, for example. Nevertheless, the Boltzmann result for the electrical resistivity is correct, thus demonstrating that the conditions $\langle l \rangle \gg d$ is sufficient but not necessary for the semiclassical Boltzmann equation to be valid. In systems where the resistivity is even higher than in the alloy investigated here, however, notable differences between Boltzmann and Kubo results have been observed (Banhart *et al.* 1991).

§ 4. SUMMARY

The Kubo–Greenwood equation was evaluated for the three palladium alloys Cu–Pd, Ag–Pd and Au–Pd in the framework of the KKR CPA and local density theory. Non-relativistic, scalar relativistic and fully relativistic calculations were performed. Vertex corrections were calculated or neglected in various sets of calculations.

It was found that the energy-dependent electrical conductivity shows a peaked structure and that vertex corrections are only important for energies well above the d-band complex. The conductivity at the Fermi energy level was decomposed into angular-momentum-resolved contributions. Calculation of k -resolved conductivities demonstrates that conduction arises predominantly from states which lie near the X point of the fcc Brillouin zone. The total resistivity for the three alloys as seen as a

function of concentration agrees with experimental values rather well. The asymmetrical shape and the peak value of the experimental curve are reproduced. The level of relativistic calculations influences the results but does not lead to dramatic changes as observed for ferromagnetic alloys. Finally, comparison of Kubo–Greenwood resistivities obtained neglecting vertex corrections with resistivities calculated by mean of the Boltzmann equation show that both approaches yield nearly identical values.

ACKNOWLEDGEMENT

We would like to thank H. Akai, whose computer program for generating self-consistent alloy potentials we used.

REFERENCES

- BANHART, J., 1998, *Phil. Mag. B*, **77**, 85.
 BANHART, J., BERNSTEIN, R., WEINBERGER, P., and VOITLÄNDER, J., 1991, *Solid St. Commun.*, **77**, 107.
 BANHART, J., and EBERT, H., 1995a, *Solid St. Commun.*, **94**, 445; 1995b, *Europhys. Lett.*, **32**, 517.
 BANHART, J., EBERT, H., and WEINBERGER, P., 1994, *Phys. Rev. B*, **50**, 2104.
 BANHART, J., VOITLÄNDER, J., and WEINBERGER, P., 1989, *J. Phys: condens. Matter.*, **1**, 7013.
 BROWN, R. H., ALLEN, P. B., NICOLSON, D. M., and BUTLER, W. H., 1989, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 661.
 BUTLER, W. H., 1985, *Phys. Rev. B*, **31**, 3260.
 BUTLER, W. H., and STOCKS, G. M., 1984, *Phys. Rev. B*, **29**, 4217.
 COLES, B. R., and TAYLOR, J. C., 1962, *Proc. R. Soc.*, **267**, 139.
 DUGDALE, J. S., and GUÉNAULT, A. M., 1966, *Phil. Mag.*, **13**, 503.
 GUÉNAULT, A. M., 1974, *Phil. Mag.*, **30**, 641.
 HEDIN, L., and LUNDQVIST, B. I., 1971, *J. Phys. C*, **4**, 2064.
 JOHANSSON, C. H., and LINDE, J. O., 1927, *Ann. Phys., Ser. 4*, **82**, 449.
 JULIANUS, J. A., MYERS, A., BEKKER, F. F., VAN DER MAREL, D., and ALLEN, E. F., 1985, *J. Phys. F*, **15**, 111.
 KEMP, W. R. G., KLEMENS, P. G., SREEDHAR, A. K., and WHITE, G. K., 1956, *Proc. R. Soc. A*, **233**, 480.
 KIERSPE, W., 1967, *Z. Metallkd.* **58**, 895.
 KOELLING, D. D., and HARMON, B. N., 1997, *J. Phys. C*, **10**, 3107.
 MORUZZI, V. L., JANAK, J. F., and WILLIAMS, A. R., 1978, *Calculated Properties of Metals* (Oxford: Pergamon).
 MOTT, N. F., 1936a, *Proc. R. Soc. A*, **153**, 699; 1936b, *ibid.*, **156**, 368.
 MOTT, N. F., and JONES, H., 1958, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys* (New York: Dover Publications).
 PEARSON, W. B., 1958, *A Handbook of Lattice Spacings and Structural of Metals and Alloys* (Oxford: Pergamon).
 PINDOR, A. J., TEMMERMAN, W. M., GYORFFY, B. L., and STOCKS, G. M., *J. Phys. F*, **10**, 2617.
 RICKER, T., and PFLÜGER, E., 1966, *Z. Metallkd.*, **57**, 39.
 ROWLAND, T., CUSACK, N. E., and ROSS, R. G., 1974, *J. Phys. F*, **4**, 2189.
 SWIHART, J. C., BUTLER, W. H., STOCKS, G. M., NICHOLSON, D. M., and WARD, R. C., 1986, *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 1181.
 VELICKÝ, B., 1969, *Phys. Rev.*, **184**, 614.
 VON BARTH, U., and HEDIN, L., 1972, *J. Phys. C*, **5**, 1629.
 VOSKO, S. H., WILK, L., and NUSSAIR, M., 1980, *Can J. Phys.*, **58**, 1200.
 WINTER, H., and STOCKS, G. M., 1983, *Phys. Rev. B*, **27**, 882.

Kapitel 4

Elektrische Leitfähigkeit paramagnetischer Systeme

4.1 Einleitung

Der in den Kapiteln 2 und 3 entwickelte Formalismus soll in den folgenden Kapiteln auf konkrete Legierungssysteme angewendet werden um einerseits durch einen direkten Vergleich der berechneten mit experimentellen Werten der elektrischen Leitfähigkeit und anderer Observablen eine Abschätzung für die Zuverlässigkeit der Methode zu erhalten und andererseits um theoretisch motivierte Fragen wie nach der Bedeutung der Vertexkorrekturen oder von relativistischen Effekten zu klären.

Die Resultate der Rechnungen werden anhand der in den umrandeten Feldern zitierten und an das Kapitel angehängten Arbeiten vorgestellt und diskutiert. Jede Arbeit ist mit einem Buchstaben gekennzeichnet, der im ganzen Kapitel als Zitierzeichen verwendet wird.

4.2 Legierungssystem Cu–Pt

4.2.1 Publikationen

J. Banhart, R. Bernstein, J. Voitländer, P. Weinberger: <i>Kubo and Boltzmann electrical residual resistivities of disordered transition metal alloys</i> Solid State Comm. 77 , 107-110 (1991)	B
---	----------

J. Banhart, H. Ebert, P. Weinberger, J. Voitländer: <i>Approximations made in evaluating the residual electrical resistivity dc resistivity of disordered alloys</i> Phys. Rev. B50 , 2104-2109 (1994)	C
--	----------

4.2.2 Allgemeines

Die ersten Untersuchungen wurden am Legierungssystem Cu–Pt durchgeführt. Hauptgrund dafür war, daß an Cu–Pt schon frühere Berechnungen der Elektronenstruktur durchgeführt worden waren und deshalb dieser Teil der Berechnung (KKR–CPA Rechnungen) schon vorlag. Cu–Pt zeichnet sich außerdem durch den Vorteil aus, daß die Streueigenschaften der Komponenten Cu und Pt sehr verschieden sind. Aus diesem Grunde ist die Unordnung sehr stark und folglich der elektrische Restwiderstand sehr hoch. Diese Eigenschaft erleichtert die Berechnung der elektronischen Struktur und der elektrischen Leitfähigkeit insofern, daß die Integranden in den Gleichungen 2.60 und 2.61 relativ langsam variierende Funktionen sind¹ und deshalb die numerische Integration keine Probleme bereitet, was für den ersten Test des Kubo-Greenwood Formalismus durchaus erwünscht war.

Cu–Pt ist ein Legierungssystem, das zwei Bereiche geordneter Phasen zeigt: um 50at.% Cu herum bildet sich die L1₁-Überstruktur (CuPt-Struktur), um 75 at.% Cu herum eine L1₂-Überstruktur (Cu₃Au-Struktur) [Han 58]. Durch Abschrecken ausreichend lang bei Temperaturen oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur geglühter Proben läßt sich die ungeordnete metastabile Phase herstellen [Lin 37, Ban 89a], deren Widerstand mit den berechneten Widerständen verglichen werden kann.

4.2.3 Resultate

In einem ersten Schritt **B**=[Ban 91a], [Bern 90] wurde die Kubo-Greenwood-Gleichung ohne Berücksichtigung der Vertexkorrekturen ausgewertet und die Resultate mit denen der linearisierten Boltzmann-Gleichung in der Relaxationszeitnäherung [Ban 89c] verglichen. Die Rechnungen wurde mit einem maximalen Drehimpuls von $\ell_{\max}=2$ und nicht selbstkonsistenten Potentialen durchgeführt. Es zeigte sich, daß die Kubo-Greenwood-Gleichung und die Boltzmann-Gleichung für Kupferkonzentrationen über 60% nahezu die gleichen Resultate liefern (**B**, Abb.1). Für geringere Kupferkonzentrationen hingegen sind die mittels der Kubo-Greenwood-Gleichung berechneten Widerstände größer. Ein möglicher Grund dafür wird klar, wenn man sich die Fermiflächen der Cu-armen und Cu-reichen Legierungen ansieht (**B**, Abb.2): in den Cu-armen Legierungen besteht die Fermifläche aus mehreren Blättern, die zudem auf Grund der Unordnung stark verschmiert sind. Die Voraussetzungen für die Gültigkeit der Boltzmann-Gleichung, schwache Streuung und wohldefinierte Bänder (siehe Abschnitt 2.1), sind damit nicht gegeben und das Versagen der Boltzmann-Gleichung somit erklärlich. Beschränkt man sich bei der Auswertung der Boltzmann-Gleichung auf das innerste Blatt, das noch am meisten einem wohldefinierten Band ähnelt, so erzielt man eine gute Übereinstimmung mit der Kubo-Greenwood-Gleichung. Offensichtlich wird das Resultat der Boltzmann-Gleichung in Cu-armen Legierungen vor allem durch die äußeren, sehr verschmierten Bänder verfälscht.

¹zur Erinnerung: für reine Systeme sind die Integranden δ -Funktionen. Die Unordnung in Legierungen verbreitert diese Funktionen.

In einer zweiten Arbeit C=[Ban 94] wurde eine ausführlichere Auswertung der Kubo-Greenwood-Gleichung am Beispiel des Legierungssystems Cu-Pt durchgeführt. Folgende Verbesserungen wurden gegenüber der ersten Arbeit vorgenommen:

- die Potentiale wurden selbstkonsistent bestimmt
- es wurde der volle relativistische Stromoperator benutzt
- die Vertexkorrekturen wurden berechnet
- ein maximaler Drehimpuls von $\ell_{\max}=3$ wurde berücksichtigt

Die Rechnungen wurden so aufbereitet, daß die sukzessive Veränderung des Widerstandes ausgehend von den Resultaten der ersten Arbeit bei Änderung der in obiger Aufzählung enthaltenen Merkmale zu sehen ist. Die Änderung wurde jeweils in Prozent angegeben.

- Der Übergang von nicht selbstkonsistenten zu selbstkonsistenten Potentialen führt zu einer Reduktion des Widerstandes um bis zu 25%. Dies ist viel mehr als beispielsweise für die Zustandsdichte und zeigt, daß die elektrische Leitfähigkeit besonders sensibel von der Berechnung der Elektronenstruktur abhängt.
- Der Übergang vom nichtrelativistischen Stromoperator in relativistischer Darstellung² zum voll relativistischen Stromoperator³ bringt eine kleine Reduktion des Widerstandes für platinreiche Legierungen mit sich. Für die kupferreiche Seite ist der Unterschied praktisch Null. Daß der Unterschied für die Pt-reichen Systeme ausgeprägter ist, ist vor dem Hintergrund der generell stärkeren Abhängigkeit der Bandstruktur eines schweren Elements von relativistischen Effekten leicht zu verstehen.
- Die Vertexkorrekturen sind nur für die kupferreichen Legierungen von Interesse und bewirken hier eine Widerstandsreduktion von bis zu 25%. Vertexkorrekturen sind daher unbedingt zu berücksichtigen. Eine Erklärung für dieses Verhalten erhält man, wenn man berücksichtigt, daß Platin ein d-Elektronen System ist, während die Elektronen an der Fermikante von Kupfer hauptsächlich s- und p-Charakter haben. Die Streuung an p-Elektronen ist anisotrop, während s- und d-Elektronen isotrope Streuer sind. Aus dem Studium der den Vertexkorrekturen entsprechenden Termen in der Boltzmann-Gleichung, den "scattering-in"-Termen, ist bekannt, daß isotrope Streuung zu kleinen Vertexkorrekturen führt, anisotrope Streuung jedoch zu größeren.
- Die Berücksichtigung von f-Zuständen in der Drehimpulsentwicklung führt zu einer starken Reduktion des Widerstandes vor allem für die von d-Elektronen geprägten Pt-reichen

²siehe Gl. 3.13 und Anhang

³siehe Gl. 3.14

Legierungen. Dies ist ohne weiteres verständlich, da der Stromoperator aufgrund der Auswahlregel $\Delta\ell = \pm 1$ die f-Zustände mit den d-Zuständen koppelt. Überraschend war nur das Ausmaß der Änderung nach Berücksichtigung der f-Zustände. In d-Elektronensystemen muß also ein maximaler Drehimpuls von $\ell_{\max}=3$ immer dann berücksichtigt werden, wenn es auf einen zahlenmäßigen Vergleich von berechneten mit experimentellen Werten ankommt.

Der Vergleich der berechneten Widerstände mit experimentellen Werten ist dadurch erschwert, daß bis auf einige Werte für Cu-reiche Legierungen [Mar 76, Jul 85] nur Raumtemperaturmessungen für dieses Legierungssystem bekannt sind [Lin 37]. Man kann sich jedoch ein grobes Bild vom Restwiderstand von Cu-Pt verschaffen, indem man das Restwiderstandsverhältnis (RRR) eines anderen, isoelektronischen Legierungssystems⁴ zur Extrapolation des Raumtemperaturwiderstandes von Cu-Pt auf T=0K verwendet. Der so erhaltene Restwiderstand ist allerdings deutlich größer als der berechnete Wert auf Basis der "besten" Parameter. Hier zeigt sich eine auch bei anderen Legierungssystemen beobachtete Tatsache: die Leitfähigkeitsberechnung auf Grundlage der CPA und der Kubo-Greenwood-Gleichung liefert in den meisten Fällen zu kleine Werte. Mögliche Ursachen werden im Abschnitt 8 diskutiert.

4.3 Legierungssysteme Cu-Pd, Ag-Pd und Au-Pd

4.3.1 Publikation

J. Banhart:

D

Relativistic and non-relativistic electron transport in disordered alloys. II. Application to palladium alloyed with copper, silver, and gold.

Phil. Mag. **B77**, 105 (1998)

4.3.2 Allgemeines

Nach den am System Cu-Pt durchgeführten Untersuchungen wurde in einer weiteren Reihe von Rechnungen die elektrische Leitfähigkeit dreier weiterer Legierungen berechnet, um die am Cu-Pt gewonnenen Erkenntnisse zu verifizieren bzw. zu erweitern. Für diese weitere Untersuchungsreihe wurden die Legierungen der drei Münzmetalle Kupfer, Silber und Gold mit Palladium gewählt. Wie bei Cu-Pt findet man bei diesen Legierungen einen kontinuierlichen Übergang von einem eben gefüllten d-Band mit einer hohen Zustandsdichte an der Fermikante bei Palladium zu einem Zustand bei den Münzmetallen, bei dem die Fermikante durch den Bereich der flachen s- und p-Bänder mit niedriger Zustandsdichte läuft. Die Legierungen Cu-Pd, Ag-Pd und Au-Pd sind schon seit den Arbeiten von Mott [Mot 58] beliebte Testsysteme zur Erprobung von Legierungstheorien und Rechenmethoden zur Berechnung der Elektronenstruktur⁵ gewesen. Au-

⁴hier Au-Pd, Werte nach [Row 74]

⁵siehe z.B. [Pin 80, Sto 79, Sto 82, Win 83, Sto 84, But 84a, But 84b, Swi 86, Ross 87, Aro 90]

ferdem ist die experimentelle Datenbasis für Tieftemperaturwiderstände der Legierungen Ag–Pd und Au–Pd recht gut⁶. Diese Tatsachen machen diese Systeme zu einem attraktiven Untersuchungsgegenstand.

4.3.3 Resultate

Die elektrische Leitfähigkeit wurde zunächst als Funktion der Energie berechnet. Durch Einsetzen der Fermienergie erhält man dann die Leitfähigkeit, die dem realen Legierungssystem entspricht. Energieabhängige Leitfähigkeiten lassen sich gut dazu verwenden, um einige grundsätzliche Eigenschaften des Elektronentransports zu diskutieren. So sieht man beispielsweise, daß die Leitfähigkeit für den unteren Rand des Leitungsbandes am Übergang zu den gebundenen Zuständen verschwindet, bis zur Auffüllung der d-Bänder relativ klein bleibt und erst oberhalb der oberen d-Bandkante steil ansteigt (**D**, Abb.1). Dieses Verhalten ist einsichtig, da oberhalb dieser Kante die Elektronen überwiegend s- und p-Charakter haben, schwach gebunden sind und deshalb zur Leitung viel beitragen können. Außerdem sind die Vertexkorrekturen für alle Energien bis zur d-Bandkante verschwindend klein und steigen erst im Bereich des s- und p-Bandes steil an. Dies liegt daran, daß d-Elektronen stärker an die Ionen gebunden sind – d.h. viel größere Verweilzeiten am einzelnen Ion haben – und damit die Ionen besser abschirmen. Eine Verunreinigung, die von d-Elektronen abgeschirmt wird, hat deshalb eine geringere Reichweite und trägt deshalb auch weniger zu den Vertexkorrekturen bei. Im extremen Fall eines δ -funktionsförmigen Verunreinigungspotentials kann man sogar analytisch zeigen, daß die Vertexkorrekturen verschwinden. In der Frage der Stärke der Vertexkorrekturen kann man auch mit der Isotropie der Streuung argumentieren [But 84a]: Zustände mit reinem s- oder d-Charakter bewirken eine isotrope Streuung, die nicht zu den Vertexkorrekturen beiträgt, Zustände mit p-Charakter eine starke Anisotropie und damit große Vertexkorrekturen. Betrachtet man statt der Leitfähigkeit den Widerstand in Abhängigkeit von der Energie (**D**, Abb.2), so sieht man, daß eine Reihe von Peaks auftreten. Die Position der Peaks stimmt für niedrige Konzentrationen eines Legierungsbestandteils, also z.B. für die Legierungen Ag₁₀Pd₉₀ oder Ag₉₀Pd₁₀ gut mit der Position des Peaks der Zustandsdichte der Minoritätskomponente (**D**, Abb.3) überein. Dies leuchtet ein, da nach der klassischen Vorstellung vom elektrischen Widerstand verdünnter Systeme die Zustandsdichte am Verunreinigungsplatz direkt proportional zum Widerstand sein sollte. Für konzentrierte Legierungen findet man solche Koinzidenzen von Strukturen im energieabhängigen elektrischen Widerstand und der Zustandsdichte jedoch nicht.

Man kann die elektrische Leitfähigkeit in drehimpulsspezifische Kanäle zerlegen, indem man die Summation in Gl. 3.2 und 3.3 z.B. auf alle s- und p-Terme beschränkt und so z.B. den Beitrag

$$\sigma_{sp} \propto \sum_{\substack{Q_1 Q_2 Q_3 Q_4 \\ \ell_1 \ell_2 \ell_3 \ell_4 \in \{s,p\}}} J_{Q_1 Q_2} \tau_{Q_2 Q_3} J_{Q_3 Q_4} \tau_{Q_4 Q_1}. \quad (4.1)$$

⁶[Kem 56, Col 62, Gue 74, Row 74, Dug 77]

erhält. Für $\ell_{\max}=3$ erhält man unter Berücksichtigung der Auswahlregeln für J und τ 6 Terme: $\sigma_{sp}, \sigma_{pd}, \sigma_{df}, \sigma_{spd}, \sigma_{pdf}, \sigma_{spdf}$. Betrachtet man den relativen Anteil jedes dieser Terme als Funktion der Konzentration (**D**, Abb.4), so sieht man, daß v.a. diejenigen Terme wichtig sind, die ein "pd" enthalten. Alle Terme, die ein "f" enthalten, gehen dagegen für steigende Münzmetallgehalte schnell gegen sehr kleine Werte. Dies bestätigt die schon gemachte Beobachtung, daß aufgrund der Auswahlregeln des Stromoperators die f-Zustände an die d-Zustände koppeln und alle f-Beiträge deshalb etwa proportional zur d-Zustandsdichte sind.

Man kann die elektrische Leitfähigkeit auch nach dem Wellenvektor \vec{k} auflösen, indem man Vertexkorrekturen vernachlässigt, von Gl. 2.63 ausgeht und in Gl. 2.63 auch noch den zweiten Term vernachlässigt. Man kann dann den Integranden als Leitfähigkeitsdichte $\sigma(\vec{k})$ im k-Raum auffassen. Interessiert man sich nur für den Leitfähigkeitsbeitrag aus bestimmten Richtungen der Brillouin-Zone, so kann man $\sigma(\vec{k})$ entlang dieser Richtungen vom Γ -Punkt zur Zonengrenze aufintegrieren und $\sigma(\hat{k})$ betrachten, wobei \hat{k} ein Vektor auf der Oberfläche der Brillouin-Zone ist. Für die Legierung $\text{Ag}_{20}\text{Pd}_{80}$, für die die Vertexkorrekturen und der zweite Term in Gl. 2.63 sehr klein sind⁷, wurde dies getan (**D**, Abb.5). Man sieht, daß die elektrische Leitfähigkeitsdichte fast ausschließlich in der Nähe der X-Richtung der fcc Brillouin-Zone angesiedelt ist. Dies steht in Einklang mit Ergebnissen, die man aus der Boltzmann-Gleichung erhält.

Ein Vergleich der mit Hilfe der Kubo-Greenwood Gleichung berechneten elektrischen Widerstände mit experimentellen Restwiderständen (**D**, Abb.6) ergibt eine recht gute Übereinstimmung für Au-Pd, während für Cu-Pd und Ag-Pd eine Abweichung der berechneten Werte nach unten beobachtet wird. Es wurden dabei nicht-, skalar- und – für Au-Pd – auch voll relativistische Rechnungen durchgeführt. Für Cu-Pd und Ag-Pd sind die skalarrelativistischen Resultate durchweg größer und damit näher am experimentellen Befund als die nichtrelativistischen Widerstände. Für Au-Pd überkreuzen sich die beiden Resultate jedoch für etwa 53% Au. Die skalarrelativistische und voll relativistische Rechnung dagegen liefern nahezu identische Resultate. Man kann daraus die Schlußfolgerung ziehen, daß von den drei relativistischen Effekten *Massenterm*, *Darwinterm* und *Spin-Bahn-Wechselwirkungsterm*, der Massenterm der wichtigste ist und die Spin-Bahn-Wechselwirkung kaum zur elektrischen Leitung beiträgt⁸. Die relativistischen Einflüsse sind allerdings nicht auf die elektrische Leitung beschränkt sondern betreffen die ganze elektronische Struktur. So sieht man beispielsweise, daß die Zusammensetzung der Zustandsdichte an der Fermikante, gezeigt als Anteil der drehimpuls aufgelösten Teilzustandsdichten (**D**, Abb.9), stark vom Niveau der relativistischen Behandlung abhängt. Diese, für die nicht- und skalarrelativistischen Rechnungen verschiedenen Anteile einzelner Drehimpulskomponenten der elektronischen Zustände bewirken dann auch, daß die skalarrelativistischen Leitfähigkeiten weniger Vertexkorrekturen enthalten als die Nichtrelativistischen (**D**, Abb.8).

Schließlich wurden die berechneten Kubo-Greenwood-Widerstände ohne Vertexkorrekturen mit

⁷ im Prozentbereich

⁸ der Darwinterm ist für Festkörperprobleme generell ohne Belang.

solchen verglichen, die mit Hilfe der linearisierten Boltzmann Gleichung in der Relaxationszeitnäherung [Ban 89c] berechnet wurden. Das überraschende Resultat ist, daß kaum ein Unterschied zwischen den Resultaten der Kubo-Greenwood Gleichung und der Boltzmann-Gleichung festzustellen ist. Wie aus Kapitel 2.1 zu ersehen ist, sollten die Resultate zwar für den Fall schwacher Streuung, d.h. für verdünnte Systeme mit $\langle l \rangle \gg d$ identisch sein. Diese (hinreichende) Bedingung ist jedoch für die konzentrierten Legierungen nicht eindeutig erfüllt, da die mittleren freien Weglängen $\langle l \rangle$ hier in der Größenordnung von 1 nm liegen und damit der Gitterkonstante d von 0.35 nm schon recht nahe kommen. Erst für noch kürzere Weglängen z.B. in Cu-Pt beobachtet man tatsächlich Abweichungen zwischen Kubo-Greenwood und Boltzmann-Gleichung [Ban 91a]. Offensichtlich liefert die Boltzmann-Gleichung noch sinnvolle Resultate, wenn die mittlere freie Weglänge nur dreimal so groß ist wie die Gitterkonstante.

4.4 Legierungssystem Au-Pd: Druckabhängigkeit von ρ

4.4.1 Publikation

J. Banhart:

E

Pressure dependence of the electrical resistivity of disordered alloys

Phys. Rev. **B53**, 7128-7133 (1996)

4.4.2 Allgemeines

Die elektronische Struktur einer Legierung hängt außer von der Art und vom Mischungsverhältnis der Konstituenten auch noch von externen Parametern wie Temperatur, Druck oder Magnetfeldstärke ab. Die Untersuchung dieser Abhängigkeit kann wertvolle Informationen über die Details der Elektronenstruktur liefern. Da die elektrische Leitfähigkeit mit der elektronischen Struktur verknüpft und leicht zu messen ist, gibt es unzählige Untersuchungen der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von den erwähnten Parametern.

Im Rahmen des Formalismus der vorliegenden Arbeit ist die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Druck am leichtesten zu berechnen. Man variiert dazu die Gitterkonstante um den experimentellen Gleichgewichtswert herum und berechnet für jeden Wert die Elektronenstruktur und die elektrische Leitfähigkeit. Diese Herangehensweise ist zwar sehr aufwendig, führt aber ohne große konzeptionelle Änderungen zum Ziel. Am Beispiel des Legierungssystems Au-Pd wurde diese Herangehensweise erprobt (Arbeit **E**=[Ban 96a]).

4.4.3 Resultate

Betrachtet man die Zustandsdichte in Abhängigkeit von der Energie für verschiedene Gitterkonstanten (**E**, Abb.1), so sieht man, daß Druck (Verkleinerung der Gitterkonstante) zu einer Verbreiterung des d-Bandes und damit zu einer Absenkung der Zustandsdichte an der Fermikan-

te führt (**E**, Abb.2). Dieser Effekt ist vor allem in palladiumreichen Legierungen stark, wo die Fermikante durch die abfallende Flanke der d-Zustandsdichte führt.

Das Verhalten des elektrischen Widerstandes ist dem der Zustandsdichte ähnlich (**E**, Abb.3): Druck führt zu einer Reduktion des Widerstandes.

Es ist lehrreich, das Verhalten der Fermifläche unter Druck zu untersuchen. Dies kann mittels der Blochschen Spektralfunktionen geschehen, die als Funktion von k für verschiedene Richtungen der Brillouin-Zone berechnet werden. Man findet in diesen Funktionen verschiedene lorentzförmige Peaks, deren Position die Lage der Fermifläche in der vorgegebenen Richtung angibt und deren Breite mit der inversen freien Weglänge zusammenhängt. Die Analyse ergibt, daß Druck in fast allen k-Raum-Richtungen nur zu einer kleinen Verschiebung der Fermifläche führt⁹ (**E**, Abb.4). Eine numerische Berechnung der Fläche des Fermikörpers ergibt, daß sich diese unter Druck etwas vergrößert (**E**, Abb.5). Außerdem stellt man fest, daß unter Druck die lorentzförmigen Peaks der Blochschen Spektralfunktion schmaler werden, d.h. die mittlere freie Weglänge nimmt zu (**E**, Abb.5). Der Widerstand ist näherungsweise proportional zum Produkt "Fermifläche mal Weglänge", so daß sich eine Abnahme des Widerstandes ergibt. Dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Kubo-Greenwood-Gleichung.

Zweckmäßigerweise berechnet man den dimensionslosen Volumenkoeffizienten der Widerstandsänderung unter Druck $\nu_\rho = (V/p)(\partial\rho/\partial V)_T$ und trägt ihn als Funktion der Legierungszusammensetzung auf (**E**, Abb.6). Man erhält eine Kurve, die für 50-60% Au ein ausgeprägtes Minimum hat und zu den reinen Elementen hin ansteigt. Dieses Verhalten steht in guter Übereinstimmung mit experimentellen Raumtemperaturmessungen am isoelektronischen Legierungssystem Ag-Pd sowie einzelnen gemessenen Werten an AuPd, Pd und PdNi.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß diese erste Berechnung der Druckabhängigkeit des Widerstandes einer Legierung zu einer zufriedenstellenden Reproduktion des Minimums für 50% Au sowie auch die richtigen absoluten Werte für den Volumenkoeffizienten geliefert hat.

⁹es ändert sich natürlich auch die Größe der Einheitszelle im reziproken Gitter. Er werden hier jedoch dimensionslose Größen betrachtet, d.h. der Abstand ΓX wird gleich 1 gesetzt.



KUBO AND BOLTZMANN ELECTRICAL RESIDUAL RESISTIVITIES OF DISORDERED TRANSITION-METAL ALLOYS

J. Banhart, R. Bernstein, J. Voitländer

Institut für Physikalische Chemie der Universität München
Sophienstr.11, 8000 München 2, FRG

P. Weinberger

Institut für Technische Elektrochemie der Technischen Universität Wien
Getreidemarkt 9, 1060 Wien, Austria

(Received 8 October 1990 by P.H. Dederichs)

The electrical residual resistivity of the Cu-Pt alloy system was calculated in the framework of the fully relativistic KKR-CPA. Both the linearised Boltzmann equation in the relaxation-time approximation and the one-electron Kubo formula (neglecting vertex corrections) were used to derive the electrical residual resistivity ($T=0$) from the one-electron Green function of the disordered system. Comparison of the results yielded by the two formulae reveals a very good agreement for the Cu-rich alloys where the complex energy bands are well defined and a discrepancy for the Pt-rich alloys which do not show this feature.

1. INTRODUCTION

The Korringa-Kohn-Rostoker coherent-potential approximation (KKR-CPA) has been used for calculating quite a number of physical properties of disordered alloys. Beside equilibrium properties such as the density of states or the nuclear spin-lattice relaxation rate the calculation of (non-equilibrium) transport properties is of great interest. Using a simple version of the Boltzmann equation the electrical conductivity σ (or residual resistivity ρ) for zero temperature [4,3] and other transport properties have been calculated for transition-metal alloys. Although the results of the calculations agree quite well with experiments it is not easy to say something about the effect of the two rather crude approximations made for the application of the Boltzmann equation to transport effects: The relaxation-time approximation and the assumed existence of a dispersion relation in the alloy i.e. the existence of well defined complex energy bands. In order to help to clarify this we applied the KKR-CPA form of the Kubo formula for the electrical conductivity (which does not suffer such approximations) to the Cu-Pt alloy system for which calculations based on the Boltzmann equation have already been made [3]. We neglected the vertex corrections in the Kubo formula which

are also absent in the simple version of the Boltzmann equation. So we can study if the assumption of well defined energy bands is valid in this system.

2. THE BOLTZMANN EQUATION

The electrons are treated in a semiclassical manner as wave packets with a wave vector \vec{k} and a spatial position \vec{r} , but obeying the quantum mechanical Fermi statistics. The semiclassical equations of motion in an external electric field \vec{E} hold [1]: $\frac{d}{dt}\vec{r} = \vec{v}(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar}\vec{\nabla}_{\vec{k}}\epsilon(\vec{k})$ and $\frac{d}{dt}\vec{k} = -\frac{e}{\hbar}\vec{E}$. The linearised Boltzmann equation [7] is applied to these electrons. Making use of the relaxation-time approximation the electrical conductivity σ (resistivity ρ) at $T=0$ for a cubic system is [7]:

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

where τ is the quasiparticle relaxation-time (equal to the transport lifetime in the relaxation-time approximation), v the Fermi velocity and l the mean free path of the quasiparticles. The integration is over the Fermi surface (FS). The mean free path can be calculated from the k -dependent Bloch spectral functions $A_B(\vec{k}, \epsilon_F)$ and is just the inverse of the halfwidth of the Lorentzian peaks in A_B defining the complex energy bands [4,3].

The Lorentzian shape of A_B is due to the simple exponential decay of the k -states described by the relaxation time τ . In case the Fermi surface has more than one sheet (i.e. A_B has more than one peak in certain directions) the electrical conductivity σ is a sum of the contributions of each sheet.

3. THE KUBO EQUATION

The electrical conductivity is given by a configurational average of the product of two single-particle Green functions and the electrical current operators:

$$\sigma_{\mu\nu} = \text{Tr}(\mathbf{J}_\mu \mathbf{G} \mathbf{J}_\nu \mathbf{G})_{\text{conf.}}; \quad \mu, \nu \in \{x, y, z\}$$

The average is over all possible configurations of the system. The CPA approximation involves the calculation of a single averaged Green function $\langle \mathbf{G} \rangle_{\text{conf.}}$. Butler [5] showed how to use this Green function to calculate the Kubo conductivity of disordered systems. Neglecting the vertex corrections the result for a cubic system is:

$$\sigma = \frac{1}{4} [\tilde{\sigma}(\epsilon^+, \epsilon^+) + \tilde{\sigma}(\epsilon^-, \epsilon^-) - \tilde{\sigma}(\epsilon^+, \epsilon^-) - \tilde{\sigma}(\epsilon^-, \epsilon^+)] \quad (2)$$

where the complex energies ϵ^+ and ϵ^- are defined in terms of the Fermi energy ϵ_F :

$$\epsilon^+ = \epsilon_F + i\eta; \quad \epsilon^- = \epsilon_F - i\eta; \quad \eta \rightarrow 0$$

and

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}(\epsilon_1, \epsilon_2) = & \frac{-4m^2}{3\pi\hbar^3\Omega_{\text{at.}}} \left[\frac{1}{\Omega_{\text{IBZ}}} \int_{\text{IBZ}} d^3k \sum_{\mu} \sum_{\alpha, \beta} c^\alpha c^\beta \right. \\ & \text{Tr} \left\{ \tilde{\mathbf{J}}^{\alpha, \mu}(\epsilon_2, \epsilon_1) \boldsymbol{\tau}(\vec{k}, \epsilon_1) \tilde{\mathbf{J}}^{\beta, \mu}(\epsilon_1, \epsilon_2) \boldsymbol{\tau}(\vec{k}, \epsilon_2) \right\} \\ & + \text{Tr} \left\{ \tilde{\mathbf{J}}^{\alpha, \mu}(\epsilon_2, \epsilon_1) \boldsymbol{\tau}^{00}(\epsilon_1) \right. \\ & \left. \left. \left(\mathbf{J}^{\alpha, \mu}(\epsilon_1, \epsilon_2) - \tilde{\mathbf{J}}^{\beta, \mu}(\epsilon_1, \epsilon_2) \right) \boldsymbol{\tau}^{00}(\epsilon_2) \right\} \right] \quad (3) \end{aligned}$$

Here $\boldsymbol{\tau}$ is the CPA scattering-path operator ($\boldsymbol{\tau}^{00}$ being the lattice Fourier transform of $\tau(\vec{k})$), \mathbf{J} the current operator and $\tilde{\mathbf{J}} = \mathbf{D}^t \mathbf{J} \mathbf{D}$, where \mathbf{D} is the CPA impurity operator and \mathbf{D}^t its transposed operator. Because the integrand in equation 3 is a scalar with the full lattice symmetry (in this case fcc) the integration can be restricted to one irreducible 1/48 of the Brillouin zone (IBZ). The summation indices are $\alpha, \beta \in \{A, B\}$ (atom species) and $\mu \in \{x, y, z\}$ (spatial coordinates). The relativistic angular momentum representation $\Lambda = (\kappa, m_j, l)$ was used for the various operators. In this representation the current operator is:

$$\mathbf{J}_{\Lambda, \Lambda'}^{\alpha, \mu}(\epsilon_1, \epsilon_2) = \frac{-e}{m} \int_{\text{WS}} d^3r Z_{\Lambda}^{\alpha'}(\vec{r}, \epsilon_1) \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial r_\mu} \right] Z_{\Lambda'}^{\alpha}(\vec{r}, \epsilon_2)$$

where $Z_{\Lambda}^{\alpha}(\vec{r}, \epsilon)$ is the regular solution of the Dirac equation in the potential sphere α for the energy ϵ , quantum number Λ and the spatial coordinate μ . The integration is over the Wigner-Seitz cell (integration over the muffin-tin sphere is not sufficient).

Once the KKR-CPA equations have been solved and $\boldsymbol{\tau}$ has been determined the Kubo conductivity (and resistivity) can be calculated. As far as we know this equation has not been applied to real three-dimensional systems yet. It can be shown that equation 1 can be derived from equations 2 and 3 in case a well defined dispersion relation $\epsilon(\vec{k})$ exists [5]. So in this case the Kubo and Boltzmann resistivities should be equal.

4. RESULTS

The relativistic KKR-CPA equations were solved for 8 compositions of the fcc alloy system Cu-Pt (for details see [2],[3]). The CPA scattering path operator was either used to calculate Bloch spectral functions [8] from which the Boltzmann resistivity was calculated [3] or to calculate the Kubo resistivity by means of equations 2 and 3. Technical details of the evaluation of the Kubo formula will be given in a future publication.

The calculated Kubo resistivities are compared to the corresponding Boltzmann values in figure 1. Apparently the agreement is very good for higher copper concentrations whereas for higher platinum concentrations the results are quite different. Now the Cu-rich alloys are exactly those which have very narrow complex energy bands (i.e. $A_B(k, \epsilon_F)$ has a narrow sharp Lorentzian peak). Moreover only one sheet of the Fermi surface is present in the Brillouin zone for this composition. This can be seen from figure 2 where Fermi surface cuts and the halfwidths of the Bloch spectral functions are displayed for the copper rich alloy Cu₇₁Pt₂₉. So the agreement of the Boltzmann and Kubo resistivities is to be expected in this case.

For Pt-rich alloys however the situation is different. The Kubo resistivity is larger than the Boltzmann resistivity. For these alloys two or three Fermi surface sheets are present in the Brillouin zone (see figure 2 for Cu₅Pt₉₅ and Cu₃₀Pt₇₀). In particular, the second sheet along the X-W-K directions is very broad and the peaks in the Bloch spectral function (see [3]) de-

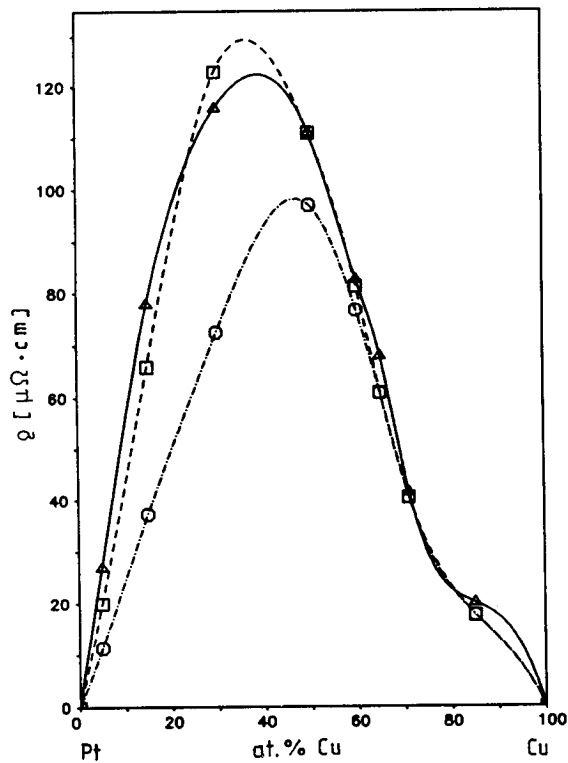


Figure 1: Electrical residual resistivity of Cu-Pt. Triangles: calculated with the Kubo formula; Circles: calculated with the Boltzmann equation; Squares: calculated with the Boltzmann equation neglecting the outer sheets of the Fermi surface. The lines are for better illustration.

viate from the Lorentzian shape making the assumption of sufficiently well defined energy bands questionable. Moreover this relatively complicated situation makes it difficult to evaluate the surface integral in equation 1. Especially near the intersections of the second sheet and the first sheet and near the Brillouin zone boundary the calculation is somewhat ambiguous. Because of the existence of badly defined parts of the Fermi surface and the difficulties with the integration it can be suspected that our application of the Boltzmann equation does not yield the correct contribution to the conductivity for the outer sheets of the Fermi surface. This suspicion is confirmed by comparing the Kubo resistivity to the Boltzmann resistivity arising from the first sheet only (shown in figure 1; the data is from table 1 in ref. [3]). The agreement between these two sets of data is much better. Apparently the contribution of the outer sheets of the Fermi surface is overvalued by the calculation based on the Boltzmann equation.

Turning to the experimental data it should be noted

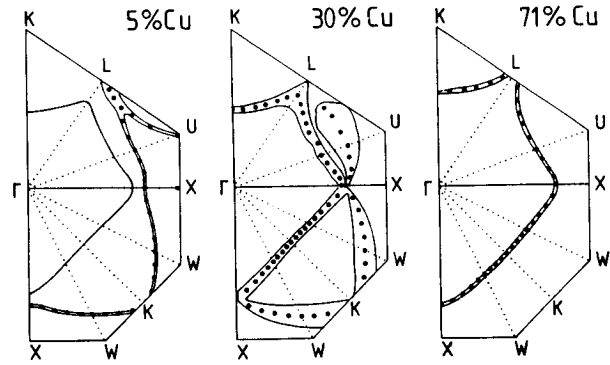


Figure 2: Fermi surface cuts of Cu-Pt in the planes Γ -X-U-L-K and Γ -X-W-K. Dots indicate the maxima of the Bloch spectral functions, the contour lines their halfwidth.

that the available room temperature resistivities [6] are closer to the Boltzmann resistivities including the contributions from all sheets of the Fermi surface than to the Kubo resistivities (the experimental results are shown in figure 7 of reference [3]). Therefore the Kubo resistivities do not reproduce the experimental values, especially if one takes into account that the true experimental zero temperature resistivity (low temperature measurements do not yet exist) would be even lower than the available room temperature data. However, one should not forget that even for the calculation using the Kubo formula presented in this paper still many approximations are made: e.g. the vertex corrections are neglected and the alloy potential is not selfconsistent. So the agreement of the experiment with the Boltzmann equation which is better than the agreement with the more sophisticated Kubo equation could be the result of an accidental cancellation of various errors in the calculation based on the Boltzmann equation. Removal of some of these approximations could help to clarify the situation.

5. SUMMARY

The Kubo formula gives the same description of the electrical resistivity as the Boltzmann equation in the relaxation-time approximation when the complex energy bands are well defined. Where this is not the case the Boltzmann equation is not adequate and the Kubo formula should be used.

Acknowledgement: We would like to thank Jan Klima and Hubert Ebert for some useful discussions.

References

- [1] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin: *Solid State Physics*. Holt Saunders, 1976
- [2] J. Banhart, P. Weinberger, H. Ebert, J. Voitländer: *Sol.State Commun.* **65**, 693, (1988)
- [3] J. Banhart, P. Weinberger, J. Voitländer: *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 7013, (1989)
- [4] W.H. Butler, G.M. Stocks: *Phys.Rev.* **B29**, 4217, (1985)
- [5] W.H. Butler: *Phys.Rev.* **B31**, 3260, (1985)
- [6] J.O. Linde: *Ann.Phys.* **30**, 151, (1937)
- [7] P.L. Rossiter: *The Electrical Resistivity of Metals and Alloys*. Cambridge University Press, Cambridge, 1987
- [8] P. Weinberger: *Electron Scattering Theory for Ordered and Disordered Matter*: University Press, Oxford, 1990

Approximations made in evaluating the residual electrical dc resistivity of disordered alloys

J. Banhart

Fraunhofer-Institut für Angewandte Materialforschung, Lesumer Heerstrasse 36, D-28717 Bremen, Germany

H. Ebert

Institut für Physikalische Chemie, Universität München, Theresienstrasse 37, D-80333 München, Germany

P. Weinberger

Institut für Technische Elektrochemie, Technische Universität Wien, Gumpendorfer Strasse, A-1060 Wien, Austria

J. Voitländer

*Institut für Physikalische Chemie, Universität München,
Sophienstrasse 11, D-80333 München, Germany*

(Received 3 February 1994)

The residual electrical dc resistivity of the transition-metal-alloy system Cu-Pt is evaluated by making use of the relativistic version of the Korringa-Kohn-Rostoker-coherent potential approximation and the one-electron Kubo-Greenwood formula for disordered systems. Starting from the results of a previous calculation the influence of truncation of the angular momentum expansion, the effects of self-consistency of the alloy potential, the importance of vertex corrections, and the difference between the nonrelativistic and the relativistic current operator are examined.

I. INTRODUCTION

The Korringa-Kohn-Rostoker coherent-potential approximation (KKR-CPA) has been used for calculating quite a number of physical properties of disordered alloys in the past. Beside equilibrium properties such as the total energy or magnetic properties the calculation of nonequilibrium transport properties is of great interest. Among these the residual electrical resistivity (or conductivity) is one of the most thoroughly investigated nonequilibrium quantity. For metallic systems the Kubo-Greenwood formula^{1,2} is agreed to give an adequate description of the conductivity. It has been adapted to the formalism of the CPA alloy theory by several authors^{3,4} and applied to real systems, e.g., Cu-Zn, Cu-Ga and Ag-Pd,⁵ Al-V (Ref. 6), and Cu-Pt.⁷ However, some of these calculations suffer from various kinds of approximations: They are limited to a restricted angular momentum expansion of $\ell \leq 2$,^{5,7} do not^{5,6} or only partially⁷ take into account relativistic effects, neglect the vertex corrections,⁷ or are based on non-self-consistent potentials.⁷ In this paper, the effects of the various approximations are studied by successively removing them. The results for the alloy system Cu-Pt of Ref. 7 are used as a starting point for this study.

II. THE KUBO-GREENWOOD FORMULA

The basis for the calculation of the residual electrical dc conductivity of a disordered alloy system is a formula given by Greenwood [see Eq. (31) of Ref. 2] which in turn may be derived from the Kubo formula [see Eq. (5.12) of Ref. 1]. For zero temperature this so-called

Kubo-Greenwood formula reads (in a slightly generalized form)

$$\sigma_{\mu\nu} = \frac{\pi\hbar}{N\Omega_{\text{at}}} \left\langle \sum_{mn} J_{mn}^{\mu} J_{nm}^{\nu} \delta(\epsilon_F - \epsilon_m) \delta(\epsilon_F - \epsilon_n) \right\rangle$$

with $\mu, \nu \in \{x, y, z\}$, (1)

where $J_{mn}^{\mu} = \langle m | J_{\mu} | n \rangle$ denotes the matrix element of the current operator in the μ th spatial direction and $|m\rangle$ and $|n\rangle$ are the eigenfunctions of a particular configuration of the random system. The average, indicated by $\langle \dots \rangle$, has to be taken over all possible configurations of the system considered. Ω_{at} is the atomic volume and N is the number of the atoms.

Because in the present work the electronic structure of the alloy is expressed in terms of the one-particle Green function rather than in terms of wave functions and energy eigenvalues, these are replaced by using the following representation for the imaginary part of the Green function:⁸

$$\text{Im } G^+(\epsilon) = -\pi \sum_n |n\rangle \langle n| \delta(\epsilon - \epsilon_n), \quad (2)$$

where $G^+(\epsilon)$ is the positive side limit of the Green function (see below). Inserting this into Eq. (1) yields

$$\sigma_{\mu\nu} = \frac{\hbar}{\pi N \Omega_{\text{at}}} \text{Tr} \langle J_{\mu} \text{Im } G^+(\epsilon_F) J_{\nu} \text{Im } G^+(\epsilon_F) \rangle. \quad (3)$$

Having to take the imaginary part of the Green function in Eq. (3) makes the final expressions (see below) somewhat awkward to evaluate. Using positive and negative side limits of the Green function one can avoid this and may express the electrical conductivity as

$$\sigma_{\mu\nu} = \frac{1}{4} [\tilde{\sigma}_{\mu\nu}(\epsilon^+, \epsilon^+) + \tilde{\sigma}_{\mu\nu}(\epsilon^-, \epsilon^-) - \tilde{\sigma}_{\mu\nu}(\epsilon^+, \epsilon^-) - \tilde{\sigma}_{\mu\nu}(\epsilon^-, \epsilon^+)], \quad (4)$$

where the complex energies ϵ^+ and ϵ^- are defined in terms of the Fermi energy ϵ_F :

$$\epsilon^+ = \epsilon_F + i\eta, \quad \epsilon^- = \epsilon_F - i\eta, \quad \eta \rightarrow 0 \quad (5)$$

and

$$\tilde{\sigma}_{\mu\nu}(\epsilon_1, \epsilon_2) = \frac{\hbar}{\pi N \Omega_{\text{at}}} \text{Tr} \langle J_\mu G(\epsilon_1) J_\nu G(\epsilon_2) \rangle \quad (6)$$

with $\epsilon_1, \epsilon_2 \in \{\epsilon^+, \epsilon^-\}$.

Dealing with cubic systems we may drop the indices μ and ν because for that case the conductivity tensor is diagonal with three identical elements, as long as we deal with nonmagnetic systems.

The CPA approximation primarily aims to supply the configuration average for the Green function $\langle G \rangle$ of a random alloy system.⁹ Butler⁴ derived a scheme to evaluate the configuration average of the product of two Green functions occurring in Eq. (6), that is consistent with the CPA (see also Ref. 10). In his formulation the Green function does not occur explicitly. Instead of dealing with $\langle G \rangle$ the information is carried by the scattering-path operator τ^{CPA} of the CPA medium which is closely related to the Green function $\langle G \rangle$.⁹ The quantity $\tilde{\sigma}$ of Eq. (6) can then be expressed by

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}(\epsilon_1, \epsilon_2) = & -\frac{4m^2}{3\pi\hbar^3\Omega_{\text{at}}} \sum_{\mu} \left(\sum_{\alpha, \beta} c^\alpha c^\beta \tilde{j}_\mu^\alpha(\epsilon_2, \epsilon_1) \right. \\ & \times \underbrace{\{1 - \chi w\}^{-1}}_A \chi(\epsilon_1, \epsilon_2) \tilde{j}_\mu^\beta(\epsilon_1, \epsilon_2) \\ & + \sum_{\alpha} c^\alpha \tilde{j}_\mu^\alpha(\epsilon_2, \epsilon_1) \tau^{\text{CPA}}(\epsilon_1) J_\mu^\alpha(\epsilon_1, \epsilon_2) \\ & \left. \times \tau^{\text{CPA}}(\epsilon_2) \right). \quad (7) \end{aligned}$$

The matrix of the scattering-path operator τ^{CPA} is related to the CPA t matrix and the structure constants $G(\mathbf{k})$ by an integral of the inverted KKR matrix, $\tau(\mathbf{k}, \epsilon)$, over the Brillouin zone (BZ)

$$\begin{aligned} \tau^{\text{CPA}}(\epsilon) &= \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{\text{BZ}} \tau(\mathbf{k}, \epsilon) d^3k \\ &= \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{\text{BZ}} \{[t^{\text{CPA}}(\epsilon)]^{-1} - G(\mathbf{k}, \epsilon)\}^{-1} d^3k \quad (8) \end{aligned}$$

and χ is essentially the BZ average of a pair of the matrices $\tau(\mathbf{k}, \epsilon)$

$$\begin{aligned} \chi(\epsilon_1, \epsilon_2) &= \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{\text{BZ}} \tau(\mathbf{k}, \epsilon_1) \tau(\mathbf{k}, \epsilon_2) d^3k \\ &\quad - \tau^{\text{CPA}}(\epsilon_1) \tau^{\text{CPA}}(\epsilon_2). \quad (9) \end{aligned}$$

The operator w in Eq. (7) contains the single-site t matrices for the CPA medium and the components α , t^{CPA} , and t^α , respectively, as well as the CPA scattering-path operator τ^{CPA} .⁴ J in Eq. (7) is the current operator and $\tilde{J} = D^t J D$, where D is the CPA impurity operator and D^t its transposed operator.⁴ The integration in Eq. (9) can be restricted to 3/48 parts of the Brillouin zone in the case of cubic symmetry of the crystal lattice. If the vertex corrections are neglected by setting the matrix A to unity, one 1/48 part is sufficient. The summation in Eq. (7) extends over the components $\alpha, \beta \in \{A, B\}$ of a binary alloy and the spatial coordinates $\mu \in \{x, y, z\}$.

We deal with the above equations within the fully relativistic Dirac formalism. By adopting the corresponding relativistic angular momentum representation all matrix elements occurring are labeled with the spin-orbit and magnetic quantum numbers κ and m_j , respectively, which are combined to $\Lambda = (\kappa, m_j)$. In Ref. 7, the non-relativistic expression for the current operator $\mathbf{J} = \frac{e\hbar}{m} \nabla$ was adapted to the relativistic calculation by merely using the relativistic representation. In this representation the matrix elements of the current operator are of the form

$$J_{\Lambda, \Lambda'}^{\alpha, \mu}(\epsilon_1, \epsilon_2) = \frac{e\hbar}{m} \int_{\text{WS}} d^3r Z_{\Lambda}^{\alpha \dagger}(\mathbf{r}, \epsilon_1) \frac{\partial}{\partial r_\mu} Z_{\Lambda'}^{\alpha}(\mathbf{r}, \epsilon_2), \quad (10)$$

where $Z_{\Lambda}^{\alpha}(\mathbf{r}, \epsilon)$ is the regular solution of the Dirac equation for the component α for the energy ϵ and the set of quantum numbers Λ and μ is the spatial coordinate. The integration is performed over the Wigner-Seitz cell (integration over the muffin-tin sphere is not sufficient). Although the use of the nonrelativistic current operator was expected to be sufficient, in the present work the correct fully relativistic expression was evaluated as well in order to study a possible effect on the electrical conductivity. With the relativistic current operator $\mathbf{J} = ec\boldsymbol{\alpha}$ the corresponding expression for the matrix elements is

$$J_{\Lambda, \Lambda'}^{\alpha, \mu}(\epsilon_1, \epsilon_2) = ec \int_{\text{WS}} d^3r Z_{\Lambda}^{\alpha \dagger}(\mathbf{r}, \epsilon_1) \alpha_\mu Z_{\Lambda'}^{\alpha}(\mathbf{r}, \epsilon_2), \quad (11)$$

where α_μ are the standard 4×4 Dirac matrices.¹¹

Once the KKR-CPA equations have been solved yielding the CPA t matrix and the scattering-path operator τ^{CPA} the Kubo-Greenwood conductivity (and resistivity) can be calculated by means of Eqs. (4), (7), (9), and either (10) or (11).

III. CALCULATIONS

In Ref. 7, the KKR-CPA equations were solved for various compositions of the alloy system Cu-Pt restricting the angular momentum expansion of all quantities to $\ell \leq 2$. The potentials used had been constructed in a non-self-consistent manner (see Refs. 12 and 13 for

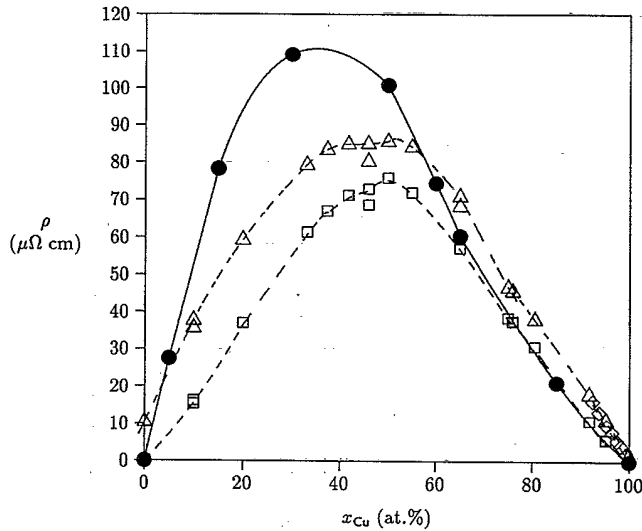


FIG. 1. Residual dc resistivity of disordered Cu-Pt alloys. Full circles: calculated values taken from Ref. 7; triangles: experimental values for $T=273$ K; squares: estimated values for $T=0$ K, using Eq. (12) and data from Ref. 15; diamonds: experimental values for $T=4.2$ K (Ref. 16).

details). The electrical conductivity was calculated using Eq. (7) neglecting the vertex corrections by setting $A = 1$. This facilitates the calculation very much because the Brillouin-zone integration has to be performed for a scalar quantity only in this case [see Eq. (3) of Ref. 7]. Moreover, the nonrelativistic version of the current operator defined in Eq. (10) was applied. The results of this calculation are shown in Fig. 1. The resistivity $\rho = \sigma^{-1}$ is displayed instead of the conductivity for matters of convenience. Comparison to experimentally determined resistivities is somewhat difficult because for Cu-Pt only room-temperature measurements are available.¹⁴ Only for some Cu-rich alloys measurements at $T=4.2$ K have been done.¹⁶ To get a rough idea of the zero-temperature resistivity, the values measured at $T=273$ K were extrapolated to $T=0$ K by using the measured ratio $\rho(T=4.2 \text{ K})/\rho(T=273 \text{ K})$ of the alloy system Au-Pd:¹⁵

$$\rho_{\text{est}}^{\text{CuPt}}(0 \text{ K}) \approx \frac{\rho^{\text{AuPd}}(4.2 \text{ K})}{\rho^{\text{AuPd}}(273 \text{ K})} \rho^{\text{CuPt}}(273 \text{ K}). \quad (12)$$

Here it is implicitly assumed that the low-temperature behavior of the electrical resistivity is similar for the iso-electronic alloy systems Au-Pd and Cu-Pt. Of course this is not a reliable way to estimate the residual resistivity from room-temperature data. But, as no temperature dependent data are available, we choose this way to get an indication about the approximate magnitude of this quantity. The resulting values are displayed in Fig. 1. Comparison with the experimental data for $T=4.2$ K demonstrates that the extrapolation yields quite reasonable results. Of course, the estimated zero-temperature resistivity is lower than the room-temperature resistivity for all compositions. Obviously the agreement between the extrapolated and theoretical values is only satisfactory for alloys that contain more than 60% copper,

whereas the calculated resistivities for the platinum-rich alloys are much too large. This failure can be attributed to various sources: First of all the non-self-consistency of the alloy potentials could affect the accuracy of the calculation. Furthermore, the use of the nonrelativistic current operator may lead to incorrect results. This may be important especially for the Pt-rich side of the alloy composition range. Also the vertex corrections may have an influence on the results for the conductivity, although their contribution to the Pt-rich alloys is expected to be small. Finally, the restriction of the angular momentum expansion to $\ell \leq 2$, which leads to satisfactory results for properties related to the density of states, e.g., the linear coefficient of the low-temperature specific heat or the spin-lattice relaxation time,¹³ may lead to an underestimate for the electrical conductivity.

Equation (12), of course, is a very crude estimate. But it certainly gives the correct sign and order of magnitude of the resistivity change between room temperature and $T=0$ K. For this reason the calculated results of Ref. 7 definitively do not match the experimental findings. In the following, the importance of each of the possible sources of the deviation is examined.

A. Self-consistency of the alloy potentials

In order to check the effect of charge and potential self-consistency the potentials of all alloy compositions were recalculated using the non-self-consistent potentials as starting values. The full KKR-CPA equations were iterated in order to achieve self-consistency in both the potential iteration and the CPA iteration cycle. The electrical conductivity was then calculated in the same manner as in Ref. 7, i.e., the angular momentum expansion was restricted to $\ell \leq 2$, the vertex corrections were neglected, and the nonrelativistic current operator of Eq. (10) was used. Figure 2 shows the results of this improved calculation and the relative deviation of the results based on the non-self-consistent and self-consistent potentials. Obviously the changes are quite pronounced except for the Cu-rich alloys with $x_{\text{Cu}} \geq 85$ at.%. This finding is in accordance with the observations of Ref. 17 who find a difference up to 30% between resistivities of Ag-Pd calculated via the Boltzmann equation using a self-consistent and a non-self-consistent potential, respectively. This shows that it is important to use self-consistent potentials in resistivity calculations even if one gets satisfactory results for other quantities using non-self-consistent potentials.

B. Relativistic current operator

The use of the nonrelativistic current operator of Eq. (10) (in the relativistic Λ representation) instead of the correct relativistic one of Eq. (11) was suspected to be a further source of errors. The matrix elements of the correct relativistic operator were, therefore, evaluated and the electrical conductivity again calculated by means of Eqs. (4), (7), and (9). The self-consistent potentials were used but the vertex corrections were again

neglected. The results are to be seen in Fig. 3. The difference between the results corresponding to the non-relativistic and the relativistic operator, respectively, are not very large. The resulting resistivity is smaller for the relativistic operator in all cases. The difference is more pronounced on the Pt-rich side of the composition range than on the copper side. This result is perfectly understandable in terms of the increasing importance of relativistic effects for the heavy elements. The correct relativistic operator of Eq. (11) can be expanded in a series with increasing order of $1/c$ yielding the operator of Eq. (10) as the leading term while the first correction term of the order of $1/c^2$ contains the spin-orbit coupling operator¹⁸

$$\mathbf{J} = \frac{e}{m} \left[\frac{\hbar}{i} \nabla + \frac{\hbar}{4mc^2} \boldsymbol{\sigma} \times \nabla V + \dots \right]. \quad (13)$$

The comparison shows that both operators lead to comparable results for the electrical resistivity, thus demonstrating that the spin-orbit coupling has only a small influence on the electrical conductivity in this case. This is consistent with calculations of the optical conductivity where the operator in Eq. (13) has been used with the second term contributing about 10% to the matrix elements.^{18,19}

C. Vertex corrections

Calculating the vertex correction makes the evaluation of Eq. (7) a lot more difficult because first, large matrices

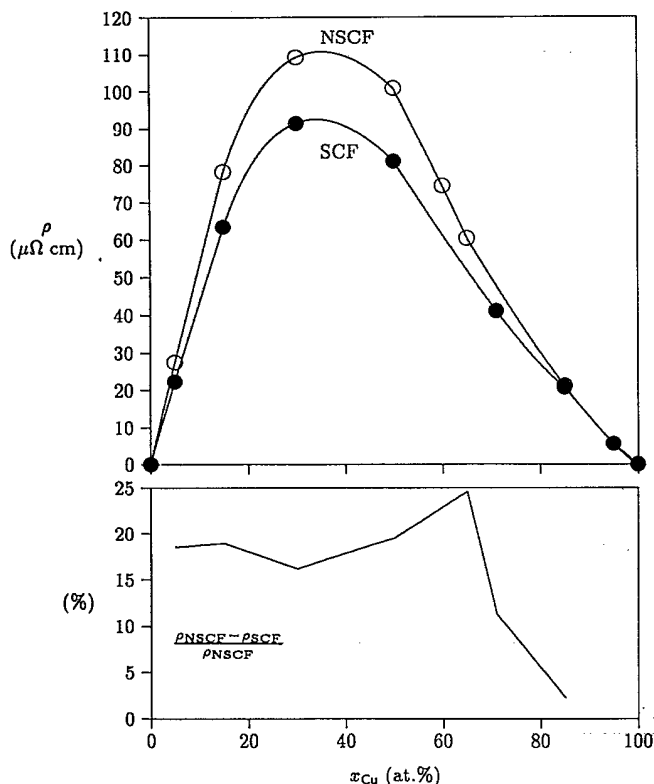


FIG. 2. Upper part: comparison between the resistivity of Cu-Pt calculated using non-self-consistent (NSCF) and self-consistent (SCF) potentials. Lower part: relative difference between the two calculated values.

of the order $n^2 \times n^2$, where n is determined by the angular momentum expansion [$n = 2 \times (\ell_{\text{max}} + 1)$, thus $n=18$ for $\ell \leq 2$ and $n=32$ for $\ell \leq 3$], have to be multiplied and inverted and second, the Brillouin-zone integral has to be carried out over 3/48 parts of the zone instead of the 1/48 part. This was the reason why in the early study of Ref. 7 the vertex corrections were neglected. However, the calculation is feasible and the results for the calculations based on the self-consistent potentials and the relativistic current operator are presented in Fig. 4. As could be expected the effect is largest for the copper-rich alloys and rather minute for the Pt-rich side of the composition range. The vertex corrections are small when the effective range of the alloy potentials is small and when the electronic states are more localized to one particular lattice site.³ This is definitely more the case for the Pt-rich alloys which have more localized d -like states at the Fermi surface than for the Cu-rich alloys with more free electron like s and p states. However, as the major differences between the calculated and the experimental resistivities are found on the Pt-rich side, the inclusion of the vertex corrections does not eliminate the remaining discrepancy, because it merely changes the resistivity on the copper-rich side where the deviations are small.

D. Inclusion of f states

As the calculated resistivity still seems too much too high on the Pt-rich side of the composition range, finally

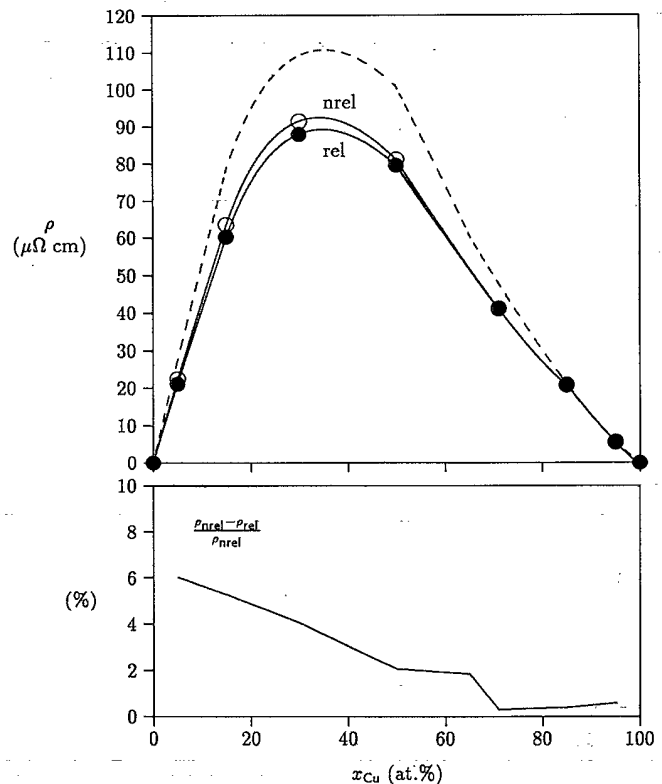


FIG. 3. Upper part: Comparison between the resistivity of Cu-Pt calculated using the nonrelativistic (nrel) and the relativistic (rel) current operator; dashed line: results from Ref. 7. Lower part: relative difference between the two calculated values.

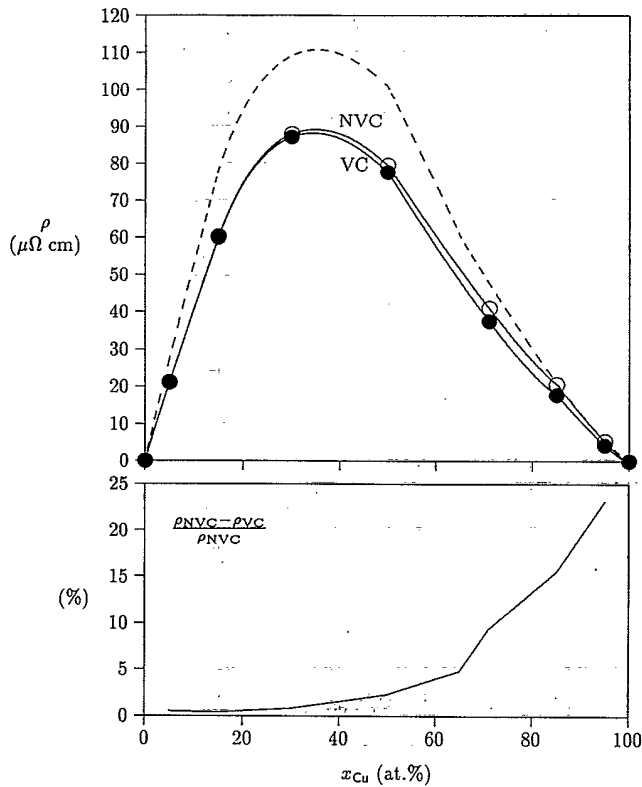


FIG. 4. Upper part: comparison between the resistivity of Cu-Pt without (NVC) and including (VC) vertex corrections; dashed line: results from Ref. 7. Lower part: relative difference between the two calculated values.

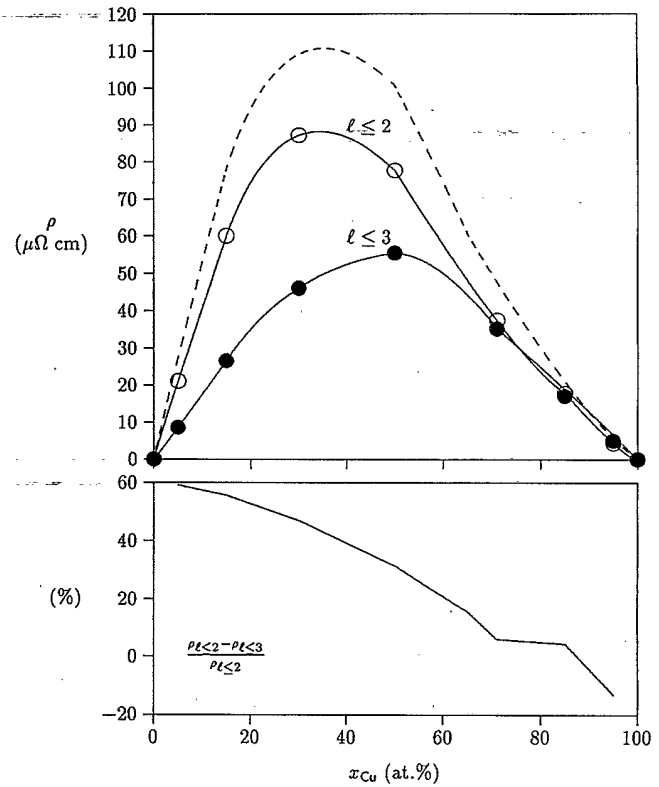


FIG. 5. Upper part: comparison between the resistivity of Cu-Pt calculated without ($\ell \leq 2$) and including ($\ell \leq 3$) f states; dashed line: results of Ref. 7. Lower part: relative difference between the two calculated values.

the extension of the calculation to an angular momentum expansion up to $\ell=3$ (f states) was attempted. Computationally, this extension is quite demanding because the size of the matrices in Eq. (7) increases to 1024×1024 compared to 324×324 for $\ell \leq 2$. For this reason, in order to limit the expenditure in computation time, the same alloy potentials and Fermi energies were used as for the calculations limited to $\ell \leq 2$. The results of the calculations are shown in Fig. 5. The resistivity is now much smaller for the Pt-rich alloys with a relative difference to the result for $\ell \leq 2$ of nearly 60% for $\text{Cu}_5\text{Pt}_{95}$. The reason for this dramatic effect is that the current operators of Eqs. (10) and (11) obey the selection rule $\Delta\ell = \pm 1 \dots$. Although the contribution of the f states to the density of states is quite small they may be important for the electrical conductivity by their coupling to the d states via the matrix elements of the current operator. This holds especially for the Pt-rich alloys because here the d elements of the scattering-path operator—corresponding to a high DOS at the Fermi energy level—are quite large. Naturally, for the Cu-rich alloy where both the d and the f elements are rather small, because the Fermi energy lies well above the d -band complex, this contribution is small and there is almost no difference between calculations restricted to $\ell \leq 2$ and those restricted to $\ell \leq 3$.

E. Comparison with measured values

Without doubt the results of the calculations discussed in the preceding sections lie closer to the extrapolated values of the measured zero-temperature resistivity (shown in Fig. 1) than the results of the calculations of Ref. 7 (also shown in this figure) which were calculated in a less sophisticated way. The agreement, however, is not all that good, a fact which might be due to the extrapolation in Eq. (12). The extrapolated results are not compared to the final theoretical resistivities in Fig. 5 in order not to suggest that a coincidence would be any measure of quality for the calculations. It is possible that the true experimental $T = 0$ K resistivity of Cu-Pt lies lower than the extrapolated zero-temperature curve in Fig. 1 and, therefore, matches the calculated curve of Fig. 5. Presently, measurements of the resistivity of Cu-Pt alloys at very low temperatures are in progress and will help to clarify the discussion when available.

IV. SUMMARY

The calculation of the residual electrical dc resistivity of disordered Cu-Pt alloys by means of the Kubo-

Greenwood formula and the relativistic KKR-CPA yields numerical values that are substantially smaller than the results of an earlier calculation based on a simplified version of the Kubo-Greenwood formula and on non-self-consistent alloy potentials. By removing successively the restrictions of our previous calculation it turned out that it is indispensable to use alloy potentials determined in a self-consistent manner in any case. The vertex corrections should be calculated in cases where the electronic states are not well localized at a specific lattice site, i.e.,

for alloys which have predominantly s and p states at the Fermi energy level. The use of the nonrelativistic and the relativistic form of the current operator yields differences just when heavy elements are involved. Finally, f states should be included in the calculation whenever the d -like component in the scattering operators is not negligible, i.e., whenever the d -like density of states is high at the Fermi energy level. As it turned out this demand may be even more important than the request for using self-consistent potentials.

-
- ¹R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. **12**, 570 (1957).
²D. A. Greenwood, Proc. Phys. Soc. London **71**, 585 (1958).
³B. Velický, Phys. Rev. **184**, 614 (1969).
⁴W. H. Butler, Phys. Rev. B **31**, 3260 (1985).
⁵J. C. Swihart, W. H. Butler, G. M. Stocks, D. M. Nicholson, and R. C. Ward, Phys. Rev. Lett. **57**, 1181 (1986).
⁶R. H. Brown, P. B. Allen, D. M. Nicholson, and W. H. Butler, in *Atomic Scale Calculations in Materials Science*, edited by J. Tersoff, D. Vanderbilt, and V. Vilek, MRS Symposia Proceedings No. 141 (Materials Research Society, Pittsburgh, 1989), p. 91.
⁷J. Banhart, R. Bernstein, J. Voitländer and P. Weinberger, Solid State Commun. **77**, 107 (1991).
⁸E. N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics* (Springer-Verlag, Berlin, 1983).
⁹J. S. Faulkner and G. M. Stocks, Phys. Rev. B **21**, 3222 (1980).
¹⁰P. J. Durham, B. L. Gyorffy, and A. J. Pindor, J. Phys. F **10**, 661 (1980).
¹¹E. M. Rose, *Relativistic Electron Theory* (Wiley, New York, 1961).
¹²J. Banhart, P. Weinberger, and J. Voitländer, J. Phys. Condens. Matter **1**, 7013 (1989).
¹³J. Banhart, P. Weinberger, and J. Voitländer, Phys. Rev. B **40**, 12 079 (1989).
¹⁴J. O. Linde, Ann. Phys. **30**, 151 (1937).
¹⁵T. Rowland, N. E. Cusack, and R. G. Ross, J. Phys. F **4**, 2189 (1974).
¹⁶J. F. March and F. Thurley, PTB-Mitteilungen (Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Inst. Berlin) **86**, 430 (1976).
¹⁷W. H. Butler and G. M. Stocks, Phys. Rev. B **29**, 4217 (1985).
¹⁸C. S. Wang and J. Callaway, Phys. Rev. B **9**, 4897 (1974).
¹⁹G. H. O. Daalderop, M. M. Mueller, R. C. Albers, and A. M. Boring, J. Magn. Magn. Mater. **74**, 211 (1988).

Relativistic and non-relativistic electron transport in disordered alloys

I. Theory

By JOHN BANHART

Fraunhofer Institute for Applied Materials Research, Lesumer Heerstrasse 36,
28717 Bremen, Germany

[Received 25 April 1997 and accepted 16 May 1997]

ABSTRACT

The electrical conductivity of disordered alloys is calculated using the Korringa–Kohn–Rostoker–coherent-potential approximation alloy theory in conjunction with the local approximation to density functional theory and the Kubo–Greenwood equation. Relativistic and non-relativistic expressions for the conductivity are derived. A technique for evaluation of the Kubo–Greenwood equation for arbitrary crystal symmetry using group-theoretical methods is described. Explicit expressions for scattering and current operators at complex energies below the real axis which occur in the evaluation of the Kubo–Greenwood equation are given.

§ 1. INTRODUCTION

Describing and calculating the transport properties of metallic systems is a task of considerable complexity and is much more challenging than the calculation of thermodynamic equilibrium observables. The reason for this is that transport processes imply the usage of irreversible thermodynamics and therefore complicate the treatment of such phenomena greatly (Doniach and Sondheimer 1974, Richayzen 1980, Mahan 1981, Kubo *et al.* 1985). In principle there are two methods for calculating transport properties of metallic systems: either by solving a kinetic equation such as the semiclassical Boltzmann equation (Ziman 1967) or by applying linear-response theory (Kubo 1957). The former approach is limited to cases where the mean free path of the electrons is large in comparison with the lattice spacing and therefore to cases of weak or modest disorder. The latter approach has the advantage of being free of such limitations allowing for a treatment of strongly disordered systems where the mean free path is very short. However, the kinetic equations permit the treatment of nonlinear response whereas by definition this is not possible in the framework of linear-response theory. The two approaches lead to identical results in the limit of weak scattering and weak external fields (Edwards 1958, Schotte 1978, Mahan 1987).

The electrical resistivity of disordered alloys is one of the most impressive manifestations of disorder. At zero temperature the resistivity of a pure metal or an ordered alloy vanishes, whereas disordered alloys have resistivities which can be as high as $200 \mu\Omega \text{ cm}$ in some cases. Because the electrical resistivity of normal metals and alloys is a linear phenomenon (Ohm's law is valid) linear-response theory is the appropriate tool for treating such systems.

The electronic structure of disordered alloys can be described very efficiently in the framework of a local approximation to density functional theory and by means of the coherent-potential approximation (CPA) which gives an accurate description of the disordered state (Ehrenreich and Schwartz 1976, Faulkner 1982, Gonis 1992). In particular, applying the CPA in conjunction with the Korringa–Kohn–Rostoker (KKR) band theory allows for a first-principles treatment of such alloys (Weinberger 1990, Gonis 1992). The KKR–CPA yields a configuration-averaged Green function which can be used for linear-response transport theory by inserting it into the Kubo (1957)–Greenwood (1958) equation. Butler (1985) showed how to perform the configurational average required in the evaluation of the Kubo–Greenwood equation for disordered systems in the framework of the KKR–CPA by following the ideas of Velický (1969). Applications of the formalism to various alloy systems demonstrated that this theory allows for a parameter-free first-principles treatment of transport quantities and yields numerical results which are in good agreement with experimental (Swihart *et al.* 1986, Brown *et al.* 1989, Banhart, *et al.* 1994, Banhart and Ebert 1995). Quite recently the Kubo–Greenwood formalism has been extended to deal with layered systems such as magnetic multilayer systems which show the giant magnetoresistance effect (Weinberger *et al.* 1996). It is the purpose of the present paper, part I, and the following paper, part II (Banhart 1998), to carry on the existing work on the application of the Kubo–Greenwood equation to disordered alloys. Relativistic and non-relativistic versions of the theory are presented. For this, expressions for the current operators corresponding to these two cases are derived. An efficient way to calculate Brillouin zone averages of products of scattering-path operators using the symmetry properties of the lattice is presented and the matrix structure of such averages discussed. Moreover, simple expressions for the various scattering quantities in the regime of complex energies with negative imaginary parts are given.

§ 2. THE KUBO–GREENWOOD EQUATION

Linear-response theory provides very general expressions for transport coefficients which are exact in the limit of weak external fields. The frequency-dependent electrical conductivity tensor $\sigma(\omega)$, for example, can be written as (Kubo 1957)

$$\sigma_{\mu\nu}(\omega) = \frac{1}{V} \int_0^\infty dt \exp(-i\omega t) \int_0^{\beta=1/kT} d\lambda \langle J^\nu(-i\hbar\lambda) J^\mu(t) \rangle, \quad (1)$$

where V is the volume of the system, and J is the current operator in the unperturbed Heisenberg picture. $\langle \dots \rangle$ denotes a thermodynamic average. This expression, although very general and exact, is not suitable for practical calculations. However, by making some additional assumptions one can derive an equation which is more useful. In particular, one assumes a one-electron picture of the electronic system, considers merely elastic scattering by static impurities and neglects the motion of the ions. The diagonal components of the electrical conductivity tensor of a disordered metallic conductor at zero temperature, that is with disorder originating from the atomic arrangement only, can then be written as (Greenwood 1958, Chester and Thellung 1959, Kubo *et al.* 1959, Verboven 1960, Economou 1983)

$$\sigma_{\mu\mu} = \frac{\pi\hbar}{V} \langle \text{Tr} [\delta(\epsilon - \mathbf{H}) J^\mu \delta(\epsilon - \mathbf{H}) J^\mu] \rangle_{\text{conf}}, \quad \mu \in \{x, y, z\}. \quad (2)$$

This is one form of the Kubo–Greenwood equation. By using the Green function G of the system which is given by (Economou 1983)

$$\delta(\epsilon - \mathbf{H}) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} [G^+(\epsilon)], \quad (3)$$

one obtains an alternative form

$$\sigma_{\mu\mu} = \frac{\hbar}{\pi V} \langle \text{Tr} (J^\mu \text{Im} [G^+(\epsilon)] J^\mu \text{Im} [G^+(\epsilon)]) \rangle_{\text{conf}}, \quad (4)$$

where J^μ denotes the current operator in the μ th spatial direction. The average has to be taken over all possible configurations of the disordered system in both cases.

If one introduces the concepts of multiple-scattering theory, one uses Green functions rather than wavefunctions to describe the electronic structure. The formulation of the KKR–CPA is based on the so-called scattering-path operator τ , which is related to the one-particle Green function by (Faulkner and Stocks 1980)

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \epsilon) = & \frac{2m_e}{\hbar^2} \sum_{Q, Q'} \{ Z_Q^m(\mathbf{r}_m, \epsilon) \tau_{QQ'}^{mn}(\epsilon) Z_{Q'}^{\dagger n}(\mathbf{r}'_n, \epsilon) \\ & - [Z_Q^m(\mathbf{r}_m, \epsilon) Z_{i, Q'}^{\dagger n}(\mathbf{r}'_n, \epsilon) \theta(r' - r) + Z_{i, Q}^m(\mathbf{r}_m, \epsilon) Z_{Q'}^{\dagger n}(\mathbf{r}'_n, \epsilon) \theta(r - r')] \delta_{mn} \delta_{QQ'} \} \end{aligned} \quad (5)$$

where $\mathbf{r} = \mathbf{R}_m + \mathbf{r}_m$, $\mathbf{r}' = \mathbf{R}_n + \mathbf{r}'_n$, and Z and Z_i are regular and irregular solutions of the radial Schrödinger or Dirac equation respectively. $\theta(r)$ is the usual step function. The angular momentum indices Q may either denote a non-relativistic (e.g. the (l, m_l) representation) or a relativistic representation such as the λ or γ representation (Onodera and Okazaki 1966). The Green function is a 4×4 matrix in the relativistic case, and a scalar otherwise. As the scattering-path operator contains the same information as the Green function or the wavefunction, the Kubo–Greenwood equation can be rewritten in terms of this operator, yielding

$$\sigma_{\mu\mu}(\epsilon) = -\frac{m_e^2}{\pi \hbar^3 V} \sum_{z_1, z_2} s_{z_1, z_2} \sum_{mm'} \sum_{\substack{Q_1, Q_2 \\ Q_3, Q_4}} \langle J_{Q_4 Q_1}^{m\mu}(z_2, z_1) \tau_{Q_1 Q_2}^{mn}(z_1) J_{Q_2 Q_3}^{m\mu}(z_1, z_2) \tau_{Q_3 Q_4}^{nm}(z_2) \rangle_{\text{conf}}, \quad (6)$$

where $s_{z_1, z_2} = 2\delta_{z_1, z_2} - 1$, and z_1 and z_2 are the two side limits of the complex energies defined by $z_{1,2} = \epsilon \pm i\eta$, with $\eta \rightarrow 0$. The decomposition of eqn. (4) into four terms avoids the explicit occurrence of expressions of the type ‘ $\text{Im } G$ ’. $J^{m\mu}$ are the matrix elements of the current operator with respect to the functions Z^m in cell m . Expressions for these matrix elements will be derived in the next section. Equation (6) is the starting point for the formulation of the Kubo–Greenwood equation in the framework of the KKR–CPA. Butler (1985) showed how to perform the explicit configuration average in eqn. (6) analytically and obtained an expression for the

electrical conductivity tensor in terms of KKR-like quantities:

$$\begin{aligned} \sigma_{\mu\mu} = & -\frac{m_e^2}{\pi\hbar^3\Omega} \sum_{z_1, z_2} S_{z_1, z_2} \\ & \times \left(\sum_{\alpha, \beta} c^\alpha c^\beta \tilde{J}^{\alpha\mu}(z_2, z_1) \underbrace{\left[1 - \chi^{\text{CPA}}(z_1, z_2) \omega(z_1, z_2)\right]^{-1}}_{\text{VC}} \chi^{\text{CPA}}(z_1, z_2) \tilde{J}^{\beta\mu}(z_1, z_2) \right. \\ & \left. + \sum_{\alpha} c^\alpha \tilde{J}^{\alpha\mu}(z_2, z_1) \tau^{\text{CPA}}(z_1) J^{\alpha\mu}(z_1, z_2) \tau^{\text{CPA}}(z_2) \right), \end{aligned} \quad (7)$$

where Ω is the volume of the unit cell. In eqn. (7), angular momentum indices have been omitted for simplicity. The matrix quantities are to be multiplied in a straightforward way. The scattering operators occurring in this equation are averaged with respect to the CPA medium; the scattering path operator τ^{CPA} is related to the CPA t matrix (coherent single-site t matrix) and the structure constants $G^0(\mathbf{k})$ by a Brillouin zone integral:

$$\tau^{\text{CPA}}(z) = \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{\text{BZ}} \tau(\mathbf{k}, z) d^3k, \quad (8)$$

with

$$\tau(\mathbf{k}, z) = \left\{ \left[t^{\text{CPA}}(z) \right]^{-1} - G^0(\mathbf{k}, z) \right\}^{-1} \quad (9)$$

and χ^{CPA} is essentially the Brillouin zone average of a pair of operators $\tau(\mathbf{k}, z)$ defined in eqn. (9).

$$\chi^{\text{CPA}}(z_1, z_2) = \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{\text{BZ}} \tau(\mathbf{k}, z_1) \tau(\mathbf{k}, z_2) d^3k - \tau^{\text{CPA}}(z_1) \tau^{\text{CPA}}(z_2). \quad (10)$$

\tilde{J}^α in eqn. (7) is related to the current operator by $\tilde{J}^\alpha = D^\alpha J^\alpha D^\alpha$, where D^α is the CPA impurity operator with respect to the component α and D^α is the corresponding transposed operator (Faulkner and Stocks 1980).

The quantity ω in eqn. (7) contains the CPA single-site \mathbf{t} matrix \mathbf{t}^{CPA} and the CPA scattering-path operator τ^{CPA} . Using an auxiliary quantity x^α defined as

$$x^\alpha(z) = \left[1 - \Delta m^\alpha(z) \tau^{\text{CPA}}(z) \right] \Delta m^\alpha(z), \quad (11)$$

with $\Delta m^\alpha = (\mathbf{t}^{\text{CPA}})^{-1} - (\mathbf{t}^\alpha)^{-1}$, $\omega(z_1, z_2)$ is given by

$$\omega(z_1, z_2) = \sum_{\alpha} c^\alpha x^\alpha(z_1) x^\alpha(z_2). \quad (12)$$

Equation (7) includes all contributions to the electrical conductivity. If one replaces the right-hand side of eqn. (12) by the product of the average

$$\left(\sum_{\alpha} c^\alpha x^\alpha(z_1) \right) \left(\sum_{\alpha} c^\alpha x^\alpha(z_2) \right), \quad (13)$$

$\omega = 0$, because the CPA condition implies that each term in large parentheses in eqn. (13) vanishes. In eqn. (7) this approximation leads to a considerable simplification because the term indicated as VC then reduces to a unity matrix. This simplification corresponds to a suppression of vertex corrections to the electrical conductivity. One

can assess the importance of these corrections by simply calculating the conductivity with and without this simplification.

Without vertex corrections the Kubo–Greenwood equation simplifies considerably:

$$\sigma_{\mu\mu}(\epsilon) = - \frac{m_e^2}{\pi \hbar^3 \Omega} \left[\frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{\text{BZ}} d^3 k \left(\sum_{z_1, z_2} c^\alpha c^\beta \tilde{J}^{\alpha\mu}(z_2, z_1) \tau(\mathbf{k}, z_1) \tilde{J}^{\beta\mu}(z_1, z_2) \tau(\mathbf{k}, z_2) \right) + \sum_{z_1, z_2} c^\alpha c^\beta \tilde{J}^{\alpha\mu}(z_2, z_1) \tau^{\text{CPA}}(z_1) [J^{\alpha\mu}(z_1, z_2) - \tilde{J}^{\beta\mu}(z_1, z_2)] \tau^{\text{CPA}}(z_2) \right] \quad (14)$$

and now merely contains an integral over three scalar quantities instead of an integral over the much larger matrix in eqn. (10)

An evaluation of eqn (7) or (14) is possible once the KKR–CPA equations have been solved and the scattering-path operator τ^{CPA} has been determined. What remains to be done is to calculate the current operators in the corresponding relativistic or non-relativistic representation and, for eqn (7), to calculate the Brillouin zone average of a product of two inverse KKR matrices $\tau(\mathbf{k}, z)$ in an efficient way.

§ 3. CURRENT OPERATORS

In this section, explicit expressions for the non-relativistic and the relativistic current matrix elements and the relationship between the current operators, J^x , J^y and J^z are derived. Moreover, the non-relativistic operators are related to the relativistic operators.

3.1. Non-relativistic expression

In the framework of non-relativistic theory the current operator is given by

$$\mathbf{j} = \frac{e}{m_e} \mathbf{p} = - \frac{ie\hbar}{m_e} \nabla \quad (15)$$

and the matrix elements needed for the evaluation of the Kubo–Greenwood equation are

$$J_{LL'}^{\alpha\mu}(z_1, z_2) = - \frac{ie\hbar}{m_e} \int_{\text{WS}} d^3 r Z_L^{\alpha*}(\mathbf{r}, z_1) \frac{\partial}{\partial r_\mu} Z_{L'}^\alpha(\mathbf{r}, z_2), \quad (16)$$

where the indices $L = (l, m_l)$ denote an angular momentum representation based on complex spherical harmonics:

$$Z_L^\alpha(\mathbf{r}, z) = R_l^\alpha(r, z) Y_l^{m_l}(\vartheta, \varphi). \quad (17)$$

The integral over the Wigner–Seitz cell can be replaced by an integral over the entire space by using a shape function for the Wigner–Seitz cell and by substituting

$$\hat{R}_l^\alpha(r) = R_l^\alpha(r) \Theta^{\text{WS}}(\mathbf{r}), \quad \text{where} \quad \Theta^{\text{WS}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & \mathbf{r} \in \text{WS}, \\ 0 & \text{otherwise,} \end{cases} \quad (18)$$

for R_l^α , where WS is the Wigner–Seitz sphere. For a spherical domain (e.g. a muffin-tin sphere of radius r_{MT} or a sphere corresponding to the Wigner–Seitz sphere with

radius r_{WS}), $\Theta^{\text{WS}}(\mathbf{r}) = \Theta(r_{\text{MT}} - r)$ or $\Theta^{\text{WS}}(\mathbf{r}) = \Theta(r_{\text{WS}} - r)$ respectively. Using this expression and applying the gradient formula (Rose 1957) for spherical harmonics the derivative in eqn. (16) can be written as

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r_\mu} [\hat{R}_l^\alpha(r) Y_l^{m_l}] = & \left[- \left(\frac{l'+1}{2l'+1} \right)^{1/2} \left(\frac{\partial}{\partial r} \hat{R}_l^\alpha(r) - l' \frac{\hat{R}_l^\alpha(r)}{r} \right) \right. \\ & \times \sum_{k=-1}^1 C(l'+1, 1, l', m_l - k, k, m_l) Y_{l'+1}^{m_l - k}(\varphi_k)_\mu \\ & + \left(\frac{l'}{2l'+1} \right)^{1/2} \left(\frac{\partial}{\partial r} \hat{R}_l^\alpha(r) + (l'+1) \frac{\hat{R}_l^\alpha(r)}{r} \right) \\ & \left. \times \sum_{k=-1}^1 C(l'-1, 1, l', m_l - k, k, m_l) Y_{l'-1}^{m_l - k}(\xi_k)_\mu \right] \quad (19) \end{aligned}$$

The vectors ξ are given by

$$\xi_1 = -\frac{1}{2^{1/2}}(1, i, 0), \quad \xi_0 = (0, 0, 1), \quad \xi_{-1} = \frac{1}{2^{1/2}}(1, -i, 0), \quad (20)$$

and C are the usual Clebsch–Gordan coefficients $C(l, s, j, m_l, m_s, m_j)$.

Inserting this expression into eqn. (16) and exploiting the orthogonality of the spherical harmonics $Y_l^{m_l}$ yields a closed expression for the current matrix elements corresponding to a spherical integration domain (e.g. a muffin-tin sphere):

$$\begin{aligned} J_{LL'}^{\alpha\mu, \text{MT}} = & -\frac{i\hbar}{m_e} \left\{ - \left(\frac{l'+1}{2l'+1} \right)^{1/2} \left[\int_0^{r_{\text{MT}}} r^2 dr R_l^\alpha(r) \left(\frac{\partial}{\partial r} R_l^\alpha(r) - \frac{l'}{r} R_l^\alpha(r) \right) \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{R_l^\alpha(r_{\text{MT}}) R_{l'}^\alpha(r_{\text{MT}}) r_{\text{MT}}^2}{2} \right] \right. \\ & \times \sum_{k=-1}^1 C(l'+1, 1, l', m_l - k, k, m_l) \delta_{l, l'+1} \delta_{m_l, m_l - k}(\xi_k)_\mu \\ & + \left(\frac{l'}{2l'+1} \right)^{1/2} \left[\int_0^{r_{\text{MT}}} r^2 dr R_l^\alpha(r) \left(\frac{\partial}{\partial r} R_l^\alpha(r) + \frac{l'+1}{r} R_l^\alpha(r) \right) \right. \\ & \left. \left. - \frac{R_l^\alpha(r_{\text{MT}}) R_{l'}^\alpha(r_{\text{MT}}) r_{\text{MT}}^2}{2} \right] \right. \\ & \left. \times \sum_{k=-1}^1 C(l'-1, 1, l', m_l - k, k, m_l) \delta_{l, l'-1} \delta_{m_l, m_l - k}(\xi_k)_\mu \right\} \quad (21) \end{aligned}$$

The matrix structures of J^x and J^z are given in tables 1 and 2 respectively. Because the current matrices are not independent of each other, only one such matrix has to be calculated. The other components can then be obtained by exploiting the commutation relations $[L^z, J^x] = i\hbar J^y$ and $[L^x, J^y] = i\hbar J^z$:

$$J_{LL'}^y = -i(m_l - m_{l'}) J_{LL'}^z \quad (22)$$

and

$$\begin{aligned}
 J_{LL'}^z = & \frac{1}{2i} \sum_{l''} \left(\{ [l''(l''+1) - m_{l''}(m_{l''}+1)]^{1/2} \delta_{m_l, m_{l''}+1} \right. \\
 & + [l''(l''+1) - m_{l''}(m_{l''}-1)]^{1/2} \delta_{m_l, m_{l''}-1} \} \delta_{l, l''} J_{LL'}^y \\
 & - \{ [l'(l'+1) - m_{l'}(m_{l'}+1)]^{1/2} \delta_{m_{l'}, m_{l'}+1} \\
 & + [l'(l'+1) - m_{l'}(m_{l'}-1)]^{1/2} \delta_{m_{l'}, m_{l'}-1} \} \delta_{l', l''} J_{LL'}^y \}. \quad (23)
 \end{aligned}$$

If the domain of integration in eqn. (6) is not a sphere, the integration in eqn. (21) can be carried out using a set of special directions. In this case the symmetry is lower and extra matrix elements occur in the current matrix. In tables 1 and 2 these elements are indicated as lower-case letters for the case of cubic symmetry of the domain.

3.2. Relativistic expression

The relativistic current operator is defined in terms of the relativistic velocity operator:

$$\mathbf{j} = e\mathbf{v} = ec\boldsymbol{\alpha}, \quad (24)$$

where $\boldsymbol{\alpha}$ are the Dirac matrices (Rose 1961). The matrix elements needed for the evaluation of the Kubo–Greenwood equation are

$$J_{\Lambda\Lambda'}^{\alpha\mu}(z_1, z_2) = ec \int_{\text{WS}} d^3r Z_{\Lambda}^{\dagger\alpha}(\mathbf{r}, z_1) \alpha_{\mu} Z_{\Lambda'}^{\alpha}(\mathbf{r}, z_2), \quad (25)$$

where $\Lambda = (\kappa, m_j)$ denotes a representation in terms of spin-angular function (Rose 1961). In this representation the scattering solutions Z are of the form

$$Z_{\Lambda}^{\alpha}(\mathbf{r}, z) = \begin{bmatrix} g_{\kappa}^{\alpha}(r, z) \chi_{\kappa}^{m_j} \\ if_{\kappa}^{\alpha}(r, z) \chi_{-\kappa}^{m_j} \end{bmatrix} \quad (26)$$

and

$$Z_{\Lambda}^{\dagger\alpha}(\mathbf{r}, z) = (g_{\kappa}^{\alpha}(r, z) \chi_{\kappa}^{\dagger m_j}, -if_{\kappa}^{\alpha}(r, z) \chi_{-\kappa}^{\dagger m_j}). \quad (27)$$

The Dirac matrices are defined in terms of the Pauli matrices:

$$\alpha_{\mu} = \begin{bmatrix} 0 & \sigma_{\mu} \\ \sigma_{\mu} & 0 \end{bmatrix}. \quad (28)$$

Because the matrices σ merely act on χ and not on the radial functions, the current matrices can be written as

$$J_{\Lambda\Lambda'}^{\alpha\mu} = eci \int_{\text{WS}} d^3r [g_{\kappa}^{\alpha}(r) f_{\kappa'}^{\alpha}(r) \chi_{\kappa}^{\dagger m_j} \sigma_{\mu} \chi_{-\kappa'}^{m_{j'}} - f_{\kappa}^{\alpha}(r) g_{\kappa'}^{\alpha}(r) \chi_{-\kappa}^{\dagger m_j} \sigma_{\mu} \chi_{\kappa'}^{m_{j'}}]. \quad (29)$$

If the integration volume refers to spherical symmetry, this result can be further simplified to

$$J_{\Lambda\Lambda'}^{\alpha\mu, \text{MT}} = eci (R_{\kappa\kappa'}^{\alpha} W_{\kappa-\kappa'}^{\mu, m_j, m_{j'}} - R_{\kappa'\kappa}^{\alpha} W_{-\kappa, \kappa'}^{\mu, m_j, m_{j'}}), \quad (30)$$

where

$$R_{\kappa\kappa'}^{\alpha} = \int_0^{r_{\text{MT}}} r^2 dr g_{\kappa}^{\alpha}(r) f_{\kappa'}^{\alpha}(r) \quad (31)$$

and

$$W_{\kappa\kappa'}^{\mu, m_j, m_{j'}} = \int d\Omega \chi_{\kappa}^{\dagger, m_j} \sigma_{\mu} \chi_{\kappa'}. \quad (32)$$

Because, as in the non-relativistic case, the current operators depend on each other, calculation of for example the x component is sufficient:

$$W_{\kappa\kappa'}^{x, m_j, m_{j'}} = \delta_{l, l'} \sum_{m_s} C(l, \frac{1}{2}, j, m_j - m_s, m_s, m_j) C(l', \frac{1}{2}, j', m_{j'} + m_s, -m_s, m_{j'}) \times \delta_{m_j, m_{j'} + 2m_s}. \quad (33)$$

The structures of the current matrices J^x and J^z are shown in tables 3 and 4 respectively. For integration volumes with lower than spherical symmetry, extra matrix elements occur indicated by lower-case letters in tables 3 and 4 for cubic symmetry.

As in the case of the non-relativistic current matrix elements the various spatial components are related to each other. Using the commutation relation between J and L , one obtains

$$J_{\Lambda\Lambda'}^y = -i(m_j - m_{j'}) J_{\Lambda\Lambda'}^x, \quad (34)$$

and

$$\begin{aligned} J_{\Lambda\Lambda'}^z &= \frac{1}{2i} \sum_{\Lambda''} \sum_{m_s} (C(l, \frac{1}{2}, j, m_l, m_s, m_j) C(l'', \frac{1}{2}, j'', m_l'', m_s, m_j'') \\ &\times \{ [l''(l''+1) - m_l''(m_l''+1)]^{1/2} \delta_{m_l, m_l''+1} \\ &+ [l''(l''+1) - m_l''(m_l''-1)]^{1/2} \delta_{m_l, m_l''-1} \} \delta_{l, l''} J_{\Lambda''\Lambda'}^y \\ &- C(l'', \frac{1}{2}, j'', m_l'', m_s, m_j'') C(l', \frac{1}{2}, j', m_l', m_s, m_j') \\ &\times \{ [l'(l'+1) - m_l'(m_l'+1)]^{1/2} \delta_{m_l', m_l'+1} \\ &+ [l'(l'+1) - m_l'(m_l'-1)]^{1/2} \delta_{m_l', m_l'-1} \} \delta_{l'', l'} J_{\Lambda\Lambda''}^y). \end{aligned} \quad (35)$$

3.3. Relation between non-relativistic and relativistic current operators

The relativistic current operator can be expanded yielding the non-relativistic expression as a leading term plus corrections of the order of $1/c^2$ (Wang and Callaway 1974) and higher-order terms:

$$\mathbf{j} = \frac{e}{m_e} \left(-i\hbar\nabla + \frac{\hbar}{4m_e c^2} \sigma \times \nabla V(\mathbf{r}) + \dots \right) = \mathbf{j}^{(0)} + \mathbf{j}^{(1)} + \dots, \quad (36)$$

where V is the potential of the system and σ is the Dirac spin operator.

To allow for a direct comparison of the non-relativistic current operator $\mathbf{j}^{(0)}$ and the relativistic current operators \mathbf{j} , one has to calculate the non-relativistic current operator in the relativistic representation. The evaluation is analogous to that of eqn. (21). The result for the matrix elements $J_{\Lambda\Lambda'}^{\omega, \text{MT}}$ is similar to eqn. (21) except that it contains extra Clebsch–Gordan coefficients and two contributions corresponding to the g and the f components of the Dirac four-spinor. No mixed terms occur as they do in eqn. (31). The operators $-ie\hbar/m_e\nabla$ and eca can then be directly compared.

The first correction term in eqn (36) can also be calculated in a fairly simple way. Owing to the cross-product, one has to calculate two terms of the form

$$\sigma_\mu \frac{\partial V(\mathbf{r})}{\partial r_\nu} \quad (37)$$

for each component of $\sigma \times \nabla V$. The expression $\partial V/\partial r_\nu$ can be transformed to spherical coordinates and expressed in terms of complex spherical harmonics:

$$\frac{\partial V(\mathbf{r})}{\partial r_\nu} = \frac{\partial V(\mathbf{r})}{\partial r} \begin{cases} \sin \vartheta \cos \varphi \\ \sin \vartheta \sin \varphi \\ \cos \vartheta \end{cases} = \frac{\partial V(\mathbf{r})}{\partial r} \begin{cases} \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{1/2} (Y_1^{-1} - Y_1^1), & \nu = x, \\ i \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{1/2} (Y_1^{-1} + Y_1^1) & \nu = y, \\ \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} Y_1^0, & \nu = z. \end{cases} \quad (38)$$

Using the scattering solutions of eqns (26) and (27), one can then write

$$\begin{aligned} & \int_{\text{MT}} d^3 r Z_{A'}^{\alpha'}(\mathbf{r}, z_1) \left(\sigma_\mu \frac{\partial V(\mathbf{r})}{\partial r_\nu} \right) Z_{A'}^{\alpha'}(\mathbf{r}, z_2) \\ &= \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} \int_0^{r_{\text{MT}}} r^2 dr g_{k'}^{\alpha'}(r) g_{k'}^{\alpha'}(r) \frac{\partial V(\mathbf{r})}{\partial r} \\ & \times \sum_{m_s, m_\xi} C(l, \frac{1}{2}, j, m_l, m_s, m_j) C(l', \frac{1}{2}, j', m_l', m_s', m_j') \\ & \times \sigma_{m_s, m_\xi} \begin{cases} \frac{1}{2} (\mathcal{G}_{L, L'}^{(1, -1)} - \mathcal{G}_{L, L'}^{(1, 1)}), & \nu = x \\ \frac{i}{2} (\mathcal{G}_{L, L'}^{(1, -1)} + \mathcal{G}_{L, L'}^{(1, 1)}), & \nu = y \\ \mathcal{G}_{L, L'}^{(1, 0)}, & \nu = z \end{cases} \\ & + \text{corresponding } f \text{ contribution} \end{aligned} \quad (39)$$

Here σ_{m_s, m_ξ} denotes the matrix elements of the ordinary 2×2 Pauli matrices. The triple products of spherical harmonics occurring in eqn. (39) have been represented by Gaunt coefficients \mathcal{G} defined as

$$\mathcal{G}_{L, L'}^{L''} = \int d\Omega (Y_l^{m_l})^* Y_{l'}^{m_{l'}} Y_{l''}^{m_{l''}}. \quad (40)$$

There are six contributions which have to be calculated using eqn. (39) and put together to yield the first corrections $\mathbf{j}^{(1)}$ to the non-relativistic current operator $\mathbf{j}^{(0)}$.

§ 4. BRILLOUIN ZONE AVERAGE OF TWO INVERSE KORRINGA-KOHN-ROSTOKER MATRICES

Solving the KKR-CPA equations requires an integration of the inverse KKR matrix $\tau(\mathbf{k}, z)$ over the Brillouin zone in order to obtain the CPA scattering-path operator τ^{CPA} (eqn. (8)). In practice this means that each of the matrix elements $\tau_{QQ'}(\mathbf{k}, z)$ has to be integrated separately. This task is simplified if one takes into account that many of these matrix elements vanish or are related to each other owing

to symmetry. Solving eqn. (10) means integration of each element $\tau_{QQ'}(\mathbf{k}, z_1)\tau_{Q''Q'''}(\mathbf{k}, z_2)$ over the Brillouin zone. For a relativistic representation and $l_{\max} = 3$, for example, there are 32^4 such elements to integrate. Therefore it is essential to know the matrix structure of χ^{CPA} in order to be able to compute χ^{CPA} efficiently. Moreover, in most cases an integration over the entire Brillouin zone is not necessary but can be reduced to the irreducible part of the Brillouin zone (IBZ) by making use of the rotation group \mathcal{P} corresponding to the underlying crystal structure. For cubic symmetry, for example, there are 48 such point-group symmetry operations and the Brillouin zone integrals can be reduced to integrals over one fortyeighth of the zone. The general expression is given by

$$\tau_{QQ'}^{\text{CPA}}(z) = \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{\text{IBZ}} d^3k \sum_{R \in \mathcal{P}} \sum_{Q_1 Q_2} D_{QQ_1}(R) \tau_{Q_1 Q_2}(\mathbf{Rk}, z) D_{Q_2 Q'}^\dagger(R), \quad (41)$$

$$\begin{aligned} \chi_{QQ'Q''Q'''}^{\text{CPA}}(z_1, z_2) &= \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{\text{IBZ}} d^3k \sum_{R \in \mathcal{P}} \sum_{\substack{Q_1 Q_2 \\ Q_3 Q_4}} D_{QQ_1}(R) \tau_{Q_1 Q_2}(\mathbf{Rk}, z) \\ &\quad \times D_{Q_2 Q'}^\dagger(R) D_{Q'' Q_3}(R) \tau_{Q_3 Q_4}(\mathbf{Rk}, z) D_{Q_4 Q'''}^\dagger(R), \end{aligned} \quad (42)$$

where the matrices $D(R)$ contain blockwise the Clebsch–Gordan coefficients of the irreducible representation of $R \in \mathcal{P}$. \mathcal{P} refers to the point group of order $|\mathcal{P}|$. Regrouping the matrix elements, one obtains for the simplest case where $\tau(\mathbf{k}) = \tau(\mathbf{Rk})$ for all R

$$\tau_{QQ'}^{\text{CPA}}(z) = \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{\text{IBZ}} d^3k \sum_{Q_1 Q_2} S_{QQ'}^{(Q_1 Q_2)} \tau_{Q_1 Q_2}(\mathbf{k}, z), \quad (43)$$

with

$$S_{QQ'}^{(Q_1 Q_2)} = \sum_{R \in \mathcal{P}} D_{QQ_1}(R) D_{Q_2 Q'}^\dagger(R), \quad (44)$$

and

$$\chi_{QQ'Q''Q'''}^{\text{CPA}}(z_1, z_2) = \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{\text{IBZ}} d^3k \sum_{\substack{Q_1 Q_2 \\ Q_3 Q_4}} R_{QQ'Q''Q'''}^{(Q_1, Q_2, Q_3, Q_4)} \tau_{Q_1 Q_2}(\mathbf{k}, z_1) \tau_{Q_3 Q_4}(\mathbf{k}, z_2), \quad (45)$$

with

$$R_{QQ'Q''Q'''}^{(Q_1, Q_2, Q_3, Q_4)} = \sum_{R \in \mathcal{P}} D_{QQ_1}(R) D_{Q_2 Q'}^\dagger(R) D_{Q'' Q_3}(R) D_{Q_4 Q'''}^\dagger(R). \quad (46)$$

If $\tau(\mathbf{k}) \neq \tau(\mathbf{Rk})$ for some $R \in \mathcal{P}$, the integrations in eqns. (43) and (45) have to be extended to more than one irreducible segment of the Brillouin zone and the sums in eqns. (44) and (46) have to be restricted accordingly. Fortunately, many of the coefficients S and R vanish. If, for example, for a given pair (QQ') all $S_{QQ'}^{(Q_1 Q_2)}$ vanish, the corresponding matrix element $\tau_{QQ'}^{\text{CPA}}$ is zero. Identical elements of τ can be found in the following way. One chooses two elements $\tau_{QQ'}$ and $\tau_{PP'}$. Then one compares the two matrices $S_{QQ'}^{(Q_1 Q_2)}$ and $S_{PP'}^{(P_1 P_2)}$ element by element. If the matrices are identical, the two elements of τ are identical. For χ the same can be done with the only difference that matrices with four indices have to be compared.

The matrix structures of τ^{CPA} and χ^{CPA} were analysed in this way for cubic crystal symmetry. For τ^{CPA} , one recovers the well known matrix structure (Staunton *et al.* 1980, Weinberger 1990). Table 5 shows how many numerically

Table 5. Number of numerically different elements of the CPA-scattering-path operator τ and the Brillouin-zone averaged product χ^{CPA} . For χ , only elements with $\Delta l = \pm 1$ have been taken into account. Elements with different signs are considered identical. Non-relativistic representation, (l, m_l) representation (real spherical harmonics); relativistic representations, λ -, γ - and (l, m_l, m_s) representation (see Staunton *et al.* (1980) for definitions of the relativistic representations).

l_{\max}	Non-relativistic		Relativistic		Relativistic		Relativistic	
	τ CPA	χ^{CPA}	τ CPA	χ^{CPA}	τ CPA	χ^{CPA}	τ CPA	χ^{CPA}
1	2	2	3	24	3	24	5	28
2	4	40	7	648	11	686	14	702
3	13	512	17	5334			Not determined	

different values the matrices τ^{CPA} and χ^{CPA} contain (not counting the zero value). As one can see, the number is comparatively small. In a calculation of χ^{CPA} , one can therefore restrict the evaluation and integration of the integrand $\tau_{Q_1 Q_2}(\mathbf{k}, z_1) \tau_{Q_3 Q_4}(\mathbf{k}, z_2)$ to the set of indices identified in this way. The indices have to be calculated only once and can be kept in tabulated form.

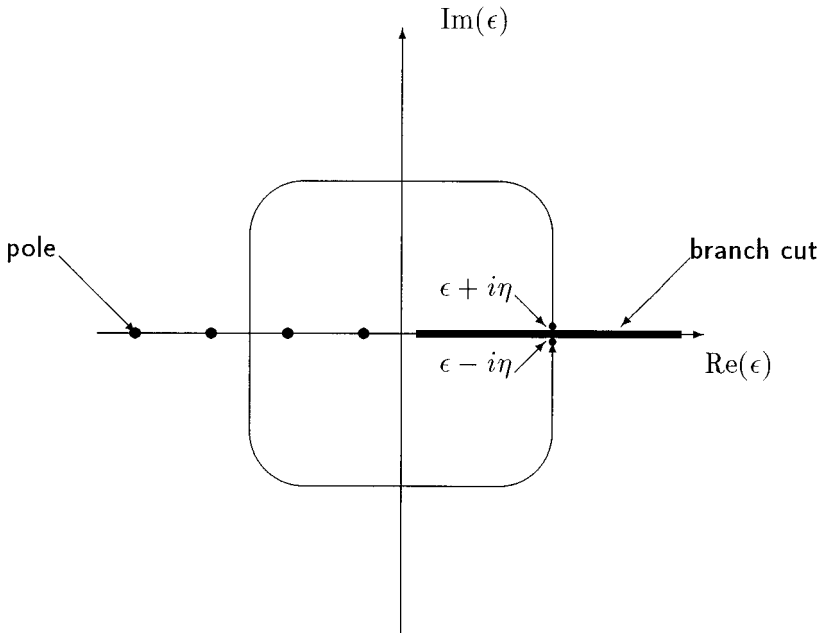
Note that the number of different elements for $l_{\text{max}} = 2$ in the non-relativistic representation given in Table 5 (40) differs from a value (114) given by Swihart *et al.* (1986).

§ 5. COMPLEX ENERGIES

The evaluation of eqn. (6) requires the determination of operators for complex energies which lie above and below the real axis. In normal electronic structure calculations, however, only energies $\epsilon + i\eta$ with a positive imaginary part are usually encountered so that care has to be taken when energies $\epsilon - i\eta$ are involved as is the case in conductivity calculations. For $\eta \rightarrow 0$ there are fairly simple relations between the various quantities $A(\epsilon + i\eta)$ and $A(\epsilon - i\eta)$ used in the calculation, where A is any of the operators of interest in the current context. These relations will be derived now.

Because one is mostly dealing with energies which lie in the continuous spectrum of the alloy Hamiltonian, one has to choose a path from $\epsilon + i\eta$ to $\epsilon - i\eta$ which avoids the discontinuous branch cut only the real axis (Economou 1983). A possible path describing an angle of 2π is shown in the figure. One can write

$$\epsilon - i\eta = \underbrace{\exp(2\pi i)}_1 (\epsilon + i\eta) \quad \text{for } \eta \rightarrow 0. \quad (47)$$



Schematic representation of the spectrum of $G(\epsilon)$ showing a path from $\epsilon + i\eta$ to $\epsilon - i\eta$ (for $\eta \rightarrow 0$).

5.1. Wave-vector

One the energy shell, $k^2 = \epsilon$ (in atomic units which are used throughout this section). Denoting for a moment $k_z = z^{1/2}$, $z = \epsilon \pm i\eta$, one can write

$$\begin{aligned} k_{\epsilon - i\eta} &= (\epsilon - i\eta)^{1/2} = [\exp(2\pi i)]^{1/2} (\epsilon + i\eta)^{1/2} = \exp(\pi i) (\epsilon + i\eta)^{1/2} \\ &= -(\epsilon + i\eta)^{1/2} = -k_{\epsilon + i\eta}. \end{aligned} \quad (48)$$

5.2. Phase shifts

The scattering behaviour of a spherically symmetrical scatterer can be characterized by its phase shifts. These shifts can be written as (Weinberger 1990)

$$\cot \delta_l = \frac{\gamma_l n_l(kr) - kn_l'(kr)}{\gamma_l j_l(kr) - kj_l'(kr)}, \quad (49)$$

where $\gamma = R'/R$ is the logarithmic derivative at the sphere boundary. The Bessel and Neumann functions and their derivatives satisfy the following parity relations (Abramowitz and Stegun 1964):

$$\begin{aligned} j_l(-kr) &= (-1)^l j_l(kr), & n_l(-kr) &= (-1)^{l+1} n_l(kr), \\ j_l'(-kr) &= (-1)^{l+1} j_l'(kr), & n_l'(-kr) &= (-1)^l n_l'(kr). \end{aligned} \quad (50)$$

This yields

$$\cot[\delta_l(\epsilon + i\eta)] = -\cot[\delta_l(\epsilon - i\eta)]. \quad (51)$$

The same relation holds for the relativistic phase shifts.

5.3. t matrix and scattering amplitude

The single-site t matrix and the scattering amplitude f can be expressed in terms of the phase shift:

$$t_{QQ}(\epsilon + i\eta) = -\frac{1}{k} \underbrace{\exp[i\delta_Q(\epsilon + i\eta)] \sin[\delta_Q(\epsilon + i\eta)]}_{j_Q} \delta_{QQ}. \quad (52)$$

Using eqns. (48) and (51), one obtains

$$\begin{aligned} f_Q(\epsilon - i\eta) &= -f_Q^*(\epsilon + i\eta), \\ t_{QQ}(\epsilon - i\eta) &= t_{QQ}^*(\epsilon + i\eta). \end{aligned} \quad (53)$$

5.4. Wavefunctions and current matrix elements

The solution of the wave equation in a constant potential can be written as (Weinberger 1990)

$$Z_A^{\text{free}}(\epsilon + i\eta, r) = \begin{cases} k[n_l(kr) - \cot \delta_{\kappa} j_l(kr)] \chi_{\kappa}^{m_j}, \\ i \frac{\text{sgn}(\kappa) k^2}{c} [\bar{n}_l(kr) - \cot \delta_{\kappa} \bar{j}_l(kr)] \chi_{-\kappa}^{m_j}, \end{cases} \quad (54)$$

when the Dirac equation is used. Using eqns. (48)–(51), one obtains

$$Z_A^{\text{free}}(\epsilon - i\eta, r) = (-1)^l Z_A^{\text{free}}(\epsilon + i\eta, r). \quad (55)$$

As the wavefunctions in the muffin-tin sphere are continuously matched to the free functions at the muffin-tin sphere, eqn (55) also applies to the wavefunction in the entire Wigner–Seitz cell. For the current matrix elements, one then easily obtains the following relations:

$$\begin{aligned} J_{QQ'}^{\omega}(\epsilon - i\eta, \epsilon - i\eta) &= (-1)^{l+l'} J_{QQ'}^{\omega}(\epsilon + i\eta, \epsilon + i\eta), \\ J_{QQ'}^{\omega}(\epsilon - i\eta, \epsilon + i\eta) &= (-1)^l J_{QQ'}^{\omega}(\epsilon + i\eta, \epsilon + i\eta), \\ J_{QQ'}^{\omega}(\epsilon + i\eta, \epsilon - i\eta) &= (-1)^{l'} J_{QQ'}^{\omega}(\epsilon + i\eta, \epsilon + i\eta). \end{aligned} \quad (56)$$

5.5. k -space structure constants and scattering operators

The k -space structure constants for energies with negative imaginary part $z = \epsilon - i\eta$ can now be derived from the usual structure constants for $z = \epsilon + i\eta$ by substituting each $k = \epsilon^{1/2}$ occurring in the corresponding expression for G^0 by $-k$. One can use an expression for G^0 given by Davis (1971), where a trivial diagonal part is separated off the actual structure constants B :

$$G_{QQ'}^0(\mathbf{k}, \epsilon + i\eta) = B_{QQ'}(\mathbf{k}, \epsilon + i\eta) + i\epsilon^{1/2}\delta_{QQ'}. \quad (57)$$

An evaluation of these structure constants B yields

$$G_{QQ'}^0(\mathbf{k}, \epsilon - i\eta) = (-1)^{l-l'} B_{QQ'}(\mathbf{k}, \epsilon + i\eta) - i\epsilon^{1/2}\delta_{QQ'}. \quad (58)$$

For $\tau(\mathbf{k}, \epsilon)$ given by eqn. (9) a very similar expression can be derived:

$$\tau_{QQ'}(\mathbf{k}, \epsilon - i\eta) = (-1)^{l-l'} [\tau_{Q'Q}(\mathbf{k}, \epsilon + i\eta)]^*. \quad (59)$$

If one integrates $\tau(\mathbf{k}, \epsilon)$ over the Brillouin zone, all matrix elements with $\Delta l \neq 2n$, $n \in \mathbb{N}$, vanish and the resulting integrated matrix is symmetric, thus yielding

$$\tau_{QQ'}^{\text{CPA}}(\epsilon - i\eta) = \tau_{Q'Q}^{\text{CPA}}(\epsilon + i\eta)^*. \quad (60)$$

§ 6. SUMMARY

The details of the application of the Kubo–Greenwood equation for the electrical conductivity to disordered alloys in the framework of the KKR–CPA are given. Both a non-relativistic and a relativistic version of the formalism have been worked out. Explicit expressions for the current matrix elements are given in both versions and for the first correction term to the non-relativistic current operator. The relations between operators at complex energies just above and below the real axis are derived. Moreover, it is shown how one can use symmetry considerations to facilitate the tedious calculation of the Brillouin zone average of products of two inverse KKR matrices needed for the evaluation of the Kubo–Greenwood equation.

REFERENCES

- ABRAMOWITZ, M., and STEGUN, I. A., 1965, *Handbook of Mathematical Functions* (New York: Dover Publications).
 BANHART, J., 1998, *Phil. Mag.* **B**, **77**, 105.
 BANHART, J., and EBERT, H., 1995, *Europhys. Lett.*, **32**, 517.
 BANHART, J., EBERT, H., and WEINBERGER, P., 1994, *Phys. Rev. B*, **50**, 2104.
 BROWN, R. H., ALLEN, P. B., NICHOLSON, D. M., and BUTLER, W. H., 1989, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 661.

- BUTLER, W. H., 1985, *Phys. Rev. B*, **31**, 3260.
- CHESTER, G. V., and THELLUNG, A., 1959, *Proc. phys. Soc.*, **73**, 745.
- DAVIS, H. L., 1971, *Computational Methods of Band Theory*, edited by P. W. Marcus, J. F. Janak and A. R. Williams (New York: Plenum), p. 183.
- DONIACH, S., and SONDHEIMER, E. H., 1974, *Green's Functions for Solid State Physicists* (London: W. A. Benjamin).
- ECONOMOU, E. N., 1983, *Green's Functions in Quantum Physics* (Berlin: Springer).
- EDWARDS, S. F., 1958, *Phil. Mag.*, **3**, 1020.
- EHRENREICH, H., and SCHWARTZ, L. M., 1976, *Solid St. Phys.*, **31**, 149.
- FAULKNER, J. S., 1982, *Prog. Mater. Sci.*, **27**, 1.
- FAULKNER, J. S., and STOCKS, G. M., 1980, *Phys. Rev B*, **21**, 3222.
- GONIS, A., 1992, *Green Functions for Ordered and Disordered Systems* (Amsterdam: North-Holland).
- GREENWOOD, D. A., 1958, *Proc. phys. Soc.* **71**, 585.
- KUBO, R., 1957, *J. phys. Soc. Japan*, **12**, 570.
- KUBO, R., HASEGAWA, H., and HASHITSUME, N., 1959, *J. phys. Soc. Japan*, **14**, 56.
- KUBO, R., TODA, M., and HASHITSUME, N., 1985, *Statistical Physics II, Nonequilibrium Statistical mechanics*, (Berlin: Springer).
- MAHAN, G. D., 1981, *Many Particle Physics* (New York: Plenum); 1987, *Phys. Rep.*, **145**, 251.
- ONODERA, Y., and OKAZAKI, M., 1966, *J. phys. Soc. Japan*, **21**, 2400.
- RICKAYZEN, G., 1980, *Green's Functions and Condensed matter* (London: Academic Press).
- ROSE, E. M., 1957, *Elementary Theory of Angular Momentum* (New York: Wiley); 1961, *Relativistic Electron Theory* (New York: Wiley).
- SCHOTTE, K. D., 1978, *Phys. Rep.*, **46**, 93.
- STAUNTON, J., GYORFFY, B. L., and WEINBERGER, P., 1980, *J. Phys. F*, **10**, 2665.
- SWIHART, J. C., BUTLER, W. H., STOCKS, G. M., NICHOLSON, D. M., and WARD, R. C., 1986, *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 1181.
- VELICKÝ, B., 1969, *Phys. Rev.*, **184**, 614.
- VERBOVEN, E., 1960, *Physica*, **26**, 1091.
- WANG, C. S., and CALLAWAY, J., 1975, *Phys. Rev. B*, **9**, 4897.
- WEIBERGER, P., 1990, *Electron Scattering for Ordered and Disordered Matter* (Oxford University Press).
- WEINBERGER, P., LEVY, P. M., BANHART, J., SZUNYOGH, L., and ÚJFALUSSY, B., 1996, *J. Phys.: condens. Matter*, **8**, 7677.
- ZIMAN, J. M., 1967, *Electrons and Phonons* (Oxford: Clarendon).

Pressure dependence of the electrical residual resistivity of disordered alloys

John Banhart

Fraunhofer-Institute for Applied Materials Research, Lesumer Heerstrasse 36, D-28717 Bremen, Germany

(Received 25 April 1995; revised manuscript received 26 September 1995)

The pressure dependence of the electrical residual resistivity was calculated for a series of disordered Au-Pd alloys by using the Korringa-Kohn-Rostoker coherent-potential approximation and the Kubo-Greenwood equation. The changes of the density of states and of the Fermi surface caused by an external pressure applied to the alloy are discussed and related to the change in residual resistivity. The volume coefficient of the residual resistivity is calculated from the pressure-dependent resistivity and found to be in accordance with experimental findings.

I. INTRODUCTION

The theoretical understanding and the ability to calculate electronic properties of disordered alloys has greatly improved in the last ten years. The key for this success has been the Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) coherent-potential approximation (CPA), which allows for a rigorous, parameter-free description of the electronic structure of disordered systems.^{1,2} Historically the KKR-CPA was first used to determine equilibrium observables such as the linear coefficient of the low-temperature specific heat, magnetic properties, or total energies.² Then the calculations were extended to non-equilibrium transport properties, namely, the electrical conductivity,^{3,4} the thermoelectric power,^{3,5} the ordinary⁶ and extraordinary⁷ Hall coefficient or the spontaneous resistance anisotropy in ferromagnetic alloys.⁷ In most cases theory was seen to yield numerical values that were in good agreement with experimental findings.

A future task will be the extension of the theory to other, more complicated transport coefficients in order to find out whether the theoretical concepts are still appropriate for the description of the corresponding phenomena. We want to contribute to this task in the present paper by calculating the pressure dependence of the residual resistivity for the exemplary alloy system gold-palladium.

It is well known that the interatomic distance is an important parameter in metal physics and that measurements of the pressure dependence of electronic observables provide a wealth of information.⁸ The most common investigations carried out for pure metals at high pressures are electrical resistance measurements or, more precisely, measurements of the resistance caused by lattice vibrations at various temperatures and pressures. This quantity is a very sensitive probe of the lattice spacing due to the change of the Debye temperature under pressure. However, impurities or grain boundaries, e.g., can also affect the measurements and make the interpretation in terms of theoretical models difficult. In contrast to pure metals, experimental investigations on concentrated alloys at low temperatures, where disorder scattering is the prime source of resistance, are rather scarce (e.g., Ref. 9).

It is the objective of this paper to show how the residual resistivity of a series of Au-Pd alloys changes under the influence of pressure. It is the first computation of this quantity

that is completely parameter free and treats the electronic structure problem of the alloy and the electrical conductivity problem on a high level of sophistication. There have been calculations of the change of the band structure of pure metals under the influence of pressure (e.g., Refs. 10–12) and simple calculations of the pressure effect on the resistivity of alloys. Povey,¹³ e.g., determined the residual resistivity of an alkali-metal alloy for various lattice volumina using a muffin-tin model and simple transport theory.

Until the present there have been, to our knowledge, no experimental investigations of the pressure dependence of the residual resistivity for Au-Pd alloys at low temperatures. The pressure dependence in palladium diluted with nickel, however, has been measured for low temperatures and shall be compared to the calculated values for palladium-rich Au-Pd alloys. Moreover, there are room-temperature investigations for Au-Pd alloys ($x_{\text{Pd}} < 4$ at.%) (Ref. 14) and for the isoelectronic system Ag-Pd (Ref. 15) that can be used for interpretation.

By presenting the calculations on Au-Pd, I wish to stimulate interest in experimental investigations of the pressure dependence of the electrical resistivity at low temperatures.

II. THEORY

The resistivity of an alloy can be split up into a temperature-dependent thermal contribution and the residual resistivity due to impurity or disorder scattering according to Matthiessen's rule:

$$\rho_{\text{tot}}(T) = \rho_{\text{ph}}(T) + \rho_0. \quad (1)$$

A similar partition applies to the pressure coefficient of the resistivity:

$$\left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{\text{tot}} = \frac{\rho_{\text{ph}}}{\rho_{\text{tot}}} \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{\text{ph}} + \frac{\rho_0}{\rho_{\text{tot}}} \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_0. \quad (2)$$

In general, the pressure dependence of the thermal and of the residual resistivity can be quite different and must be determined separately by choosing such conditions that either ρ_{ph} or ρ_0 is negligible. In this paper I perform electronic structure calculations on static lattices with various lattice spacings; i.e., the resistivity does not contain any

temperature-dependent contributions so that one is able to assess the pressure coefficient of the residual resistivity.

All one needs to be able to evaluate this coefficient is the electrical resistivity for varying lattice constants. The resistivity can be calculated by means of the Korringa-Kohn-Rostoker coherent-potential approximation (KKR-CPA) and the Kubo-Greenwood equation. The KKR-CPA describes the electronic structure of the disordered alloy in terms of an averaged Green function, which represents an effective medium approximating the true disordered system. From this Green function all important observables can be calculated. Whereas the determination of simple quantities such as the density of states is rather straightforward, the electrical resistivity leads to complicated equations. The starting point for the conductivity calculation is given by an expression of the form

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \propto \langle \text{Im}GJ \text{Im}GJ \rangle_{\text{conf}}, \quad (3)$$

where the G are one-particle Green functions and the J electrical current operators. The brackets denote an average over all possible configurations of the (infinite) disordered system, which has to be performed analytically. A scheme for this was developed by Butler.¹⁶ It allows for the full calculation of the electrical conductivity tensor without having to make a semiclassical approximation and without neglecting important contributions to the conductivity such as the vertex corrections. The derivation of the Kubo-Greenwood equation in the framework of the KKR-CPA shall not be repeated here. The reader should refer to the literature for details.^{2,16} The formalism has been shown to yield good and reliable results for a number of alloy systems (e.g., Refs. 4, 5, and 17) and has been adapted to deal with fully relativistic electronic structure calculations.^{7,18}

III. CALCULATIONS

The KKR-CPA equations were solved for a number of gold-palladium alloys of various compositions. For each composition the lattice constant was varied with values around the known experimental lattice spacing. The calculation was carried out relativistically in order to take account of the relativistic effects known to be important for gold. The lattice potentials were determined in a self-consistent manner in the usual way. Examples of relativistic KKR-CPA calculations for Au-Pd alloys are found in the literature.^{19,20}

Figure 1 shows the density of states for three $\text{Au}_{25}\text{Pd}_{75}$ alloys with various lattice constants. Because in the alloys with the smaller lattice constant the muffin-tin zeroes are shifted to lower energies, the energy scale in Fig. 1 was chosen in a way that the Fermi energies of all alloys coincide in order to allow for a better comparison of the various pressure levels.

Naturally, the density of states at the Fermi energy level is of major interest. Figure 2 shows this quantity for some of the alloys as a function of the lattice constant.

For each composition and lattice constant the residual resistivity was calculated by means of the Kubo-Greenwood equation. The relativistic version of this formalism was used as described in Ref. 18. The results of the calculations are shown in Fig. 3 for three selected alloys. From the values

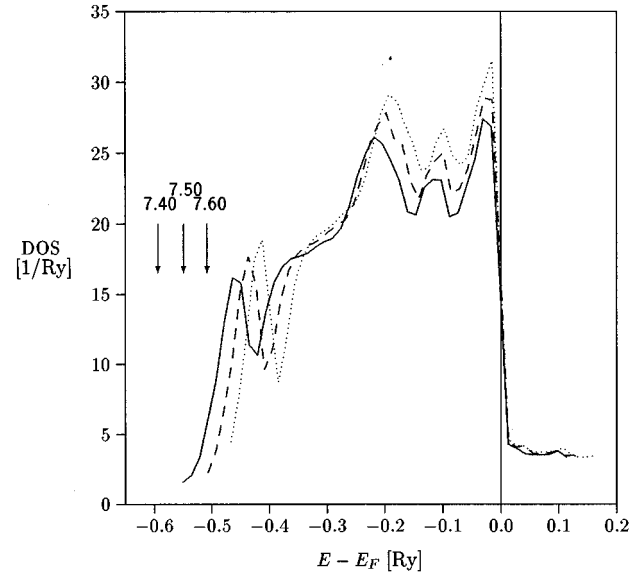


FIG. 1. Density of states for $\text{Au}_{25}\text{Pd}_{75}$ alloys with three different lattice constants (full line: 7.40 a.u.; dashed: 7.50 a.u.; dotted: 7.60 a.u.). The muffin-tin zeroes for the three lattice constants are indicated by vertical arrows.

shown in this figure the quantity $d\rho/da|_{a_{\text{exp}}}$ can be calculated, where a_{exp} is the experimental lattice constant at normal conditions (atmospherical pressure 10^5 Pa). The values for the residual resistivity and its derivative are shown in Table I.

IV. DISCUSSION

The effect of pressure on the electronic structure of the disordered alloy $\text{Au}_{25}\text{Pd}_{75}$ can be seen from Fig. 1: pressure,

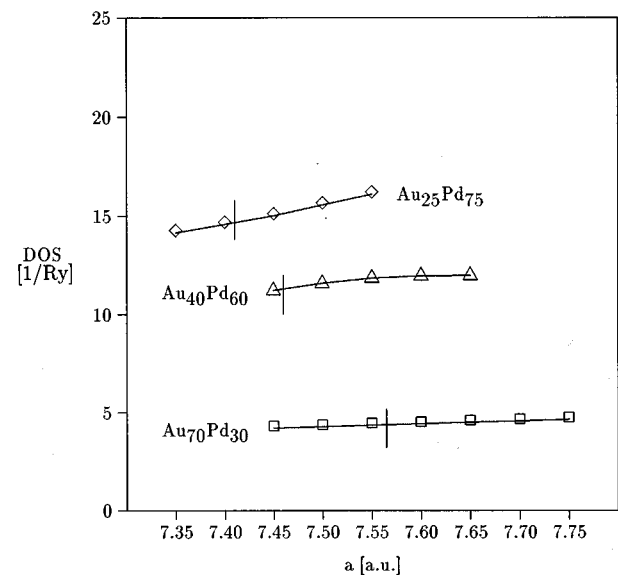


FIG. 2. Density of states of various Au-Pd alloys as a function of the lattice constant. The full lines serve as a guide for the eye. The short vertical bars denote the experimental lattice constants at atmospheric pressure $p_0 = 10^5$ Pa.

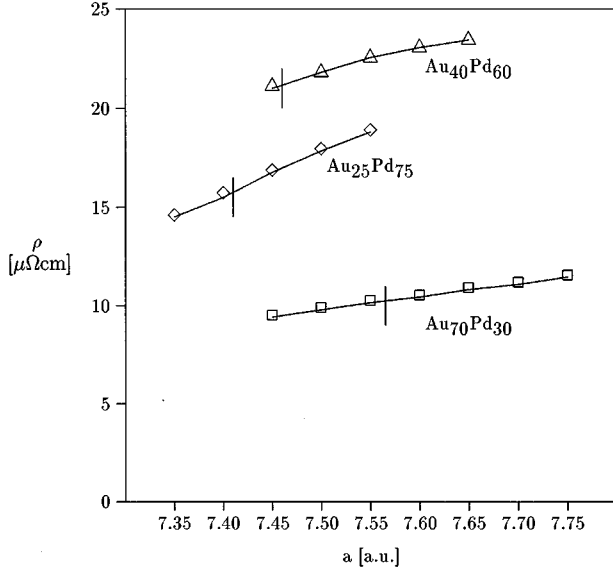


FIG. 3. Residual resistivity of various Au-Pd alloys as a function of the lattice constant. The full lines serve as a guide for the eye. The short vertical bars denote the experimental lattice constants at atmospheric pressure $p_0 = 10^5$ Pa.

accompanied by a reduction of the lattice spacing, leads to a broadening of the alloy d band and a corresponding reduction of the density of states of the d band. The reduction of the density of states is more pronounced for low-lying states and rather small for the states near the Fermi energy. In Fig. 2 the density of states at the Fermi energy level is shown as a function of the lattice constant for various different alloy compositions. Pressure leads to a slight reduction of the Fermi energy density of states for all the alloys. The reduction is strongest for the palladium-rich alloys where the Fermi level runs through the upper edge of the d band and small for the gold-rich alloys where the Fermi energy is in a region of relatively constant density of states. For the alloy $\text{Au}_{25}\text{Pd}_{75}$, e.g., a lattice constant change from 7.6 to 7.4 a.u. decreases the s density of states (DOS) n_s by about 14%, the d DOS n_d by about 11% and the product $n_s n_d$ by about 26% (see below).

The behavior of the residual resistivity as a function of the lattice constant shown in Fig. 3 is similar to that of the density of states because the electrical conductivity is also a

TABLE I. Experimental lattice constants and calculated resistivities and their derivatives for disordered Au-Pd alloys.

at.% Au	a_{exp}	$\rho(a_{\text{exp}})$	$d\rho/da _{a_{\text{exp}}}$
20	7.395	12.8	20
25	7.410	15.8	22
30	7.425	18.0	13
40	7.460	21.2	13
50	7.495	17.2	2
60	7.525	12.5	3.3
70	7.565	10.2	5.3
75	7.580	9.1	5
80	7.600	7.4	5

property related to the electronic structure at the Fermi energy level. The most obvious feature is that the resistivities increase with increasing lattice constant for all alloy compositions or, in an equivalent formulation, pressure reduces the electrical resistivity. For the said alloy $\text{Au}_{25}\text{Pd}_{75}$ a lattice reduction from 7.6 to 7.4 a.u. reduces the electrical resistivity by 25%, a value that is almost identical to the reduction of $n_s n_d$. This allows a link to the traditional sd picture of electrical conduction in transition-metal alloys, where the resistivity is mainly caused by scattering from s to d states for Pd-rich alloys and the resistivity is therefore proportional to $n_s n_d$. Of course this picture is only true in limited cases and does, e.g., not apply to gold-rich Au-Pd alloys.

A discussion of the electrical resistivity in terms of the DOS can be misleading. The reason for this is that the DOS merely gives the number of states that may contribute to dissipative scattering events but does not contain any information about how inelastic such events are and how much they contribute to the resistivity. This is most obvious for pure palladium, which has the highest DOS in the system Au-Pd, but has no residual resistivity at all.

From a more formal viewpoint this can be seen as follows: the DOS, defined by

$$n(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im Tr}\langle G(E) \rangle_{\text{conf}} \quad (4)$$

contains an average over a single Green function, whereas the Kubo-Greenwood equation [Eq. (3)] contains a product of two Green functions and current operators. There is no reason to believe that the two expressions should behave in a similar fashion except for very limited cases.

The effect of a change of the lattice constant on the resistivity is difficult to trace directly from the Kubo-Greenwood equation, because there are many matrix elements involved in this equation and most of the elements vary with the lattice constant. However, there is a quantity that is closely related to the electrical resistivity: the Bloch spectral function (BSF). The BSF, $A_B(\vec{k}, E)$, is a k -resolved density of states.² For a translationally invariant system it is a collection of δ functions that maps the dispersion relation $E(\vec{k})$. For random alloys, however, the δ -function peaks are broadened due to impurity scattering, thus expressing the fact that the wave vector \vec{k} is no longer a good quantum number. Therefore, in contrast to the ordinary DOS, the BSF carries information not only about the number of states but also about the level of disorder in the system. In particular, the BSF at the Fermi energy $A_B(\vec{k}, E_F)$ defines an alloy Fermi surface by the positions of its (broadened) peaks. The half width of these peaks is a measure of disorder. Provided that the BSF along a particular ray \vec{e} in the Brillouin zone can be approximated by a Lorentzian function,

$$A_B(k \cdot \vec{e}, E) = \frac{a}{[(k_F - k)^2 + \gamma^2]}, \quad (5)$$

a mean free path for the particular \vec{e} can be defined as $l(\vec{k}_F) \propto 1/2\gamma$, where $\vec{k}_F = k_F \cdot \vec{e}$ defines the positions of the Fermi surface. If $l(\vec{k}_F)$ is sufficiently large in comparison

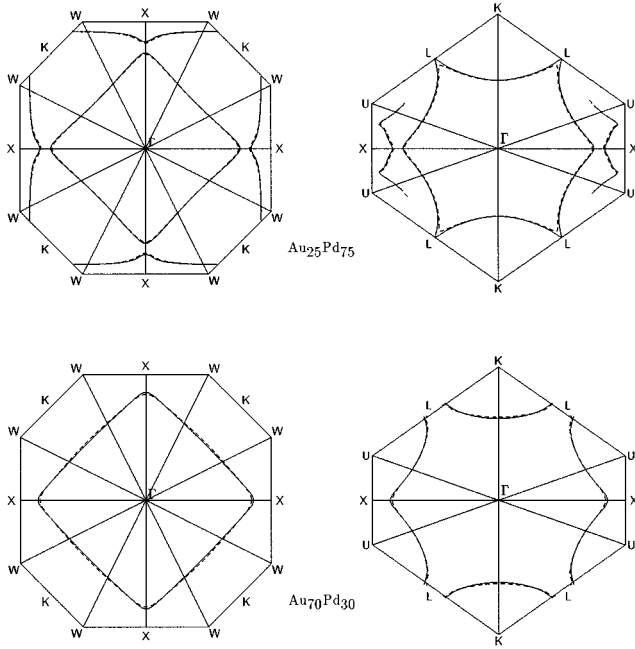


FIG. 4. Fermi surface cuts for $\text{Au}_{25}\text{Pd}_{75}$ (top) and $\text{Au}_{70}\text{Pd}_{30}$ (bottom) alloys. Left panels: (100) plane; right panels: (111) plane. Full lines: lower lattice constant; dashed line: higher lattice constant.

with the lattice spacing, a simple version of the Boltzmann equation can be applied to calculate the electrical conductivity.^{21,22}

$$\sigma \propto \int_{\text{FS}} \int l(\vec{k}) dS. \quad (6)$$

However, the Kubo-Greenwood equation is superior to this approach so that the BSF are merely used to locate the Fermi surface and to determine the degree of disorder in this work. Figure 4 shows the Fermi surface of two Au-Pd alloys calculated from BSF. The Fermi surfaces are represented by cuts through the (100) and the (111) plane in this figure and for each alloy the Fermi surface for two different lattice constants is given.

The (111) plane (right-hand side) contains the necks, which are typical for noble metals and which intersect the Brillouin zone boundary only for the gold-rich alloys. Moreover, the gold-rich alloys have a connected Fermi surface, whereas alloys with more than 30% palladium show a second sheet in the first Brillouin zone. The Fermi surfaces in the (100) plane (left-hand side) are simpler: the inner sheet is closed and has flat portions in the K directions. There is an outer sheet intersecting the Brillouin zone between the K and W points for Pd-rich alloys.

In the context of the present paper it is interesting to see how a variation of the lattice constant changes the Fermi surface: for $\text{Au}_{25}\text{Pd}_{75}$ the Fermi surface corresponding to the higher lattice constant (dashed lines) lies closer to the Γ point for all k directions shown in Fig. 4 and both sheets, i.e., all k vectors \vec{k}_F are smaller for the higher lattice constant. The changes are rather small and are therefore not easy to see. As the strongest reductions occur in the X and L direc-

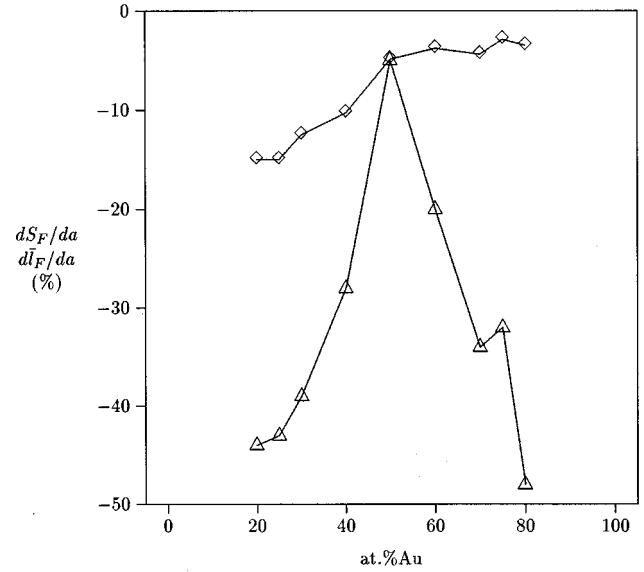


FIG. 5. Change of Fermi surface area S_F (\diamond) and averaged mean free path \bar{l}_F (\triangle) with lattice constant for Au-Pd alloys.

tions, the Fermi surface becomes “rounder” and smaller for increasing lattice constant. For the alloy $\text{Au}_{70}\text{Pd}_{30}$ the higher lattice constant is also associated with smaller k vectors in the X and L directions, whereas the Fermi surface expands around the K direction. As for the Pd-rich alloy the Fermi surface is rounder and therefore closer to the free electron surface for the higher lattice constant.

The described changes in the Fermi surface shape do certainly affect the electrical resistivity. In the picture based on the mean free path $l(\vec{k}_F)$ [Eq. (6)] there are two possibilities for the resistivity to change: by increasing the mean free path or by increasing the Fermi surface area. The area may either vary continuously when the Fermi surface moves in or out with respect to the origin Γ , or discontinuously when the topology of the Fermi surface changes. This may happen when new sheets of the Fermi surface appear. Such so-called electronical topological transitions²³ were not observed for Au-Pd when the lattice constant was changed in the narrow range that plays a role for the present paper. The change of the area of the inner sheet of the Fermi surface, which contributes predominantly to the electrical conductivity, is shown in Fig. 5. The area was determined by calculating BSF along 1176 rays originating from the Γ point of the Brillouin zone, locating the Fermi surface on these lines, and finally calculating the area of the Fermi surface numerically. This calculation was performed for each alloy composition and for the lowest and highest lattice constant for each alloy. As already said, the Fermi surface shrinks with increasing lattice constant for all the alloys, the change being largest for the palladium-rich alloys.

The mean free path averaged over the Fermi surface, \bar{l}_F , also decreases for increasing lattice constants for all the alloys. However, here the effect is largest for the palladium- and gold-rich alloys and small for the alloy $\text{Au}_{50}\text{Pd}_{50}$. This finding is perfectly compatible with the results for dp/da obtained in the rigorous calculation listed in Table I: the resistivity of the alloy $\text{Au}_{50}\text{Pd}_{50}$ is less sensitive to lattice constant changes than that of the other alloys. The change of

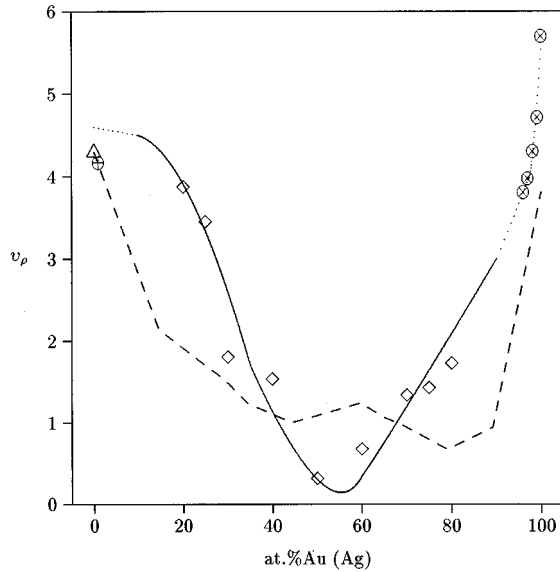


FIG. 6. Volume coefficient of the residual resistivity of Au-Pd. \diamond : calculated values; \oplus : experimental value for PdNi1 ($T=4.2$ K); \otimes : experimental values for Au-Pd (300 K); \triangle : experimental value for Pd (300 K). Dashed line: volume coefficient for Ag-Pd (300 K).

the mean free path obviously is the main reason for the resistivity change and is enhanced by the reduction of the Fermi surface area.

Turning back to Fig. 3 one can see that within the range of lattice constants considered the resistivity varies approximately linearly with the applied pressure. The pressure range associated with the range of lattice constants used is about -50 to 100 kbar for the alloy $\text{Au}_{25}\text{Pd}_{75}$ and similar for the other alloys. This range is comparable to the pressures usually applied in measurements (only $p > 0$).

The quantity that can be determined experimentally is the pressure coefficient of the resistivity

$$\frac{1}{\rho} \left(\frac{d\rho}{dp} \right)_T.$$

In order to be able to compare experimental values with calculated ones, it is useful to define a dimensionless volume coefficient v_ρ :

$$v_\rho = \frac{V}{\rho} \left(\frac{d\rho}{dV} \right)_T = - \frac{1}{\rho} \left(\frac{d\rho}{dp} \right)_T \frac{1}{\kappa_T}, \quad (7)$$

where κ_T is the isothermal compressibility of the alloy. Because the volume V is proportional to a^3 one can also write

$$v_\rho = \frac{a}{3\rho} \left(\frac{d\rho}{da} \right)_T. \quad (8)$$

By inserting the values of Table I into Eq. (8), the volume coefficient can be calculated. Its composition dependence is shown in Fig. 6. The values are all positive, reflecting the fact that the resistivity decreases with increasing pressure for all compositions. Alloying gold to palladium leads to a rapid

TABLE II. Experimental low-temperature values for the volume coefficient of the residual resistivity v_ρ of pure Pd and PdNi alloys (calculated from Ref. 24). For comparison: room-temperature value for pure Pd (Ref. 15).

Ni concentration	v_ρ
0 (pure Pd)	0.77
0.32	3.76
0.55	4.00
1.0	4.17
0 (pure Pd), $T=300$ K	4.30

decrease of the volume coefficient and a minimum around 50% Au. Further addition of gold slightly increases v_ρ again.

As was already mentioned, there are experimental sources for the pressure coefficient of pure palladium and Pd-Ni alloys at low temperatures.²⁴ Using experimental values for the isothermal compressibility²⁵ of Pd, the volume coefficient can be calculated by means of Eq. (7) from these data ($\kappa_T = 5.4 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ was used for Pd). The resulting experimental quantities v_ρ are summarized in Table II.

Obviously, addition of Ni to Pd leads to a rapid increase of v_ρ as the source of resistivity shifts from thermal to disorder scattering upon addition of Ni. v_ρ seems to saturate out for small contents of the nickel impurities already. The value for 1% Ni (4.17) is compared to the calculated volume coefficients of Au-Pd in Fig. 6. Apparently, this experimental low-temperature value for “dirty” palladium fits nicely to the calculated ones on the palladium-rich side if one extrapolates the calculated values (see the dotted line). Also, the room-temperature value for pure palladium (4.3) is very close to this figure, showing that thermal and disorder induced v are comparable in this particular case.

For the gold-rich side of the alloy system there is a series of experimental room-temperature values of v for $\overline{\text{AuPd}}$ ranging between 3.5 and 5.6. This fits to a (rather speculative) curve obtained by extrapolating the calculated values to pure gold (dotted line in Fig. 6). However, this comparison is doubtful because for pure gold v is strongly temperature dependent: for temperatures higher than room temperature it is seen to vary slowly²⁶ and for low temperatures (1–5 K) the sign of $d\rho/dp$ can even change: application of pressure then increases the residual resistivity and v_ρ is negative.²⁷ In the latter case the effect is caused by lattice defects, which are influenced by pressure changes and cause a pressure dependence this way. This demonstrates that the pressure dependence induced by other mechanisms than disorder scattering cannot be compared with the pressure coefficient of the disorder-induced resistivity in a straightforward way.

Figure 6 also shows room-temperature measurements of v for the alloy system Ag-Pd. As this system is isoelectronic to Au-Pd, one can expect that the composition dependence of v at least resembles that for Au-Pd. This is indeed the case: for Ag-Pd the maximum values for v are found for the pure components and a minimum is observed that is slightly shifted to Ag-rich alloys. This is exactly what was calculated for Au-Pd. Of course the agreement cannot be perfect because two different alloy systems are compared. Moreover, the measurements were made at room temperature.

V. SUMMARY

The pressure dependence of the residual resistivity of disordered alloys can be calculated first principles by applying the Kubo-Greenwood equation in the framework of the Korringa-Kohn-Rostoker coherent-potential approximation. For the alloy system Au-Pd the calculations show a strong pressure dependence of the residual resistivity for Pd-rich alloys, a nearly pressure-independent resistivity for 50% Au and, as one approaches pure gold, a rise of the pressure dependence. The resistivities vary approximately linearly with the applied pressure. Experimental low-temperature values for PdNi alloys and room-temperature values for pure Pd agree well with the calculations, if one extrapolates the calculated coefficients to PdAu. For gold-rich alloys, measured room-temperature values are compatible with the calculations,

but the temperature dependence makes the comparison doubtful for very dilute alloys. The experimental data for Ag-Pd shows a composition behavior similar to that calculated for Au-Pd.

In conclusion the method presented in this paper yields excellent results for a transport quantity without any use of adjustable parameters. The very encouraging results demand further applications of the method and will hopefully stimulate experimental low-temperature work.

ACKNOWLEDGMENTS

I would like to thank Peter Weinberger for generating the alloy potentials used for the calculations presented in this paper.

-
- ¹G.M. Stocks and H. Winter, in *The Electronic Structure of Complex Systems*, Vol. 113 of *NATO Advanced Study Institute, Series B: Physics*, edited by P. Phariseau and W.M. Temmerman (Plenum, New York, 1984), p. 463.
- ²P. Weinberger, *Electron Scattering Theory for Ordered and Disordered Matter* (Oxford University Press, Oxford, 1990).
- ³W.H. Butler and G.M. Stocks, *Phys. Rev. B* **29**, 4217 (1984).
- ⁴J.C. Swihart, W.H. Butler, G.M. Stocks, D.M. Nicholson, and R.C. Ward, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1181 (1986).
- ⁵J. Banhart and H. Ebert, *Solid State Commun.* **94**, 445 (1995).
- ⁶W.H. Butler, *Phys. Rev. B* **29**, 4224 (1984).
- ⁷J. Banhart and H. Ebert, *Europhys. Lett.* **32**, 517 (1995).
- ⁸H.G. Drickamer, in *Solid State Physics*, edited by F. Seitz and D. Turnbull (Academic, New York, 1965), Vol. 17, p. 1.
- ⁹A. Myers and N.D. Young, *J. Phys. F* **12**, 2641 (1982).
- ¹⁰Y. Kubo, *J. Phys. F* **17**, 383 (1987).
- ¹¹R. Ahuja, A.K. Solani, and S. Auluck, *Phys. Rev. B* **39**, 9806 (1989).
- ¹²R. Ahuja, A.K. Solani, and S. Auluck, *Phys. Rev. B* **43**, 2401 (1991).
- ¹³M.J.W. Povey, *J. Phys. F* **8**, 231 (1978).
- ¹⁴P.W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* **84**, 179 (1955).
- ¹⁵P.W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* **84**, 131 (1955).
- ¹⁶W.H. Butler, *Phys. Rev. B* **31**, 3260 (1985).
- ¹⁷R.H. Brown, P.B. Allen, D.M. Nicholson, and W.H. Butler, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 661 (1989).
- ¹⁸J. Banhart, H. Ebert, J. Voitländer, and P. Weinberger, *Phys. Rev. B* **50**, 2104 (1994).
- ¹⁹P. Weinberger, C. Blaas, B.I. Bennett, and A.M. Boring, *Phys. Rev. B* **47**, 10 158 (1993).
- ²⁰P. Weinberger, J. Kudrnovski, J. Redinger, B.I. Bennett, and A.M. Boring, *Phys. Rev. B* **48**, 7866 (1993).
- ²¹W.H. Butler and G.M. Stocks, *Phys. Rev. B* **29**, 4217 (1984).
- ²²J. Banhart, P. Weinberger, and J. Voitländer, *J. Phys. Condens. Matter* **1**, 7013 (1989).
- ²³E. Bruno, B. Ginatempo, E.S. Giulano, A.V. Ruban, and Y. Vekilov, *Phys. Rep.* **249**, 353 (1994).
- ²⁴R.A. Beyerlein and D. Lazarus, *Phys. Rev. B* **7**, 511 (1973).
- ²⁵P.W. Bridgman, *Physics of High Pressures* (G. Bell, London, 1949), p. 160.
- ²⁶R.R. Bourassa, D. Lazarus, and D.A. Blackburn, *Phys. Rev.* **165**, 853 (1968).
- ²⁷J. Crone and E. Lüscher, *Z. Phys.* **30**, 287 (1978).

Kapitel 5

Die thermoelektrische Kraft paramagnetischer Systeme

5.1 Einleitung

Im vorangegangenen Kapitel wurde die elektrische Leitfähigkeit paramagnetischer Legierungssysteme mit Hilfe der Kubo-Greenwood-Gleichung ausgewertet und u.a. ein Vergleich der theoretischen Aussagen mit experimentellen Werten vorgenommen. Es stellte sich heraus, daß die ohne Zuhilfenahme einstellbarer Parameter ("First-Principles") berechneten Widerstände recht gut zum experimentellen Befund paßten. Um eine weitere Aussage über die Zuverlässigkeit der theoretischen Methoden zu erhalten, sollten weitere Observablen berechnet werden. Die thermoelektrische Kraft ist eine Größe, die vom elektrischen Widerstand nicht völlig unabhängig ist, sondern über die Formel von Mott [Mot 58, Bla 76, Ash 81] mit dem Widerstand zusammenhängt. Sie ist deshalb im Rahmen des entwickelten Kubo-Greenwood-Formalismus ohne großen Zusatzaufwand zu berechnen und bietet einen weiteren, unabhängigen Test für die Gültigkeit der angestellten Überlegungen.

Für die Untersuchungen wurden die Systeme Ag-Pd und Au-Pd gewählt. Grund dafür war, daß es für diese Legierungen sowohl eine gute experimentelle Datenbasis bei niedrigen Temperaturen gibt¹ als auch schon eine Zahl von KKR-CPA Untersuchungen von anderen Autoren für diese Legierungssysteme durchgeführt wurden². Von Butler wurden außerdem Berechnungen der elektrischen Leitfähigkeit und der thermoelektrischen Kraft mittels der linearisierten Boltzmann-Gleichung in der Relaxationszeitnäherung durchgeführt [But 84a]. Diese Rechnungen waren die ersten Untersuchungen von Transportgrößen im Rahmen der KKR-CPA, die im Sinne der vorliegenden Arbeit als "First-Principles" zu bezeichnen sind.

¹Ag-Pd: [Kem 56, Col 62, Dug 66, Gue 74], Au-Pd: [Gue 78].

²Ag-Pd: [Pin 80, Win 83], Au-Pd: [Mül 87, Aro 90, Wei 94].

5.2 Legierungssysteme Ag–Pd und Au–Pd

5.2.1 Publikation

J. Banhart, H. Ebert:	F
<i>First-principles calculation of the thermoelectric power of disordered alloys</i>	
Solid State Comm. 94 , 445-449 (1995)	

5.2.2 Allgemeines

Die Formel von Mott berücksichtigt den elektronischen Diffusionsanteil der thermoelektrischen Kraft und vernachlässigt Effekte wie den "phonon-drag", die bei den untersuchten konzentrierten Legierungen sehr klein sind. Sie lautet [Mot 58, Bla 76, Ash 81]:

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3} \frac{1}{e} \frac{1}{\sigma(E_F)} \left. \frac{d\sigma(E)}{dE} \right|_{E_F} \quad (5.1)$$

Voraussetzung für die Gültigkeit und die praktische Auswertbarkeit dieser Formel ist:

- $\sigma(E)$ ist an der Fermikante eine differenzierbare Funktion. Dies ist keineswegs selbstverständlich. Es können theoretisch beispielsweise elektronische topologische Übergänge ("ETT") auftreten, die zu einer Unstetigkeit von $\sigma(E)$ führen würden [Bru 94]. Es wurde in den Rechnungen zu den Legierungssystemen Ag–Pd und Au–Pd jedoch kein Hinweis auf eine solche Unstetigkeit gefunden.
- $\sigma(E)$ sollte um E_F herum eine annähernd lineare Funktion sein. Ist dies nämlich nicht der Fall, so kann der Fehler bei der Auswertung der Ableitung von σ sehr groß sein, vor allem, weil auch die berechnete Fermienergie eine bestimmte numerisch bestimmte Unsicherheit hat.

Übergangsmetalle zeigen einen ausgeprägten thermoelektrischen Effekt im Vergleich zu einfachen Metallen, deren Bandstruktur einen freien-Elektronen-Charakter hat. Gleiches gilt auch für Legierungen dieser Metalle. Eine Kombination von Übergangsmetall mit einem Edelmetall bietet die reizvolle Möglichkeit, bei Variation der Konzentration einen Übergang von starken zu schwachen thermoelektrischen Effekten zu beobachten.

5.2.3 Resultate

$\sigma(E)$ wurde für beide Legierungssysteme und für 20 Energiewerte nahe der Fermikante berechnet. Man sieht, daß für hohe und niedrige Edelmetallkonzentrationen diese Funktion an der Fermikante linear ist und die Bestimmung ihrer Ableitung keine Schwierigkeiten bereitet (**F**, Abb.1. Für 50% Au hingegen läuft die Fermienergie gerade durch einen Bereich, in dem $\sigma(E)$ konkav ist. Die Bestimmung der Ableitung ist hier wie schon erwähnt etwas problematisch. Die Ableitung weist für Konzentrationen um 50at.% für beide Legierungssysteme ein scharfes Maximum auf (**F**,

Abb.3). Dieses Maximum bleibt auch nach Division durch die elektrische Leitfähigkeit bestehen, was auch den experimentellen Befund hervorragend widerspiegelt. Man sieht in (F, Abb.4) und (F, Abb.5), daß sowohl für Ag-Pd als auch für Au-Pd die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment sehr gut ist. Sowohl die Lage als auch die Höhe des prominenten Peaks in S/T wird sehr gut wiedergegeben. Erwähnt werden sollte auch hier der elektrische Widerstand von Ag-Pd (F, Abb.2). Die Rechnung liefert wie im Fall Cu-Pt (Kapitel 4) die leicht asymmetrische "Matterhornkurve", die für solche Legierungen typisch ist. Das Widerstandsmaximum liegt bei ca. 40% Ag. In diesem Punkt ist die Übereinstimmung mit dem Experiment hervorragend. Lediglich die absoluten Werte des berechneten Restwiderstandes sind wie im Fall Cu-Pt kleiner als die gemessenen Widerstände. Diese Diskrepanz tritt bei der thermoelektrischen Kraft nicht auf, da sich die Abweichungen in Gl. 5.1 im wesentlichen herausheben.

Für Ag-Pd wurden zwei vergleichende Rechnungen gemacht die einmal auf einem maximalen Drehimpuls von $\ell_{\max}=2$, das andere Mal auf $\ell_{\max}=3$ beruhten. Im Gegensatz zur Situation bei der elektrischen Leitfähigkeit ist für die thermoelektrische Kraft kaum ein nennenswerter Unterschied zwischen den beiden Rechnungen zu sehen (F, Abb.4). Dies ist natürlich ebenfalls darauf zurückzuführen, daß sich die Unterschiede für σ in Gl. 5.1 herausheben.

FIRST-PRINCIPLES CALCULATION OF THE THERMOELECTRIC POWER
OF DISORDERED ALLOYS**J. Banhart**Fraunhofer-Institut für Angewandte Materialforschung
Lesumer Heerstr. 36, 28717 Bremen, Germany**H. Ebert**Institut für Physikalische Chemie der Universität München
Sophienstr. 11, 80333 München, Germany*(Received 24 November 1994; accepted 9 January 1995 by P. H. Dederichs)*

The electronic structure for a series of Ag-Pd and Au-Pd alloys has been calculated applying the coherent potential approximation alloy theory in connection with the Korringa-Kohn-Rostoker method of band structure calculation (KKR-CPA). Based on this the diffusion thermoelectric power S/T of these systems has been determined making use of the Kubo-Greenwood equation for the dc-conductivity. Very good agreement with experimental data has been achieved demonstrating the reliability of this rigorous approach. The applicability and limitations of much simpler schemes to determine S/T is discussed.

1. INTRODUCTION

The most reliable and accurate description of the electronic structure of disordered alloys available today is supplied by the coherent-potential approximation alloy theory in connection with the Korringa-Kohn-Rostoker method of band structure calculation (KKR-CPA). This has been demonstrated during the last years by a great number of KKR-CPA investigations on various alloy systems including Ag-Pd [1, 2] and Au-Pd [3, 4, 5]. Development of suitable techniques allowed for a direct calculation of electrical resistivities in the framework of the KKR-CPA. Currently there are two possibilities to do so: firstly by applying the linearised Boltzmann equation in the relaxation time approximation and secondly by using the Kubo-Greenwood equation. Both approaches have been used to calculate the residual resistivity of Ag-Pd (Boltzmann: [6], Kubo-Greenwood: [7]), the former also for the calculation of the thermoelectric power [6]. The Kubo-Greenwood equation is clearly superior to the linearised Boltzmann equation in the relaxation-time approximation. It permits a complete treatment of the electrical conductivity including the so-called vertex-corrections and does not require sharply defined energy bands. After the present authors have recently thoroughly tested the application of the Kubo-Greenwood equation to the alloy system Cu-Pt [8] the objective of the present study is to apply it for the calculation of the thermoelectric power of alloy systems.

Transition metals exhibit large values of the thermo-

electric power S in comparison with simple i.e. nearly free-electron type metals. Accordingly, experimental investigations on Ag-Pd and Au-Pd alloys found a very pronounced concentration dependence of this quantity. This finding makes them rewarding subjects for corresponding theoretical investigations.

2. THEORY

The thermoelectric power (or thermopower, TEP) is defined as the ratio:

$$S = \frac{E}{dT/dx} \quad (1)$$

where dT/dx is the temperature gradient in an electric conductor that is induced by an external electric field E . The ratio S usually depends on temperature and at low temperatures it can be expanded in powers of the temperature T [9, 10]:

$$S = AT + BT^3 + \dots \quad (2)$$

where the first term represents the contribution from electron diffusion whereas the second term arises from the so-called "phonon-drag". For the concentrated alloys that we are dealing with in this work the phonon-drag contribution is very small [10] and the electron diffusion term is dominant and therefore $A=S/T$ is a constant. As has been shown by Mott [11] and later in a more general way by Levin et al. [12] S/T can be expressed

by the electrical conductivity or resistivity, respectively:

$$\begin{aligned} \frac{S}{T} &= -\frac{\pi^2 k_B^2}{3} \frac{1}{e} \frac{1}{\sigma(E_F)} \left. \frac{d\sigma(E)}{dE} \right|_{E_F} \\ &= \frac{\pi^2 k_B^2}{3} \frac{1}{e} \frac{1}{\rho(E_F)} \left. \frac{d\rho(E)}{dE} \right|_{E_F}. \end{aligned} \quad (3)$$

Obviously, all that one needs to be able to evaluate this expression is the energy-dependent electrical conductivity $\sigma(E)$. As mentioned, this quantity can be calculated in the framework of the KKR-CPA using the Kubo-Greenwood equation. The corresponding rather complex expression for the electrical conductivity has been derived by Butler [13] and shall not be discussed in detail here. Only the final expression is given below. The information concerning the electronic structure of the alloy is fed into the Kubo-Greenwood equation by means of the so-called scattering path operators [14] which are closely related to the one-particle Green function. For a binary alloy consisting of the two atom species A and B with concentrations c_A and c_B , respectively, $\sigma(E)$ can then be written as [13]

$$\begin{aligned} \sigma(E) &= \frac{4m_e^2}{\pi \hbar^3 \Omega_{at}} \sum_{\epsilon_1, \epsilon_2 \in \{\epsilon^+, \epsilon^-\}} (1 - 2\delta_{\epsilon_1, \epsilon_2}) \times \\ &\left(\sum_{\alpha\beta} c_\alpha c_\beta \tilde{J}^\alpha(\epsilon_1, \epsilon_2) V(\epsilon_1, \epsilon_2) \chi(\epsilon_1, \epsilon_2) \tilde{J}^\beta(\epsilon_2, \epsilon_1) \right. \\ &\left. + \sum_\alpha c_\alpha \tilde{J}^\alpha(\epsilon_1, \epsilon_2) \tau^{CPA}(\epsilon_1) J^\alpha(\epsilon_2, \epsilon_1) \tau^{CPA}(\epsilon_2) \right). \end{aligned} \quad (4)$$

Here $\epsilon^\pm = \lim_{\eta \rightarrow 0} E \pm i\eta$ and J and \tilde{J} are electrical current operators. τ^{CPA} is the CPA scattering-path operator which is the Brillouin-zone average of the inverse KKR-matrix, whereas χ is determined by an integral over the product of two elements of this matrix. The operator V contains the vertex-corrections and can be expressed by χ and the various single-site and CPA-scattering operators [13].

The formalism has been shown to yield good and reliable results for a number of alloy systems (e.g. [7, 8, 15]) and has been adapted to be used in connection with fully relativistic electronic structure calculations [8].

This suggests to use Eq. 4 to calculate $\rho(E) = 1/\sigma(E)$ for various energies in the vicinity of the Fermi energy and to obtain the derivative $\frac{d\rho(E)}{dE}$ by numerical differentiation. Eq. (3) is then used to calculate the resulting thermoelectric power coefficient S/T .

3. CALCULATIONS

For an application of the above scheme the electronic structure of a number of Ag-Pd alloys of various compositions was calculated self-consistently by using the KKR-CPA method. Based on this the electrical resistivity was calculated by means of Eq. (4) for energies in the vicinity of the Fermi level including the vertex corrections. Two sets of calculations were performed: one for a maximum angular momentum of $\ell_{max} = 2$ with respect to the angular momentum expansion of the basis functions and one with $\ell_{max} = 3$.

Determining the derivative $\frac{d\rho}{dE}$ at the Fermi energy one faces two practical problems. The calculation of ρ is accompanied by random numerical errors which produce a certain "noise" and make the derivative very inaccurate if one considers merely two different energies. We therefore calculated σ for 21 energy values around the Fermi energy and calculated $\frac{d\rho}{dE}$ with standard differentiation techniques. Fig. 1 shows such energy dependent resistivities for three different alloy compositions. For the alloy Ag₅₀Pd₅₀ the second problem becomes obvious: the Fermi energy is rather close to a kink in the ρ versus E curve. For that reason, the Fermi energy has to be determined very accurately to avoid a large uncertainty in the value of $\frac{d\rho}{dE}$.

The resulting resistivities $\rho(E_F)$ and the derivatives $\frac{d\rho}{dE}$ for E_F are shown in Figs. 2 and 3, respectively.

The resistivity shows the usual inverted parabola-like shape but with a pronounced asymmetry. The two calculations corresponding to $\ell_{max} = 2$ and $\ell_{max} = 3$ yield the same results for Ag-rich alloys but deviate from each other for Pd concentrations higher than 50%. This behaviour was also observed for the isoelectronic alloy system Cu-Pt and has been discussed in detail in Ref. [8]. Comparison of the experimental resistivity values to the calculated ones reveals a significant deviation. This deviation is similar in magnitude to the difference between calculated and measured resistivities found in studies on the alloy systems Al-V [15] and Fe-Ni [16] and seems to be characteristic for this type of calculation.

Turning to $\frac{d\rho}{dE}$ in Fig. 3 one notices a very pronounced peak for 45% Ag. It corresponds to a passage of the Fermi energy level through the upper edge of the d-band. For more than 50% Ag the Fermi energy lies in a region dominated by s- and p-like bands and for this reason the resistivity varies only slowly as a function of energy. For high Pd contents the density of states in the d-band is

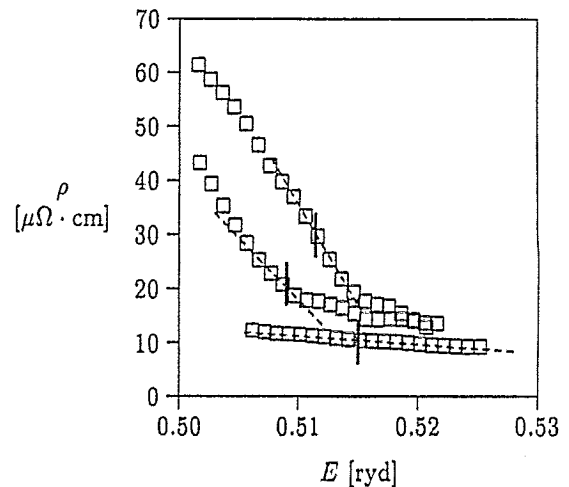


Figure 1: Energy-dependent electrical resistivity of three Ag-Pd alloys. From top to bottom: $x_{Ag} = 0.45, 0.50$ and 0.70 . Calculation with $\ell_{max} = 2$. Vertical bars mark the Fermi energy, dashed lines the slope of $\rho(E)$ at the Fermi energy.

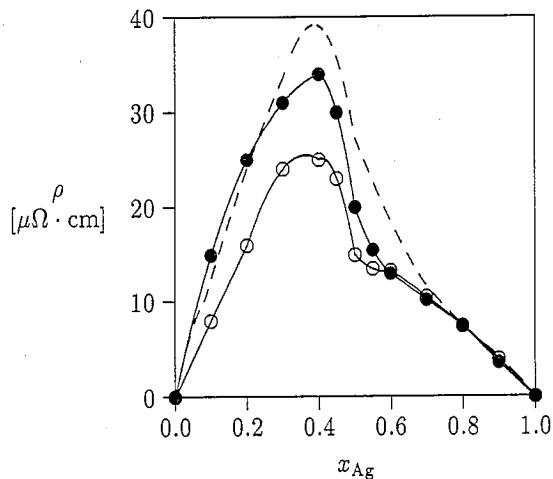


Figure 2: Residual resistivity of Ag-Pd alloys. Full circles: calculated with $\ell_{\max} = 2$, empty circles: calculated with $\ell_{\max} = 3$, dashed line: experimental values by Guénault [10].

high but not very sensitive to energy changes any more. Forming the quotient of $\frac{d\rho}{dE}$ and $\rho(E)$ one gets the TEP coefficient $A=S/T$ as it is shown in Fig. 4. The curve looks similar to $d\rho/dE$ but the peak at 45% Ag is not so predominant because ρ has a maximum value for this concentration. The difference between the values calculated with a maximum angular momentum $\ell_{\max} = 2$ and $\ell_{\max} = 3$ is minute for the Ag-rich alloys and moderate for the Pd-rich side. The main result of the inclusion of f-states is a slight shift in the S/T maximum towards lower Ag concentrations. The fact that inclusion of the f-states changes the electrical resistivity significantly but does hardly influence the TEP can be explained by looking at the energy dependence of the f-contribution. One finds that the additional scattering into f-states has the effect of reducing the resistivity by an almost constant, energy-independent factor which cancels in Eq. (3).

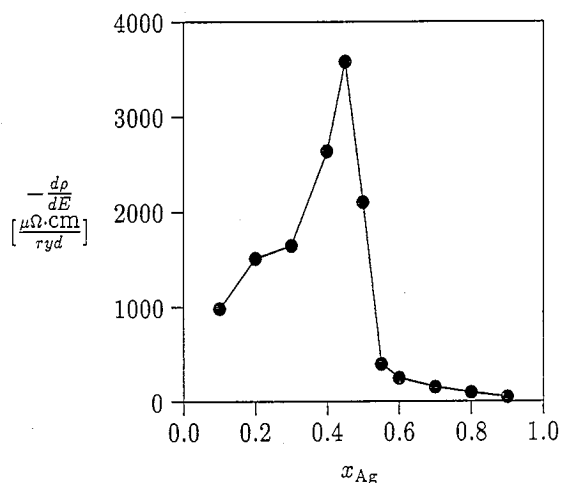


Figure 3: $\frac{d\rho(E)}{dE}|_{E_F}$ of Ag-Pd ($\ell_{\max} = 2$).

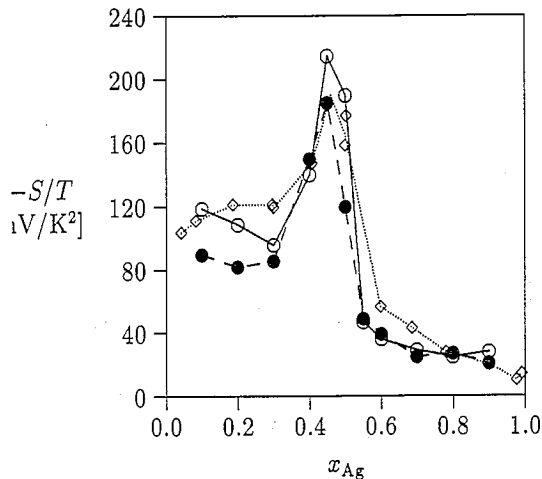


Figure 4: Thermoelectric power of Ag-Pd. Diamonds: experimental values [10], circles: calculated values (full circles: $\ell_{\max} = 2$, circles: $\ell_{\max} = 3$).

An analogous calculation was carried out for a series of Au-Pd alloys. Because the electronic structure of Au is influenced by relativistic effects the calculation was carried out fully relativistically. As the calculations on Ag-Pd showed that a maximum angular momentum of $\ell_{\max} = 2$ is sufficient to obtain correct values for the TEP we confined ourselves to $\ell_{\max} = 2$ for Au-Pd reducing the computational effort that way. The resulting TEP coefficient S/T is shown in Fig. 6. The general shape of the S/T versus concentration curve is very similar to that of Ag-Pd with a sharp maximum at 50% Au. This has to be expected due to the isoelectronic configuration of the two alloy systems and the explanation for the occurrence of the maximum for S/T in Ag-Pd applies to Au-Pd as well. The agreement of calculated and measured [17] S/T is again rather impressive. The maximum of the calculated S/T -curve is slightly shifted to higher Au

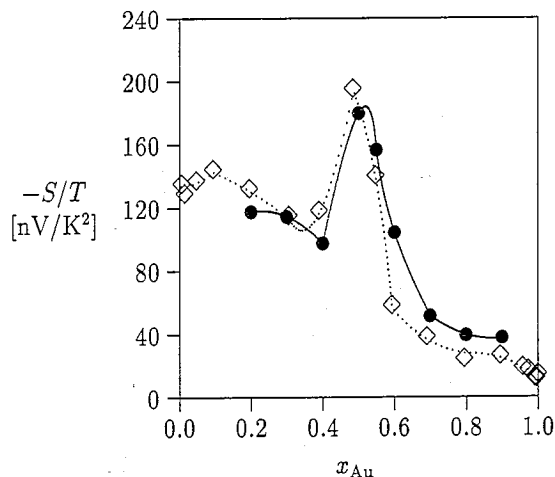


Figure 5: Thermoelectric power of Au-Pd. Diamonds: experimental values [17], full circles: calculated values.

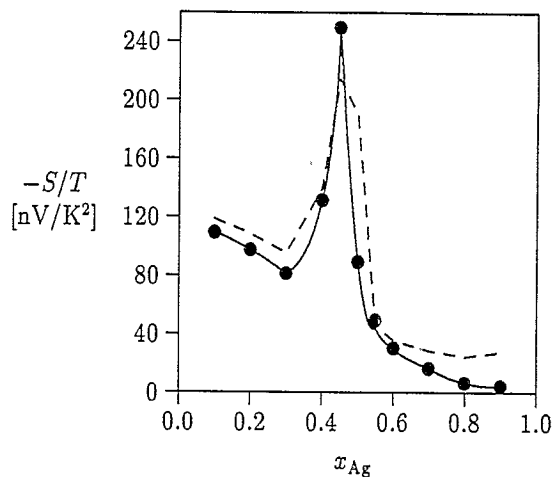


Figure 6: Thermoelectric power of Ag-Pd. Full circles: calculated from Eq. (5), dashed line: calculated with Kubo-Greenwood formula (given in figure 4 by open circles).

concentrations compared to the experimental data. Presumably, inclusion of f-states would remove this small deviation.

4. COMPARISON WITH OTHER MODELS

One can raise the question, whether the TEP of the alloys considered here can be calculated using simpler transport theories. If one neglects the vertex-corrections for the electrical conductivity of Ag-Pd one overestimates the resistivity by a factor which varies between 1.05 for 20% Ag and 2.2 for 90% Ag. However, the factor is only weakly energy dependent and does therefore almost cancel in Eq. (3). If one also assumes the existence of sufficiently well defined energy bands one would expect that the semi-classical Boltzmann equation yields results for S/T close to those using the Kubo-Greenwood equation. Exactly this can be seen comparing our results with those of Butler et al. [6].

One can try to apply an even more simplified model. Assuming a description of Ag-Pd by an s-d picture of the electronic structure [18] where the electrical resistivity is the sum of an s-s and an s-d contribution $\rho = \rho_{ss} + \rho_{sd}$, the resistivity can be expressed in terms of the densities of states in the form $\rho_{ss} \propto N_s(E_F)$ and $\rho_{sd} \propto N_d(E_F)$. Now, N_s is rather small and does not change very much as a function of energy in contrast to N_d which is large and strongly energy dependent. Therefore, Eq. (3) can be written as (see ref. [9], eq. 5.8):

$$\frac{S}{T} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3 e} \frac{1}{N_d(E_F)} \left. \frac{dN_d(E)}{dE} \right|_{E_F} \quad (5)$$

S/T was calculated this way using the KKR-CPA densities of states. The result is shown in Fig. 5 and shows a remarkable agreement with the exact values calculated by means of the Kubo-Greenwood equation. Only for the Ag-rich alloys the TEP calculated from the densities of states is too small indicating that for these alloys the dominance of s-d scattering is not given to the extent as for the Pd-rich alloys.

5. SUMMARY

In summary one can say that the KKR-CPA in conjunction with the Kubo-Greenwood theory of electrical conduction gives results for the thermoelectric power of Ag-Pd and Au-Pd alloys which are in excellent agreement with experimental findings. The thermoelectric power is dominated by transitions between s-, p- and d-states. Inclusion of f-states as well as accounting for the vertex-corrections do only slightly influence the numerical results for the TEP due to their weak energy-dependence. This explains, why the semi-classical Boltzmann equation and the very simple sd-model of electrical conduction also yield results for the TEP which are close to the data obtained using the exact Kubo-Greenwood equation.

References

- [1] A.J. Pindor, W.M. Temmerman, B.L. Gyorffy, G.M. Stocks, *J. Phys F* **10**, 2617, (1980)
- [2] H. Winter and G.M. Stocks, *Phys. Rev.*, **B27**, 882, (1983)
- [3] H. Müller, H. Kirchmayr, P. Weinberger, P. Marksteiner, J. Redinger, *Z. Phys.* **B67**, 193, (1987)
- [4] E. Arola, C.J. Barnes, R.S. Rao, A. Bansil, *Phys. Rev.* **B42**, 8820, (1990)
- [5] P. Weinberger, C. Blaas, B.I. Bennett, A.M. Boring, *Phys. Rev.* **B47**, 10158, (1994)
- [6] W.H. Butler and G.M. Stocks, *Phys. Rev.* **B29**, 4217, (1985)
- [7] J. C. Swihart, W. H. Butler, G. M. Stocks, D. M. Nicholson and R. C. Ward, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1181, (1986)
- [8] J. Banhart, H. Ebert, P. Weinberger and J. Voitländer, *Phys. Rev.* **B50**, 2104, (1994)
- [9] F.J. Blatt, P.A. Schroeder, C.L. Foiles, D. Greig, *Thermoelectric Power of Metals*, (Plenum Press, New York, 1976)
- [10] A.M. Guénault, *Phil. Mag.* **30**, 641, (1974)
- [11] N.F. Mott and H. Jones, *The theory of the properties of metals and alloys*, (Oxford University Press, Oxford, 1936), chap. 7

- [12] K. Levin, B. Velický and H. Ehrenreich, Phys. Rev. **B2**, 1771, (1970)
- [13] W. H. Butler, Phys. Rev. B **31**, 3260 (1985)
- [14] J.S. Faulkner, Prog. Mat. Sci, **27**, 1, (1982)
- [15] R.H. Brown, P.B. Allen, D.M. Nicholson, W.H. Butler. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **141**, 91, (1989)
- [16] J. Banhart et al., to be published
- [17] A.M. Guénault, N.S. Lawson, J. Northfield, Phil. Mag. **B38**, 567, (1978)
- [18] J.S. Dugdale and A.M. Guenault, Phil. Mag. **13**, 503, (1966)

Kapitel 6

Spontane galvanomagnetische Effekte in ferromagnetischen Legierungen

6.1 Einleitung

Das Studium der spontanen galvanomagnetischen Effekte¹, d.h. der durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung hervorgerufenen Anisotropie des Widerstandes sowie des anormalen Halleffektes ist aus mehreren Gründen ein attraktives Tätigkeitsfeld. Zum einen bietet es die Möglichkeit, den Kubo-Greenwood-Formalismus in Verbindung mit der CPA-Legierungstheorie in einer weiteren Variante anzuwenden und so mehr Informationen über die Leistungsfähigkeit dieser Theorien zu erhalten. Zum anderen sind die spontanen galvanomagnetischen Effekte solche, die die Anwendung relativistischer Formalismen erfordern, da sie originär relativistischen Ursprungs sind. Dies ist eine andere Situation als bei gewöhnlichen Transporteffekten, wo eine relativistische Behandlung zwar eine Modifikation der Resultate mit sich bringt, jedoch nicht zum Verständnis der Phänomene erforderlich ist. Schließlich sei auf die technologische Bedeutung v.a. der Anisotropie des Widerstandes in Ferromagneten hingewiesen.

6.2 Legierungssysteme Fe–Ni und Co–Ni

6.2.1 Publikationen

J. Banhart, H. Ebert:

G

First-principles theory of spontaneous resistance anisotropy and spontaneous Hall effect in disordered ferromagnetic alloys

Europhys. Lett. **32**, 517-522 (1995)

¹siehe auch Abschnitt 1.3.3

J. Banhart, A. Vernes, H. Ebert: <i>Spin-orbit interaction and spontaneous galvanomagnetic effects in ferromagnetic alloys</i> Solid State Comm. 98 , 129-132 (1996)	H
J. Banhart, H. Ebert, A. Vernes: <i>Applicability of the two-current model for systems with strongly spin-dependent disorder.</i> Phys. Rev. B56 , 10165-10171 (1997)	J
H. Ebert, A. Vernes, J. Banhart: <i>Relativistic band structure of disordered magnetic alloys.</i> Solid State Comm. 104 , 243-247 (1997)	K

6.2.2 Allgemeines

Die Legierungssysteme aus zwei Ferromagneten, Fe–Ni und Co–Ni, gehören zu den bestuntersuchtesten Systemen, was ihre elektrischen und spontanen galvanomagnetischen Eigenschaften betrifft. Es gibt viele experimentelle² und theoretische³ Untersuchungen zu diesen Legierungen. Beide Legierungen weisen das höchste nachgewiesene Anisotropieverhältnis auf. In technischen Anwendungen für magnetische Leseköpfe [Tho 75, Eij 90, Haj 91a, Haj 91b] kommt überwiegend Fe–Ni zum Einsatz, das zwar eine etwas kleinere Anisotropie aufweist als Co–Ni, dafür aber auch eine kleinere Koerzitivkraft hat [San 83]. Nickellegierungen wurden in den Sechziger- und Siebzigerjahren außerdem oft als Modellsystem für experimentelle und theoretische Arbeiten zum Galvanomagnetismus ferromagnetischer Systeme verwendet. Aus diesem Grund konzentrierte sich das Interesse in der vorliegenden Arbeit zunächst auf diese beiden Systeme.

6.2.3 Restwiderstand

Eine Auswertung der Kubo-Greenwood-Gleichung für die nickelreichen Legierungen des ferromagnetischen Legierungssystems Fe–Ni ergab konzentrationsabhängige Restwiderstände ρ_{\parallel} und ρ_{\perp} (**G**, Abb.2), deren Mittelwert $2\rho_{\perp} + \rho_{\parallel} =: \bar{\rho}$ mit experimentell ermittelten Widerständen von Polykristallen verglichen werden kann. Die Rechnungen wurden voll relativistisch mit einem maximalen Drehimpuls von $\ell_{\max}=3$ durchgeführt. Man sieht, daß für alle Konzentrationen gilt: $\rho_{\parallel} > \rho_{\perp}$, was einem positiven Anisotropieverhältnis entspricht. Weiterhin sieht man, daß die berechneten Werte durchweg unter den Meßwerten liegen. Die bei der Diskussion paramagnetischer Systeme beobachtete, häufig auftretende Unterbewertung des elektrischen Restwiderstandes durch die Kubo-Greenwood-Gleichung scheint also auch hier zu beobachten sein. Jedoch sind in Fe–Ni die Abweichungen besonders groß. Die möglichen Ursachen für die Abweichungen werden in Abschnitt 8 diskutiert. Zusätzlich zu den bei paramagnetischen Systemen möglichen Ursachen kommt in Ferromagneten die Möglichkeit in Betracht, daß es in realen Systemen starke Beiträ-

²z.B. [Boz 46, Smit 51, vEl 54, vEl 59, Ber 62, Mars 64, Mars 65, Ber 62, Far 68, Ash 69, Cam 70a, Cam 70b, Fer 71, Schw 71, Arm 71, Cad 73, Cam 74, Dor 76, Fer 76, Jao 77, Ber 77, Sou 76, Kau 77, Miz 89]

³z.B. [Has 71, Has 72a, Has 72b, Aka 77a, Aka 77b, Vol 80, John 85, Ebe 87]

ge zur elektrischen Leitfähigkeit gibt, die von der Streuung an magnetisch geordneten Clustern herrühren. Diese Erklärung erscheint insofern plausibel, als daß die Abweichungen für den Invar-Bereich des Systems Fe–Ni ($x_{\text{Fe}} \approx 0.65$) besonders ausgeprägt sind⁴. Fe–Ni zeigt im Invar-Bereich einen anormalen Peak im elektrischen Widerstand, der von der CPA-Rechnung nicht wiedergegeben wird. Das System Co–Ni, das elektronisch recht ähnlich ist, zeigt diese Anomalie dagegen nicht.

6.2.4 Anisotropie des Restwiderstandes (SMA)

Aus den berechneten Restwiderständen ρ_{\parallel} und ρ_{\perp} läßt sich nach Gl. 1.12 leicht die Anisotropie des Magnetowiderstandes berechnen, die mit gemessenen Anisotropien verglichen werden kann (**G**, Abb.1). Man sieht, daß der Verlauf der Anisotropie, insbesondere das Maximum bei kleinen Eisenkonzentrationen und der Abfall zu höheren Eisenkonzentrationen hin gut wiedergegeben wird. Jedoch liegt die berechnete Anisotropie um einen Faktor 2 zu hoch. Mögliche Erklärungsansätze für diese Abweichung sind:

- Einfluß der Probenorientierung: die Werte wurden an Polykristallen gemessen, die Rechnungen wurden unter Zugrundelegung einer speziellen Ausrichtung der spontanen Magnetisierung zu den Kristallachsen (Magnetfeld in (001)-Richtung) durchgeführt.
- Temperaturabhängigkeit: die Messungen wurden teilweise bei 14 K durchgeführt, die Rechnungen entsprechen $T = 0$ (siehe Abb. 1.5 auf Seite 12).
- Existenz zusätzlicher, isotroper Beiträge zum Widerstand, die in der CPA-Rechnung nicht enthalten sind. Diese würden nur den Nenner in Gl. 1.12 vergrößern, nicht aber den Zähler.
- Phasenzusammensetzung realer Proben: in den Rechnungen wurde eine homogene fcc-Phase vorausgesetzt, während reale Proben je nach Herstellungsbedingungen eine Mischung aus fcc-, bcc- und geordneter FeNi₃ Phase aufweisen dürften.

Es kann gezeigt werden, daß die erste Erklärung nur für einige Prozent Abweichung verantwortlich sein kann. Döring hat einen allgemeinen Ausdruck angegeben, der die Abhängigkeit des Widerstandes eines monokristallinen, magnetisch gesättigten kubischen Ferromagneten von der relativen Orientierung von Magnetisierung (\hat{m}) und Strom (\hat{j}) durch 5 Koeffizienten beschreibt [Dör 38]:

$$\frac{\rho}{\rho_0} = 1 + f_{k_1, k_2, k_3, k_4, k_5}(\hat{m}, \hat{j}), \quad (6.1)$$

wobei ρ_0 der Widerstand im unmagnetischen Zustand ist. Die Funktion f ist exakt bis zur vierten Ordnung der Magnetisierung. Für den speziellen Fall einer Fe₁₅Ni₈₅-Legierung wurden diese

⁴Der Invar-Bereich ist in (**G**, Abb.2) nicht gezeigt. Rechnungen ergaben jedoch einen Restwiderstand von etwa $3\mu\Omega\text{cm}$, was etwa um einen Faktor 15 unter dem gemessenen Wert [Cad 73] liegt

Koeffizienten experimentell bestimmt [Ber 68]. Wertet man Gl. 6.1 unter Zuhilfenahme der experimentell bestimmten Döring-Koeffizienten aus, so erhält man beispielsweise für $\hat{m} = \vec{e}_z$ und $\hat{j} = \vec{e}_x$ den Wert $\rho/\rho_0 = 1.03$, für $\hat{m} = \vec{e}_z$ und $\hat{j} = \vec{e}_z$ den Wert $\rho/\rho_0 = 1.20$. Daraus ergibt sich eine Anisotropie von 15.6% für diese Situation, die genau den Verhältnissen bei den Kubo-Greenwood-Rechnungen (**G**, Abb.1) entspricht. Läßt man \hat{m} fest und wählt man eine statistische Verteilung von Richtungen \hat{j} , so kann man einen Polykristall simulieren. Das Resultat ist in diesem Fall ein Anisotropieverhältnis von 20.5%. Eine Berücksichtigung des polykristallinen Zustandes würde also noch höhere Anisotropien liefern als die Rechnung auf Grundlage einer festgelegten relativen Orientierung von \hat{m} und \hat{j} , scheidet also als Quelle für die beobachteten Diskrepanzen aus.

Einen möglichen Temperaturbeitrag kann man aus Abb. 1.5 abschätzen. Er liegt sicher unter 5%.

Die wahrscheinlichste Ursache für die beobachteten Diskrepanzen ist daher die Existenz isotroper Streumechanismen, die im experimentell bestimmten Widerstand enthalten sind. Jeder der in Abschnitt 8 diskutierten, von der CPA nicht erfaßten Streumechanismen ist weitgehend unabhängig von der relativen Orientierung von Magnetisierung und Strom, trägt also den gleichen zusätzlichen Beitrag $\Delta\rho^{\text{nonCPA}}$ zu den transversalen und longitudinalen Widerständen bei:

$$\rho_{\parallel}^{\text{exp}} = \rho_{\parallel}^{\text{CPA}} + \Delta\rho^{\text{nonCPA}} \quad \text{und} \quad \rho_{\perp}^{\text{exp}} = \rho_{\perp}^{\text{CPA}} + \Delta\rho^{\text{nonCPA}} \quad (6.2)$$

Die Anisotropie $\Delta\rho/\rho$ in Gl. 1.12 wird durch solche Beiträge also reduziert. Nimmt man an, daß die Diskrepanzen zwischen berechnetem und gemessenem Widerstand (**G**, Abb.2) ausschließlich auf solche isotropen Beiträge zurückzuführen sind, so kann man eine korrigierte Anisotropie $\Delta\rho/\rho^{\text{corr}}$ berechnen, indem man in Gl. 1.12 für $\bar{\rho}$ den experimentellen Wert statt des berechneten Wertes verwendet. Resultat ist die gestrichelte Linie in (**G**, Abb.1), die den experimentellen Werten für $\Delta\rho/\rho$ schon sehr nahe kommt. Daß die SMA stark von Verunreinigungen, Temperatureffekten, Texturen etc. abhängt, ist übrigens gut bekannt [Jao 77] und die Ursache für die teilweise recht verschiedenen Werte, die man für diese Größe aus der Literatur erhält.

6.2.5 Hallwiderstand

Der Hallwiderstand wurde nach Gl. 2.17 berechnet. In **G**, Abb.3 ist der daraus abgeleitete Hallwinkel $\rho_H/\bar{\rho}$ als Funktion der Zusammensetzung aufgetragen. Man sieht, daß der konzentrationsabhängige Verlauf des Hallwinkels recht gut mit experimentellen Raumtemperaturwerten übereinstimmt. Sogar der Vorzeichenwechsel zwischen 10 und 20% Eisen wird von der Rechnung recht gut wiedergegeben.

Man kann aus dem konzentrationsabhängigen Verlauf des Hallwinkels eine Aufspaltung nach zwei verschiedenen Mechanismen durchführen, die zum anomalen Halleffekt beitragen. Es sind dies der Effekt der asymmetrischen Streuung (*skew-scattering*) [Smit 55, Fer 72] und eines Seitenversetzungseffektes (*side-jump*) [Ber 70, Lyo 72] bei der Streuung. Die aus dem berechneten

Verlauf des Hallwinkels bestimmten Koeffizienten für die beiden Anteile ϕ_{sk} und b_{sj} stimmen größenordnungsmäßig mit den experimentellen Werten überein (siehe **G**).

Für das System Co–Ni sind keine experimentellen Werte des spontanen Hallwiderstandes bekannt. Ein Vergleich mit den berechneten Werten ist demnach nicht möglich.

6.2.6 Manipulation der Spin-Bahn-Wechselwirkung

Smit hat die spontanen galvanomagnetischen Effekte auf die Spin-Bahn-Wechselwirkung zurückgeführt. Die relativistischen Rechnungen haben sinnvolle Ergebnisse für diese Effekte geliefert, was in diesem Kontext sicher daran liegt, daß die Spin-Bahn-Wechselwirkung in diesen Rechnungen berücksichtigt wird. Es erschien jetzt wünschenswert, diesen Zusammenhang explizit aufzuzeigen. Zu diesem Zwecke wurden die Rechnungen auf zwei verschiedene Weisen manipuliert, um die Spin-Bahn-Wechselwirkung unterdrücken zu können. Folgende Wege wurden gewählt:

- die Lichtgeschwindigkeit wurde in den Rechnungen auf einen Wert größer als $c = 2/\alpha \approx 274$ gesetzt⁵. Da die relativistischen Effekte in einer Entwicklung der Dirac-Gleichung nach Termen der Schrödinger-Gleichung mit einem Faktor $1/c^2$ skalieren, kann man auf diese Weise alle relativistischen Beiträge (Masseneffekt, Spin-Bahn-Wechselwirkung und Darwinterm) in der Dirac-Gleichung manipulieren und diese für sehr große c nahezu exakt in die Schrödinger-Gleichung überführen. Für Lichtgeschwindigkeiten kleiner als das wahre c , kann man relativistische Effekte künstlich verstärken.
- Die Dirac-Gleichung wurde selektiv manipuliert, indem der für die Spin-Bahn-Wechselwirkung verantwortliche Term mit einem Skalierungsfaktor ξ multipliziert wurde [Ebe 95]. Auf diese Art kann die Spin-Bahn-Wechselwirkung gänzlich ausgeschaltet werden ($\xi = 0$), ohne daß die anderen relativistischen Terme beeinflusst werden. Wählt man $\xi > 1$, so kann man sogar die Spin-Bahn-Wechselwirkung künstlich verstärken.

Diese beiden Manipulationen wurden für verschiedene Werte der Skalierungsparameter $(c_0/c)^2$ und ξ^2 auf die Berechnung des Leitfähigkeitstensors für die Legierung Fe₂₀Ni₈₀ (Permalloy) angewandt⁶. Dabei wurde die komplette Rechnung inklusive der Potentialberechnung für jeden Wert der Parameter neu gerechnet, um die Manipulationen konsistent durchzuführen (Publikation **H**). Für den isotropen (gemittelten) Widerstand ergibt sich folgendes Bild (**H**, Abb.1): sowohl die Erhöhung der Lichtgeschwindigkeit als auch die Dämpfung der Spin-Bahn-Wechselwirkung vermindern den Restwiderstand beträchtlich. Im Grenzfall $c \rightarrow \infty$ erhält man als Grenzwert den Widerstand, der sich aus dem Zweistrommodell ergibt⁷. Für $\xi = 0$ erhält man einen geringfügig höheren Widerstand. Dieser kleine Unterschied ist auf die beiden anderen relativistischen Effekte zurückzuführen, die bei der Spin-Bahn-Skalierung nicht unterdrückt werden. Man sieht

⁵ atomare Einheiten!

⁶ c_0 ist die wahre Lichtgeschwindigkeit

⁷ siehe nächster Abschnitt

also, daß die Spin-Bahn-Wechselwirkung von den relativistischen Effekten für den elektrischen Widerstand von Ferromagneten bei weitem der Wichtigste ist. Geht man zum Bereich künstlich erniedrigter Lichtgeschwindigkeiten oder verstärkter Spin-Bahn-Wechselwirkung über, so sieht man, daß diese Manipulationen zu einer Erhöhung des Widerstandes führen.

Die Anisotropie des Magnetowiderstandes ist ebenfalls von den Parametern $(c_0/c)^2$ und ξ^2 abhängig. Der Übergang vom Ausgangswert 1 für diese beiden Parameter zum Wert Null, führt zu einem völligen Verschwinden der Anisotropie (**H**, Abb.3). Höhere Werte als 1 führen dagegen zu einer verstärkten Anisotropie. Auf diese Weise kann man explizit nachweisen, daß die Anisotropie des Magnetowiderstandes originär ein Effekt der Spin-Bahn-Wechselwirkung ist, wie es bereits von Smit vermutet worden war.

Für den anormalen Hallwiderstand ergibt sich ein ähnliches Bild wie für die Anisotropie des Widerstandes (**H**, Abb.4): der Übergang von der Dirac-Gleichung zur Schrödinger-Gleichung läßt ρ_H verschwinden, eine Verstärkung der relativistischen Effekte führt ebenfalls zu einer Verstärkung des anormalen Halleffekts. Wieder ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung weit wichtiger als die anderen relativistischen Effekte.

6.2.7 Zweistrommodell

Galvanomagnetische Effekte werden in der Literatur überwiegend im Rahmen des Zweistrommodells von Mott [Mot 64] diskutiert⁸. Im Rahmen dieses Modells wurde die Beziehung Gl. 1.16 abgeleitet⁹, die die spontane Anisotropie des Magnetowiderstandes mit den spinaufgelösten Resistivitäten ρ^\uparrow und ρ^\downarrow korreliert und die hier nochmals angeschrieben werden soll:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \gamma \left(\frac{\rho^\downarrow}{\rho^\uparrow} - 1 \right) = \gamma(\alpha - 1) \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{\rho^\downarrow}{\rho^\uparrow} \quad (6.3)$$

Es erschien nun als wünschenswert, eine Diskussion der galvanomagnetischen Eigenschaften ferromagnetischer Legierungen im Rahmen der entwickelten First-Principles-Methode auch im Kontext des Zweistrommodells durchführen zu können. Dies gelang, indem zu jeder voll relativistischen Leitfähigkeitsrechnung noch eine nichtrelativistische Zweistromrechnung durchgeführt wurde. Das Prinzip einer solchen Rechnung ist folgendermaßen: einer relativistischen, spinpolarisierten KKR-CPA Rechnung an einer zweikomponentigen Legierung liegen vier spinabhängige Legierungspotentiale V_σ^α mit $\alpha \in \{A, B\}$ und $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$ zugrunde. Man betrachtet nun die Potentialpaare $(V_\uparrow^A, V_\uparrow^B)$ und $(V_\downarrow^A, V_\downarrow^B)$ als Komponenten zweier paramagnetischer Systeme, die außer einer gemeinsamen Fermienergie nichts gemeinsam haben. An jeder dieser "Legierungen" wird eine nichtrelativistische¹⁰ CPA- und Kubo-Greenwood-Rechnung durchgeführt. Man erhält so zwei Werte für den elektrischen Widerstand, die den spinaufgelösten Resistivitäten ρ^\uparrow und ρ^\downarrow entsprechen.

⁸ siehe Abschnitt 1.3.3, insbesondere Abb. 1.7

⁹ [Cam 70b] siehe Seite 15.

¹⁰ im Sinne der Behandlung des Spins, es wird jedoch ein skalarrelativistischer Hamilton-Operator verwendet

Solche Resistivitäten wurden für die Systeme Fe–Ni und Co–Ni berechnet (**J**, Abb.1a,1b). Man sieht, daß die Resistivitäten stark unterschiedlich sind, das Verhältnis $\alpha = \rho^\downarrow/\rho^\uparrow$ also sehr große Werte annimmt. Der Grund für diesen Unterschied liegt darin begründet, daß im Spin[↑]-Band die beiden Komponenten sehr ähnliche Streueigenschaften haben und damit die Legierung sich fast wie ein Einkomponentensystem verhält. Diese Ähnlichkeit der Streuung kann man an den resonanten Phasenverschiebungen des d-Streukanals erkennen (**H**, Abb.2 und **J**, Abb.2). Die Resonanzpositionen liegen im Spin[↑]-Band auf der Energieskala viel enger zusammen. Allerdings müßte man strenggenommen nicht nur die Positionen auf der Energieskala betrachten, wie es im Resonanzschema (**H**, Abb.2) getan wird, sondern auch die Form und Breite der Resonanz berücksichtigen.

Die Bänder für die beiden Spinrichtungen sind stark verschieden, was ihre Form und v.a. die Lage der Fermienergie anbetrifft. Im Spin[↑]-Band ist die Fermikante weit oberhalb des d-Band-Komplexes angesiedelt, während sie im anderen Teilband die d-Bänder schneidet. Dies bewirkt nun im wesentlichen das im Vergleich zu ρ^\uparrow viel größere ρ^\downarrow . Die unterschiedliche Lage der Fermikante relativ zu den Bändern wirkt sich aber auch auf die Größe der Vertexkorrekturen aus: im Spin[↓]-Band sind die Vertexkorrekturen sehr klein, was exakt der Situation auf der Pt-reichen Seite des Legierungssystems Cu–Pt entspricht¹¹. Die Spin[↑]-Bänder hingegen weisen Anteile der Vertexkorrekturen bis 50% auf, was der Situation bei Cu-reichen Cu–Pt-Legierungen entspricht. Die Vertexkorrekturen sind bei einigen Legierungen sogar negativ.

Die Widerstände im spin[↑]-Band sind v.a. für Co–Ni so klein, daß geringe Änderungen in der Potentialkonstruktion schon relativ große Verschiebungen des Widerstandes bewirken. An Fe₂₀Ni₈₀ wurde dies demonstriert, indem die Potentiale der beiden Legierungskomponenten um einige mRyd gegeneinander verschoben wurden. Auf ρ^\downarrow wirkt sich diese Verschiebung viel weniger aus als auf ρ^\uparrow (**J**, Abb.3).

Nach dem Modell für die spontane Anisotropie des Magnetowiderstandes, das auf dem Zweistrommodell aufgebaut ist [Cam 70b], sollte Gl. 6.3 gelten, α also proportional zur SMA sein. Daß dies in der Tat der Fall ist, konnte für Fe–Ni und Co–Ni explizit gezeigt werden (**J**, Abb.4a,4b). Man sieht aus diesen Abbildungen außerdem, daß das Verhältnis zwischen relativistischem und im Rahmen des Zweistrommodells berechnetem Widerstand $\bar{\rho}/\rho_{2c}$ (**J**, Abb.4a,4b) nahezu perfekt proportional zu α ist:

$$\bar{\rho}/\rho_{2c} \approx C\alpha, \tag{6.4}$$

wobei die Konstante c für Fe–Ni zu 45, für Co–Ni zu 70 bestimmt wurde. α und die SMA sind dagegen nicht streng proportional zueinander, weisen jedoch einen ähnlichen Verlauf auf. Die Tatsache, daß die Proportionalität nicht streng gilt, zeigt, daß die "Konstante" γ in Gl. 6.3 von der Konzentration abhängen muß. Man kann nun den umgekehrten Weg gehen, und aus SMA und ρ^\uparrow sowie ρ^\downarrow die Größe γ berechnen. Dies wurde gemacht, allerdings unter Zuhilfenahme einer

¹¹siehe Abschnitt 4.2

Version von Gl. 6.3, die Übergänge zwischen den beiden Spinsystemen mit einem Parameter $\rho^{\uparrow\downarrow}$ beschreibt (**K**, Gl.2 und 4) [Fer 68, Fer 69, Jao 75]. Resultat dieser Auswertung ist, daß γ stark von der Zusammensetzung abhängig ist (**J**, Abb.6). Extrapoliert man die berechneten Werte für γ nach 100% Ni, so erhält man eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentell an verdünnten Nickellegierungen gemessenen Werten.

Der Verlauf von $\rho^{\uparrow\downarrow}$ ist ebenfalls interessant und wird mit $\bar{\rho}$ und ρ_{2c} verglichen (**J**, Abb.4a,4b): In Fe–Ni ist $\rho^{\uparrow\downarrow}$ für die nickelreiche Seite viel größer als der Zweistromwiderstand ρ_{2c} , in Co–Ni gilt dies sogar für den ganzen Konzentrationsbereich. Das bedeutet, daß in diesen Legierungen der Hauptbeitrag der Streuung im Spin[↑]-Band von Streuprozessen herrührt, die diese Elektronen ins Spin[↓]-Band führen¹².

Die Analyse von $\rho^{\uparrow\downarrow}$ zeigt, daß das einfache, auf Gl. 6.3 basierende Zweistrommodell auf die Legierungssysteme Fe–Ni und Co–Ni nicht angewendet werden kann. Experimentell unter Annahme des Zweistrommodells bestimmte Resistivitäten ρ^{\uparrow} sind durchweg um ein bis zwei Größenordnungen zu groß (**J**, Tab.1). Es ist daher unbedingt erforderlich, die durch die Spin-Bahn-Kopplung verursachten Übergänge zwischen den Spin-Teilbändern zu berücksichtigen, wenn man ein korrektes Bild von den Transportvorgängen erhalten will. Der Grund für den scheinbaren Erfolg des Zweistrommodells bei der Erklärung der galvanomagnetischen Eigenschaften von Nickellegierungen liegt darin, daß die Gleichung Gl. 6.3 dann richtige Resultate für die SMA liefert, wenn man in sie Werte für ρ^{\uparrow} und ρ^{\downarrow} einsetzt, die ihrerseits unter Annahme des Zweistrommodells gewonnen wurden. Der Erfolg von Gl. 6.3 beweist also lediglich, daß das Zweistrommodell mit seinen Annahmen konsistent ist.

6.2.8 Blochsche Spektralfunktionen

Die Kubo-Greenwood-Gleichung liefert eine exakte Beschreibung der Leitfähigkeitsprobleme und numerische Werte für Transportgrößen, die in relativ guter Übereinstimmung mit gemessenen Werten stehen. Die Struktur der Gleichungen ist jedoch relativ kompliziert, so daß man nur schwer ein anschauliches Bild von Transportprozeß bekommt. Der Einsatz der Boltzmann-Gleichung in der vom Autoren schon früher verwendeten Form bietet hier eindeutig Vorteile, da die dabei auftauchenden Blochschen Spektralfunktionen eine anschauliche Deutung des Transportprozesses zulassen.

Parallel zur Auswertung der Kubo-Greenwood-Gleichung wurde deshalb auch damit begonnen, eine Interpretation der Ergebnisse der Kubo-Greenwood-Rechnungen mittels Blochscher Spektralfunktionen, Fermiflächen und mit Hilfe der Boltzmann-Gleichung vorzunehmen.

Erste Resultate liegen vor (Publikation **K**=[Ban 97b]) und zeigen, daß sich in ferromagnetischen Legierungen für jede Spinrichtung eine eigene Dispersionsrelation (**K**, Abb.1) bzw. Fermifläche (**K**, Abb.2) definieren läßt. Die spinabhängigen Zweige der Dispersionsrelation bzw. Fermifläche

¹² $\rho^{\uparrow\downarrow}$ kann im übrigen nicht in Form eines Widerstandes in ein schematisches Schaltbild eingezeichnet werden, wie es in Abb. 1.7 gezeigt ist

überlappen sich in der relativistischen Rechnung jedoch durch Hybridisierung, da die Spinquantenzahl m_s in Anwesenheit der Spin-Bahn-Wechselwirkung keine gute Quantenzahl ist.

6.3 Legierungssysteme Co-Pd und Co-Pt

6.3.1 Publikation

H. Ebert, A. Vernes, J. Banhart:

L

Anisotropic electrical resistivity of ferromagnetic Co-Pd and Co-Pt alloys

Phys. Rev. **B54**, 8479-8486 (1996)

6.3.2 Allgemeines

Neben den im vorangegangenen Abschnitt untersuchten Legierungen aus zwei ferromagnetischen Konstituenten wurden zwei Legierungen untersucht, die aus einem ferromagnetischen und aus einem paramagnetischen Element bestehen. Die Legierungen Co-Pd und Co-Pt wurden ausgewählt, da es zu beiden Systemen neuere experimentelle Untersuchungen der galvanomagnetischen Größen gibt [Jen 91, Jen 92, Jen 93a, Jen 94].

6.3.3 Restwiderstand

Die relativistisch berechneten isotropen Restwiderstände ($\ell_{\max}=3$) stimmen für die beiden Legierungssysteme Co-Pd und Co-Pt recht gut mit experimentellen [Sen 77, Hamz 78, Hur 79, McG 84] Werten überein (**L**, Abb.3). Sowohl die Positionen der Widerstandsmaxima als auch die absoluten Werte werden gut wiedergegeben. Dies steht im Gegensatz zu den Systemen Fe-Ni und Co-Ni, wo beträchtliche Abweichungen zu verzeichnen waren. Die absoluten Werte der Widerstände sind allerdings vor allem für Co-Pt auf einem viel höheren Niveau, als für die Nickellegierungen, was auf die viel höhere Unordnung in diesen Systemen zurückzuführen ist. Den höheren Grad der Unordnung erkennt man qualitativ am Verlauf der Phasenverschiebungen als Funktion der Energie für den resonanten d-Streukanal für jede der Komponenten (**L**, Abb.4 im Vergleich zu **G**, Abb.2). In Fe-Ni sind die Resonanzen der Phasenverschiebungen ($\delta = \pi/2$) im Spin \uparrow -Band für die beiden Komponenten bei nahezu der selben Energie zu finden, während sie für Co-Pd und besonders bei Co-Pt auf der Energieskala weit auseinander liegen. Die Vertexkorrekturen sind in beiden Legierungssystemen nicht sehr groß. Lediglich für Co-reiche Co-Pd Legierungen tragen die Vertexkorrekturen bis zu 25% zur gesamten Leitfähigkeit bei.

6.3.4 Anisotropie des Restwiderstandes (SMA)

Das Anisotropieverhältnis des Magnetowiderstandes wurde für beide Legierungen aus ρ_{\parallel} und ρ_{\perp} berechnet und mit experimentellen Werten verglichen (**L**, Abb.5). Sowohl für Co-Pd als auch für Co-Pt stimmen die berechneten Werte recht gut mit dem Experiment überein. Lediglich

für Co–Pd Legierungen mit mehr als 20 at.% Co sind die berechneten Werte um etwas 2% zu klein. In den Co-Legierungssystemen stimmen Berechnung und Experiment also sowohl für den isotropen Widerstand als auch für die Anisotropie recht gut überein, während für Fe–Ni beide Größen eine Abweichung zeigten. Das stützt die Vermutung, daß zusätzliche, nicht von der CPA erfaßte isotrope Streuung die Abweichungen bei der Anisotropie verursacht. Anscheinend sind solche zusätzlichen Terme bei Co–Pd und Co–Pt nur in geringem Maße vorhanden, was die guten Resultate für die SMA $\Delta\rho/\rho$ erklärt.

6.3.5 Zweistrommodell

Für die beiden Co-Legierungssysteme wurden analog zur Vorgehensweise bei den Ni-Legierungen (Abschnitt 6.2.7) die Resistivitäten ρ^\uparrow und ρ^\downarrow berechnet (**L**, Abb.6 und 7). Für alle Zusammensetzungen ist der Widerstand im Spin[↑]-Band kleiner als im Spin[↓]-Band. Man findet also die gleiche Situation vor wie bei Fe–Ni und Co–Ni, jedoch sind die beiden Spinbänder nicht so stark polarisiert wie bei den Ni-Legierungen. Die Ursache für die stark spinabhängigen Widerstände ist wie bei den Systemen Fe–Ni und Co–Ni der verschiedene Grad der Unordnung in den beiden Spinbändern. Dies kann wieder aus der Lage der Resonanzen der d-Phasenverschiebungen abgelesen werden (**L**, Abb.4), die für Spin[↑] in beiden Systemen auf der Energieskala näher zusammenliegen als für Spin[↓].

ρ^\uparrow und ρ^\downarrow können mit experimentell bestimmten Werten verglichen werden (**L**, Abb.6) und zeigen eine recht gute Übereinstimmung angesichts der Tatsache, daß für die experimentelle Bestimmung der Spinband-Resistivitäten [Jen 91] recht grobe Näherungen gemacht wurden. Das gleiche gilt für den Quotienten $\alpha = \rho^\downarrow/\rho^\uparrow$ (**L**, Abb.8). Hier zeigt sich, daß der berechnete Parameter α viel stärker konzentrationsabhängig ist als der gemessene Wert. Man kann diesen Sachverhalt auch durch die Berechnung eines konzentrationsabhängigen Spin-Bahn-Kopplungsterms γ ausdrücken, der für beide Legierungen im Bereich um 15at.% Co maximal ist. In der experimentellen Auswertung war dagegen eine konstantes γ vorausgesetzt worden.

Aus diesen Analysen ergeben sich zwei Kriterien, die zu einer hohen Anisotropie des Magnetowiderstandes führen:

- die Spin-Bahn-Wechselwirkung ist stark
- die Spinband-Resistivitäten ρ^\uparrow und ρ^\downarrow sind stark verschieden

Im Falle von Co–Pd und Co–Pt ergibt sich, daß die Spin-Bahn-Wechselwirkung in beiden Fällen etwa gleich stark ist, die verschiedene Anisotropie deshalb allein durch die unterschiedlich hohen α zustandekommen.

First-Principles Theory of Spontaneous-Resistance Anisotropy and Spontaneous Hall Effect in Disordered Ferromagnetic Alloys.

J. BANHART(*) and H. EBERT(**)

(*) *Fraunhofer-Institut for Applied Materials Research
Lesumer Heerstr. 36, D-28717 Bremen, Germany*

(**) *Institute for Physical Chemistry, University of Munich
Theresienstr. 37, D-80333 München, Germany*

(received 12 April 1995; accepted in final form 9 October 1995)

PACS. 71.20Cf – Metals, semimetals, and alloys.

PACS. 72.15–v – Electronic conduction in metals and alloys.

PACS. 72.15Gd – Galvanomagnetic and other magnetotransport effects.

Abstract. – A fully relativistic first-principles theory of the conductivity of disordered magnetic alloys based on the Kubo-Greenwood formalism and the spin-polarised relativistic Korringa-Kohn-Rostoker coherent-potential approximation (SPRKKR-CPA) method is presented. This new approach allows for a treatment of spin-orbit coupling and spin polarisation on an equal footing and to account properly for the reduction in symmetry caused by the simultaneous presence of them that way. Consequently—in contrast to previous approaches—one has access to a parameter-free theoretical description of the spontaneous-resistance anisotropy and the spontaneous Hall resistivity of magnetic alloys. A first application to the system Fe-Ni yields results which are in very satisfying agreement with experiment.

There are a number of interesting phenomena related to impurity scattering in ferromagnetic alloys for which up to now no description from first principles is available. Among these are the spontaneous-resistance (or magnetoresistance) anisotropy (SMA) and the anomalous (or spontaneous) Hall resistivity (AHR) which occur in principle in any ferromagnetic alloy. Note that these effects must not be confused with the field-dependent normal magnetoresistance and Hall effect.

Quantitatively, both effects are expressed by means of the electrical-resistivity (conductivity) tensor $\rho(\sigma)$ which for cubic systems with the magnetisation along the z -axis has the form [1]

$$\rho = \sigma^{-1} = \begin{pmatrix} \rho_{\perp} & -\rho_H & 0 \\ \rho_H & \rho_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \rho_{\parallel} \end{pmatrix}. \quad (1)$$

While ϱ_H is a direct measure of the AHR, the SMA is expressed by the ratio [1]

$$\frac{\Delta\varrho}{\bar{\varrho}} = \frac{\varrho_{\parallel}(B) - \varrho_{\perp}(B)}{\bar{\varrho}(B)} \Big|_{B \rightarrow 0}, \quad (2)$$

where $\bar{\varrho} = (1/3)(2\varrho_{\perp} + \varrho_{\parallel})$ and all quantities are determined by extrapolation to a vanishing external magnetic field B .

To a great extent motivated by the technological importance of the SMA, there have been a large number of corresponding experimental investigations during the last four decades. Among the systems studied, Ni-based alloys received special attention because of the pronounced SMA found for many of them. In particular, the system Fe-Ni shows one of the largest SMA found so far for transition metal systems. The existing experimental SMA data at low temperatures of disordered, polycrystalline Fe-Ni alloys are summarised in fig. 1. Starting with Fe diluted in Ni, $\Delta\varrho/\bar{\varrho}$ slowly increases with increasing Fe concentration to reach a maximum at about 10 to 20% Fe. Further increase of the Fe content causes the SMA to fall rapidly to very low values.

It was first noted by Smit [2] that the physical origin of the SMA is the spin-orbit interaction. Based on this central assumption several authors developed more and more sophisticated models to describe the SMA in the past [2,3]. However, all these approaches end up with the s - d picture of electronic conduction [4]. All theories on SMA presented so far are based on the two-current model separating the total current into two distinct contributions coming from electrons of different spin orientation. Spin-orbit coupling, represented by the parameter γ , gives rise to hybridisation of electronic states of different spin character and causes the SMA that way. Using some additional simplifications, Campbell, Fert and Jaoul (CFJ) [3] found for the SMA ratio

$$\frac{\Delta\varrho}{\varrho} = \gamma \left(\frac{\varrho^{\downarrow}}{\varrho^{\uparrow}} - 1 \right), \quad (3)$$

where $\varrho^{\downarrow(\uparrow)}$ are the resistivities of the two spin subsystems [3,5]. This expression or a refined version of it has been used up to now to discuss corresponding experimental data considering γ as a fitting parameter. However, one has to note that the above expression cannot be used for a rigorous calculation of the SMA—primarily because γ has no clear-cut definition.

A straightforward and rigorous access to galvanomagnetic effects, without using the above approximations or encountering the mentioned problems, is supplied by the Kubo-Greenwood equation for the conductivity tensor σ [6,7]

$$\sigma_{\mu\nu} = \frac{\hbar}{\pi V_{\text{cryst}}} \text{Tr} \langle j_{\mu} \text{Im} G^{+}(E_{\text{F}}) j_{\nu} \text{Im} G^{+}(E_{\text{F}}) \rangle_{\text{conf}}. \quad (4)$$

Here $G^{+}(E_{\text{F}})$, representing the electronic structure of the system, is the positive side limit of the single-particle Green function at the Fermi energy E_{F} , j_{μ} is the μ -th spatial component of the electronic-current operator \mathbf{j} and $\langle \dots \rangle_{\text{conf}}$ denotes the atomic-configuration average for a disordered alloy. Equation (4) can be derived from general linear-response theory without any special assumptions for the diagonal components but requires elastic scattering for the Hall conductivity [8].

By determining G^{+} via the Korringa-Kohn-Rostoker method of band structure calculation in connection with the coherent-potential approximation (KKR-CPA), eq. (4) can be evaluated in a most reliable way. The corresponding expressions for $\sigma_{\mu\nu}$ for paramagnetic

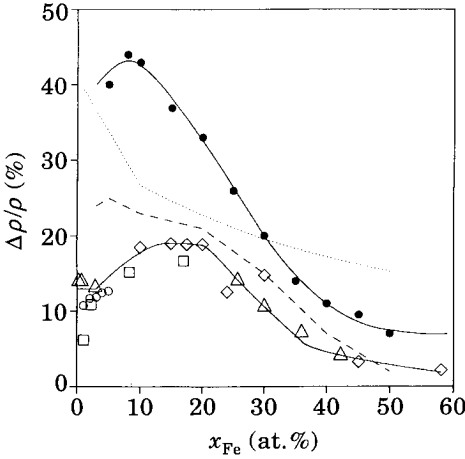


Fig. 1.

Fig. 1. – Spontaneous-resistance anisotropy of Fe-Ni alloys. Open symbols: experimental values at low temperatures (\square : [1], \diamond : [2], \triangle : [3, 9], \circ : [5]). Full circles: calculated values, broken line: calculated values corrected for extra isotropical scattering; dotted line: SMA calculated by means of eq. (3) (see text). Full lines serve as guides for the eye.

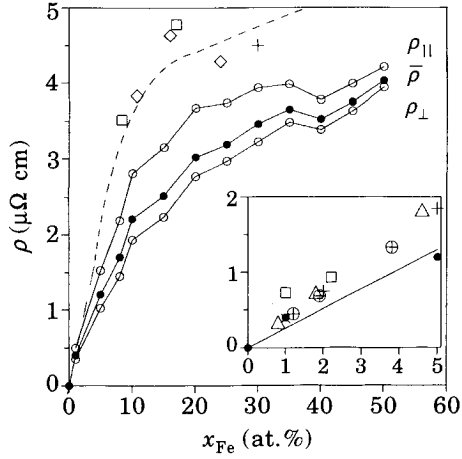


Fig. 2.

Fig. 2. – Calculated residual resistivities of Fe-Ni alloys: longitudinal (\parallel) and transverse (\perp) resistivity, average $\bar{\rho} = (1/3)(2\rho_{\perp} + \rho_{\parallel})$. Experimental low-temperature resistivities $\bar{\rho}$ by various authors: \square : [1], \diamond : [2], \times : [5], \oplus : [10], $+$: [11], \triangle : [12]. The solid lines connect calculated values. The dashed line is a guide for the experimental resistivities.

systems and temperature $T = 0$ K have been derived by Butler [7] and have been applied with great success in their original non-relativistic form [13, 14] as well as their corresponding fully relativistic form [15] to calculate the residual resistivity of various alloy systems.

To get access to the SMA and AHR in the limit $T = 0$ K we have generalized Butler's approach by evaluating G^+ using the spin-polarized relativistic version of the KKR-CPA (SPRKKR-CPA) [16]. This scheme, based on the Dirac equation for a spin-dependent potential derived from local spin density functional theory, accounts on the same level—without using any parameters—for all relativistic effects as well as for the magnetic state. A natural consequence of this is that the symmetry reduction due to the simultaneous presence of spin-orbit interaction and magnetism—giving rise to the form of $\boldsymbol{\rho}$ in eq. (1) and that way to the SMA and AHR—is automatically accounted for. This property is completely analogous to that of the conductivity tensor $\boldsymbol{\sigma}(\omega)$ at finite frequencies ω used to discuss magneto-optical phenomena as the Kerr rotation or ellipticity [17]. Finally, one has to mention that using the SPRKKR-CPA there is no need to rely on the two-current model any more.

As a first application of the presented approach we studied the alloy system Fe-Ni in the f.c.c. structure. For various compositions with $x_{\text{Fe}} \leq 50\%$, the electronic structure was calculated using the SPRKKR-CPA with an angular-momentum expansion up to $l_{\text{max}} = 3$. For each concentration the tensor $\boldsymbol{\sigma}$ and its inverse $\boldsymbol{\rho}$ were determined on the basis of eq. (4) taking the so-called vertex corrections into account [7]. The resulting longitudinal and transverse resistivities, ρ_{\parallel} and ρ_{\perp} , respectively, together with the average resistivity $\bar{\rho}$ are shown in fig. 2. Comparison of $\bar{\rho}$ with experimental values reveals that the calculated resistivities are somewhat lower than the measured ones—especially for higher Fe contents.

This situation is just the same as it is often found when studying the residual resistivity of paramagnetic alloys [14]. The main reason for the discrepancy seems to be that our approach accounts only for chemical disorder but not for topological disorder as the source of the resistivity (see also below).

In full accordance with experiment we find $\varrho_{\parallel} > \varrho_{\perp}$ for all concentrations of Fe-Ni (see fig. 2). The corresponding positive anisotropy ratio is shown in fig. 1. The most prominent feature of this curve is the very pronounced decrease of $\Delta\varrho/\bar{\varrho}$ from about 40% for Ni-rich alloys to values of about 7% for 50% Fe. There is even slight evidence for a maximum value at 10% Fe. Obviously, this concentration dependence of the calculated SMA ratio is in rather satisfying agreement with experiment. However, the calculated SMA ratios are about twice as high as the measured ones and the maximum is less pronounced in the calculated curve. There are a number of possible reasons for the observed deviations.

Because of the demanding computational effort, the calculations have been done for a special orientation of the magnetisation \mathbf{m} ($\hat{\mathbf{m}} \parallel \hat{\mathbf{z}}$), while the experimental data stem from measurements on polycrystalline samples. The dependence of $\Delta\varrho/\bar{\varrho}$ on $\hat{\mathbf{m}}$ can be described in terms of the so-called Döring coefficients [1], which have been determined experimentally for $\text{Fe}_{15}\text{Ni}_{85}$ [18]. From these data we found that the necessary averaging procedure with respect to $\hat{\mathbf{m}}$ would change the theoretical data by only some few per cent.

A further possible source for the deviation are isotropic contributions to the electrical resistivity which are not included in the calculation and which merely enhance $\bar{\varrho}$ but not $\Delta\varrho$. That such contributions are present is strongly suggested by the results for $\bar{\varrho}$ in fig. 2. Scattering at grain boundaries, short-range order, clusters etc. could enhance the isotropical resistivity without increasing $\Delta\varrho$ because this extra scattering is independent of the magnetisation and adds the same ϱ_{extra} to ϱ_{\parallel} and to ϱ_{\perp} , thus not changing $\Delta\varrho = \varrho_{\parallel} - \varrho_{\perp}$. In order to get an idea of how this extra scattering might influence the SMA ratio, we calculated $\Delta\varrho/\bar{\varrho}$ using experimental values for $\bar{\varrho}$ instead of the smaller calculated values. The result, shown in fig. 1 as a dashed line, lies much closer to the experimental curve than the uncorrected calculated values.

Finally, from the temperature dependence of $\Delta\varrho/\bar{\varrho}$ [1] one can expect that extrapolation to $T = 0$ K will increase the experimental data by around 5%.

Analysis of the matrix element of the current operator in eq. (4) allows one to investigate the role of spin-flip scattering processes for SMA. Within non-relativistic theory these cannot occur because the current operator $j_{\mu} = -i\hbar(e/m)\nabla_{\mu}$ does not couple to the spin degree of freedom. This differs from the relativistic case where j_{μ} is given by eca_{μ} with a_{μ} one of the Dirac matrices. Analysing the corresponding matrix elements [17], one finds that the spin-flip processes in general contribute to less than 1%. Thus these processes have—at least for $3d$ systems—practically no influence on the SMA. This confirms the generally made assumption that spin-orbit interaction causes SMA primarily by hybridisation of states of different spin character.

After having calculated the electronic structure of the system Fe-Ni, it is possible to investigate the applicability of the CFJ model for the SMA ratio. In the spirit of this model we set: $\varrho^{\downarrow}/\varrho^{\uparrow} = n_d^{\downarrow}/n_d^{\uparrow}$. This implies equal scattering probabilities for all scattering processes from the s -band and the assumption that the resistivity of each spin subsystem solely arises from s - d scattering. From the calculations $\varrho^{\downarrow}/\varrho^{\uparrow}$ is found to decrease continuously from 9 for 1% Fe to 4 for 50% Fe. This agrees quite well with a ratio of 11 deduced from measurements for dilute FeNi [5]. Choosing γ such that $\Delta\varrho/\varrho = 40\%$ for $\text{Fe}_1\text{Ni}_{99}$, one gets a SMA ratio that is given by the dashed line in fig. 1. Obviously, this simple model reproduces the concentration dependence of the SMA ratio only in a very crude way.

Besides the strong SMA, Fe-Ni also exhibits a pronounced AHR. Unfortunately, experimental data over the entire composition range is available only at room temperature.

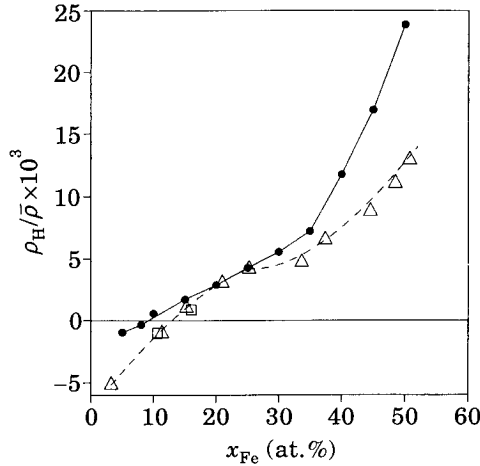


Fig. 3. – Spontaneous Hall angle of Fe-Ni. Full circles: calculated, open symbols: experimental values at room temperature (Δ : [19], \square : [20]).

For this reason, the Hall angle $\rho_H / \bar{\rho}$ has been plotted in fig.3 to compensate the temperature dependence as far as possible and to allow a comparison to theoretical data for $T = 0$ K that way. Obviously, the agreement between calculated and measured Hall angles is very satisfactory. The main feature of the data is the change from negative to positive sign upon adding Fe to Ni at about 10% and 14% Fe, respectively. Further increase in Fe content is accompanied by a rapid rise of the Hall angle.

It was already pointed out by Smit [2,20] that the change of sign of the AHR and the maximum value of the SMA occur at roughly the same alloy composition—a feature indeed found by the calculation. This coincidence may be more than accidental, because both phenomena are caused by the presence of spin-orbit interaction. However, the electronic structure does not show any peculiarity for this composition either for the DOS or for the Fermi surface. Furthermore, one should point out that in contrast to the ordinary magneto-resistivity or Hall effect no coupling of an external or internal field to the orbital degree of freedom is needed to give rise to $\Delta\rho$ or ρ_H . This is obvious from the Hamiltonian underlying the SPRKKR that contains an exchange-correlation field that couples only to the spin of the electron but contains no term coupling explicitly to the orbital degree of freedom of the electron.

Two distinct scattering mechanisms have been suggested to be responsible for ρ_H . The skew-scattering mechanism consists in a deflection of the scattered conduction electrons due to the asymmetrical scattering cross-section caused by spin-orbit interactions [20, 21]. The side-jump mechanism proposed by Berger [22] causes a transverse current by a finite lateral displacement of the conduction electrons during scattering. For diluted alloys these sources for ρ_H are assumed to be given by $\varphi_{sk} \bar{\rho}$ and $b_{sj} \bar{\rho}^2$, respectively. From a corresponding fit of the theoretical data one gets $\varphi_{sk} = -0.0037$ and $b_{sj} = 2.0 \text{ n}\Omega\text{cm}$. This is in reasonable agreement with available experimental data for φ_{sk} (-0.00625 [5] and -0.004 [23]) and b_{sj} ($2.25 \text{ n}\Omega\text{cm}$ [5]).

Berger has tried to give an explanation for the change in sign of the AHR in terms of a simple split-band picture of the electronic structure [24]. The Fe- and Ni-related spin-up bands were assumed to be completely filled. Upon increasing the Fe content it is expected that the Fermi energy passes through the top of the Fe- or Ni-related spin-down bands. In contradiction to this, no remarkable shift of the Fermi energy with respect to the Fe or Ni

subbands is found by the calculations. Furthermore, the spin-up bands are not completely filled, thus giving rise to a considerable contribution to the density of states at the Fermi level. Therefore, it seems that no simple explanation for the change in sign of the AHR can be given in terms of the density of states alone.

In conclusion, the fully relativistic spin-polarised KKR-CPA in conjunction with the Kubo-Greenwood theory for electrical conduction allowed for the first rigorous and parameter-free calculation of the SMA ratio and AHR in disordered ferromagnetic alloys. Application to the system Fe-Ni led to very satisfying agreement with experiment. This opens the way for further detailed discussions of experimental data. Furthermore, it will be possible to investigate the fundamental question whether there is an upper limit for the SMA as is suggested by experimental data and other related problems.

REFERENCES

- [1] MCGUIRE T. R. and POTTER R. I., *IEEE Trans. Mag.*, **11** (1975) 1018.
- [2] SMIT J., *Physica*, **16** (1951) 612.
- [3] CAMPBELL I. A., FERT A. and JAUL O., *J. Phys. C*, **3** (1970) S95.
- [4] MALOZEMOFF A. P., *Phys. Rev. B*, **34** (1986) 1853.
- [5] DORLEIJN J. W. F., *Philips Res. Repts.*, **31** (1976) 287.
- [6] GREENWOOD D. A., *Proc. Phys. Soc. London*, **71** (1958) 585.
- [7] BUTLER W. H., *Phys. Rev. B*, **31** (1985) 3260.
- [8] CHESTER G. V. and THELLUNG A., *Proc. Phys. Soc.*, **73** (1959) 745.
- [9] CAMPBELL I. A., *J. Phys. F*, **4** (1974) L181.
- [10] SCHWERER F. C. and CONROY J. W., *J. Phys. F*, **1** (1971) 877.
- [11] CADEVILLE M. C. and LOEGEL B., *J. Phys. F*, **3** (1973) L115.
- [12] FARRELL T., GREIG D., *J. Phys. F*, **1** (1968) 1359.
- [13] SWIHART J. C., BUTLER W. H., STOCKS G. M., NICHOLSON D. M. and WARD R. C., *Phys. Rev. Lett.*, **57** (1986) 1181.
- [14] BROWN R. H., ALLEN P. B., NICHOLSON D. M. and BUTLER W. H., *Phys. Rev. Lett.*, **62** (1989) 661.
- [15] BANHART J., EBERT H., VOITLÄNDER J. and WEINBERGER P., *Phys. Rev. B*, **50** (1994) 2104.
- [16] EBERT H., DRITTLER B. and AKAI H., *J. Magn. & Magn. Mater.*, **104-107** (1992) 733.
- [17] GUO G.-Y. and EBERT H., *Phys. Rev. B*, **50** (1994) 1037.
- [18] BERGER L. and FRIEDBERG S. A., *Phys. Rev.*, **165** (1968) 670.
- [19] JELLINGHAUS W. and ANDRÉS A. P., *Ann. Phys. (N.Y.)*, **5** (1960) 187.
- [20] SMIT J., *Physica*, **21** (1955) 877.
- [21] FERT A. and JAUL O., *Phys. Rev. Lett.*, **28** (1972) 303.
- [22] BERGER L., *Phys. Rev. B*, **2** (1970) 4559.
- [23] JAUL O., Thesis, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay (1974).
- [24] BERGER L. and BERGMAN G., in *The Hall Effect and its Applications*, edited by C. L. CHIEN and C. R. WESTGATE (Plenum Press, New York, N.Y.) 1980.



S0038-1098(96)00033-6

Spin-orbit interaction and spontaneous galvanomagnetic effects in ferromagnetic alloys

John Banhart^{a)}, A. Vernes^{b)}, and H. Ebert^{b)}

^{a)} Fraunhofer-Institut für Angewandte Materialforschung,
Lesumer Heerstr. 36, D-28717 Bremen, Germany

^{b)} Institut für Physikalische Chemie, Universität München,
Theresienstr. 37, D-80333 München, Germany

(Received 23 November 1995; accepted 20 December 1995 by P.H. Dederichs)

The dependency of the isotropic residual resistivity and of the galvano-magnetic effects on the various relativistic effects has been studied for permalloy $\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}$. For the isotropic resistivity the two-current model was found to break down because of the influence of the spin-orbit coupling. While the so-called scalar relativistic effects were found to have a small influence on the isotropic resistivity they are unimportant for the spontaneous magnetoresistance anisotropy and anomalous Hall resistivity. These spin-orbit induced effects turned out to vary roughly quadratically with the spin-orbit coupling strength.

I. INTRODUCTION

During the last years the so-called giant magnetoresistance (GMR) [1] have been and are still receiving a lot of interest. One reason for the extensive experimental as well as theoretical activities in that field is their possible future technological potential. On the other hand, the conventional magneto-resistance phenomena or galvanomagnetic effects i.e. the spontaneous magnetoresistance anisotropy (SMA) and the anomalous Hall resistivity (AHR) are used since decades in sensor technology [2]. Although it has been pointed out more than 40 years ago that these effects are of intrinsic origin and not due to an external magnetic field but ultimately caused by the spin-orbit coupling in combination with the magnetically ordered state [3], a thorough theoretical description for them could be given only very recently [4].

The corresponding theoretical approach based on the Kubo-Greenwood formalism has been applied so far with great success for a detailed investigation of the residual ($T = 0$ K) resistivity properties of disordered $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ [4], $\text{Co}_x\text{Pd}_{1-x}$ and $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ [5], alloys. While the underlying electronic structure is described in a parameter free way within the framework of the Dirac formalism for spin-polarized systems, it nevertheless allows to manipulate the strength of the various relativistic effects. This property has been exploited in the present work to study their explicit

galvano-magnetic effects. Because the alloy system $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ shows very pronounced galvano-magnetic effects and because it was assumed in previous work [6] that the spin-orbit coupling has a great impact even on the isotropic resistivity, permalloy $\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}$ has been chosen for the investigations presented in the following.

II. THEORETICAL FRAMEWORK

Application of the Coherent Potential Approximation (CPA) single site alloy theory in connection with the multiple scattering or Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) method of band structure calculation allows for a very accurate and reliable description of the electronic structure of disordered alloys. The central quantity supplied by the KKR-CPA is the configurationally averaged electronic Green's function. As has been shown by Butler [7], this compact and elegant description of the electronic structure allows in a straightforward way to calculate the corresponding electrical conductivity tensor σ of an alloy for $T = 0$ K i.e. its residual resistivity on the basis of the Kubo-Greenwood formalism. This approach has first been implemented using the non-relativistic KKR-CPA and applied with great success to a number of transition metal alloy systems. During the last years it has been extended in several directions. Using the relativistic KKR-CPA one could get access to paramagnetic alloy systems containing heavy elements as for ex-

other hand, can be investigated by treating both spin subsystems separately. The total resistivity is then obtained by applying the two-current model i.e. by assuming a parallel circuit with the resistivities for spin up and down, respectively [9]. Adopting this approach relativistic effects can partly be accounted for by performing so-called scalar relativistic calculations. The mass-velocity enhancement and the Darwin term are included that way but the spin-orbit coupling is ignored. This restriction could be removed recently by the development of the spin polarized relativistic (SPR) version of the KKR-CPA that treats spin magnetism and all relativistic effects on the same level [10]. Concerning galvano-magnetic properties, the most important feature of a combination of the SPR-KKR-CPA method and the Kubo-Greenwood formalism is that it leads immediately to the proper form of the conductivity tensor σ . This means that the reduction in symmetry caused by the simultaneous occurrence of spin magnetism and spin-orbit coupling which is responsible for the galvano-magnetic effects, is taken into account in a rigorous way.

For cubic systems this situation has the consequence that σ is no more diagonal with identical elements as for the paramagnetic case, but reflects by its shape the reduced symmetry. For the magnetization along the z-axis the corresponding resistivity tensor ρ has the form

$$\rho = \sigma^{-1} = \begin{pmatrix} \rho_{\perp} & -\rho_H & 0 \\ \rho_H & \rho_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \rho_{\parallel} \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Here ρ_{\parallel} and ρ_{\perp} are the resistivities for the current parallel and perpendicular to the magnetization, respectively. The anisotropy of the resistivity is usually expressed using the spontaneous magnetoresistance anisotropy (SMA) ratio:

$$\Delta\rho/\bar{\rho} = \frac{\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}}{\bar{\rho}}, \quad (2)$$

with $\bar{\rho}$ the average of the diagonal components. The off-diagonal elements ρ_H of the tensor ρ give the spontaneous or anomalous Hall resistivity (AHR).

To investigate the connection between the galvano-magnetic quantities $\Delta\rho/\bar{\rho}$ and ρ_H and the various relativistic effects two type of model calculations have been performed. In a first set of calculations the fully relativistic code has been used with the speed of light c varied artificially. Because the leading relativistic effects vary as $1/c^2$ they should all be affected accordingly in the same way. In a second set of calculations only the strength of the

spin-orbit coupling has been manipulated [11] while keeping the Darwin and the mass-velocity term unaffected.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. ISOTROPIC RESISTIVITY

Results for the mean or isotropic residual resistivity $\bar{\rho}$ of permalloy as a function of the scaling parameters $(c_0/c)^2$, with c_0 the proper speed of light and ξ , scaling the spin-orbit coupling strength, are shown in Fig. 1. As can be seen $\bar{\rho}$ for $(c_0/c)^2 = 1$

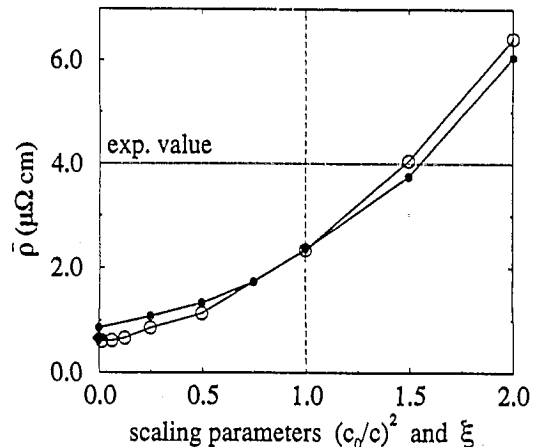


Fig. 1. Isotropic residual resistivity $\bar{\rho}$ of permalloy as a function of the scaling parameters $(c_0/c)^2$ (\circ) and ξ (\bullet), manipulating the speed of light and the spin-orbit coupling strength, respectively. The value calculated from the two-current model is given by a diamond and the experimental value is that from Jaoul et al. [12].

and $\xi = 1$ are identical but somewhat lower than the experimental value ($4\mu\Omega\text{-cm}$) of a polycrystalline sample at 4.2 K [12]. As already discussed before [4], the main reason for this deviation is the fact that within the present theoretical approach the only source for the resistivity is the chemical disorder on an otherwise perfect crystal lattice while in reality there are several other additional contributions to the isotropic resistivity $\bar{\rho}$.

Reducing $(c_0/c)^2$ from 1 to 0 i.e. increasing the speed of light all relativistic effects are continuously switched off and the description of the electronic structure is changed accordingly from the Dirac equation to the Schrödinger equation. Obviously this has a rather pronounced consequence for $\bar{\rho}$ leading to a reduction by nearly a factor of 3. If on the other hand the speed of light is reduced entering this way into a *super-relativistic* regime $\bar{\rho}$ monotonously increases for the range of $(c_0/c)^2$ shown in Fig. 1. More or less the same behaviour is found by varying exclusively the strength of the spin-orbit coupling. This shows that the spin-orbit

coupling is responsible for the enhancement of $\bar{\rho}$ compared to a non-relativistic calculation. At first sight it seems reasonable to ascribe this behaviour to the spin-flip scattering processes that get allowed due to the spin-orbit coupling. However, examination of the corresponding matrix elements shows that their spin-flip contributions are quite small (in the order of 1 % [13]). One therefore has to conclude that the mixing of the two spin subsystems or in other words the hybridisation of states with spin up and down due to the spin-orbit coupling is responsible for the enhancement of $\bar{\rho}$.

This obviously means that for permalloy the two-current model is completely inadequate. To demonstrate this, scalar relativistic calculations for $\bar{\rho}$ have been performed based on this model. As can be seen from Fig. 1 the result for $\bar{\rho}$ is in very good agreement with those for $(c_0/c)^2 = 0$ and $\xi = 0$ but much smaller than the proper relativistic value for $(c_0/c)^2 = 1$ and $\xi = 1$.

The reason for the failure of the two-current model for permalloy can be made clear with the help of the scattering phase shifts δ_2 for d-electrons. These quantities determine the position and the width of the d-bands and have a resonance-like behaviour for transition metals (see Fig. 2).

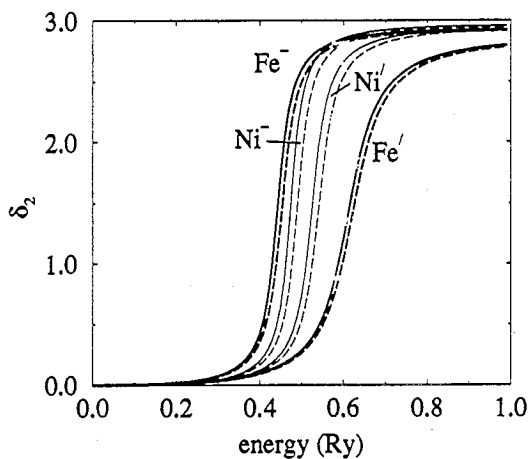


Fig. 2. Phase shifts δ_2 for $d_{3/2}$ - (full lines) and $d_{5/2}$ -states (dashed line) of Fe and Ni in permalloy calculated using the potentials for spin up and down.

For the majority spin system the phase shifts of Fe and Ni are very similar in position and width. Therefore, there is not much scattering due to the chemical disorder within the majority spin system. As a consequence, the corresponding partial resistivity ρ^\uparrow is quite small. For the minority system on the other hand the phase shifts are quite different giving rise to strong disorder scattering and a large partial resistivity ρ^\downarrow . Because ρ^\downarrow is about a factor of 120 times larger than ρ^\uparrow [9] one has $\bar{\rho} \approx \rho^\downarrow$.

By mixing of the two spin systems with the spin-orbit coupling this situation favourable for a low total residual resistivity is destroyed. To demonstrate that a relatively small spin-orbit coupling is sufficient for this the phase shifts for the spin-orbit split $d_{3/2}$ - and $d_{5/2}$ -states have been calculated using the potentials for spin up and down. As can be seen in Fig. 2 the corresponding spin-orbit splitting for Fe and Ni is much smaller than the corresponding exchange splitting.

The difference of the two curves in Fig. 1 is because the scalar relativistic effects are modified in addition for the $(c_0/c)^2$ -curve. This means that these effects also cause a slight enhancement for $\bar{\rho}$ compared to a non-relativistic calculation. The main reason for this seems to be the shift of the electronic states to higher binding energies due to the scalar relativistic effects that is stronger for the sp- than for the d-bands.

B. SPONTANEOUS MAGNETORESISTANCE ANISOTROPY - SMA

As has been demonstrated above, inclusion of the spin-orbit coupling may have a pronounced impact on the absolute value of the calculated isotropic residual resistivity $\bar{\rho}$. For the SMA ratio $\Delta\rho/\bar{\rho}$, on the other hand, inclusion of the spin-orbit coupling is a necessary requirement to get a non-zero result at all. As can be seen from Fig. 3 variation of the scaling parameters $(c_0/c)^2$ and ξ gives a vanishing SMA in the non- or scalar relativistic limit.

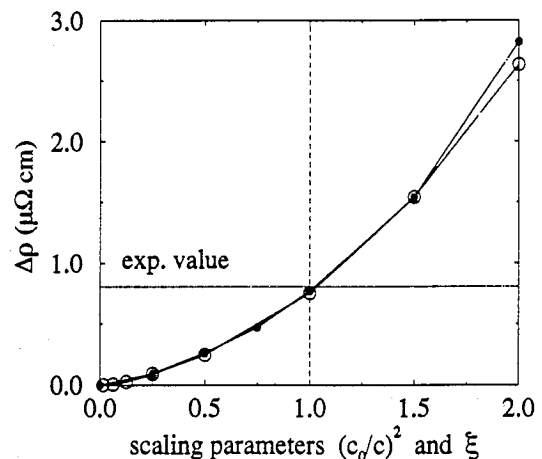


Fig. 3. Spontaneous magnetoresistance anisotropy $\Delta\rho$ of permalloy as a function of the scaling parameters $(c_0/c)^2$ (o) and ξ (•). The experimental value is that from to Jaoul et al. [12].

To remove the influence of relativistic effects on the SMA ratio $\Delta\rho/\bar{\rho}$ via the isotropic residual resistivity $\bar{\rho}$, not the ratio $\Delta\rho/\bar{\rho}$ but the absolute anisotropy $\Delta\rho$ has been plotted. Because both

curves in Fig. 3 are nearly identical, one has to conclude that for permalloy the scalar relativistic effects, the Darwin and the mass-velocity term, play only a negligible role for the anisotropy $\Delta\rho$.

Fig. 3 shows that $\Delta\rho$ as a function of ξ increases quite rapidly. This means that there is no simple linear relationship between $\Delta\rho$ and ξ as it has been found for other spin-orbit induced quantities as e.g. the orbital magnetic moment [11]. In fact plotting $\Delta\rho^{1/2}$ as a function ξ gives a curve that rapidly rises up to $\xi = 0.25$ and then varies nearly linearly for the range of ξ studied here. This makes clear that $\Delta\rho$ depends in a subtle way on the changes of the alloy Fermi surface properties induced by the spin-orbit coupling.

Comparing the theoretical result for $\Delta\rho$ with the corresponding experimental value a very satisfying agreement is found. From this one can conclude that in contrast to the isotropic residual resistivity $\bar{\rho}$ the present approach includes the predominant source for the SMA by accounting for the spin-orbit coupling.

C. ANOMALOUS HALL RESISTIVITY - AHR

As for the SMA the AHR is a direct consequence of the spin-orbit coupling. Therefore reducing the spin-orbit coupling strength continuously brings ρ_H to zero, as can be seen in Fig. 4. On the other

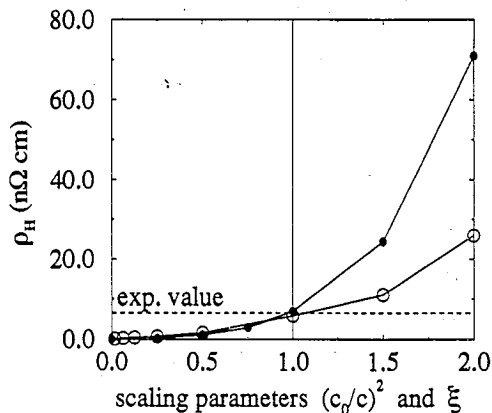


Fig. 4. Anomalous Hall resistivity ρ_H of permalloy as a function of the scaling parameters $(c_0/c)^2$ (\circ) and ξ (\bullet). The experimental value is that from Jaoul et al. [12].

hand, if ξ is increased ρ_H again grows rapidly in a non-linear way. This behaviour is quite different from the Kerr rotation of the magneto-optical Kerr effect. The Kerr rotation that is directly proportional to the off-diagonal element of the optical conductivity tensor $\sigma(\omega)$ has been found to vary linearly with the spin-orbit coupling strength over a wide range of frequencies ω [11].

As can be seen from Fig. 4, in the *super-relativistic* regime ρ_H is much stronger influenced by the scalar relativistic effects and for that reason obviously depends more on the relative position of the sp- and d-bands than $\Delta\rho$.

Comparing the theoretical result for ρ_H with the corresponding experimental value again a very satisfying agreement is found implying that the present approach includes the most important source for the AHR.

IV. SUMMARY

By manipulating all relativistic effects via the speed of light and varying the strength of the spin-orbit coupling separately it was possible to investigate the explicit dependency of the galvanomagnetic properties of permalloy $\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}$ on the various relativistic effects. Scalar relativistic effects are found to influence primarily the isotropic resistivity $\bar{\rho}$ – but only in a minor way. The spin-orbit coupling on the other hand, results in a strong enhancement of $\bar{\rho}$ causing the two-current model to break down. In contrast to many spin-orbit induced properties that show a linear dependency on the spin-orbit coupling strength ξ the SMA $\Delta\rho$ and the AHR ρ_H were found to vary nearly quadratically with ξ .

ACKNOWLEDGEMENT

This work was funded by the DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) within the programme *Theorie relativistischer Effekte in der Chemie und Physik schwerer Elemente*.

REFERENCES

- [1] M. N. Baibich *et al.*, Phys. Rev. Letters **61**, 2472 (1988).
- [2] D. A. Thompson, L. T. Romankiw, and A. F. Mayadas, IEEE Transactions on Magnetics **11**, 1039 (1975).
- [3] J. Smit, Physica **16**, 612 (1951).
- [4] J. Banhart and H. Ebert, Europhys. Lett. in press (1995).
- [5] J. Banhart, A. Vernes, and H. Ebert, Phys. Rev. B to be published (1995).
- [6] W. H. Butler, J. MacLaren, and X. G. Zhang, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **313**, 59 (1993).
- [7] W. H. Butler, Phys. Rev. B **31**, 3260 (1985).
- [8] J. Banhart, H. Ebert, P. Weinberger, and J. Voithländer, Phys. Rev. B **50**, 2104 (1994).
- [9] J. Banhart, *NATO Advanced Study Institute, Applied physics series*, edited by A. Gonis, P. E. A. Turchi, and J. Kudrnovski (Plenum Press, New York, 1995).
- [10] H. Ebert, B. Drittler, and H. Akai, J. Magn. Magn. Materials **104-107**, 733 (1992).
- [11] H. Ebert, H. Freyer, A. Vernes, and G. Y. Guo, Phys. Rev. B submitted (1995).
- [12] O. Jaoul, I. A. Campbell, and A. Fert, J. Magn. Magn. Materials **5**, 23 (1977).
- [13] G. Y. Guo and H. Ebert, Phys. Rev. B **51**, 12633 (1995).

Applicability of the two-current model for systems with strongly spin-dependent disorder

John Banhart

Fraunhofer-Institute for Applied Materials Research, Lesumer Heerstrasse 36, 28717 Bremen, Germany

H. Ebert and A. Vernes

Institute for Physical Chemistry, University of Munich, Theresienstrasse 37, 80333 München, Germany

(Received 10 February 1997; revised manuscript received 24 June 1997)

The resistivities of the ferromagnetic alloy systems Fe-Ni and Co-Ni were studied in detail by application of first-principles techniques. For that purpose the Kubo-Greenwood formalism was applied on the basis of electronic structure data obtained using the spin-polarized Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation method of band-structure calculation for randomly disordered ferromagnetic alloys. One set of calculations was carried out fully relativistically, while for a second one the well-known and often applied two-current model was used. We compare the results of the two approaches as well as the difference between the calculated two-current resistivities and the resistivities obtained experimentally by the usual decomposition based on the two-current model. We discuss the validity of the two-current model for the systems investigated and the reason for the apparent success of this model. [S0163-1829(97)09140-6]

I. INTRODUCTION

Many interesting and technologically important effects in ferromagnetic alloys have their origin in the symmetry reduction due to the presence of spin-orbit interaction. Corresponding examples are the anisotropy energy,¹ magneto-optical properties,² and galvano-magnetic effects such as the spontaneous magnetoresistance anisotropy and the anomalous Hall effect.^{3,4} In addition to these spin-orbit induced phenomena, spin-orbit coupling also influences conventional physical properties as could be demonstrated recently for the isotropic residual electrical resistivity.⁵

For the discussion of electronic transport properties of ferromagnets usually the *two-current model*⁶ is used. This model assumes that the majority and minority electron spin systems contribute independently to electronic conduction. Electrons that are part of one of the two spin subbands are scattered by chemical disorder, lattice imperfections, or phonons in a different way, giving rise to two spin-dependent partial resistivities ρ^\uparrow and ρ^\downarrow , respectively. Mechanisms that change the spin direction of an electron are assumed to either vanish or be weak.⁷ In the latter case one introduces correction terms that describe the effect of spin mixing (see below). Possible spin mixing mechanisms are scattering by magnons, electron-electron interaction, and spin-orbit interaction. Magnon scattering vanishes for $T=0$ K and the effect of electron-electron scattering is negligible,⁸ thus concerning residual resistivity one can concentrate on spin-orbit interaction, which is of course always present.

In the past there have been several indications that spin-orbit effects are by no means of minor importance for electronic conduction at zero temperature. Mertig *et al.* have pointed out that the abnormally small values for the residual resistivities of $3d$ impurities in nickel that they obtained using the Boltzmann equation in connection with the two-current model might originate from the absence of spin mixing in their model.⁹ In a similar way Butler *et al.* interpreted

their results for magnetic multilayer systems.¹⁰

Recently it became possible to investigate these questions in great detail by calculating the resistivity of ferromagnetic alloys using the first-principles Kubo-Greenwood formalism based on solutions of the Dirac equation.¹¹ Thus all relativistic effects including spin-orbit interaction could be taken into account and the spontaneous magnetoresistance anisotropy could be calculated in satisfying agreement with experiment without having to treat spin-orbit effects as a perturbation or use simple parametrizations.¹¹ By manipulating the Dirac equation, it could be shown explicitly that spin-orbit interactions cause the magnetoresistance anisotropy.⁴ This rigorous, relativistic approach is used in the present work to supply proper theoretical reference data for calculations of the isotropic residual resistivity for the binary alloy systems Fe-Ni and Co-Ni based on the two-current model. In both alloys it was found that the two-current model strongly underestimates the isotropic resistivity. Reasons for this shortcoming will be given.

The Kubo-Greenwood formalism has recently been extended to be able to deal with layered systems.^{10,12} It is expected that calculations of the electrical conductivity of magnetic multilayer systems will reveal that spin-orbit effects are at least as important in these complex systems as they are in "normal" bulk ferromagnetic alloys.

The alloy systems Fe-Ni and Co-Ni were chosen because they exhibit the strongest spontaneous galvanomagnetic effects of all alloys known, comparable to the giant anisotropies observed in certain amorphous ferromagnets.¹³ Therefore, the importance of spin-orbit-induced effects was expected to be more pronounced in these alloys than in alloys with smaller effects such as, e.g., Co-Pd and Co-Pt.⁵

II. THEORETICAL FRAMEWORK

A. Simple and extended two-current model

As mentioned above, the basic idea of the two-current model is that the two spin-subsystems of a ferromagnet con-

tribute independently to the total conductivity or resistivity, respectively.⁶ Accordingly, without any spin-flip processes the two subband resistivities add like those of two parallel resistors and the resulting average isotropic resistivity is simply given by

$$\bar{\rho} = \left(\frac{1}{\rho^\downarrow} + \frac{1}{\rho^\uparrow} \right)^{-1}. \quad (1)$$

If spin mixing is considered, the expression for the total resistivity can be modified to account for this effect by introducing a parameter $\rho^{\uparrow\downarrow}$ describing the rate of spin-flip transitions.^{8,14,15} This leads to the expression

$$\bar{\rho} = \frac{\rho^\downarrow \rho^\uparrow + \rho^{\uparrow\downarrow} (\rho^\downarrow + \rho^\uparrow)}{\rho^\downarrow + \rho^\uparrow + 4\rho^{\uparrow\downarrow}}. \quad (2)$$

Slightly different expressions have been obtained by Malozemoff.¹⁶

The hypothetical subband resistivities ρ^\uparrow and ρ^\downarrow cannot be measured directly. Usually they are derived by measuring deviations from Matthiessen's rule for ternary alloys or the temperature dependence of the resistivity of binary alloys.¹⁷ In both cases one assumes the validity of the two-current model and neglects spin mixing, hoping that this will not affect the results too much. It will be shown below that this assumption is often by no means justified and that the resistivities obtained in this way cannot be interpreted as partial subband resistivities ρ^\uparrow and ρ^\downarrow in a strict sense.

Assuming the validity of the two-current model, the ratio $\alpha = \rho^\downarrow / \rho^\uparrow$ of the partial resistivities can be determined in an alternative way by measuring the difference $\Delta\rho$ between the resistivities parallel and perpendicular to the spontaneous magnetization. If again spin-mixing effects are neglected one can write¹⁵

$$\frac{\Delta\rho}{\bar{\rho}} = \gamma \left(\frac{\rho^\downarrow}{\rho^\uparrow} - 1 \right) = \gamma(\alpha - 1), \quad (3)$$

where $\Delta\rho/\bar{\rho}$ is the so-called spontaneous magnetoresistance anisotropy (SMA) ratio. The parameter γ is introduced as a measure for the momentum transfer between the two spin systems due to spin-orbit coupling.

For the case that spin mixing has to be considered, the relation is more complicated and the spin-flip parameter $\rho^{\uparrow\downarrow}$ can be used again:¹⁵

$$\frac{\Delta\rho}{\bar{\rho}} = \gamma \frac{(\rho^\downarrow - \rho^\uparrow)\rho^\downarrow}{\rho^\uparrow \rho^\downarrow + \rho^{\uparrow\downarrow}(\rho^\uparrow + \rho^\downarrow)}. \quad (4)$$

In the following, Eqs. (1) and (3) will denote the simple two-current model, while Eqs. (2) and (4) specify the extended one. Concerning both models one should note that no clear, comprehensive definition or interpretation is given in the existing literature neither for γ nor for the parameter $\rho^{\uparrow\downarrow}$. The parameter γ has been determined, e.g., for nickel-based alloys by measuring the SMA and α for various alloying elements and plotting $\Delta\rho/\bar{\rho}$ versus $(\alpha - 1)$ using Eq. (3). Values for γ obtained this way^{15,18} range from 0.0075 to 0.010 for nickel alloys. Equation (1) has also been used within theoretical investigations in connection with the Boltzmann equation,⁹ as well as the more rigorous Kubo-

Greenwood linear response formalism¹⁰ to calculate the isotropic resistivity $\bar{\rho}$ of spin-polarized materials.

B. Kubo-Greenwood formalism

A very sophisticated way to deal with transport properties of randomly disordered alloys has been introduced by Butler¹⁹ by combining the Kubo-Greenwood formalism with the Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation (KKR-CPA) method of band-structure calculation for alloys. The CPA is the most reliable so-called single-site alloy theory that makes use of a hypothetical medium meant to represent the configurationally averaged electronic structure of a disordered alloy. Using the multiple scattering or KKR formalism, respectively, this medium is determined by demanding that substitutionally embedding one of the components of the alloy system should not cause any additional scattering on the average.²⁰ Accordingly, performing self-consistent KKR-CPA calculations for binary alloys, there is just one potential well connected to each of the components. Moreover, mostly the potential wells are assumed to be spherically symmetric, i.e., the muffin-tin or the atomic-sphere approximation is made.

Originally, the Kubo-Greenwood formalism was combined with the nonrelativistic KKR-CPA for paramagnetic alloys.¹⁹ However, this approach could be straightforwardly applied also to ferromagnetic alloys by using it to calculate the spin-projected resistivities $\rho^{\uparrow(\downarrow)}$ separately in the spirit of the two-current model. Accordingly, the total resistivity is obtained by use of Eq. (1). Apart from the questionable use of the two-current model, this approach obviously does not give access to the spin-orbit-induced galvanomagnetic effects such as the spontaneous magnetoresistance anisotropy and anomalous Hall resistivity. In contrast to this, these phenomena are accounted for if the Kubo-Greenwood formalism is combined with the spin-polarized relativistic (SPR) version of the KKR-CPA.^{11,21} Inclusion of spin-orbit coupling within the description of the underlying electronic structure properly accounts for the reduced symmetry compared to the paramagnetic state, leading automatically to the proper non-diagonal form of the conductivity tensor.² Furthermore, the influence of spin-orbit coupling on the isotropic resistivity is included from the very beginning without making use of the two-current model.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Spin-dependent disorder within the two-current model

Both theoretical approaches sketched above were used to investigate the residual resistivity of the ferromagnetic alloy systems Fe-Ni and Co-Ni. fcc structures were assumed for the two alloy systems, although this does not reflect the true situation in Fe-Ni, where fcc alloys can only be prepared up to around 60% Fe.²² Iron rich Fe-Ni alloys are expected to be composed of a bcc/fcc mixture and eventually the Fe₃Ni phase.

In a first set of calculations the Kubo-Greenwood formalism was used in combination with the two-current model. This means that conductivity calculations were performed separately for the minority and the majority subbands of each alloy. For this purpose, the potentials for each spin direction

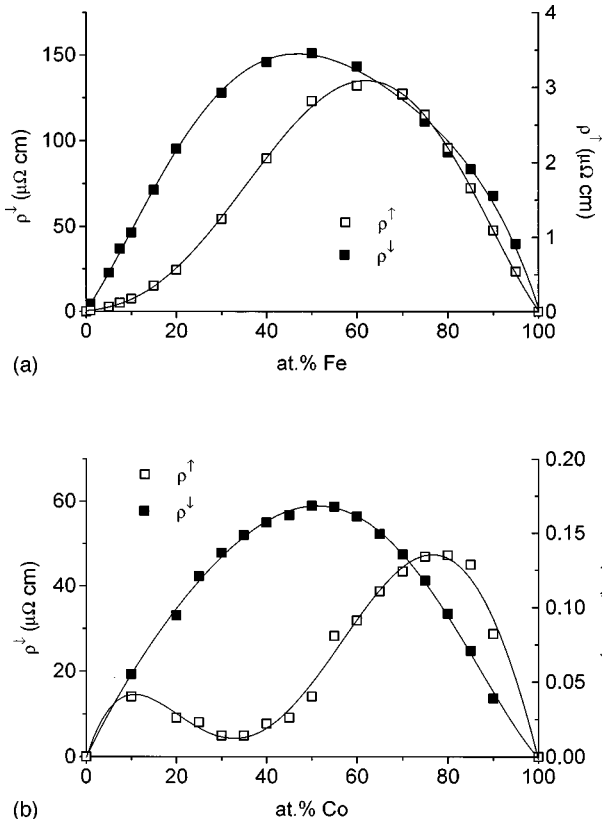


FIG. 1. Subband resistivities for the alloy systems Fe-Ni (a) and Co-Ni (b) calculated assuming the two current model. Open symbols: majority resistivity ρ^\uparrow , full symbols: minority resistivity ρ^\downarrow .

were treated as if they represented a paramagnetic alloy. Accordingly, the two subbands possess a different electronic structure having only the Fermi energy in common. Consequently, the corresponding partial resistivities ρ^\uparrow and ρ^\downarrow obtained this way can be expected to be quite different. This can indeed be seen in Fig. 1, where these quantities are shown for Fe-Ni and Co-Ni. While ρ^\uparrow takes very low values, especially for Co-Ni, ρ^\downarrow is found to be quite large. Consequently, the corresponding ratio $\alpha = \rho^\downarrow / \rho^\uparrow$ is also rather high, reaching values of up to 370 for Fe-Ni and 3800 for Co-Ni in contrast to values $\alpha \approx 20$ –30 determined experimentally.

The reason for these very different partial resistivities is that, depending on their spin character, the conduction electrons effectively seem to see a strongly different degree of disorder, i.e., loosely spoken, there is a strongly spin-dependent disorder present. This is because for both alloy systems the majority potentials of the two components are rather similar, while for the minority spin the potentials are shifted against one another in a pronounced way. To illustrate this point, we plot in Fig. 2 the resonance positions of the d -electron phase shift for $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ in the paramagnetic and ferromagnetic state. These quantities correspond to the atomic level positions of a tight-binding description and reflect for the paramagnetic state the more attractive potential of Ni compared to Fe. The additional exchange splitting that is quite different for Fe and Ni has the effect that the resonance positions for the majority channel get quite close to one another, while those for the minority spin channel drift further apart. As a consequence, the majority spin system behaves more or less like a virtual crystal system²⁰ with its

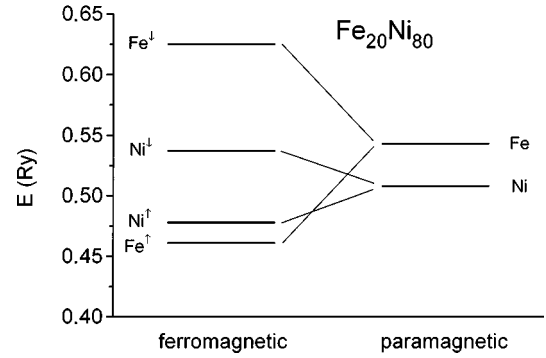


FIG. 2. Resonance positions of the d -electron phase shifts of Fe and Ni in $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ in the para- and ferromagnetic state.

density of states (DOS) curve sharply structured. The electronic structure of the minority spin system, on the other hand, is much more influenced by the disorder leading to a DOS curve that is strongly smeared out. Using spin-resolved Bloch spectral functions $A_{\mathbf{k}\sigma}(E)$ (Ref. 20) (for Fe-Ni these curves can be found in Refs. 23 and 24) to represent the electronic structure of these alloys in a most detailed way, one would get, according to the behavior described above, very different relaxation times τ^σ for the two spin systems.¹⁰ This means that determining the partial resistivities ρ^σ by means of the Boltzmann equation would lead to results in accordance with those obtained using the Kubo-Greenwood formalism and shown in Fig. 1.

As ρ^\uparrow is extremely small especially for Co-Ni, the results depend to some extent on the details of the potential construction. This might explain the lower values for ρ^\uparrow found for Permalloy by other authors¹⁰ who used the muffin-tin construction, while the atomic sphere approximation (ASA) has been used here. To illustrate this somewhat technical point, model calculations have been performed for $\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}$ with the potentials of two components shifted against one another. As Fig. 3 shows, there are only minor changes for ρ^\downarrow with the potential shift, while ρ^\uparrow reacts in a very pronounced way on this artificial distortion.

The CPA approximation used here assumes perfect periodicity and neglects any correlation concerning the occupa-

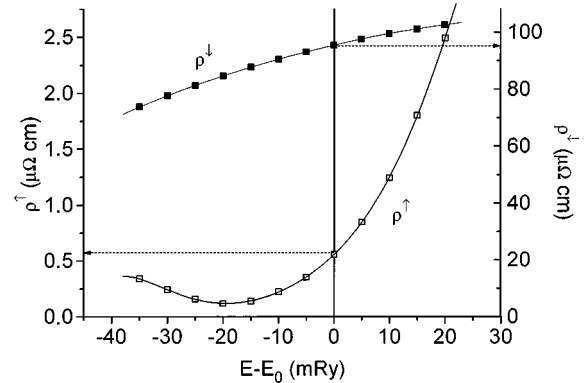


FIG. 3. Subband resistivities for the alloy $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$. The energy of the muffin-tin zero for the iron potential E was shifted with respect to the original zero E_0 . The resistivities for $E - E_0 = 0$ correspond to the ones given in Fig. 1(a).

tion of neighboring sites. In line with that the configurationally averaged Green's function can be written as the concentration weighted sum of the component-projected Green's function, of which there is only one per component. Accordingly, there is a common and unique potential connected with each component within the CPA. However, even for a lattice, where the components are distributed randomly the neighborhoods of equal kinds of atoms show some fluctuations. Therefore, the potential of a given type of atom may be slightly different on different lattice sites. Normally the difference between atom type *A* and type *B* is much larger than the small fluctuations of each potential type, but in situations such as in the majority spin bands of Fe-Ni and Co-Ni, where the components *A* and *B* behave virtually in the same way concerning the scattering of electrons, the difference might be important. Moreover, the slight positional disorder due to the different atom radii of the components and short-range order effects, both omitted in the CPA, might contribute to the resistivity.

Evaluating the Kubo-Greenwood equation one calculates a configurational average of a pair of Green functions and expresses it by averages of a single Green function. This gives rise to vertex corrections that can be accounted for within the CPA formalism. They correspond to the scattering-in terms of the Boltzmann equation and are important whenever the scattering is not isotropic. In a previous investigation of the alloy system Cu-Pt it was seen that vertex corrections are large, when the Fermi energy level lies well above the *d*-band complex in the regime of *s* and *p* states, and low when the Fermi energy cuts the *d* bands.²⁵ This is exactly the behavior of the nickel alloys investigated: the vertex corrections, expressed by $x_{VC}=(\rho_{NVC}/\rho_{VC}-1)$, are very small for the minority spin band of Fe-Ni and Co-Ni (i.e., $x_{VC}<1\%$) where the Fermi energy states have mostly *d* character, and very important for the majority spin band (Fe-Ni: $x_{VC}=-25\%$ to -6% , Co-Ni: $x_{VC}=-40\%$ to $+50\%$) where the states are predominantly of *s* and *p* character.

B. Comparison with fully relativistic results

In the following the total resistivity calculated within the framework of the two-current model by means of Eq. (1) will be denoted by $\bar{\rho}_{2c}$. This has to be distinguished from the resistivity $\bar{\rho}=(2\rho_{\perp}+\rho_{\parallel})/3$, which is calculated fully relativistically without any assumption concerning spin mixing. The resulting two-current resistivity $\bar{\rho}_{2c}$ is compared to $\bar{\rho}$ in Fig. 4. Obviously, $\bar{\rho}_{2c}$ is far smaller than the resistivity $\bar{\rho}$ for both alloy systems. Comparison of the proper relativistic result with experiment is not done here, because the main interest is with the results of the two theoretical approaches. Nevertheless, one should note that the experimental resistivities²⁸ are much higher than the calculated ones.¹¹ This applies in particular to the invar regime of the system Fe-Ni where additional contributions to $\bar{\rho}$ such as scattering from magnetically ordered clusters might be important, which cannot be included straightforwardly within our approach based on the CPA. However, this does not affect the comparison of the two theoretical models, which both make use of the CPA. Note also that the present results for Fe-Ni

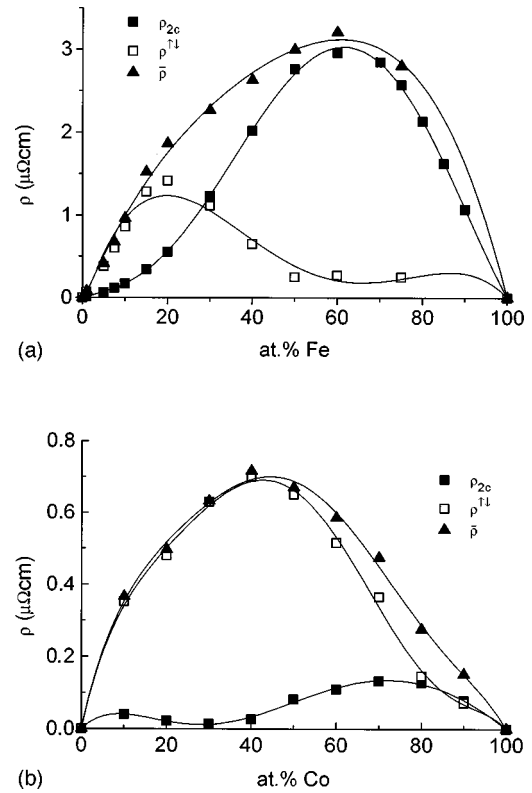


FIG. 4. Resistivities for the alloy systems (a) Fe-Ni and (b) Co-Ni: triangles, relativistic resistivities $\bar{\rho}$; full squares, two-current model resistivities ρ_{2c} ; open squares, spin-mixing parameter $\rho^{\uparrow\downarrow}$.

are slightly smaller than the ones given in a previous calculation¹¹ due to a somewhat different potential construction.

The pronounced difference between the resistivities obtained by the two approaches is emphasized by plotting $\bar{\rho}/\bar{\rho}_{2c}$, which is given in Fig. 5 for the two alloy systems. One sees that $\bar{\rho}$ is larger than the two-current model resistivity $\bar{\rho}_{2c}$ by up to a factor of 8 for Fe₁₀Ni₉₀ and 55 for Co₂₀Ni₈₀. Thus, the simple two-current model is completely inadequate to deal with the resistivity of the two alloy systems investigated here. This is less pronounced for Fe-Ni than for Co-Ni, where it leads to an isotropic resistivity $\bar{\rho}_{2c}$ that is almost two orders of magnitude smaller than the proper relativistic result $\bar{\rho}$. This finding is completely in line with the corresponding importance of spin-dependent disorder. While for Fe-Ni the majority *d* levels shown in Fig. 2 are still somewhat apart, they nearly coincide for Co-Ni, giving rise to an extremely low partial resistivity ρ^{\uparrow} and a rather low $\bar{\rho}_{2c}$. This situation is drastically changed if spin-orbit coupling is taken into account. The effect of spin-orbit interaction is to allow electrons to be scattered from one spin subband to the other. Thus, some electrons in the majority subband having low resistivity are scattered into the minority subband where the scattering probability is very high. Although the fraction of electrons that flip their spins is probably quite low because the corresponding spin-orbit scattering cross section is rather small for light atoms such as Fe, Co, or Ni, this mechanism adds enormously to the resistivity of the majority subband.

There have been many successful applications of the two-current model to a large variety of alloy systems including

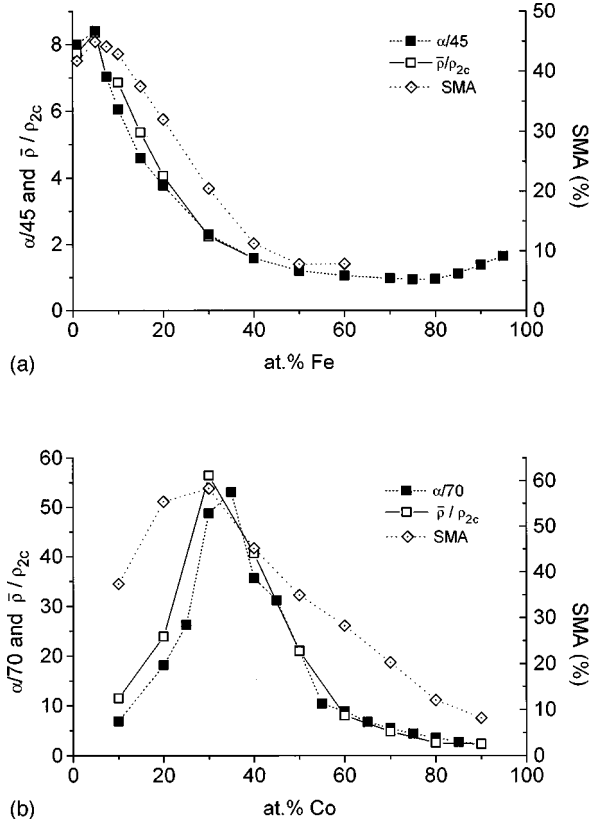


FIG. 5. Quantities related to deviations from two-current model for Fe-Ni (a) and Co-Ni (b). Squares: parameter α/C , open squares: ratio $\bar{\rho}/\rho_{2c}$, diamonds: $\Delta\rho/\bar{\rho}$ [SMA (Ref. 11)]. For further details see text.

the systems studied in the present paper. This seems to be in contradiction to the results presented above and one might ask for the reason for this success. The reason the two-current model seems to work so well is the fact that the subband resistivities ρ^\uparrow and ρ^\downarrow that are used to interpret the experimental data are themselves deduced from experiments assuming the validity of this model. The success of such investigations therefore merely proves the consistency of the two-current model with its own assumptions.

Because spin-orbit interaction increases ρ^\downarrow so effectively, one does not obtain a measure for scattering in the low resistance subband from the analysis of, e.g., the resistivity of ternary alloys but a sum of pure majority spin scattering and a contribution due to minority spin scattering weighted by some spin-flip matrix element. The partial resistivities deduced from experiment are therefore not subband resistivities in a strict sense, but at the most some kind of “effective” resistivities.

The problem becomes obvious from Table I where ρ^\uparrow , ρ^\downarrow , and α from an experimental analysis, a theoretical impurity calculation and the present results are compared. Clearly, the values for ρ^\downarrow are similar for all three cases, but the values for ρ^\uparrow and α are totally different. Note that even the calculated minority spin resistivities of the present work and of Ref. 9 differ considerably due to the problems with the potential construction mentioned in Sec. III A. Nevertheless both are obviously much lower than the experimental “effective” resistivities. The partial resistivities ρ^\uparrow and ρ^\downarrow have been deduced from experiment not only for diluted, but also

TABLE I. Resistivities for Fe and Co impurities in Ni (in $\mu\Omega$ cm/at. %), low concentration limit for Fe-Ni and Co-Ni (from present work, 1 at. % Fe or Co, given in $\mu\Omega$ cm). The letters E and T in the last column indicate experimental and theoretical work, respectively.

Alloy	ρ^\downarrow	ρ^\uparrow	$\alpha = \rho^\downarrow/\rho^\uparrow$	Ref.	
FeNi	4.8	0.44	17.7	17	E
	3.26	0.45	7.35	27	E
	7.3	0.34	21.5	29	E
	6.50	0	∞	9	T
Fe ₁ Ni ₉₉	4.14	0.01	414	Present	T
CoNi	2.6	0.20	13	17	E
	2.0	0.15	13.2	27	E
	4.3	0.13	33	29	E
	6	0.2	30	14	E
	3.79	0.041	92.4	9	T
Co ₁ Ni ₉₉	2.1	0.0028	750	Present	T

for concentrated alloys. For Fe-Ni and Co-Ni Muth *et al.*²⁶ determined the subband resistivities using Eqs. (1) and (3) (see also a discussion by Berger on this³⁰). These authors find pronounced maximum values of ρ^\downarrow for Fe₁₅Ni₈₅ and Co₃₅Ni₆₅, respectively, which are not present in our theoretical curves obtained by using the two-current model calculations (see Fig. 1). This is understandable because a quantitative decomposition of ρ into ρ^\uparrow and ρ^\downarrow based on the assumption of vanishing spin-orbit interaction must fail for Fe-Ni and Co-Ni because of the reason given above.

That the strongly spin-dependent disorder in the two alloy systems Fe-Ni and Co-Ni is responsible for the failure of the simple two-current model is obvious from the fact that $\bar{\rho}_{2c}$ deviates much stronger from $\bar{\rho}$ for Co-Ni than for Fe-Ni (see above). In addition this can also be seen by comparing the ratio $\bar{\rho}/\rho_{2c}$ and α . One finds that the two quantities are almost proportional to one another

$$\frac{\rho}{\rho_{2c}} \approx C \frac{\rho^\downarrow}{\rho^\uparrow} = C\alpha. \quad (5)$$

This is demonstrated in Fig. 5 where ρ/ρ_{2c} and α/C are compared with C set to 45 for Fe-Ni and to 70 for Co-Ni. One easily notes that the two-current model results deviate the more from the proper results the more the resistivity of the two subbands differs, i.e., the higher the ratio α is.

C. Spin-orbit related parameters $\rho^{\uparrow\downarrow}$ and γ : SMA

Another way to demonstrate the importance of spin-orbit effects is to use Eq. (2) and to insert the calculated values for ρ^\uparrow and ρ^\downarrow together with the fully relativistic resistivity $\bar{\rho}$ to determine the spin mixing parameter $\rho^{\uparrow\downarrow}$. The result is included in Fig. 4 for the two alloys. One sees that for Fe-Ni very high values up to 1.3 $\mu\Omega$ cm are obtained. For low iron concentrations $\rho^{\uparrow\downarrow}$ is essentially the total resistivity, i.e., the most effective scattering for majority electrons is via spin-orbit interaction into the minority subband. For Co-Ni the situation is even more dramatic: the spin-orbit interaction induced scattering dominates over the entire composition range. There have been attempts in the literature to derive

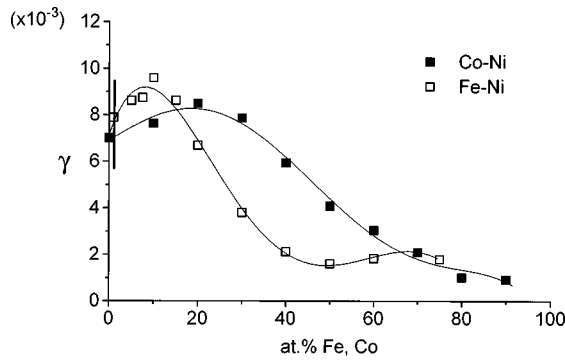


FIG. 6. Parameter γ calculated from Eqs. (2) and (4). Vertical bar: experimental values for the dilute limit of both alloy systems (Refs. 15 and 18).

$\rho^{\uparrow\downarrow}$ from measured data. One such attempt starts from Eq. (4) using experimental values for $\Delta\rho/\bar{\rho}$ and values for γ and α determined from measurements on ternary alloys.³¹ But as this procedure implies use of the two-current model without spin mixing, the results have to be taken with care. For Ni diluted with Fe and Co, values for $\rho^{\uparrow\downarrow}$ at $T=0$ K between 0.2 and 0.35 $\mu\Omega$ cm were found. This is somewhat more than the calculated values for comparable Fe or Co contents but the same order of magnitude (see Fig. 4).

Another manifestation of spin-orbit interaction is the occurrence of spontaneous magnetoresistance anisotropy. The SMA ratio $\Delta\rho/\bar{\rho}$ calculated relativistically (for Fe-Ni see Ref. 11) is compared to the ratios $\bar{\rho}/\rho_{2c}$ and α/C in Fig. 5. Apparently there is a close correlation between SMA and α/C , especially for Fe-Ni, as one would expect on the basis of Eq. (3). However, because in deriving this equation the assumptions of the simple two-current model are used, the coincidence cannot be expected to be perfect.

Up to this point it has become clear that the use of Eqs. (1) and (3) leads to erroneous results for systems with a strong spin-dependent disorder. If one accepts Eqs. (2) and (4) as valid for situations with strong spin mixing one can determine the parameter γ in Eq. (4) by using the calculated subband resistivities, the spin mixing parameter $\rho^{\uparrow\downarrow}$ shown in Fig. 4, and the calculated $\Delta\rho/\bar{\rho}$. The corresponding results are shown in Fig. 6. For both alloy systems we find maximum values for the composition where the maximum SMA value occurs and decreasing values for lower nickel contents. If one extrapolates the calculated values for γ to the limit $x_{\text{Ni}}=1$, one finds that they agree well with the parameters

determined experimentally for dilute FeNi and CoNi alloys [0.0075–0.01 (Refs. 15 and 31)]. The reason for this is that these experimental values are obtained using consistently the expressions based on the simple two-current model. This procedure obviously leads to results similar to those based on Eq. (2), i.e., the extended two-current model together with our correctly calculated subband resistivities. This again illustrates how one can obtain apparently meaningful results by repeatedly neglecting the crucial spin mixing contribution.

IV. SUMMARY

The electrical resistivity of the alloy systems Fe-Ni and Co-Ni was investigated in two different ways: by treating the alloy and transport problem fully relativistically and by separately calculating the resistivity of each spin system, thus assuming the validity of the simple two-current model. For the alloy systems studied here we found that the two-current calculations yield spin-subband resistivities that differ much greater than one would expect from experimental considerations and that lead to an average resistivity $\bar{\rho}_{2c}$ that is much too small compared to the proper relativistic result $\bar{\rho}$. This demonstrates that a coupling of the two spin subsystems by spin-orbit interaction can be of crucial importance in contrast to the basic assumption of the two-current model in its most simple form.

It is therefore concluded that an application of this model for deriving spin subband resistivities from experimental data leads to effective resistivities that might be quite different from values calculated directly. As it has been demonstrated, the use of the simple two-current model is the more problematic the more pronounced the spin-dependent disorder is for the system under investigation. This finding is completely in line with our recent work on Co-Pd and Co-Pt, where the two-current model works reasonably well and where spin-dependent disorder is much less pronounced than for Fe-Ni and Co-Ni.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to acknowledge funding by the Deutsche Forschungsgemeinschaft within the program ‘‘Relativistic effects in the physics and chemistry of heavy elements.’’ Moreover, we acknowledge fruitful discussions with Ingrid Mertig.

¹B. Újfalussy, L. Szunyogh, P. Bruno, and P. Weinberger, Phys. Rev. Lett. **77**, 1805 (1996).

²H. Ebert, Rep. Prog. Phys. **59**, 1665 (1996).

³J. Smit, Physica (Amsterdam) **16**, 612 (1951).

⁴J. Banhart, A. Vernes, and H. Ebert, Solid State Commun. **98**, 129 (1996).

⁵H. Ebert, A. Vernes, and J. Banhart, Phys. Rev. B **54**, 8479 (1996).

⁶N. F. Mott, Adv. Phys. **13**, 325 (1964).

⁷I. A. Campbell and A. Fert, *Ferromagnetic Materials*, edited by

E. P. Wohlfarth (North-Holland, Amsterdam, 1982), Vol. 3, p. 751.

⁸A. Fert, J. Phys. C **2**, 1784 (1969).

⁹I. Mertig, R. Zeller, and P. H. Dederichs, Phys. Rev. B **47**, 16 178 (1993).

¹⁰W. H. Butler, J. M. McLaren, and X.-G. Zhang, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **313**, 59 (1993).

¹¹J. Banhart and H. Ebert, Europhys. Lett. **32**, 517 (1995).

¹²P. Weinberger, P. M. Levy, J. Banhart, L. Szunyogh, and B. Újfalussy, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 7677 (1996).

- ¹³P. P. Freitas and T. S. Plaskett, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2184 (1990).
- ¹⁴A. Fert, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1190 (1968).
- ¹⁵I. A. Campbell, A. Fert, and O. Jaoul, *J. Phys. C* **1**, Suppl. S95 (1970).
- ¹⁶A. Malozemoff, *Phys. Rev. B* **34**, 1853 (1986).
- ¹⁷J. W. F. Dorleijn, *Philips Res. Rep.* **31**, 287 (1976).
- ¹⁸O. Jaoul, I. A. Campbell, and A. Fert, *J. Magn. Magn. Mater.* **5**, 23 (1977).
- ¹⁹W. H. Butler, *Phys. Rev. B* **31**, 3260 (1985).
- ²⁰S. Faulkner, *Prog. Mater. Sci.* **27**, 1 (1982).
- ²¹H. Ebert, B. Drittler, and H. Akai, *J. Magn. Magn. Mater.* **104-107**, 733 (1992).
- ²²G. Dumpich, E. F. Wassermann, V. Manns, W. Keune, S. Mu-rayama, and Y. Miyako, *J. Magn. Magn. Mater.* **67**, 55 (1987).
- ²³M. Schröter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, and G. G. Reddy, *Phys. Rev. B* **52**, 188 (1995).
- ²⁴H. Ebert, A. Vernes, and J. Banhart, *Solid State Commun.* (to be published).
- ²⁵J. Banhart, H. Ebert, P. Weinberger, and J. Voithländer, *Phys. Rev. B* **50**, 2104 (1994).
- ²⁶P. Muth and V. Christoph, *J. Phys. F* **11**, 2119 (1981).
- ²⁷T. Farrell and D. Greig, *J. Phys. C* **2**, 1359 (1968).
- ²⁸M. C. Cadeville and B. Loegel, *J. Phys. F* **3**, L115 (1973).
- ²⁹A. Fert and I. A. Campbell, *J. Phys. Colloq.* **32**, C1-46 (1971).
- ³⁰L. Berger, *J. Appl. Phys.* **67**, 5549 (1990).
- ³¹O. Jaoul and I. A. Campbell, *J. Phys. F* **5**, L69 (1975).



PII: S0038-1098(97)00252-4

RELATIVISTIC BANDSTRUCTURE OF DISORDERED MAGNETIC ALLOYS

H. Ebert,^a A. Vernes^a and J. Banhart^b^a Institute for Physical Chemistry, University of Munich, Theresienstr. 37, D-80333 München, Germany^b Fraunhofer-Institute for Applied Materials Research, Lesumer Heerstr. 36, D-28717 Bremen, Germany

(Received 11 March 1997; accepted 5 June 1997 by P. H. Dederichs)

The concept of the Bloch spectral function (BSF) has been extended to deal with disordered magnetic alloys with their electronic structure described using the spin polarized relativistic Korringa-Kohn-Rostoker Coherent Potential Approximation (SPR-KKR-CPA) formalism. Applications are presented for the alloy system fcc-Fe_xNi_{1-x} that shows a rather well defined dispersion relation and Fermi surface. Additional spin decomposition of the BSF clearly reveals the spin hybridisation due to spin-orbit coupling as well as its anisotropy in *k*-space. © 1997 Elsevier Science Ltd

1. INTRODUCTION

The dispersion relation $E(\mathbf{k})$ together with an accompanying decomposition of the Bloch states according to their angular momentum and component character is one of the most detailed ways to represent the electronic structure of ordered solids. For disordered alloys, on the other hand, there is in general no well defined dispersion relation because the wave vector \mathbf{k} is not a good quantum number. Nevertheless, a corresponding description of the electronic structure can be achieved for these by means of the Bloch spectral function (BSF) [1], that may be regarded as a \mathbf{k} -resolved density of states (see below).

A proper expression for the BSF in the framework of the Korringa-Kohn-Rostoker Coherent Potential Approximation (KKR-CPA) alloy theory has first been derived by Faulkner and Stocks [2] in a non-relativistic way for paramagnetic solids. Since then, this expression has been extensively used as for example within investigations on Ag_xPd_{1-x} [3]. The most prominent examples for the use of the BSF for the interpretation of experimental data are the discussion of angle-resolved UPS spectra [4] and the calculation of transport properties [5]. For the later case the width of the BSF is used as a measure for the electronic relaxation time $\tau_{\mathbf{k}}$ occurring within the Boltzmann formalism. In addition to these applications, several extensions to the original formulation for the BSF have been made. Calculations of the BSF for many atoms

per unit cell have been done, for example by Temmerman and Pindor [6] investigating the electronic structure of Pd_xAg_{1-x}H_y. An angular momentum decomposition of the BSF has been used by Harrison et al. [7] in the case of Ag_{0.5}Zn_{0.5}. Weinberger *et al.* [8] formulated the BSF for disordered layered systems and suggested its use for the discussion of the giant magnetoresistance (GMR) of such systems. Kuhn and da Silva [9] calculated the spin-resolved BSF of ferromagnetic Pd_{0.75}Fe_{0.25} in a non-relativistic way. The relativistic form of the expression for the Bloch spectral function has been used by Staunton et al. [10] to investigate the electronic structure of Au_xNi_{1-x} and by Banhart et al. to calculate the residual resistivity of Cu_xPt_{1-x} [11].

In the following we will extend the concept of the BSF to the relativistic case for magnetic solids. In particular it will be shown that a spin-decomposition of the BSF clearly reveals the spin-hybridisation in alloys due to the spin-orbit coupling. The most interesting application of this approach, seems to be the study of Fermi surface properties, which are anisotropic due to the spin-orbit coupling.

2. EXPRESSION FOR THE BLOCH SPECTRAL FUNCTION

For a disordered alloy the Bloch spectral function $A_B(\mathbf{k}, E)$ is expressed in its most general form by

means of the configurationally averaged Green's function [1]

$$A_B(\mathbf{k}, E) = -\frac{1}{\pi N} \sum_{i,j}^N e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \text{Im} \int_{\Omega} d^3r \langle G(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i, \mathbf{r} + \mathbf{R}_j, E) \rangle \quad (1)$$

where i and j are lattice site indices. From this expression one can easily see that for the density of states $n(E)$ the relation

$$n(E) = \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{\Omega_{\text{BZ}}} d^3k A_B(\mathbf{k}, E) \quad (2)$$

holds; i.e. $A_B(\mathbf{k}, E)$ gives a \mathbf{k} -resolved measure for the density of states (DOS).

The proper expression for $A_B(\mathbf{k}, E)$ within the KKR-CPA formalism has been derived by Faulkner and Stocks [2]

$$A_B(\mathbf{k}, E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im Tr} \left[\underline{F}^c \underline{\tau}^{\text{CPA}}(\mathbf{k}, E) \right] - \frac{1}{\pi} \text{Im Tr} \left[(\underline{F}^c - \underline{F}^{\text{cc}}) \underline{\tau}^{\text{CPA},ii} \right] \quad (3)$$

In the original formulation the underline indicates matrices with their elements labeled by the angular momentum and magnetic quantum numbers $L = (l, m_l)$. The matrices $\underline{\tau}^{\text{CPA}}(\mathbf{k}, E)$ and $\underline{\tau}^{\text{CPA},ii}$ are the inverse of the KKR-matrix and the site-diagonal scattering path operator for the CPA-medium, respectively. Both quantities are connected by

$$\underline{\tau}^{\text{CPA},ii}(E) = \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{\Omega_{\text{BZ}}} d^3k \underline{\tau}^{\text{CPA}}(\mathbf{k}, E) = \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{\Omega_{\text{BZ}}} d^3k \left[(\underline{t}^{\text{CPA}})^{-1} - \underline{G}(\mathbf{k}, E) \right]^{-1} \quad (4)$$

with $\underline{t}^{\text{CPA}}$ the single site t -matrix of the CPA-medium and $\underline{G}(\mathbf{k}, E)$ the KKR structure constants matrix. The matrices \underline{F}^c and $\underline{F}^{\text{cc}}$ finally, are given (for explicit expressions see [2]) in terms of the overlap integrals

$$F_{LL'}^{\alpha\beta} = \int_{\Omega} d^3r Z_L^{\alpha*}(\mathbf{r}, E) Z_{L'}^{\beta}(\mathbf{r}, E) \quad (5)$$

Here $Z_L^{\alpha}(\mathbf{r}, E)$ is a regular solution to the Schrödinger equation for the alloy component α with an angular character L .

As has been demonstrated by Staunton *et al.* [10] all the above expressions can be used for a relativistic description of paramagnetic solids by just replacing L by $\Lambda = (\kappa, \mu)$ with κ and μ being the relativistic

spin-orbit and magnetic quantum numbers [13]. This obviously holds also for the case of a ferromagnetic solid or alloy, respectively [14]. To get further information, it is helpful to represent the occurring matrices \underline{F}^c , $\underline{F}^{\text{cc}}$, $\underline{\tau}^{\text{CPA}}(\mathbf{k}, E)$ and $\underline{\tau}^{\text{CPA},ii}$ not in the standard Λ -, but in the \mathcal{L} -representation, where \mathcal{L} stands for the quantum numbers (l, m_l, m_s) . The corresponding transformation is exact and consists in multiplications with matrices that are built up with Clebsch-Gordan coefficients. The advantage of this step is that the trace operation in Eq. (3) allows now to split the BSF unambiguously into its spin-up and -down contributions – just as it has been done in the past for the angular momentum decomposition [7].

Finally one should mention that evaluating Eq. (3) for ordered systems, the second term vanishes because $\underline{F}^c = \underline{F}^{\text{cc}}$. In addition, $\text{Im} \underline{\tau}^{\text{CPA}}(\mathbf{k}, E)$ is only non-zero, if the determinant of the KKR-matrix vanishes, indicating an energy eigenvalue $E_{j\mathbf{k}}$. For that reason, one has in that case

$$A_B(\mathbf{k}, E) = \sum_j \delta(E - E_{j\mathbf{k}}) ; \quad (6)$$

i.e. the BSF will give the familiar dispersion relation.

3. APPLICATIONS

The expression given above in Eq. (3) has been implemented within a spin polarized relativistic (SPR) KKR-CPA program package using the atomic sphere approximation [14]. Figure 1 shows a corresponding application to fcc-Fe_{0.2}Ni_{0.8} with the \mathbf{k} -vector parallel to [100] and the magnetization \mathbf{M} pointing along [001]. In spite of the fact that \mathbf{k} is not a good quantum number, because of the disorder, one nevertheless recognizes a reasonably well defined dispersion relation typical for an fcc-transition metal, that is more or less smeared out or diffuse. Because within a relativistic calculation for magnetic solids the spin is also not a good quantum number, the corresponding BSF in its straightforward form (Eq. (3)) does not distinguish between minority and majority spin systems. For that reason it seems at first sight to be just a superposition of the BSF's for these subsystems (Fig. 1 top – compare with the corresponding non-relativistic results [15]). However working in the \mathcal{L} -representation and decomposing the BSF according to the spin character (Fig. 1 middle and bottom), clearly shows that this is not strictly the case. First of all one finds that there is obviously a hybridisation among states having different spin character due to the presence of spin-orbit coupling. The band indicated by A for example, show an admixture of majority spin character to the

minority dominated bands, while the opposite holds for B. This situation is very similar to that for ordered systems, where the hybridisation of states with different spin character is reflected by the fact that the expectation value $\langle \Psi_{jk} | \sigma_z | \Psi_{jk} \rangle$ with Ψ_{jk} being a Bloch state is not restricted to ± 1 , but may take any value between these extrema [16, 17]. Again, as for ordered systems, one finds in addition bands that cross within a non-relativistic calculation, but avoid one another, if spin-orbit coupling is accounted for (see label C in Fig. 1)

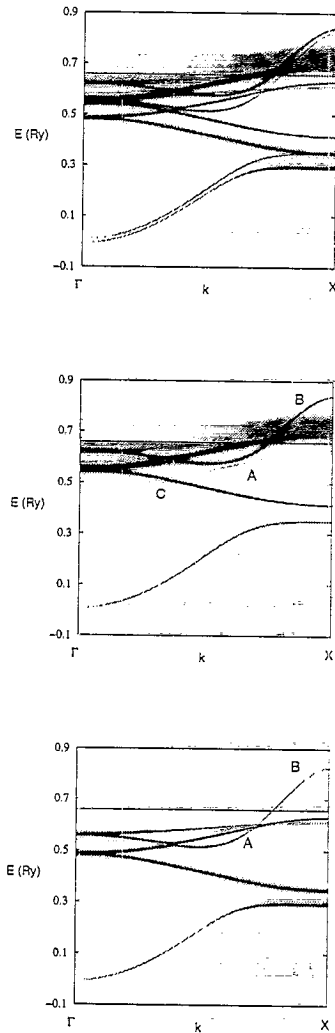


Fig. 1. Gray-scale representation of the Bloch spectral function $A_B(\mathbf{k}, E)$ (in atomic units) for fcc- $\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}$ with $\mathbf{k} \parallel [100]$ and the magnetization $\mathbf{M} \parallel [001]$. The white background corresponds to $A_B(\mathbf{k}, E) = 0$, while the black regions represent $A_B(\mathbf{k}, E) \geq 50$ a.u.; i.e. the cusps of $A_B(\mathbf{k}, E)$ have been cut for a more resolved representation. The panel in the middle and at the bottom give the BSF decomposed into their minority and majority spin part, respectively.

In spite of these pronounced relativistic effect described above, one nevertheless notes a great similarity of the spin-resolved BSF with their non-relativistic counterpart. Most striking is the fact that the dispersion relation is obviously better defined for the majority spin system than for the minority system. Within the non-relativistic calculation this finding is easily explained by the fact that for $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ the spin magnetic moments of the alloy partners are quite different ($2.53 \mu_B$ for Fe and $0.64 \mu_B$ for Ni, respectively, for $x_{\text{Fe}}=0.2$) with a corresponding difference in the effective exchange splitting. Together with the shift of the d-states to higher binding energies with increasing atomic number this causes the energy variation of the d-electron phase shifts to be much the same for the majority spin system, while they are strongly shifted apart for the minority direction. As a consequence the former behaves nearly virtual crystal like, while for the later one disorder has a much stronger impact on its electronic structure. This behaviour is obviously not destroyed by the presence of spin-orbit coupling that couples both spin systems.

The BSF $A_B(\mathbf{k}, E)$ of $\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}$ for the Fermi energy E_F is shown in Fig. 2. Obviously there exists a rather well defined Fermi surface that is – due to the specific composition – very similar to that of pure Ni [18, 19]. As before a pronounced hybridisation of the two spin subsystems can clearly be seen from the spin-decomposition of the BSF. This especially holds for the single majority dominated sheet that has a pronounced minority spin admixture. Recalling the use of the BSF for investigations of transport properties, as first done by Butler and Stocks [5], one expects that the observed spin hybridisation will have a great influence on the electronic resistivity. In fact calculations of the isotropic residual resistivity of magnetic alloys using the SPR-KKR-CPA give always higher values than calculations that neglect spin-orbit coupling and make use of the so-called two-current model [20, 21].

In addition to the spin hybridisation, one notes a small anisotropy of the BSF; i.e. it depends on the relative orientation of the wave vector \mathbf{k} and the magnetization \mathbf{M} . This applies not only to the location of $A_B(\mathbf{k}, E)$ in \mathbf{k} -space, but also for the width of the BSF implying a corresponding anisotropy for the relaxation time τ_k . For these reasons it seems possible to achieve a simple but sound description of the spontaneous magnetoresistance anisotropy of disordered alloys on the basis of the linear Boltzmann formalism. Work along this line is in progress at the moment.

Finally it should be noted that the same technique used here can be applied when one is dealing with Lloyd's formula for the integrated density of

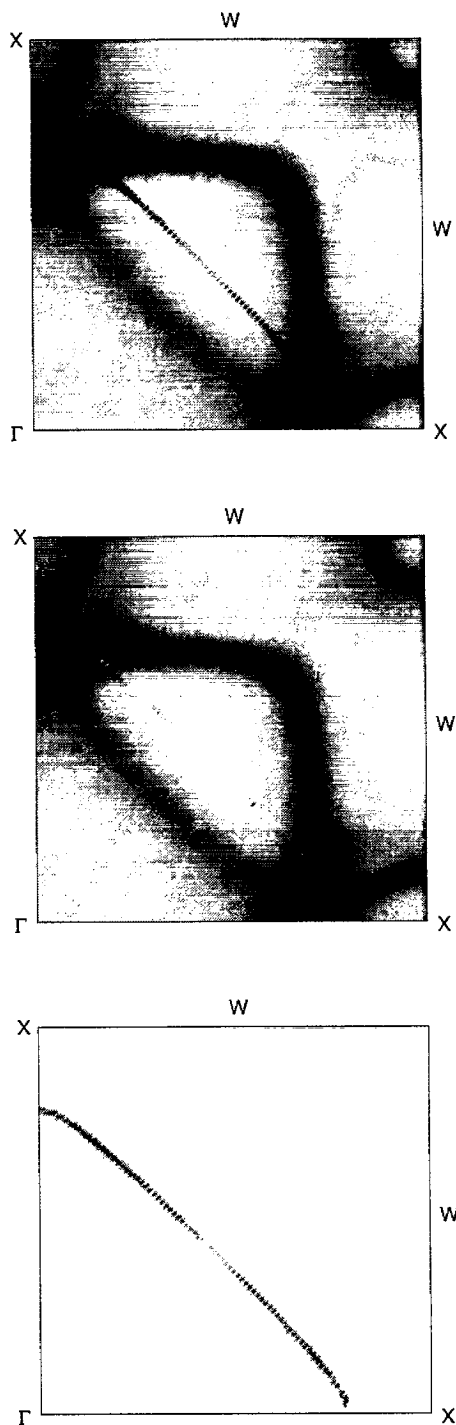


Fig. 2. As for Fig. 1, but for the energy fixed to the Fermi energy E_F and k lying in the (010)-plane; i.e. the horizontal axis gives the component of k perpendicular to M , while the vertical axis gives that parallel to M .

states [1, 2]. This means that working with the \mathcal{L} -instead of the Λ -representation allows to decompose the integrated number of electrons calculated using the spin-polarized relativistic version of Lloyd's formula, according to their spin character.

Acknowledgements—This work was funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) within the programme "Relativistic effects in the physics and chemistry of heavy elements".

REFERENCES

1. Faulkner, J. S., *Prog. Mat. Sci.*, **27**, 1982, 1.
2. Faulkner, J. S. and Stocks, G. M., *Phys. Rev. B*, **21**, 1980, 3222.
3. Winter, H. and Stocks, G. M., *Phys. Rev. B*, **27**, 1983, 882.
4. Pessa, M., Asonen, H., Lindroos, M., Pindor, A. J., Györfy, B. L. and Temmerman, W. M., *J. Phys.*, **F11**, 1981, L33.
5. Butler, W. H. and Stocks, G. M., *Phys. Rev. Lett.*, **48**, 1982, 55.
6. Temmerman, W. M. and Pindor, A. J., *J. Phys.*, **F13**, 1983, 1869.
7. Harrison, N. M., Durham, P. J. and Temmerman, W. M., *J. Phys. (Cond. Mat.)*, **1**, 1989, 3315.
8. Weinberger, P., Levy, P. M., Banhart, J., Szunyogh, L. and Újfalussy, B., *J. Phys. (Cond. Mat.)*, **8**, 1996, 7677.
9. Kuhnen, C. A. and da Silva, E. Z., *J. Magn. Magn. Mat.*, **67**, 1987, 260.
10. Staunton, J., Weinberger, P. and Györfy, B. L., *J. Phys. F: Met. Phys.*, **13**, 1983, 779.
11. Banhart, J., Bernstein, R., Voitländer, J. and Weinberger, P., *Solid State Commun.*, **77**, 1991, 107.
12. Banhart, J., Weinberger, P. and Voitländer, J., *J. Phys. (Cond. Mat.)*, **1**, 1989, 7013.
13. Rose, M. E., *Relativistic Electron Theory*. Wiley, New York, 1961.
14. Ebert, H., Drittler, B. and Akai, H., *J. Magn. Magn. Mat.*, **104**, 1992, 733.
15. Schröder, M., *et al.*, *Phys. Rev. B*, **52**, 1995, 188.
16. Ackermann, B., Feder, R. and Tamura, E., *J. Phys. F: Met. Phys.*, **13**, 1984, L173.
17. Richter, M. and Eschrig, H., *Solid State Commun.*, **72**, 1989, 263.
18. Eckardt, H. and Fritsche, L., *J. Phys. F: Met. Phys.*, **17**, 1987, 925.
19. Wang, C. S. and Callaway, J., *Phys. Rev. B*, **9**, 1974, 4897.

20. Ebert, H., Vernes, A. and Banhart, J., *Phys. Rev. B*, **54**, 1996, 8479.
21. Banhart, J., Ebert, H. and Vernes, A., *Phys. Rev. B*, (submitted).

Anisotropic electrical resistivity of ferromagnetic Co-Pd and Co-Pt alloys

H. Ebert and A. Vernes

Institut für Physikalische Chemie, Universität München, Theresienstraße 37, D-80333 München, Germany

John Banhart

Fraunhofer-Institut für Angewandte Materialforschung, Lesumer Heerstraße 36, D-28717 Bremen, Germany

(Received 13 March 1996)

First-principles calculations of the electrical conductivity of disordered ferromagnetic alloys based on the Kubo-Greenwood formalism and the spin-polarized relativistic Korringa-Kohn-Rostoker coherent-potential-approximations method are presented. Application to the alloy systems Co-Pd and Co-Pt yields results for the isotropic and anisotropic residual resistivity which are in very satisfying agreement with experiment. In addition, scalar-relativistic calculations of the isotropic residual resistivity were performed on the basis of the two-current model for these alloy systems, and were found to agree with the relativistic results fairly well. [S0163-1829(96)01336-7]

I. INTRODUCTION

The transport properties of ferromagnetic alloys show a remarkable feature: their resistivity depends on the direction of the electrical current with respect to the direction of spontaneous magnetization even for a vanishing external magnetic field. This behavior is reflected by the shape of the resistivity tensor, which for cubic systems with a magnetization vector in the z direction takes the form¹

$$\rho = \sigma^{-1} = \begin{pmatrix} \rho_{\perp} & -\rho_H & 0 \\ \rho_H & \rho_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \rho_{\parallel} \end{pmatrix}, \quad (1)$$

with ρ_{\perp} and ρ_{\parallel} being the transverse and longitudinal resistivities, respectively. The off-diagonal element ρ_H represents the spontaneous or anomalous Hall resistivity,² which shall not be considered in the present paper. The spontaneous magnetoresistance anisotropy (SMA) is defined by¹

$$\frac{\Delta\rho}{\bar{\rho}} = \frac{\rho_{\parallel}(B) - \rho_{\perp}(B)}{\bar{\rho}(B)} \Big|_{B \rightarrow 0}, \quad (2)$$

where $\bar{\rho} = \frac{1}{3}(2\rho_{\perp} + \rho_{\parallel})$ is the isotropic resistivity. Experimentally the SMA is found by measuring $\rho_{\parallel}(B)$ and $\rho_{\perp}(B)$ as functions of the applied magnetic field B , and by subsequent extrapolation to $B=0$. In general, the electrical resistivity is found to be higher for the current aligned parallel to the magnetization than for the current perpendicular to the magnetization (i.e., $\rho_{\parallel} > \rho_{\perp}$), but the opposite situation is also encountered in a few cases.³

It is important to note that the SMA as defined in Eq. (2) must not be confused with the conventional magnetoresistance which is defined as a B -dependent function $\Delta\rho/\rho = [\rho(B) - \rho(0)]/\rho(0)$. In contrast to this situation, the external magnetic field here is applied just to align the spontaneous magnetization.

The interest in the anisotropic resistivity is of twofold origin: first there are important technological applications for

the effect such as, for example, for magnetic recording devices.^{4,5} Here the goal is to find alloys which exhibit large SMA ratios at room temperature, and which can be prepared as thin films. On the other hand, the effect is interesting from a theoretical viewpoint: unlike the conventional magnetoresistance which is due to the Lorentz forces acting directly on the conduction electrons, the SMA cannot be explained this way. The reason for the occurrence of a resistance anisotropy even for vanishing magnetic fields must be seen in the reduced symmetry of the crystal lattice due to the alignment of the magnetic moments. The scattering of the electrons then depends on the angle between the current and the magnetization vector because of the spin-orbit interaction.⁶

Smit⁶ and later Campbell and co-workers^{7,8} carried out a series of investigations on nickel-based alloys which exhibit very high anisotropy ratios for low temperatures, and applied the two-current model of electrical conduction in order to explain the SMA. However, more recent theoretical investigations of nickel alloys, and here mainly the system Fe-Ni, seem to indicate that the two current model does not work very well for these alloy systems^{2,9,10} because of an unusually low scattering rate in the majority-spin band. In contrast, the alloy Co-Pd, which also has a high SMA and has recently attracted attention of experimentalists,¹¹⁻¹⁴ is expected to be more suited to be described in terms of the two-current model. We have chosen this alloy system as well as the system Co-Pt in order to test the recently developed method of first-principles calculation of anisotropical transport coefficients, allowing also for an assessment of the two-current model.

II. THEORETICAL FRAMEWORK

A straightforward and rigorous access to galvanomagnetic effects is supplied by the Kubo-Greenwood equation for the conductivity tensor σ ,^{15,16}

$$\sigma_{\mu\nu} = \frac{\hbar}{\pi V_{\text{cryst}}} \text{Tr} \langle j_{\mu} \text{Im} G^{+}(E_F) j_{\nu} \text{Im} G^{+}(E_F) \rangle_{\text{conf}}. \quad (3)$$

Here $G^+(E_F)$, representing the electronic structure of the system, is the positive side limit of the single-particle Green function at the Fermi energy E_F , j_μ is the μ th spatial component of the electronic current operator j , and $\langle \rangle_{\text{conf.}}$ denotes the atomic configuration average for a disordered alloy. A very accurate determination of the electronic Green function $G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$ in real space is achieved by using the Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) method of band-structure calculation or, in other words, on the basis of multiple-scattering theory:

$$\text{Im}G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \sum_{L, L'} Z_L(\mathbf{r}, E) \tau_{L, L'}(E) Z_{L'}^\dagger(\mathbf{r}', E). \quad (4)$$

Here $Z_L(\mathbf{r}, E)$ is the regular solution to the Schrödinger equation (or Dirac equation; see below), and $\tau_{L, L'}(E)$ is the scattering path operator — the central quantity of multiple-scattering theory. To deal with a randomly disordered alloy the corresponding configurational average of the Green function is obtained in a most reliable way by using the coherent-potential-approximation (CPA) alloy theory. This single-site theory ignores any correlation in the occupation of neighboring atomic sites, i.e., atomic short-range order, and aims to supply a hypothetical ordered CPA medium that represents the configurationally averaged electronic properties of a disordered alloy. Within the multiple scattering formalism, the CPA medium is described by its single-site t matrix t^{CPA} and its scattering path operator τ^{CPA} , and specifying the CPA medium consists in solving the CPA equations

$$\begin{aligned} \tau^{\text{CPA}} &= \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{\Omega_{\text{BZ}}} d^3k [(t^{\text{CPA}})^{-1} - G(\mathbf{k}, E)]^{-1}, \\ \tau^{\text{CPA}} &= x \tau^{\text{A}} + (1-x) \tau^{\text{B}}, \\ \tau^{\text{A}} &= [(t^{\text{A}})^{-1} - (t^{\text{CPA}})^{-1} + (\tau^{\text{A}})^{-1}]^{-1}. \end{aligned} \quad (5)$$

Here an alloy $A_x B_{1-x}$ has been assumed, and use has been made of the fact that the CPA medium is ordered, and τ^{CPA} can be determined by a Brillouin-zone integral with $G(\mathbf{k}, E)$ the so-called KKR-structure constants.

Having determined the electronic Green function $G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$, Eq. (3) can be evaluated in a rather straightforward way. For paramagnetic systems the corresponding expression for $\sigma_{\mu\nu}$ has been worked out in great detail by Butler.¹⁶ In particular he has shown how to deal with the configurational average of the product of two Green functions in the framework of the CPA, that primarily deals with the configurational average of one Green function. The expressions derived by Butler have been applied so far with great success in their original nonrelativistic form¹⁷ as well as their corresponding fully relativistic form¹⁸ to calculate the residual resistivity of various alloy systems.

To obtain access to the SMA in the limit $T=0$ K, Butler's approach was generalized recently² by evaluating $G^+(E_F)$ using the spin-polarized relativistic version of the KKR-CPA (SPR-KKR-CPA).¹⁹ This scheme, based on the Dirac equation for a spin-dependent potential derived from local spin-density-functional theory, accounts on the same level — without using any parameters — for all relativistic effects as well as for the magnetic state. A direct consequence of this is that the symmetry reduction due to the simultaneous presence of spin-orbit interaction and magnetism — giving rise

to the form of ρ in Eq. (1) — is automatically accounted for. Finally, one has to mention that using the SPR-KKR-CPA there is no need to rely on the two-current model anymore. This is the case because the SPR-KKR formalism accounts in a natural way for the fact that the electronic states have in general no unique spin character. Therefore, no artificial subdivision of the electronic current into spin-up and -down parts has to be assumed. Nevertheless, whenever it is possible and sensible in the following, the residual conductivity of the investigated alloy systems will be discussed on the basis of the spin-projected electronic structure.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Electronic structure

To provide the basis for the calculation of the conductivity tensor (see above) the electronic structure of a series of Co-Pd and Co-Pt randomly disordered alloys has been calculated using the SPR-KKR-CPA method of band-structure calculation.¹⁹ All these calculations have been performed using potentials that have been created within the framework of local spin-density-functional theory²⁰ in a scalar-relativistic way, i.e., omitting the spin-orbit coupling. As representative examples for the results of the SPR-KKR-CPA calculations, that account for the spin-orbit coupling, the spin-projected density-of-states (DOS) curves for $\text{Co}_{40}\text{Pd}_{60}$ and $\text{Co}_{40}\text{Pt}_{60}$ are given in Fig. 1. For both systems the partial DOS of Co is strongly exchange split, with a corresponding magnetic moment that increases monotonously with decreasing Co concentration.¹⁹ For Pd and Pt, the hybridization with Co states also gives rise to a small exchange splitting for these components, resulting in an induced spin magnetic moment of some tenth of a Bohr magneton.¹⁹ The main difference between the systems Co-Pd and Co-Pt is obviously the widths of the Pd and Pt d bands. The higher d -band width in the case of Co-Pt is due to the fact that the d -wave functions of Pt are less localized than those of Pd and, to a lesser extent, due to the higher spin-orbit coupling strength of Pt. A consequence of the higher d -band-width of Pt, compared to Pd, is the weaker hybridization with Co states and a smaller resulting spin magnetic moment. However, more important for the conductivity is the influence on the DOS at the Fermi energy. As can be seen in Fig. 2, the difference for the spin-resolved DOS at the Fermi energy, $n^\downarrow(E_F)$ and $n^\uparrow(E_F)$, respectively, decreases much faster for Co-Pt than for Co-Pd as function of concentration. As will be discussed below, this will have important consequences for the isotropic resistivity $\bar{\rho}$ as well as the SMA ratio $\Delta\rho/\bar{\rho}$ for these alloy systems.

B. Relativistic calculation of transport properties

The fully relativistic treatment of the electrical conductivity or resistivity, respectively, yields a tensor which is reduced in symmetry, thus reflecting the presence of magnetic ordering [see Eq. (1)]. Averaging the diagonal components of this tensor gives the isotropic resistivity $\bar{\rho}$ which can be compared to the experimental resistivity measured on magnetically saturated polycrystalline samples, whereas the difference between the diagonal components is a measure of the SMA according to the definition in Eq. (2). All calculations

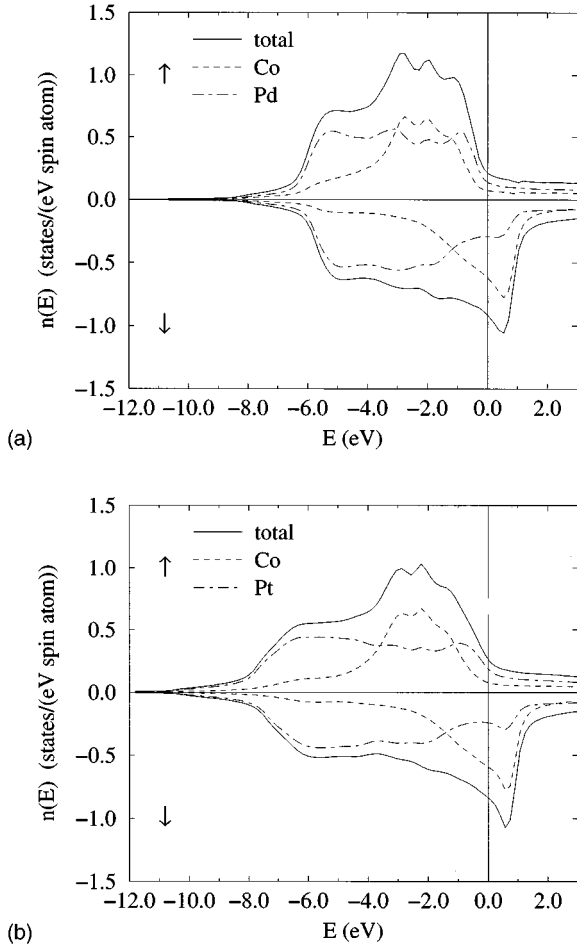


FIG. 1. Spin-projected density of states for $\text{Co}_{40}\text{Pd}_{60}$ (top) and $\text{Co}_{40}\text{Pt}_{60}$ (bottom) calculated using the SPR-KKR-CPA method.

presented in the following were carried out including angular momenta up to $\ell_{\text{max}}=3$ in the angular momentum expansion in Eq. (4). The Brillouin-zone integration in Eq. (5) as well as in that connected with Eq. (3) has been evaluated using a special direction method in \mathbf{k} space²¹ with a very fine grid to ensure the convergency. In all calculations the vertex corrections,¹⁶ that account for the difference of Eq. (3) and

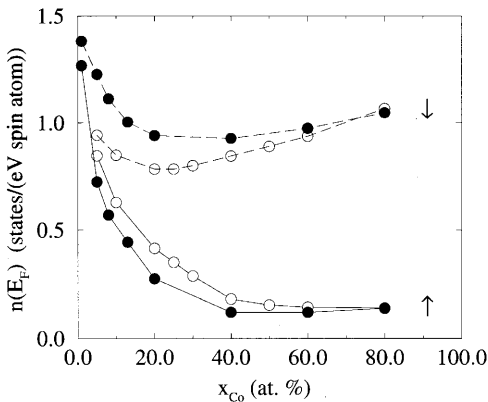


FIG. 2. Spin-projected density of states $n(E_F)$ at the Fermi energy level for Co-Pd (●) and Co-Pt (○) calculated for the two-spin bands in the scalar relativistic way. Full line: majority spin; dashed line: minority spin.

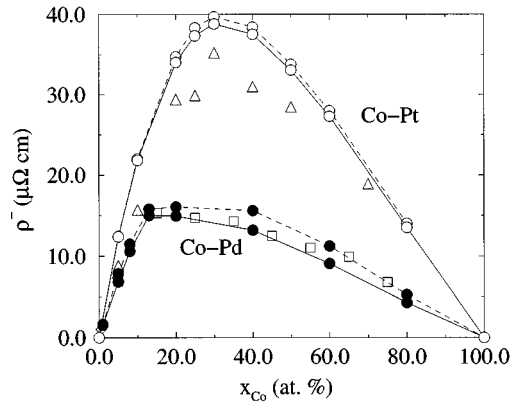


FIG. 3. Residual isotropic resistivity $\bar{\rho}$ of disordered Co-Pd (●) and Co-Pt (○) alloys. Full lines: calculated including vertex corrections; broken lines: calculated omitting vertex corrections. Experimental values for Co-Pd were taken from Refs. 11 and 12 (□) and Ref. 22 (◇), and for Co-Pt from Ref. 14 (△).

its simplified version with the average of the product of two Green functions replaced by the product of two averaged Green functions, were included. This description of the calculations also apply to those performed in a scalar-relativistic way without spin-orbit coupling (see below). Further technical details can be found in Ref. 18.

1. Isotropic resistivity

The calculated isotropic resistivities for the alloy systems Co-Pd and Co-Pt are shown in Fig. 3. Also included are from various sources, the corresponding experimental data measured at low temperature.

Obviously, the agreement between calculated and measured resistivities is very good for Co-Pd. The maximum value of the resistivity in this system ($16 \mu\Omega \text{ cm}$) as well as the composition for which the maximum occurs (about 20% Co) are well reproduced by the calculations. The proper treatment of angular momenta up to $\ell_{\text{max}}=3$ is essential for this result, because an angular momentum expansion with $\ell_{\text{max}}=2$ leads to much higher resistivities. As mentioned, the calculations include the vertex corrections. It was found that their contribution increases from about 2% for 5 at. % Co to about 25% for 80 at. % Co.

For the system Co-Pt the calculated resistivities are much higher than for Co-Pd, reaching almost $40 \mu\Omega \text{ cm}$ for 30 at. % Co. This agrees in a satisfactory way with the experimental maximum of about $35 \mu\Omega \text{ cm}$ at that composition. As for Co-Pd inclusion of f states is important. The relative difference $1 - \bar{\rho}_2/\bar{\rho}_3$, where $\bar{\rho}_\ell$ is the calculated residual resistivity with angular momenta up to ℓ included, drops from 0.59 to 0.31 as one goes from 5 to 80 at. % Co.

For Co-Pt the vertex corrections are quite small, contributing less than 3% to the total conductivity over the entire composition range. From the experience with paramagnetic alloy systems,¹⁸ one can conclude that for this case the vertex corrections are the more important the lower the d DOS at the Fermi level is. For Cu-Pt,¹⁸ for example, this applies to the noble-metal-rich side of this system. For ferromagnetic systems, on the other hand, the vertex corrections seem to be more important, if the d DOS at the Fermi level is low at

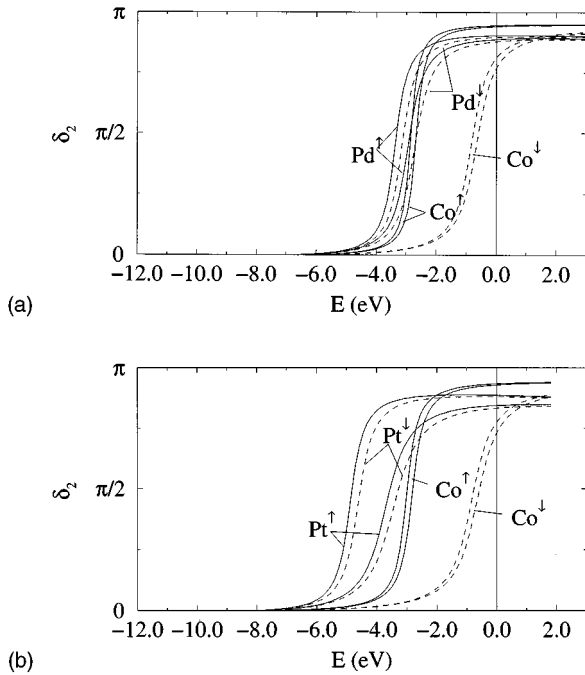


FIG. 4. Phase shifts δ_2 for $d_{3/2}$ and $d_{5/2}$ states of Co, Pd, and Pt in $\text{Co}_{20}\text{Pd}_{80}$ (top) and $\text{Co}_{30}\text{Pt}_{70}$ (bottom), respectively, calculated using the potentials for spin-up (full curves) and -down (dashed curves). The difference of the resonance position for the $d_{3/2}$ (lower energy) and $d_{5/2}$ states (higher energy) can be taken as a measure for the corresponding spin-orbit coupling strength.

least for one spin subsystem (see also the discussion below of the two-current model). For this reason, they are more pronounced for Co-Pd compared to Co-Pt, and more important on the Co-rich side of both systems (compare Fig. 2).

The reason for the higher residual resistivity of Co-Pt as compared to Co-Pd can be made clear with the help of the scattering phase shifts δ_2 for the d electrons. These quantities determine the position and width of the d bands (see Fig. 1) and have a resonancelike shape for transition metals. For the spin-polarized relativistic situation, this quantity should, in principle, be represented by a matrix. However, to obtain an impression of the relative importance of the exchange and spin-orbit splitting, the phase shifts for $d_{3/2}$ and $d_{5/2}$ states have been calculated by solving the radial Dirac equations using the potentials for spin-up and -down, separately. For the majority-spin system the phase shifts of Co and Pd in Co-Pd are very similar in position and width (see Fig. 4). For that reason, there is not much scatter due to chemical disorder. As a consequence a rather small resistivity can be expected. For the minority-spin system, on the other hand, the phase shifts for Co and Pd are quite different because of the different exchange splitting. For that reason a stronger scattering due to chemical disorder and in turn an enhancement of the total resistivity can be expected. For Co-Pt the situation is quite different from that for Co-Pd. Here the position of the phase-shift resonance differs in position because of the strong exchange splitting for Co and the strong spin-orbit splitting for Pt. Thus stronger scattering due to chemical disorder and therefore a higher isotropic resistivity has to be expected from these qualitative arguments for Co-Pt com-

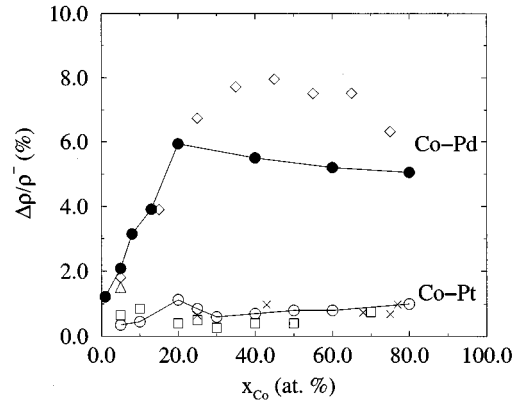


FIG. 5. Calculated spontaneous magnetoresistance anisotropy (SMA) ratio $\Delta\rho/\bar{\rho}$ of Co-Pd (●) and Co-Pt (○) alloys. Experimental values for Co-Pd were taken from Ref. 12 (△) and Refs. 23 and 24 (◇); for Co-Pt from Refs. 14 (□) and 25 (⊗).

pared to that of Co-Pd (see also the discussion in Sec. III C 1).

2. Spontaneous resistance anisotropy

The anisotropy ratios (SMA) calculated from the transverse and longitudinal resistivities are shown in Fig. 5 for the two alloy systems Co-Pd and Co-Pt. Experimental values for both systems are included for comparison.

Co-Pd shows remarkably high SMA values of more than 6% for concentrations higher than 20 at. % Co.^{12,23} The calculations reproduce the increase of the experimental data at low Co concentrations very well. For higher Co concentrations the calculated values are slightly too low. Note that the SMA in Co-Pd is still as large as 1.5% even for very low Co contents,^{23,24} which was attributed to local orbital moments on the magnetic sites in Ref. 23. It is difficult to investigate the concentration regime below 1% using the KKR-CPA because of the numerical difficulties encountered as one approaches the pure system limit. Nevertheless, the calculated SMA value for 1% Co (1.2%) is in reasonable agreement with experiment.

Co-Pd and Co-Pt show quite a different behavior with respect to the SMA despite their similar electronic structure. In contrast to Co-Pd the SMA for Co-Pt was found to be below 1% throughout the whole concentration range.^{14,25} These findings are perfectly reproduced by the relativistic calculation which reflects the slowly varying SMA in Co-Pt. An explanation for this difference shall be given in Sec. III C.

C. Scalar-relativistic calculations

The fully relativistic calculations presented above include all effects of spin-orbit interaction and spin polarization, and therefore lead to a very reliable description of the anisotropy phenomena in context of transport properties. They are very elegant because no assumptions regarding the nature of scattering, as for example spin conservation, and the relative importance of the various relativistic effects have to be made.

In contrast to this, the discussion of spontaneous resistance anisotropy was mostly based on the two-current model

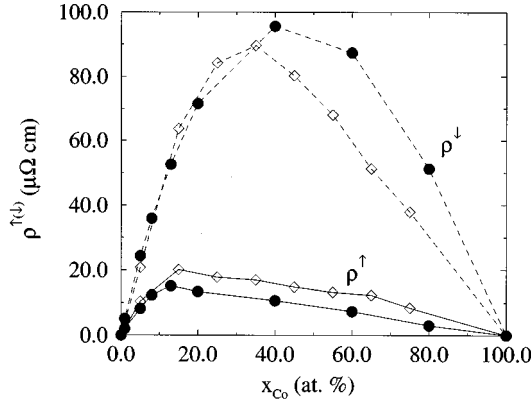


FIG. 6. Subband resistivities ρ^\uparrow and ρ^\downarrow for Co-Pd. Solid circles: calculated, open symbols: determined from experimental data by Jen (Ref. 12).

in the past. It leads to the definition of spin-dependent subband resistivities ρ^\uparrow and ρ^\downarrow , which do not occur in the rigorous relativistic theory. Such an artificial decomposition of the total resistivity is in general done on the basis of experimentally observed deviations from Matthiessen's rule for nonzero temperatures or of experimental data for ternary alloys.²⁶ In addition, this model was used as the starting point for resistivity calculations in the framework of transport theories for alloys. Early calculations of this type were, e.g., performed by Brouers, and coworkers²⁷ and later in a more rigorous way by Akai.²⁸ Naturally, because of restrictions of the chosen approaches as well as technical ones, the agreement with measured subband resistivities was not that good. With the method presented here, however, much more reliable calculations of the subband resistivities can be carried out. For this purpose, a set of scalar-relativistic calculations was performed based on the same potentials and Fermi energies as used for the relativistic calculations. Adopting the scalar-relativistic approach, the spin-orbit coupling was ignored, while all other relativistic effects have been accounted for. As a consequence, any spin hybridization and any scattering events that lead to a spin flip were omitted, allowing to treat each spin subband system independently. For these reasons, each spin subband appears like a paramagnetic system, and the single subband resistivity tensors do not show the anisotropy expressed by Eq. (1).

1. Subband resistivities

The results for the subband resistivities ρ^\uparrow and ρ^\downarrow are shown in Fig. 6 for the alloy system Co-Pd, and in Fig. 7 for Co-Pt.

As can be seen for all the alloy compositions of Co-Pd, the condition $\rho^\downarrow > \rho^\uparrow$ holds with $\rho^{\uparrow(\downarrow)}$ the partial resistivity for the majority- (minority-) spin system. The majority-spin resistivity takes its maximum value at 13% Co, whereas the minority-spin resistivity has its highest value at 40% Co. The absolute magnitude of resistivity is much higher in the minority spin band, a feature which Co-Pd has in common, e.g., with most nickel alloys.²⁶ The reason for this can again be traced back to the phase shifts of the *d* electrons (Fig. 4). As a consequence of the very similar behavior of this quantity for the majority-spin system for both components, the scat-

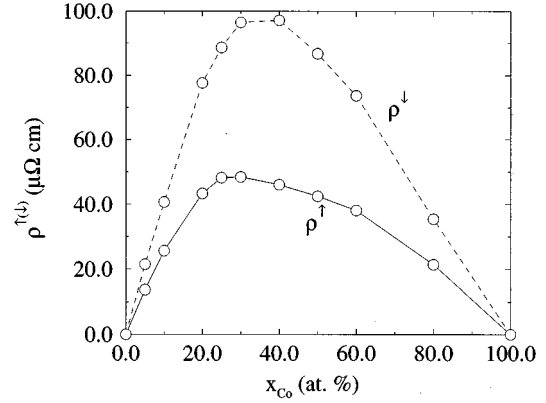


FIG. 7. Calculated subband resistivities ρ^\uparrow and ρ^\downarrow for Co-Pt.

tering due to chemical disorder is quite low. This leads to a relative small partial resistivity ρ^\uparrow . For the minority-spin system, the situation is quite different. Here a strong scattering due to chemical disorder gives rise to a much higher partial resistivity ρ^\downarrow .

Turning to Co-Pt (Fig. 7), one encounters a similar situation for the minority-spin system. The corresponding partial resistivity is rather high, having its maximum value of almost 100 $\mu\Omega$ cm at about 30–40% Co. However, although the minority-spin resistivities are quite similar for the two alloy systems Co-Pd and Co-Pt, there is a big difference between the alloys in the majority band, where Co-Pt has a much higher resistivity. The phase shifts shown also for Co-Pt in Fig. 4 immediately provide an explanation for this finding: disorder is much stronger in the spin-up channel of Co-Pt than in Co-Pd due to a much wider separation of the relevant phase-shift resonances. Together with the higher spin-projected DOS $n^\uparrow(E_F)$ for Co-Pt compared to that of Co-Pd, a higher partial resistivity ρ^\uparrow results accordingly.

2. Discussion in terms of the two-current model

Jen has calculated the subband resistivities of Co-Pd (Ref. 12) from experimental values for the SMA and the residual resistivity by assuming the validity of the two-current model and by using the theory of SMA given by Campbell, Fert, and Jaoul (CFJ).⁷ This approach ends with a simple relationship between the isotropic resistivity $\bar{\rho}$, SMA ratio $\Delta\rho/\bar{\rho}$, and the partial resistivities $\rho^{\uparrow(\downarrow)}$:

$$\frac{1}{\bar{\rho}} = \frac{1}{\rho^\uparrow} + \frac{1}{\rho^\downarrow} \quad (6)$$

and

$$\frac{\Delta\rho}{\bar{\rho}} = \gamma \left(\frac{\rho^\downarrow}{\rho^\uparrow} - 1 \right). \quad (7)$$

The phenomenological spin-orbit coupling parameter γ was assumed to be a constant over the entire composition range. Its value was obtained by determining ρ^\uparrow and ρ^\downarrow from the measured temperature dependence of the resistivity for the palladium-rich alloy $\text{Co}_5\text{Pd}_{95}$, and by investigating the ternary alloy Co-Pd-Ni (see Ref. 11).

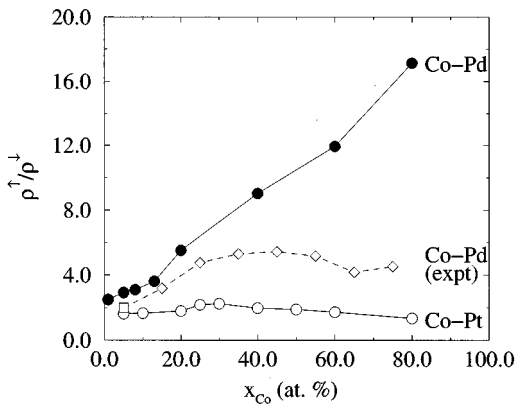


FIG. 8. Ratio of minority and majority resistivity $\alpha = \rho^\perp / \rho^\parallel$ for Co-Pd (●) and Co-Pt (○) alloys. Measured values for Co-Pd obtained by direct measurement (□) or by extrapolation (◇) (Ref. 11).

Although this procedure seems to be rather crude, the results for the subband resistivities given by Jen (see Fig. 6) agree quite well with the values obtained using the Kubo-Greenwood equation. For high Co contents however, Jen's values for ρ^\perp are lower, the values for ρ^\parallel higher than the theoretical resistivities. Therefore, the ratio $\alpha = \rho^\perp / \rho^\parallel$, which is apart from γ the central quantity in Eq. (7), is larger for the scalar-relativistic KKR-CPA calculation than deduced by Jen. The theoretical and experimental values for α values are compared with each other in Fig. 8.

It is important to note that the calculated ratio α is quite close to the one determined experimentally for $\text{Co}_5\text{Pd}_{95}$ ($\alpha \approx 2$). For Co-rich Co-Pd, however, the calculated α 's are much larger than the experimental ones. Because α was determined directly for $\text{Co}_5\text{Pd}_{95}$ only, whereas its value for other compositions was determined assuming a constant spin-orbit coupling constant γ derived from this α , the major reasons for the deviation seem to be the following. First of all one has to keep in mind that Eqs. (6) and (7) were derived for diluted alloys.⁷ Their application to concentrated alloys therefore seems to be questionable. Furthermore, there is no justification for taking γ to be concentration independent. Originally, this quantity was meant to represent the spin-orbit coupling strength for the component with the higher concentration.

With the theoretical data for α (Fig. 8) and the SMA ratio $\Delta\rho/\bar{\rho}$ (Fig. 5) available, the parameter γ can be obtained using Eq. (7) in a straightforward way. Corresponding results are shown in Fig. 9. In addition, values for γ are given that have been obtained from the theoretical data for α and the experimental one for the SMA from Fig. 5. As one can see for both data sets, the calculated parameter γ is far from being constant and much smaller than the value used by Jen.¹² As can be seen in Fig. 9, the parameter γ has a maximum at around 13% Co and decreases monotonously with increasing Co content from about 0.015 to 0.04. Although the numerical results differ somewhat, these gross features obviously apply to both data sets.

Turning back to the ratio α in Fig. 8, one notes that even for 1% Co α is far away from the value expected for a paramagnetic system ($\alpha = 1$). This shows that even for dilute Co-Pd alloys exchange splitting is strong enough to produce

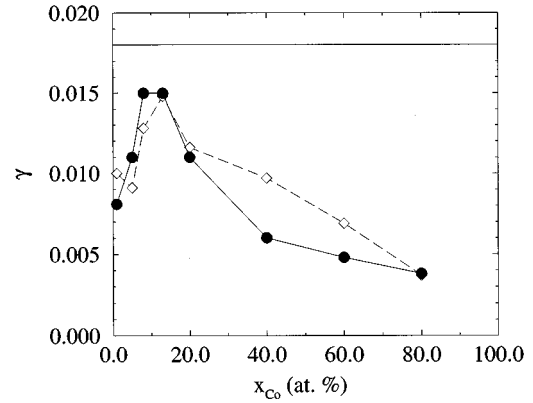


FIG. 9. Spin-orbit coupling parameter γ for Co-Pd calculated according to the CFJ theory [Eqs. (6) and (7)]. Using the theoretical values for $\rho^\perp / \rho^\parallel$ and for $\Delta\rho/\bar{\rho}$ the theoretical (●) or the experimental (◇) ones, respectively. In addition, the constant value for γ used by Jen (Ref. 11) is given.

different subband resistivities. In experiments, however, this effect would be masked by contributions to the resistivity which do not depend on the spin direction (such as thermal contributions or nonmagnetic impurities and lattice imperfections) and which become increasingly important as one approaches the pure system Pd.

The ratio α for Co-Pt is much smaller than that for Co-Pd for all concentrations. This of course reflects the fact that the majority-spin resistivity for Co-Pt is much higher than that of Co-Pd.

One can calculate a spin-orbit coupling parameter γ for Co-Pt in the same way as for Co-Pd using the calculated α 's and either calculated or measured values for $\Delta\rho/\bar{\rho}$. Because the scatter of $\Delta\rho/\bar{\rho}$ as a function of composition is fairly large for both cases, reflecting the difficulty in accurately determining the small differences between ρ^\perp and ρ^\parallel by experiment or calculation, the calculated γ scatters in the same way. The values obtained, however, are in the same range as for Co-Pd, i.e., decreasing from 0.015 on the Pt-rich side to 0.005 on the Co-rich side. This again shows that γ is far from being constant. In addition, the fact that γ is very close to the data for Co-Pd sheds some doubt on the physical meaning of this parameter. If there were a direct connection with the average spin-orbit coupling strength, one would expect γ to be noticeably higher for Co-Pt than for Co-Pd. The only feature that is in line with this expectation is the monotonous decrease of γ for Co concentrations above 13%.

Having determined values for the parameters α and γ occurring in the CFJ theory [Eqs. (6) and (7)], one can try to interpret the findings for Co-Pd and Co-Pt in terms of this theory. The major consequence of Eqs. (6) and (7) is that there are two conditions which have to be satisfied to obtain a high anisotropy of the electrical resistivity. The first is the presence of strong spin-orbit coupling, which allows electrons to change their spin orientation while they propagate through the crystal or are scattered at lattice sites. The probability of these processes is represented by the parameter γ . These effects are also present in paramagnetic alloys, but do not cause any anisotropy of the transport coefficients because a second condition is required to give rise to the SMA or the anomalous Hall resistivity: if the subband resistivities

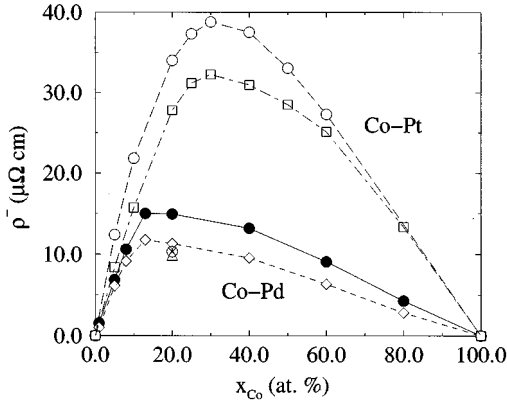


FIG. 10. Residual isotropic resistivity $\bar{\rho}$ of disordered Co-Pd and Co-Pt alloys. Circles: fully relativistic calculations; squares and diamonds: calculations in the framework of the two-current model ($\bar{\rho}_{2c}$). Relativistic calculations for $\text{Co}_{20}\text{Pd}_{80}$ with the spin-orbit coupling turned off (Δ) or with a high value for the speed of light (\otimes).

ρ^\perp and ρ^\uparrow are different, as expressed by their ratio α , the spin transitions and the hybridization of states transfer some of the resistivity from the subband with the higher resistivity to the band with the lower one, and cause a pronounced change of the total isotropic resistivity. Because of the anisotropy of this transfer, the SMA results. In the case of Co-Pd and Co-Pt the parameter γ for the two-alloy system is similar, but the lower degree of disorder in the majority-spin band of Co-Pd makes the spin-orbit scattering more effective in this alloy and causes an SMA, which is for some compositions up to six times larger in Co-Pd than in Co-Pt.

3. Isotropic resistivity

In the two-current model without any spin mixing, the subband resistivities can be added up to the total isotropic resistivity according to Eq. (6) (parallel circuits). In the following, the corresponding result will be denoted $\bar{\rho}_{2c}$. If the two-current model were valid, $\bar{\rho}_{2c}$ would be similar to the total resistivity $\bar{\rho}$, calculated relativistically, because $\bar{\rho}_{2c}$ contains all influences present in the relativistic calculation except those due to the spin-orbit interaction. Any difference between $\bar{\rho}_{2c}$ and $\bar{\rho}$ can therefore be ascribed to spin-orbit related effects which go beyond the two-current model. Figure 10 shows the two quantities in comparison.

One sees that the relativistic result for $\bar{\rho}_{2c}$ agrees with $\bar{\rho}$ quite well. For both alloy systems the two-current calculation yields the asymmetrical resistivity curve also observed for the relativistic calculations and for the experimental resistivities. In both cases, however, the results based on the two-current model are slightly smaller than the resistivities calculated relativistically, indicating that there is some extra resistivity induced by the coupling of the two spin systems via spin-orbit interaction. The relative difference between relativistic and two-current calculations is larger for Co-Pd than for Co-Pt.

Based on the properties of the partial resistivities $\rho^{\uparrow(\downarrow)}$ for these systems, one concludes that the two-current model works better the smaller the difference between ρ^\uparrow and ρ^\perp is. This is completely in line with our previous results for

$\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$.¹⁰ For this alloy an extremely pronounced difference of the partial resistivities occurs. As a consequence inclusion of spin-orbit coupling is essential for this alloy,¹⁰ because omission of the spin-orbit interaction reduces the resistivity to less than one third of its original value.

D. Relativistic model calculations

In order to show explicitly that relativistic effects are responsible for the observed resistivity differences shown in Fig. 10, we performed relativistic model calculations based on two different manipulations.¹⁰ In a first calculation the speed of light c was set to a value eight times higher than the correct value c_0 ($c_0 = 274$ in atomic units) in an arbitrary manner. Because all leading relativistic effects—such as the mass velocity, Darwin, and spin-orbit coupling terms—scale according to $1/c^2$ with the speed of light, this setting should give rise to results corresponding to the nonrelativistic limit. In a second calculation the spin-orbit interaction was “turned off” by manipulating the Dirac equation following a method described in Ref. 29.

These two types of calculations were applied to the alloy $\text{Co}_{20}\text{Pd}_{80}$, with the resulting resistivities shown in Fig. 10. Both values are very close to each other, and similar to the result obtained from the two-current model. Obviously, the suppression of all relativistic influences or spin-orbit effects reduces the resistivity to about 70% of its relativistically correct value. The nearly identical values for the two manipulations show that indeed the spin-orbit interaction is responsible for the resistivity difference, and that other relativistic effects are only of minor importance.

IV. CONCLUSIONS

In conclusion, the fully relativistic spin-polarized KKR-CPA in conjunction with the Kubo-Greenwood theory for electrical conduction allowed for a rigorous and parameter-free calculation of the anisotropical resistivity in disordered Co-Pd and Co-Pt alloys. The agreement with experiment is very satisfying. Two current calculations allow us to use and test the theory of Campbell, Fert, and Jaoul. It is seen that the basic message of this theory is correct: the resistance anisotropy is promoted by two mechanisms, the spin-orbit interaction and the difference between spin-up and spin-down resistivities. In this picture, the two-alloy systems Co-Pd and Co-Pt have similar levels of spin-orbit-induced scattering, but the higher ratio of ρ^\perp/ρ^\uparrow for Co-Pd causes the much higher resistance anisotropy for this alloy. However, despite the success of the two-current model it is seen that accurate values for the total resistivity require relativistic calculations.

ACKNOWLEDGMENT

This work was funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) within the programme *Theorie relativistischer Effekte in der Chemie und Physik schwerer Elemente*.

- ¹T.R. McGuire and R.I. Potter, IEEE Trans. Magn. **11**, 1018 (1975).
- ²J. Banhart and H. Ebert, Europhys. Lett. **32**, 517 (1995).
- ³O. Jaoul, I.A. Campbell, and A. Fert, J. Magn. Magn. Mater. **5**, 23 (1977).
- ⁴F.W. Gorter, J.A.L. Portuigiesser, and D.L.A. Tjaden, IEEE Trans. Magn. **10**, 899 (1974).
- ⁵K.J.M. Eijkel and J.H.J. Fluitman, IEEE Trans. Magn. **26**, 311 (1990).
- ⁶J. Smit, Physica **16**, 612 (1951).
- ⁷I.A. Campbell, A. Fert, and O. Jaoul, J. Phys. C **3**, S95 (1970).
- ⁸I.A. Campbell, J. Phys. F **4**, L181 (1974).
- ⁹I. Mertig, R. Zeller, and P. Dederichs, Phys. Rev. B **47**, 16 178 (1993).
- ¹⁰J. Banhart, A. Vernes, and H. Ebert, Solid State Commun. **98**, 129 (1996).
- ¹¹S.U. Jen, T.P. Chen, and S.A. Chang, J. Appl. Phys. **70**, 5831 (1991).
- ¹²S.U. Jen, Phys. Rev. **45**, 9819 (1992).
- ¹³S.U. Jen, B.L. Chao, and C.C. Liu, J. Appl. Phys. **76**, 5782 (1994).
- ¹⁴S.U. Jen, T.P. Chen, and B.L. Chao, Phys. Rev. **48**, 12 789 (1993).
- ¹⁵D.A. Greenwood, Proc. Phys. Soc. London **71**, 585 (1958).
- ¹⁶W.H. Butler, Phys. Rev. B **31**, 3260 (1985).
- ¹⁷J.C. Swihart, W.H. Butler, G.M. Stocks, D.M. Nicholson, and R.C. Ward, Phys. Rev. Lett. **57**, 1181 (1986).
- ¹⁸J. Banhart, H. Ebert, J. Voitländer, and P. Weinberger, Phys. Rev. B **50**, 2104 (1994).
- ¹⁹H. Ebert, B. Drittler, and H. Akai, J. Magn. Magn. Mater. **104-107**, 733 (1992).
- ²⁰V.L. Moruzzi, J.F. Janak, and A.R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals* (Pergamon, New York, 1978).
- ²¹G.M. Stocks, W.M. Temmerman, and B.L. Gyorffy, in *Electrons in Disordered Metals and at Metallic Surface*, edited by P. Phariseau, B. L. Gyorffy, and L. Scheire (Plenum, New York, 1979), p.193.
- ²²C.M. Hurd, S.P. McAllister, and C. Couture, J. Appl. Phys. **50**, 7531 (1979).
- ²³S. Senoussi, I.A. Campbell, and A. Fert, Solid State Commun. **21**, 269 (1977).
- ²⁴A. Hamzić, S. Senoussi, I.A. Campbell, and A. Fert, J. Phys. F **8**, 1947 (1978).
- ²⁵T.R. McGuire, J.A. Aboaf, and E. Klokholm, J. Appl. Phys. **55**, 1951 (1984).
- ²⁶J.W.F. Dorleijn, Philips Res. Rep. **31**, 287 (1976).
- ²⁷F. Brouers, A.V. Vedyayev, and M. Giorgino, Phys. Rev. B **7**, 380 (1973).
- ²⁸H. Akai, Physica B & C **86-88B**, 539 (1977).
- ²⁹H. Ebert, H. Freyer, A. Vernes, and G.-Y. Guo, Phys. Rev. B **53**, 7721 (1996).

Kapitel 7

Erweiterung des Kubo-Greenwood-Formalismus auf Schichtsysteme

7.1 Einleitung

Transporteffekte sind nicht nur in konventionellen, in allen Richtungen unendlich ausgedehnten Legierungen (Bulkssystemen) von Interesse, sondern auch in Systemen, die aus einer Abfolge von zweidimensionalen Schichten bestehen, von denen jede eine definierte Zusammensetzung hat. Vor allem eine Situation, bei der einige der Schichten magnetisch sind, hat in den letzten Jahren für besonderes Interesse gesorgt. Solche magnetischen Schichtsysteme weisen nämlich den *"Giant Magnetoresistance (GMR)"-Effekt*¹ auf [Levy 95, Grü 95].

Bulkssysteme werden mittels der CPA so behandelt, daß ein mittleres Medium eingeführt wird, das dreidimensionale Translationssymmetrie aufweist und die wahre ungeordnete Legierung approximiert. Für die Behandlung von Schichtsystemen ist dieser Ansatz jedoch nicht geeignet. Vielmehr trifft man auf eine sehr komplizierte Situation, da jede der aufeinanderfolgenden Schichten im Prinzip einen eigenen Ordnungszustand aufweisen kann.

Man kann ein Schichtsystem jedoch modellhaft vereinfachen und eine Beschreibung entwickeln, die eine Auswertung der Kubo-Greenwood-Gleichung mit erträglichem Aufwand ermöglicht. In diesem Modell stellt man das Schichtsystem durch eine definierte Abfolge von aus mehreren Lagen aufgebauten Schichten vorgegebener Dicke und Zusammensetzung dar (siehe Abb. 7.1). Man fordert, daß jede Lage für sich in zwei Dimensionen ein ungeordnetes, mehrkomponentiges System darstellt. Diese Annahme motiviert sich durch die Erkenntnis, daß die epitaktisch aufeinander aufgetragenen Schichten des Systems bei der Herstellung durch Diffusion Atome austauschen². Ein nominaler Schichten- bzw. Lagenaufbau beispielsweise nach dem Schema $n \times (\text{Fe}_p\text{-Cr}_q)$ ist

¹siehe auch Abschnitt 1.1

²man spricht in diesem Zusammenhang von Oberflächenrauigkeit

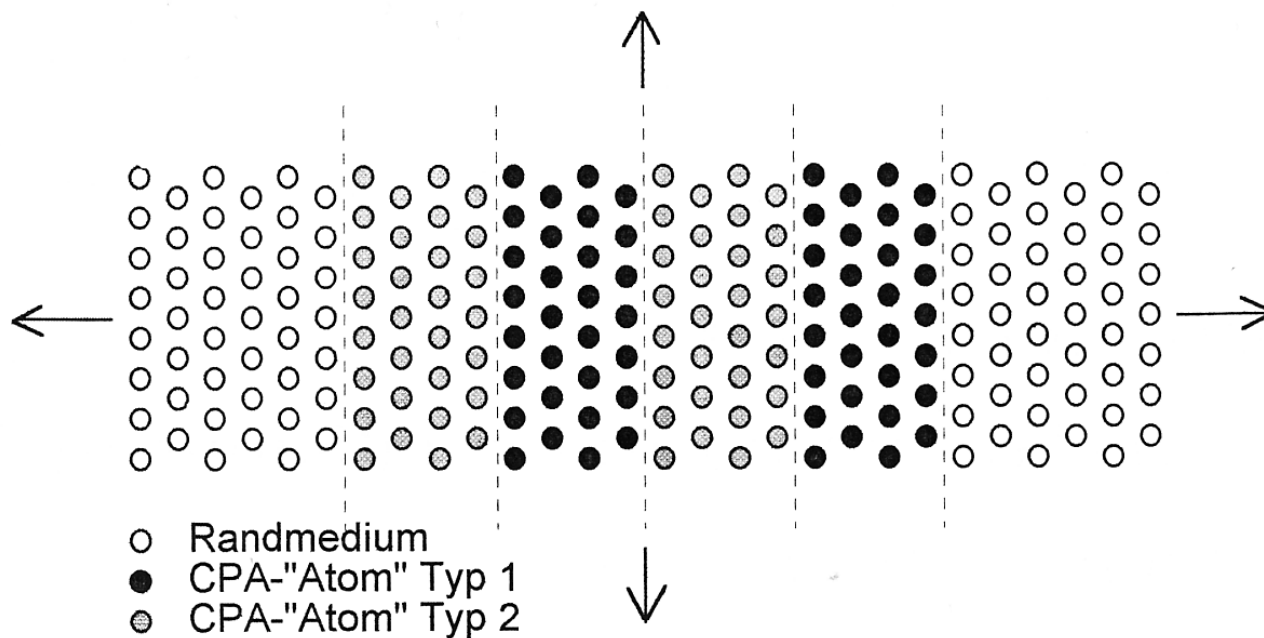


Abbildung 7.1: Beispiel für den Lagenaufbau eines Schichtsystems: 4 Schichten aus jeweils 4 Lagen, 2 verschiedene Schicht- und Lagenzusammensetzungen

damit in Wirklichkeit eine Lagenfolge $n \times ((\text{FeCr})_p - (\text{CrFe})_q)^3$. Der elektrische Widerstand entsteht dann durch Streuung an den Verunreinigungen in den einzelnen Schichten sowie an den Grenzflächen zwischen den Schichten. Vernachlässigt wird, daß bei der Interdiffusion von Atomen in die jeweils benachbarte Schicht ein Konzentrationsgradient auftritt. Diese Annahme ist sicher umso realistischer, je dünner die Schichten sind.

Das zweidimensionale, ungeordnete System der Einzellage wird nun durch ein effektives Medium ersetzt, wobei die zweidimensionale CPA zum Einsatz kommt. Man erhält dadurch also Translationsinvarianz parallel zu den Schichten.

Die Schichten bilden senkrecht zur Schichtebene eine diskrete, endliche Folge. Man kann die Schichten zwischen zwei halbunendliche Medien einbetten, um definierte Randbedingungen zu erhalten. Senkrecht zur Schichtebene ist das System nicht translationsinvariant. Die Elektronenstruktur muß in dieser Richtung durch eine diskrete Methode ohne Zuhilfenahme eines effektiven Mediums bestimmt werden. Da die Schichten elektronisch miteinander wechselwirken, sind die zweidimensionalen CPA-Gleichungen für die einzelnen Schichten miteinander verkoppelt. Gleichungen für solche Schichtsysteme sind in verschiedenen Varianten aufgestellt worden. Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Variante der "layer screened KKR-CPA" ist in nichtrelativistischer [Szu 94a], relativistischer [Szu 94b, Szu 95] und spinpolarisiert relativistischer Variante [Ujf 96] aufgestellt und getestet worden.

³Fe_p bedeutet: 3 Lagen Fe, entsprechend für Cr

Bislang existieren Leitfähigkeitsrechnungen an Schichtsystemen nur in nichtrelativistischer Fassung oder auf Grundlage der Boltzmann- oder anderer Gleichungen [But 93, But 94, Bau 94, Mer 95, Sche 95, Zah 96]. Diese Arbeiten konnten bislang keine "First-Principles"-Beschreibung des GMR-Effektes liefern, die hinsichtlich der Genauigkeit der errechneten Werte voll befriedigend ist. Eine Kombination der Kubo-Greenwood-Gleichung mit leistungsstarken Methoden zur Berechnung der Elektronenstruktur von Schichtsystemen könnte helfen, eine solche Beschreibung zu erhalten.

7.2 Kubo-Greenwood-Gleichung für Schichtsysteme

7.2.1 Publikation

P. Weinberger, P.M. Levy, J. Banhart, L. Szunyogh, B. Újfalussy: **M**
Band structure and electrical conductivity of disordered layered systems
 J. Phys.: Condens. Matter **8**, 7677-7688, (1996)

7.2.2 Herleitung der Kubo-Greenwood-Gleichung

Das aus n Lagen zwischen zwei halbunendlichen Randbereichen bestehende System⁴ wird durch ein dreidimensionales Grundgitter dargestellt. Änderungen der Gitterkonstante und der Kristallstruktur von einer der Schichten zur anderen werden vernachlässigt. Jeder Gitterplatz wird beschrieben durch:

$$\vec{R}_{pi} = \vec{C}_p + \vec{R}_i, \quad p = 1 \dots n, \quad \vec{R}_i \in L_2 \quad (7.1)$$

wobei p der Lagenindex, i der Atomindex innerhalb der Lage L_2 und \vec{C}_p der Vektor zum Nullpunkt der p -ten Lage ist. Der Streupfadoperator ist analog zu Gl. 2.60 definiert:

$$\tau_c^{pi,qj}(z) = \Omega_{\text{SBZ}}^{-1} \int_{\text{SBZ}} \exp[-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)] \hat{\tau}_c^{pq}(\vec{k}, z) d^2k, \quad (7.2)$$

wobei aber das Brillouin-Zonen-Integral⁵ hier nur zweidimensional ist. Der Streupfadoperator wird wie im Bulkfall durch Lösen der CPA-Gleichung bestimmt, wobei im Schichtsystem die n CPA-Gleichungen jedoch miteinander gekoppelt sind. Die Ableitung der Kubo-Greenwood-Gleichung geht von einer Variante von Gl. 2.28 aus:

$$\tilde{\sigma}_{\mu\nu}(\epsilon_1, \epsilon_2) = -\frac{4m_e^2}{\pi\Omega\hbar^3n} \sum_{p=1}^n \sum_{q=1}^n \left\{ \sum_{j \in I(L_2)} \text{Tr} \left\langle J_\mu^{p0}(\epsilon_2, \epsilon_1) \tau^{p0,qj}(\epsilon_1) J_\nu^{qj}(\epsilon_1, \epsilon_2) \tau^{qj,p0}(\epsilon_2) \right\rangle \right\} \quad (7.3)$$

Hier wurde die Summation über die Platzindizes m und n in Gl. 2.28 aufgespalten in Summationen über Indexpaare (pi) und (qj) und die Translationsinvarianz innerhalb der Lagen ausgenutzt,

⁴die Lagen können zu Schichten gruppiert werden, was aber hier der Einfachheit halber nicht getan wird

⁵SBZ=surface Brillouin zone

um eine Summation zu eliminieren. Wie im Bulkfall⁶ spaltet man diesen Term in platzdiagonale und nicht platzdiagonale Terme auf, wobei man aufgrund der Unterscheidung "lagendiagonal"/"nicht lagendiagonal" drei Terme erhält (**J**, Gl. 37 und 40). Man geht bei der Auswertung dieser Terme vor wie bei den Bulksystemen, wobei man aber die Vertexkorrekturen vernachlässigen muß, weil sonst die Gleichungen nicht lösbar sind⁷. Das Endergebnis für die elektrische Leitfähigkeit eines Schichtsystems ohne Vertexkorrekturen lautet schließlich:

$$\begin{aligned}
 \tilde{\sigma}_{\mu\nu}(\epsilon_1, \epsilon_2) = & -\frac{4m_e^2}{\pi\Omega\hbar^3n} \sum_{p=1}^n \left(\sum_{\alpha} c_p^{\alpha} \text{Tr} \left[\tilde{J}_{\mu}^{p\alpha}(\epsilon_2, \epsilon_1) \hat{\tau}_c^{pp}(\epsilon_1) J_{\nu}^{p\alpha}(\epsilon_1, \epsilon_2) \hat{\tau}_c^{pp}(\epsilon_2) \right] \right. \\
 & \left. - \sum_{\alpha, \beta} c_p^{\alpha} c_p^{\beta} \text{Tr} \left[\tilde{J}_{\mu}^{p\alpha}(\epsilon_2, \epsilon_1) \hat{\tau}_c^{pp}(\epsilon_1) \tilde{J}_{\nu}^{p\beta}(\epsilon_1, \epsilon_2) \hat{\tau}_c^{pp}(\epsilon_2) \right] \right. \\
 & \left. + \frac{1}{\Omega_{\text{SBZ}}} \sum_{q=1}^n \sum_{\alpha, \beta} c_p^{\alpha} c_q^{\beta} \text{Tr} \int_{\text{SBZ}} \left[\tilde{J}_{\mu}^{p\alpha}(\epsilon_2, \epsilon_1) \hat{\tau}_c^{pq}(\mathbf{k}, \epsilon_1) \tilde{J}_{\nu}^{q\beta}(\epsilon_1, \epsilon_2) \hat{\tau}_c^{qp}(\mathbf{k}, \epsilon_2) d^2k \right] \right) \quad (7.4)
 \end{aligned}$$

Die formale Struktur dieses Ausdrucks entspricht der von Gl. 2.59 unter Berücksichtigung von Gl. 2.61 und mit $V=0$. Man kann die elektrische Leitfähigkeit in lagendiagonale und außerdiagonale Terme aufspalten und schreiben:

$$\tilde{\sigma}_{\mu\nu}(\epsilon_1, \epsilon_2) = \sum_{p=1}^n \left\{ \tilde{\sigma}_{\mu\nu}^{pp}(\epsilon_1, \epsilon_2) + \sum_{q=1}^N \tilde{\sigma}_{\mu\nu}^{pq}(\epsilon_1, \epsilon_2) \right\} \quad (7.5)$$

Eine Auswertung der Kubo-Greenwood-Gleichung sollte im Prinzip möglich sein, auch wenn ein erheblich höherer Rechenaufwand erwartet wird als für Bulksysteme. Da die interessanten Schichtsysteme magnetisch sind, ist eine relativistische Behandlung des Problems anzustreben. Es wird erwartet, daß wie in Bulk-Ferromagneten Spin-Bahn-Wechselwirkungseffekte eine wichtige Rolle spielen⁸.

⁶ Gleichung 2.30

⁷ die Methode der Gitter-Fouriertransformation ist hier nicht anwendbar

⁸ siehe Kapitel 6

‘Band structure’ and electrical conductivity of disordered layered systems

P Weinberger[†], P M Levy[‡], J Banhart[§], L Szunyogh^{†||} and B Újfalussy[†]

[†] Institut für Technische Elektrochemie, Technische Universität Wien, Getreidemarkt 9, A-1060 Wien, Austria

[‡] Department of Physics, New York University, 4 Washington Place, New York, NY 10003, USA

[§] Fraunhofer-Institut für Angewandte Materialforschung, Lesumer Heerstraße 36, D-28717 Bremen, Germany

^{||} Institute of Physics, Technical University of Budapest, Budafoki, út 8, H-1111, Budapest, Hungary

Received 7 December 1995, in final form 18 July 1996

Abstract. Employing the Kubo–Greenwood formula, the electrical conductivity of disordered layered systems is formulated in terms of the (screened) Korringa–Kohn–Rostoker method and the coherent potential approximation. It is shown that the elements of the electrical conductivity tensor can be described in terms of ‘layer-diagonal’ and ‘layer-off-diagonal’ contributions. In order to discuss effects of the underlying electronic structure on the electrical conductivity, but also to point out particular contributions to it, Bloch spectral functions are formulated. A spin-polarized (relativistic) application of the present theory to non-collinear disordered magnetic multilayers allows one to discuss giant magnetoresistance (GMR) on an *ab initio* level in quite a general context.

1. Introduction

The giant magnetoresistance of magnetic multilayers is interesting both for the physics needed to explain its origins and because of its applicability to emerging computer technologies [1]. Although there is a consensus that this effect comes from the magnetic field changing the spin dependent scattering of the conduction electrons, there are several ‘open questions’ both experimental and theoretical. Among the outstanding ones is that of whether it is the dependence of the electronic ‘band structure’ of a multilayer system on the orientation of the magnetization in the magnetic layers or the intrinsic spin-dependence of the single site scattering potentials that is the dominant cause for the magnetoresistance observed in these structures. An *ab initio* calculation of the electrical conductivity for magnetic multilayer systems implies as a first stage a self-consistent determination of the electronic structure of the ferromagnetic and antiferromagnetic configurations of a given system, including a total energy calculation to ascertain which configuration is the ground state. To determine the electrical conductivity or resistivity, however, one has to introduce scattering into a perfect system such as impurities in the bulk part of a layered system, geometrical roughness and chemical interdiffusion at the interfaces, grain boundaries and magnetic domain walls. We will focus our attention on the scattering arising from interdiffused interfaces, since the spin-dependent scattering in the magnetic multilayers which display giant magnetoresistance (GMR) is concentrated especially at interfaces. The algorithm

for calculating the conductivity of random homogeneous alloys, namely the KKR CPA (Korringa–Kohn–Rostoker coherent potential approximation) approach, has been shown to be quite successful [2]. First attempts to extend this kind of approach to layered systems by employing the layer KKR CPA were made by Butler *et al* [3–6]. The results up to now have already led to interesting physical insights, although they seem to be not quite compatible with the experimental size of the MR. The present paper is based on the general applicability of the so-called screened KKR CPA (SKKR CPA) method for layered systems [7], which makes use of a ‘surface Green’s function’ approach and which has already been applied successfully in the context of non-relativistic [7], relativistic [8] and spin-polarized relativistic multiple scattering [9]. In section 2 the inhomogeneous CPA condition for layered systems is discussed in terms of ‘traditional’ multiple-scattering theory, followed by section 3 on Bloch spectral functions, which ultimately are the only tool to describe ‘band structure effects’ in disordered layered systems. Finally, in close relationship to these Bloch spectral functions, the electrical conductivity for interdiffused interfaces is derived in section 4. It should be noted that the derived quantities are in principle also valid for any non-collinear magnetic structure of magnetic multilayers if the spin-polarized relativistic version of the SKKR CPA is applied. The differences between our paper and those of Butler *et al* [4–6] are that (i) we give details of the derivation of equation (55) from equation (36); in particular we distinguish between the different averaging procedures for site-diagonal and site-off diagonal contributions; and (ii) we show the similitude between the site-diagonal scattering path operators entering Bloch spectral functions and those entering the conductivity. In particular we point out the ‘sum rule’ equation (26) that these functions must satisfy.

2. The CPA condition for layered systems

Consider a situation as shown in figure 1, namely a multilayer system with interdiffused layers; that is, a system, which at best has only two-dimensional translational symmetry. A theoretically similar situation would for example occur at the surface of a binary alloy with an inhomogeneous concentration profile in the surface region. Suppose that such a layered system corresponds to a parent infinite (three-dimensionally periodic) system consisting of a simple lattice with only one atom per unit cell, then any lattice site \mathbf{R}_{pi} can be written as

$$\mathbf{R}_{pi} = \mathbf{C}_p + \mathbf{R}_i \quad \mathbf{R}_i \in L_2 \quad (1)$$

where \mathbf{C}_p is the ‘spanning vector’ of a particular layer p and the two-dimensional (real) lattice is denoted by $L_2 = \{\mathbf{R}_i\}$ with the corresponding set of indices $I(L_2)$. For a given intermediate region of n layers, a multilayer, that is sandwiched by a left and a right semi-infinite system (see also figure 1), the coherent scattering path operator $\tau_c(z)$ is given by the following surface Brillouin zone (SBZ) integral [7],

$$\tau_c^{pi,qj}(z) = \Omega_{SBZ}^{-1} \int \exp[-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)] \widehat{\tau}_c^{pq}(\mathbf{k}, z) d^2k \quad (2)$$

which implies two-dimensional translational invariance of the coherent medium for all layers of the intermediate region (multilayer), namely that in each layer p for the coherent single-site t -matrices $t_c(z)$ the following translational invariance applies:

$$t_c^{pi}(z) = t_c^p(z) \quad \forall i \in I(L_2). \quad (3)$$

It should be noted that all scattering path operators are angular momentum representations reflecting either a non-relativistic or a relativistic description of multiple scattering.

Numerical recipes to evaluate $\widehat{\tau}_c^{pq}(\mathbf{k}, z)$ in (2) for layered structures are provided by different variants of multiple scattering theory [7, 10–12]. In the following supermatrices labelled by layers only and denoted by a ‘hat’ symbol shall be used:

$$\widehat{t}_c(z) = \begin{pmatrix} \widehat{t}_c^{11}(z) & 0 & \cdots & 0 \\ & \ddots & & \\ 0 & \cdots & \widehat{t}_c^{pp}(z) & \cdots & 0 \\ & & & \ddots & \\ 0 & \cdots & 0 & \cdots & \widehat{t}_c^{nn}(z) \end{pmatrix} \quad (4)$$

with $\widehat{t}_c^{pp}(z) \equiv t_c^p(z)$ and

$$\widehat{\tau}_c(z) = \begin{pmatrix} \vdots & & \vdots & & \\ \cdots & \widehat{\tau}_c^{pp}(z) & \cdots & \widehat{\tau}_c^{pq}(z) & \cdots \\ \vdots & & \vdots & & \\ \cdots & \widehat{\tau}_c^{qp}(z) & \cdots & \widehat{\tau}_c^{qq}(z) & \cdots \\ \vdots & & \vdots & & \end{pmatrix} \quad p, q = 1, \dots, n. \quad (5)$$

Quite clearly a particular element of $\widehat{\tau}_c(z)$,

$$\widehat{\tau}_c^{pq}(z) = \tau_c^{pi, qi}(z) = \tau_c^{p0, q0}(z) = \Omega_{SBZ}^{-1} \int \widehat{\tau}_c^{pq}(\mathbf{k}, z) d^2k \quad (6)$$

refers to the unit cells at the origin of L_2 in layers p and q . Equation (6) also explains the notation used in (1). Suppose now that the concentration for constituents A and B in layer p is denoted by c_p^α ($p = 1, \dots, n$), and one specifies the occupation in the unit cell at the origin of L_2 of a particular layer p in terms of the following matrix $\widehat{m}_{p\alpha}(z)$:

$$\widehat{m}_{p\alpha}(z) = \begin{pmatrix} 0 & \cdots & & & \\ & \ddots & & & \\ 0 & \cdots & m_\alpha^p(z) & \cdots & 0 \\ & & & \ddots & \\ & & \cdots & & 0 \end{pmatrix} \quad (7)$$

$$m_\alpha^p(z) = t_c^p(z)^{-1} - t_\alpha^p(z)^{-1}, \quad \alpha = A, B$$

where $t_\alpha^p(z)$ is the single-site t-matrix for constituent α in layer p . The corresponding layer-diagonal element of the so-called impurity matrix is then given by

$$\widehat{D}_\alpha^{pp}(z) \equiv D_\alpha^{p0, p0}(z) = [1 - m_\alpha^p(z) \tau_c^{p0, p0}(z)]^{-1} = \{1 - [\widehat{m}_{p\alpha}(z) \widehat{\tau}_c(z)]^{pp}\}^{-1} \quad (8)$$

and specifies a single impurity of type α in the translational invariant ‘host’ formed by layer p . The coherent scattering path operator for the intermediate region (multilayer) $\widehat{\tau}_c(z)$, is therefore obtained from the following inhomogeneous CPA condition (see also [15]):

$$\widehat{\tau}_c^{pp}(z) = \sum_{\alpha=A, B} c_p^\alpha \langle \widehat{\tau}^{pp}(z) \rangle_{p, \alpha} \quad \langle \widehat{\tau}^{pp}(z) \rangle_{p, \alpha} = \widehat{\tau}_\alpha^{pp}(z) = \widehat{D}_\alpha^{pp}(z) \widehat{\tau}_c^{pp}(z) \quad p = 1, \dots, n \quad (9)$$

that is, from a condition that implies solving *simultaneously* a layer-diagonal CPA condition for layers $p = 1, \dots, n$. Once this condition has been satisfied translational invariance in each layer under consideration is achieved:

$$\langle \widehat{\tau}^{pp}(z) \rangle_{p, \alpha} \equiv \langle \tau^{p0, p0}(z) \rangle_{p0, \alpha} = \langle \tau^{pi, pi}(z) \rangle_{pi, \alpha} \quad \forall i \in I(L_2) \quad p = 1, \dots, n. \quad (10)$$

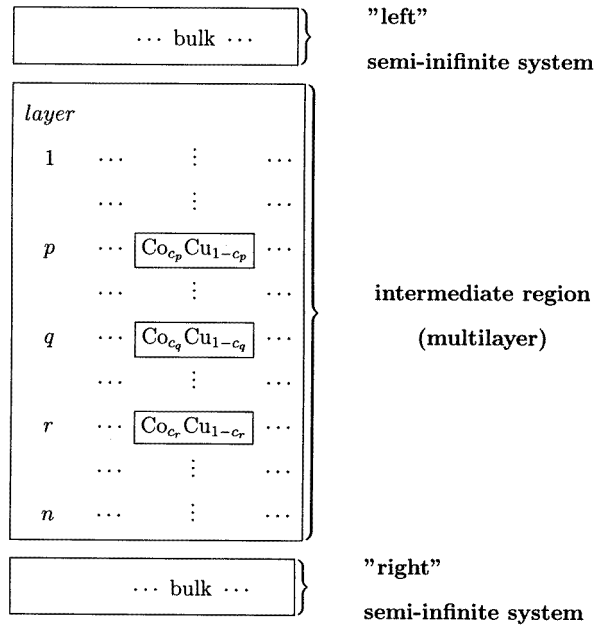


Figure 1. A typical multilayer system containing n interdiffused Co/Cu layers. Note that in each layer p in the intermediate region $0 \leq c_p \leq 1$.

Similarly, by specifying the occupation on two different sites [13, 14] the following restricted averages are obtained:

$$\langle \tau_c^{pi,qj}(z) \rangle_{pi\alpha,qj\beta} = \widehat{D}_\alpha^{pp}(z) \tau_c^{pi,qj}(z) \widehat{D}_\beta^{qq}(z)^t \quad \forall i, j \in I(L_2) \quad (11)$$

for $p \neq q$ and

$$\langle \tau_c^{pi,pj}(z) \rangle_{pi\alpha,pj\beta} = \widehat{D}_\alpha^{pp}(z) \tau_c^{pi,pj}(z) \widehat{D}_\beta^{pp}(z)^t \quad \forall (i \neq j) \in I(L_2) \quad (12)$$

for $p = q$, where $\langle \tau_c^{pi,qj}(z) \rangle_{pi\alpha,qj\beta}$ has the meaning that site (sub-cell) pi is occupied by species α and site (sub-cell) qj by species β and the symbol t indicates a transposed matrix.

3. Bloch spectral functions

3.1. Definitions

For real energies the imaginary part of the configurationally averaged Green function can be written as

$$\begin{aligned} \text{Im} \langle G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) \rangle &= \delta_{pq} \delta_{ij} \text{Im} \sum_{\alpha=A,B} c_\alpha^p \sum_{\Lambda\Lambda'} Z_\Lambda^{p\alpha}(\mathbf{r}_{pi}; \epsilon) \langle \tau_{c,\Lambda\Lambda'}^{pi,pi}(\epsilon) \rangle_{pi\alpha} Z_{\Lambda'}^{p\alpha}(\mathbf{r}_{pi}; \epsilon)^\dagger \\ &+ (1 - \delta_{pq} \delta_{ij}) \text{Im} \sum_{\alpha,\beta=A,B} c_\alpha^p c_\beta^q \sum_{\Lambda\Lambda'} Z_\Lambda^{p\alpha}(\mathbf{r}_{pi}; \epsilon) \langle \tau_{c,\Lambda\Lambda'}^{pi,qj}(\epsilon) \rangle_{pi\alpha,qj\beta} Z_{\Lambda'}^{q\beta}(\mathbf{r}_{qj}; \epsilon)^\dagger \end{aligned} \quad (13)$$

where $\mathbf{r} = \mathbf{r}_{pi} + \mathbf{R}_{pi}$ and $\mathbf{r}' = \mathbf{r}_{qj} + \mathbf{R}_{qj}$, the $Z_\Lambda^{p\alpha}(\mathbf{r}_{pi}, \epsilon)$ are the scattering solutions [13, 14] corresponding to component α with respect to site $i \in I(L_2)$ in layer p and Λ refers to

the appropriate set of angular momentum indices such as $\Lambda = (\ell m)$ in a non-relativistic approach. Obviously, (13) can be re-formulated in terms of a SBZ integral:

$$\begin{aligned} \text{Im} \langle G(\mathbf{r}_{pi} + \mathbf{R}_{pi}, \mathbf{r}_{qj} + \mathbf{R}_{qj}; \epsilon) \rangle &= \Omega_{SBZ}^{-1} \int \exp[-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)] \\ &\times \langle G^{pq}(\mathbf{r}_{pi}, \mathbf{r}_{qj}; \mathbf{k}, \epsilon) \rangle d^2k \end{aligned} \quad (14)$$

where the k th projection of the Green function, $\langle G^{pq}(\mathbf{r}_{pi}, \mathbf{r}_{qj}; \mathbf{k}, \epsilon) \rangle$ is given by

$$\langle G^{pq}(\mathbf{r}_{pi}, \mathbf{r}_{qj}; \mathbf{k}, \epsilon) \rangle = \sum_{j \in I(L_2)} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j) \langle G(\mathbf{r}_p + \mathbf{C}_p, \mathbf{r}_q + \mathbf{C}_q + \mathbf{R}_j; \epsilon) \rangle. \quad (15)$$

Bloch spectral functions $A_B(\mathbf{k}, \epsilon)$ are then defined as [13, 14]

$$A_B(\mathbf{k}, \epsilon) = -\pi^{-1} \text{ImTr} \langle G(\mathbf{k}, \epsilon) \rangle = \sum_{p=1}^n A^p(\mathbf{k}, \epsilon) \quad (16)$$

$$A^p(\mathbf{k}, \epsilon) = -\pi^{-1} \text{Im} \int_{\Omega_{p0}} \langle G^{pp}(\mathbf{r}_{p0}, \mathbf{r}_{p0}; \mathbf{k}, \epsilon) \rangle d^3r_{p0} \quad (17)$$

where Tr denotes a trace over a supermatrix in layer indices and the tensorial space of spin and configuration, and Ω_{p0} refers to the volume of the p 0th unit cell.

3.2. Evaluation of Bloch spectral functions

For matters of proper averaging it is useful to split up $A^p(\mathbf{k}, \epsilon)$ into two terms,

$$A^p(\mathbf{k}, \epsilon) = A_0^p(\epsilon) + A_1^p(\mathbf{k}, \epsilon). \quad (18)$$

The first type of contribution (the diagonal contribution), namely $A_0^p(\epsilon)$, refers to the averaging at the origin of L_2 of layer p :

$$\begin{aligned} A_0^p(\epsilon) &= -\pi^{-1} \sum_{\alpha=A,B} c_p^\alpha \text{Im tr} \left[\langle \tau^{p0,p0}(\epsilon) \rangle_{p0,\alpha} F_p^{\alpha\alpha}(\epsilon) \right] = -\pi^{-1} \sum_{\alpha=A,B} c_p^\alpha \text{Im tr} \\ &\times \left[\widehat{D}_\alpha^{pp}(\epsilon) \widehat{\tau}_c^{pp}(\epsilon) F_p^{\alpha\alpha}(\epsilon) \right] \end{aligned} \quad (19)$$

where the following matrices $F_p^{\alpha\beta}(\epsilon)$ have been introduced:

$$F_p^{\alpha\beta}(\epsilon) \equiv \left\{ F_{p,\Lambda\Lambda'}^{\alpha\beta}(\epsilon) \right\} \quad \alpha = A, B \quad F_{p,\Lambda\Lambda'}^{\alpha\beta}(\epsilon) = \int_{\Omega_{p0}} Z_\Lambda^{p\alpha}(\mathbf{r}_{p0}, \epsilon)^\dagger Z_{\Lambda'}^{p\beta}(\mathbf{r}_{p0}, \epsilon) d^3r_{p0} \quad (20)$$

and tr indicates a trace of a matrix in angular momentum space. The second type of contribution (the off-diagonal contribution) deals with different pairs (unit cells) in one and the same layer:

$$A_1^p(\mathbf{k}, \epsilon) = -\pi^{-1} \sum_{\alpha,\beta=A,B} c_p^\alpha c_p^\beta \text{Im tr} \left(\sum_{(j \neq 0) \in I(L_2)} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j) \langle \tau^{p0,pj}(\epsilon) \rangle_{p0\alpha,pj\beta} F_p^{\alpha\beta}(\epsilon) \right) \quad (21)$$

which by using (12) can be transformed into

$$\begin{aligned} A_1^p(\mathbf{k}, \epsilon) &= -\pi^{-1} \sum_{\alpha,\beta=A,B} c_p^\alpha c_p^\beta \\ &\times \text{Im tr} \left[\widehat{D}_\alpha^{pp}(\epsilon) \left(\sum_{(j \neq 0) \in I(L_2)} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j) \tau_c^{p0,pj}(\epsilon) \right) \widehat{D}_\beta^{pp}(\epsilon)^t F_p^{\alpha\beta}(\epsilon) \right]. \end{aligned} \quad (22)$$

If the restricted sum in the last equation is extended to $\forall j \in I(L_2)$ and the corresponding $j = 0$ contribution is subtracted, equation (22) can be expressed in terms of the k th projection of the layer-diagonal scattering path operator, $\widehat{\tau}_c^{pp}(\mathbf{k}, \epsilon)$:

$$A_1^p(\mathbf{k}, \epsilon) = -\pi^{-1} \sum_{\alpha, \beta=A, B} c_p^\alpha c_p^\beta \left\{ \text{Im tr} \left[\widehat{D}_\alpha^{pp}(\epsilon) \widehat{\tau}_c^{pp}(\mathbf{k}, \epsilon) \widehat{D}_\beta^{pp}(\epsilon)^t F_p^{\alpha\beta}(\epsilon) \right] - \text{Im tr} \left[\widehat{D}_\alpha^{pp}(\epsilon) \widehat{\tau}_c^{pp}(\epsilon) \widehat{D}_\beta^{pp}(\epsilon)^t F_p^{\alpha\beta}(\epsilon) \right] \right\}. \quad (23)$$

It should be noted that, in comparison with the bulk case (simple lattice, one atom per unit cell), in which Bloch spectral functions are expressed in terms of *site-diagonal* scattering path operators [13, 14], for a layered system *layer-diagonal* scattering path operators occur. Layer-resolved Bloch spectral functions describe the electronic structure in a chosen layer. It is well known that, for ordered layers (systems), they consist of a set of Dirac δ -functions at the energetic positions of corresponding k -resolved energy eigenvalues. For disordered layers (systems) more or less broad peaks have to be expected that vary with respect to energy ϵ and k .

For bulk systems Bloch spectral functions are an important tool to discuss and understand Fermi surfaces and physical properties related to the topology of these surfaces. By calculating Bloch spectral functions along rays originating from the centre of the Brillouin zone, one can construct the Fermi surface by identifying the positions of the maxima of the Bloch spectral functions with the position of the various sheets of the Fermi surface in a given direction. The width of these maxima is a measure for the mean free path of the quasi-particles.

The Kubo–Greenwood equation offers a rigorous approach to the calculation of electrical resistivities. However, the result of such calculations merely consists of a single value for isotropical bulk systems and of a small number of layer-resolved conductivities for layered systems. Therefore, one would like to get more information in order to be able to interpret the results and to find schemes to explain them. Such information is offered by the use of Bloch spectral functions. Especially for highly anisotropic systems such as magnetic multilayers, the mean free paths as functions of k are expected to show a wealth of structure and will be a key for an interpretation of the Kubo–Greenwood conductivity results.

3.3. The layer-resolved density of states

Suppose that one would integrate the p th Bloch spectral function over the SBZ. It is fairly easy to see that the k -independent diagonal contribution defined in (19) is a sum over concentration-weighted, component- and layer-projected densities of states $n_\alpha^p(\epsilon)$ [7]:

$$A_0^p(\epsilon) = \sum_{\alpha=A, B} c_p^\alpha n_\alpha^p(\epsilon) \quad (24)$$

$$n_\alpha^p(\epsilon) = -\pi^{-1} \text{Im tr} \left[\widehat{D}_\alpha^{pp}(\epsilon) \widehat{\tau}_c^{pp}(\epsilon) F_p^{\alpha\alpha}(\epsilon) \right] \quad (25)$$

whereas the off-diagonal contribution cancels exactly

$$\Omega_{SBZ}^{-1} \int A_1^p(\mathbf{k}, \epsilon) d^2k = -\pi^{-1} \sum_{\alpha, \beta=A, B} c_p^\alpha c_p^\beta \left\{ \text{Im tr} \left[\widehat{D}_\alpha^{pp}(\epsilon) \left[\Omega_{SBZ}^{-1} \int \widehat{\tau}_c^{pp}(\mathbf{k}, \epsilon) d^2k \right] \times \widehat{D}_\beta^{pp}(\epsilon)^t F_p^{\alpha\beta}(\epsilon) \right] - \text{Im tr} \left[\widehat{D}_\alpha^{pp}(\epsilon) \widehat{\tau}_c^{pp}(\epsilon) \widehat{D}_\beta^{pp}(\epsilon)^t F_p^{\alpha\beta}(\epsilon) \right] \right\} = 0. \quad (26)$$

It can be seen that the ‘correction term’ in (22) and (23) is indeed important, since otherwise condition (26) is not fulfilled.

4. Conductivity for layered systems

4.1. General expressions

Suppose that the electrical conductivity of a disordered system, namely $\sigma_{\mu\nu}$, is calculated using the Kubo–Greenwood formula [2, 14, 16, 17]

$$\sigma_{\mu\nu} = \frac{\pi\hbar}{N_0\Omega_{at}} \left\langle \sum_{m,n} J_{mn}^\mu J_{nm}^\nu \delta(\epsilon_F - \epsilon_m) \delta(\epsilon_F - \epsilon_n) \right\rangle. \quad (27)$$

In this equation $\mu, \nu \in \{x, y, z\}$, N_0 is the number of atoms, J^ν is a representation of the ν th component of the current operator,

$$J^\nu = \{J_{nm}^\nu\} \quad J_{nm}^\nu = \langle n | J_\nu | m \rangle \quad (28)$$

$|m\rangle$ is an eigenstate of a particular configuration of the random system, Ω_{at} is the atomic volume and $\langle \cdot \cdot \rangle$ denotes an average over configurations. Equation (27) can be re-formulated in terms of the imaginary part of the (one-particle) Green function

$$\sigma_{\mu\nu} = \frac{\hbar}{\pi N_0 \Omega_{at}} \text{Tr} \left\langle J_\mu \text{Im} G^+(\epsilon_F) J_\nu \text{Im} G^+(\epsilon_F) \right\rangle. \quad (29)$$

or by using ‘up-’ and ‘down-’ side limits, this equation can be re-written [17] as

$$\sigma_{\mu\nu} = \frac{1}{4} [\tilde{\sigma}_{\mu\nu}(\epsilon^+, \epsilon^+) + \tilde{\sigma}_{\mu\nu}(\epsilon^-, \epsilon^-) - \tilde{\sigma}_{\mu\nu}(\epsilon^+, \epsilon^-) - \tilde{\sigma}_{\mu\nu}(\epsilon^-, \epsilon^+)] \quad (30)$$

where

$$\begin{aligned} \epsilon^+ &= \epsilon_F + i\delta & \epsilon^- &= \epsilon_F - i\delta & \delta &\rightarrow 0 \\ \tilde{\sigma}_{\mu\nu}(\epsilon_1, \epsilon_2) &= -\frac{\hbar}{\pi N_0 \Omega_{at}} \text{tr} \left\langle J_\mu G(\epsilon_1) J_\nu G(\epsilon_2) \right\rangle & \epsilon_i &= \epsilon^\pm & i &= 1, 2. \end{aligned} \quad (31)$$

As in the bulk case [17, 14] a typical contribution to the conductivity can be expressed in terms of real-space scattering path operators

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}_{\mu\nu}(\epsilon_1, \epsilon_2) &= \frac{C}{N_0} \sum_{p=1}^n \left[\sum_{i \in I(L_2)} \sum_{q=1}^n \left(\sum_{j \in I(L_2)} \text{tr} \langle J_\mu^{pi}(\epsilon_2, \epsilon_1) \tau^{pi,qj} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \times (\epsilon_1) J_\nu^{qj}(\epsilon_1, \epsilon_2) \tau^{qj,pi}(\epsilon_2) \right) \right] \end{aligned} \quad (32)$$

where $C = -4m^2/(\hbar^3 \pi \Omega_{at})$ and $N_0 = nN$ is the total number of sites in the intermediate region (multilayer), as given in terms of the number of layers in the multilayer (n) and the order of the two-dimensional translational group N (the number of atoms in one layer). Let $J_\mu^{p\alpha}(\epsilon_1, \epsilon_2)$ denote the angular momentum representation of the μ th component of the current operator according to component $\alpha = A, B$ in a particular layer p . Using a non-relativistic formulation for the current operator, namely $\mathbf{J} = [e\hbar/(im)]\nabla$, the elements of $J_\mu^{p\alpha}(\epsilon_1, \epsilon_2)$ are given by

$$J_{\mu,\Lambda\Lambda'}^{p\alpha}(\epsilon_1, \epsilon_2) = \frac{e\hbar}{m i} \int_{\text{WS}} Z_\Lambda^{p\alpha}(\mathbf{r}_{p0}, \epsilon_1)^\dagger \frac{\partial}{\partial r_{p0,\mu}} Z_{\Lambda'}^{p\alpha}(\mathbf{r}_{p0}, \epsilon_2) d^3 r_{p0} \quad (33)$$

whereas within a relativistic formulation for the current operator, namely $\mathbf{J} = ec\boldsymbol{\alpha}$, one gets

$$J_{\mu,\Lambda\Lambda'}^{p\alpha}(\epsilon_1, \epsilon_2) = ec \int_{\text{WS}} Z_\Lambda^{p\alpha}(\mathbf{r}_{p0}, \epsilon_1)^\dagger \alpha_\mu Z_{\Lambda'}^{p\alpha}(\mathbf{r}_{p0}, \epsilon_2) d^3 r_{p0}. \quad (34)$$

In equations (33) and (34) the functions $Z_{\Lambda}^{p\alpha}(\mathbf{r}_{p0}, z)$ are again scattering solutions [14] and WS denotes the volume of the Wigner–Seitz sphere. It should be noted that

$$J_{\mu}^{p\alpha}(\epsilon_1, \epsilon_2) = J_{\mu}^{p0,\alpha}(\epsilon_1, \epsilon_2) = J_{\mu}^{pi,\alpha}(\epsilon_1, \epsilon_2) \quad \forall i \in I(L_2). \quad (35)$$

From the brackets in (32), one easily can see that for each layer p the first sum over L_2 yields N times the same contribution, provided that two-dimensional invariance applies in all layers under consideration. Assuming this kind of symmetry (see section 2), a typical contribution $\tilde{\sigma}_{\mu\nu}(\epsilon_1, \epsilon_2)$ to the conductivity is therefore given by

$$\tilde{\sigma}_{\mu\nu}(\epsilon_1, \epsilon_2) = \frac{C}{n} \sum_{p=1}^n \sum_{q=1}^n \left(\sum_{j \in I(L_2)} \text{tr} \left\langle J_{\mu}^{p0}(\epsilon_2, \epsilon_1) \tau^{p0,qj}(\epsilon_1) J_{\nu}^{qj}(\epsilon_1, \epsilon_2) \tau^{qj,p0}(\epsilon_2) \right\rangle \right) \quad (36)$$

where $p0$ specifies the origin of L_2 for the p th layer. Just as in the bulk case [17, 14] this kind of contribution can be split up into a (site-) diagonal and a (site-) off-diagonal part, namely

$$\tilde{\sigma}_{\mu\nu}(\epsilon_1, \epsilon_2) = \tilde{\sigma}_{\mu\nu}^0(\epsilon_1, \epsilon_2) + \tilde{\sigma}_{\mu\nu}^1(\epsilon_1, \epsilon_2). \quad (37)$$

4.2. The site-diagonal conductivity

By employing the CPA condition in (9) and omitting vertex corrections, for the diagonal part ($p0 = qj$) one simply gets in terms of the definitions given in (6) and (35)

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}_{\mu\nu}^0(\epsilon_1, \epsilon_2) &= \frac{C}{n} \sum_{p=1}^n \sum_{\alpha=A,B} c_p^{\alpha} \text{tr} \left[J_{\mu}^{p\alpha}(\epsilon_2, \epsilon_1) \langle \hat{\tau}^{pp}(\epsilon_1) \rangle_{p\alpha} J_{\nu}^{p\alpha}(\epsilon_1, \epsilon_2) \langle \hat{\tau}^{pp}(\epsilon_2) \rangle_{p\alpha} \right] \\ &= \frac{C}{n} \sum_{p=1}^n \sum_{\alpha=A,B} c_p^{\alpha} \text{tr} \left[J_{\mu}^{p\alpha}(\epsilon_2, \epsilon_1) \hat{D}_{\alpha}^{pp}(\epsilon_1) \hat{\tau}_c^{pp}(\epsilon_1) J_{\nu}^{p\alpha}(\epsilon_1, \epsilon_2) \hat{D}_{\alpha}^{pp}(\epsilon_2) \hat{\tau}_c^{pp}(\epsilon_2) \right] \\ &= \frac{C}{n} \sum_{p=1}^n \sum_{\alpha=A,B} c_p^{\alpha} \text{tr} \left[\tilde{J}_{\mu}^{p\alpha}(\epsilon_2, \epsilon_1) \hat{\tau}_c^{pp}(\epsilon_1) J_{\nu}^{p\alpha}(\epsilon_1, \epsilon_2) \hat{\tau}_c^{pp}(\epsilon_2) \right] \end{aligned} \quad (38)$$

where

$$\tilde{J}_{\mu}^{p\alpha}(\epsilon_2, \epsilon_1) = \hat{D}_{\alpha}^{pp}(\epsilon_2)^t J_{\mu}^{p\alpha}(\epsilon_2, \epsilon_1) \hat{D}_{\alpha}^{pp}(\epsilon_1). \quad (39)$$

4.3. The site-off-diagonal conductivity

According to (11) and (12) the off-diagonal part can be partitioned into two terms:

$$\tilde{\sigma}_{\mu\nu}^1(\epsilon_1, \epsilon_2) = \tilde{\sigma}_{\mu\nu}^2(\epsilon_1, \epsilon_2) + \tilde{\sigma}_{\mu\nu}^3(\epsilon_1, \epsilon_2) \quad (40)$$

where

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}_{\mu\nu}^2(\epsilon_1, \epsilon_2) &= \frac{C}{n} \sum_{p=1}^n \sum_{q=1}^n (1 - \delta_{pq}) \left(\sum_{j \in I(L_2)} \text{tr} \left\langle J_{\mu}^{p0}(\epsilon_2, \epsilon_1) \tau^{p0,qj}(\epsilon_1) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \times J_{\nu}^{qj}(\epsilon_1, \epsilon_2) \tau^{qj,p0}(\epsilon_2) \right\rangle \right) \end{aligned} \quad (41)$$

$$\tilde{\sigma}_{\mu\nu}^3(\epsilon_1, \epsilon_2) = \frac{C}{n} \sum_{p=1}^n \sum_{q=1}^n \delta_{pq} \left(\sum_{(j \neq 0) \in I(L_2)} \text{tr} \left\langle J_{\mu}^{p0}(\epsilon_2, \epsilon_1) \tau^{p0,qj}(\epsilon_1) J_{\nu}^{qj}(\epsilon_1, \epsilon_2) \tau^{qj,p0}(\epsilon_2) \right\rangle \right). \quad (42)$$

As one can see, $\tilde{\sigma}_{\mu\nu}^2(\epsilon_1, \epsilon_2)$ arises from pairs of sites located in *different* layers, whereas $\tilde{\sigma}_{\mu\nu}^3(\epsilon_1, \epsilon_2)$ corresponds to pairs of sites in *one and the same* layer (excluding the site-diagonal pair already being accounted for in $\tilde{\sigma}_{\mu\nu}^0(\epsilon_1, \epsilon_2)$). In general the averaging of $\tilde{\sigma}_{\mu\nu}^2(\epsilon_1, \epsilon_2)$ is given by

$$\tilde{\sigma}_{\mu\nu}^2(\epsilon_1, \epsilon_2) = \frac{C}{n} \left(\sum_{p=1}^n \sum_{q=1}^n (1 - \delta_{pq}) \sum_{j \in I(L_2)} \sum_{\alpha, \beta=A, B} c_p^\alpha c_q^\beta \text{tr} \left[J_\mu^{p\alpha}(\epsilon_2, \epsilon_1) \left\langle \tau^{p0, qj}(\epsilon_1) J_\nu^{qj}(\epsilon_1, \epsilon_2) \tau^{qj, p0}(\epsilon_2) \right\rangle_{p0\alpha, qj\beta} \right] \right). \quad (43)$$

By employing the CPA condition and omitting vertex corrections, $\tilde{\sigma}_{\mu\nu}^2(\epsilon_1, \epsilon_2)$ is found to reduce to

$$\tilde{\sigma}_{\mu\nu}^2(\epsilon_1, \epsilon_2) = \frac{C}{n} \left(\sum_{p=1}^n \sum_{q=1}^n (1 - \delta_{pq}) \sum_{j \in I(L_2)} \sum_{\alpha, \beta=A, B} c_p^\alpha c_q^\beta \text{tr} \left[J_\mu^{p\alpha}(\epsilon_2, \epsilon_1) \left\langle \tau^{p0, qj}(\epsilon_1) \right\rangle_{p0\alpha, qj\beta} \right] \times J_\nu^{q\beta}(\epsilon_1, \epsilon_2) \left\langle \tau^{qj, p0}(\epsilon_2) \right\rangle_{p0\alpha, qj\beta} \right) \quad (44)$$

or, by using (11), to

$$\tilde{\sigma}_{\mu\nu}^2(\epsilon_1, \epsilon_2) = \frac{C}{n} \left(\sum_{p=1}^n \sum_{q=1}^n (1 - \delta_{pq}) \sum_{j \in I(L_2)} \sum_{\alpha, \beta=A, B} c_p^\alpha c_q^\beta \text{tr} \left[\tilde{J}_\mu^{p\alpha}(\epsilon_2, \epsilon_1) \tau_c^{p0, qj}(\epsilon_1) \times \tilde{J}_\nu^{q\beta}(\epsilon_1, \epsilon_2) \tau_c^{qj, p0}(\epsilon_2) \right] \right). \quad (45)$$

Since the site-off-diagonal scattering path operators $\tau_c^{p0, qj}(z)$ are defined according to (2) as

$$\tau_c^{p0, qj}(z) = \Omega_{SBZ}^{-1} \int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \hat{\tau}^{pq}(\mathbf{k}, z) d^2k \quad (46)$$

in a manner similar to that in the bulk case the orthogonality for irreducible representations of the two-dimensional translation group can be used:

$$\sum_{j \in I(L_2)} \tau_c^{p0, qj}(\epsilon_1) \tau_c^{qj, p0}(\epsilon_2) = \Omega_{SBZ}^{-1} \int \hat{\tau}^{pq}(\mathbf{k}, \epsilon_1) \hat{\tau}^{qp}(\mathbf{k}, \epsilon_2) d^2k. \quad (47)$$

For $\tilde{\sigma}_{\mu\nu}^2(\epsilon_1, \epsilon_2)$ one therefore gets the following expression

$$\tilde{\sigma}_{\mu\nu}^2(\epsilon_1, \epsilon_2) = \frac{C}{n} \left(\sum_{p=1}^n \sum_{q=1}^n (1 - \delta_{pq}) \Omega_{SBZ}^{-1} \sum_{\alpha, \beta=A, B} c_p^\alpha c_q^\beta \text{tr} \int \left[\tilde{J}_\mu^{p\alpha}(\epsilon_2, \epsilon_1) \hat{\tau}_c^{pq}(\mathbf{k}, \epsilon_1) \times \tilde{J}_\nu^{q\beta}(\epsilon_1, \epsilon_2) \hat{\tau}_c^{qp}(\mathbf{k}, \epsilon_2) d^2k \right] \right). \quad (48)$$

The last term in (40) to be evaluated is $\tilde{\sigma}_{\mu\nu}^3(\epsilon_1, \epsilon_2)$, which corresponds to the case that two sites are located in one and the same layer, namely

$$\tilde{\sigma}_{\mu\nu}^3(\epsilon_1, \epsilon_2) = \frac{C}{n} \sum_{p=1}^n \left(\sum_{(j \neq 0) \in I(L_2)} \text{tr} \left\langle J_\mu^{p0}(\epsilon_2, \epsilon_1) \tau^{p0, pj}(\epsilon_1) J_\nu^{pj}(\epsilon_1, \epsilon_2) \tau^{p0, pj}(\epsilon_2) \right\rangle \right). \quad (49)$$

From the above discussion of $\tilde{\sigma}_{\mu\nu}^2(\epsilon_1, \epsilon_2)$ it is easy to see that $\tilde{\sigma}_{\mu\nu}^3(\epsilon_1, \epsilon_2)$ is given by

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}_{\mu\nu}^3(\epsilon_1, \epsilon_2) &= \frac{C}{n} \left(\sum_{p=1}^n \Omega_{SBZ}^{-1} \sum_{\alpha, \beta=A, B} c_p^\alpha c_p^\beta \text{tr} \int \tilde{J}_\mu^{p\alpha}(\epsilon_2, \epsilon_1) \hat{\tau}_c^{pp}(\mathbf{k}, \epsilon_1) \tilde{J}_\nu^{p\beta}(\epsilon_1, \epsilon_2) \hat{\tau}_c^{pp} \right. \\ &\quad \left. \times (\mathbf{k}, \epsilon_2) d^2k \right) + \tilde{\sigma}_{\mu\nu}^{3,corr}(\epsilon_1, \epsilon_2) \end{aligned} \quad (50)$$

where $\tilde{\sigma}_{\mu\nu}^{3,corr}(\epsilon_1, \epsilon_2)$ arises from the same kind of procedure that has been employed for the Bloch spectral functions, namely from extending the sum to $\forall j \in I(L_2)$ and subtracting a corresponding correction term of the form

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}_{\mu\nu}^{3,corr}(\epsilon_1, \epsilon_2) &= -\frac{C}{n} \sum_{p=1}^n \sum_{\alpha, \beta=A, B} c_p^\alpha c_p^\beta \text{tr} \left[J_\mu^{p\alpha}(\epsilon_2, \epsilon_1) \hat{D}_\alpha^{pp}(\epsilon_1) \hat{\tau}_c^{pp}(\epsilon_1) \hat{D}_\beta^{pp}(\epsilon_1)^t \right. \\ &\quad \left. \times J_\nu^{p\beta}(\epsilon_1, \epsilon_2) \hat{D}_\beta^{pp}(\epsilon_2) \hat{\tau}_c^{pp}(\epsilon_2) \hat{D}_\alpha^{pp}(\epsilon_2)^t \right] \\ &= -\frac{C}{n} \sum_{p=1}^n \sum_{\alpha, \beta=A, B} c_p^\alpha c_p^\beta \text{tr} \left[\tilde{J}_\mu^{p\alpha}(\epsilon_2, \epsilon_1) \hat{\tau}_c^{pp}(\epsilon_1) \tilde{J}_\nu^{p\beta}(\epsilon_1, \epsilon_2) \hat{\tau}_c^{pp}(\epsilon_2) \right]. \end{aligned} \quad (51)$$

4.4. The total conductivity for layered systems

Combining now all terms, a typical contribution $\tilde{\sigma}_{\mu\nu}(\epsilon_1, \epsilon_2)$ to the conductivity is given by

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}_{\mu\nu}(\epsilon_1, \epsilon_2) &= \frac{C}{n} \sum_{p=1}^n \left(\sum_{\alpha=A, B} c_p^\alpha \text{tr} \left[\tilde{J}_\mu^{p\alpha}(\epsilon_2, \epsilon_1) \hat{\tau}_c^{pp}(\epsilon_1) J_\nu^{p\alpha}(\epsilon_1, \epsilon_2) \hat{\tau}_c^{pp}(\epsilon_2) \right] \right. \\ &\quad \left. - \sum_{\alpha, \beta=A, B} c_p^\alpha c_p^\beta \text{tr} \left[\tilde{J}_\mu^{p\alpha}(\epsilon_2, \epsilon_1) \hat{\tau}_c^{pp}(\epsilon_1) \tilde{J}_\nu^{p\beta}(\epsilon_1, \epsilon_2) \hat{\tau}_c^{pp}(\epsilon_2) \right] \right. \\ &\quad \left. + \Omega_{SBZ}^{-1} \sum_{q=1}^n \sum_{\alpha, \beta=A, B} c_p^\alpha c_q^\beta \text{tr} \int \left[\tilde{J}_\mu^{p\alpha}(\epsilon_2, \epsilon_1) \hat{\tau}_c^{pq}(\mathbf{k}, \epsilon_1) \tilde{J}_\nu^{q\beta}(\epsilon_1, \epsilon_2) \hat{\tau}_c^{qp} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \times (\mathbf{k}, \epsilon_2) d^2k \right] \right). \end{aligned} \quad (52)$$

Comparing the last equation with the corresponding bulk result [17], one easily can see that in both cases one has the same ‘formal structure’, however, for layered systems a summation over layers occurs for the diagonal term and a double sum over layers for the off-diagonal term. Therefore, defining layer-diagonal terms as

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}_{\mu\nu}^{pp}(\epsilon_1, \epsilon_2) &= \frac{C}{n} \sum_{\alpha=A, B} c_p^\alpha \left(\text{tr} \left[\tilde{J}_\mu^{p\alpha}(\epsilon_2, \epsilon_1) \hat{\tau}_c^{pp}(\epsilon_1) J_\nu^{p\alpha}(\epsilon_1, \epsilon_2) \hat{\tau}_c^{pp}(\epsilon_2) \right] \right. \\ &\quad \left. - \sum_{\beta=A, B} c_p^\beta \text{tr} \left[\tilde{J}_\mu^{p\alpha}(\epsilon_2, \epsilon_1) \hat{\tau}_c^{pp}(\epsilon_1) \tilde{J}_\nu^{p\beta}(\epsilon_1, \epsilon_2) \hat{\tau}_c^{pp}(\epsilon_2) \right] \right) \end{aligned} \quad (53)$$

and layer-off-diagonal terms as

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}_{\mu\nu}^{pq}(\epsilon_1, \epsilon_2) &= \frac{C}{n} \Omega_{SBZ} \sum_{\alpha, \beta=A, B} c_p^\alpha c_q^\beta \text{tr} \left[\int \tilde{J}_\mu^{p\alpha}(\epsilon_2, \epsilon_1) \hat{\tau}_c^{pq}(\mathbf{k}, \epsilon_1) \tilde{J}_\nu^{q\beta}(\epsilon_1, \epsilon_2) \hat{\tau}_c^{qp} \right. \\ &\quad \left. \times (\mathbf{k}, \epsilon_2) d^2k \right] \end{aligned} \quad (54)$$

$\tilde{\sigma}_{\mu\nu}(\epsilon_1, \epsilon_2)$ can be written as

$$\tilde{\sigma}_{\mu\nu}(\epsilon_1, \epsilon_2) = \sum_{p=1}^n \left(\tilde{\sigma}_{\mu\nu}^{pp}(\epsilon_1, \epsilon_2) + \sum_{q=1}^n \tilde{\sigma}_{\mu\nu}^{pq}(\epsilon_1, \epsilon_2) \right). \quad (55)$$

It should be noted that, as pointed out in section 2, all contributions are now defined in terms of the supermatrices $\hat{\tau}_c(\epsilon_i)$ and $\hat{\tau}_c(\mathbf{k}, \epsilon_i)$, $\epsilon_i = \epsilon^\pm$. It also should be recalled from the discussion of the Bloch spectral functions that $\tilde{\sigma}_{\mu\nu}^{3,corr}(\epsilon_1, \epsilon_2)$, which is the second term in (52), plays an important role. Quite clearly (55) allows one to discuss the electrical conductivity of layered systems in terms of *intra-layer* and *inter-layer* contributions.

5. Discussion

It should be recalled that the screened KKR CPA method for multilayer systems (see in particular [7]) is based on the use of surface Green's functions, that is, the 'left' and the 'right' semi-infinite systems are 'glued' onto the intermediate region (multilayer) via surface Green's functions. A semi-infinite 'bulk' region can be either vacuum or a solid such as a pure metal, a substitutional alloy or an insulator (or semi-conductor). The present approach is therefore very flexible with respect to the actual experimental set-up. If, for example, multilayers are grown on an insulating substrate, this can also be taken into account very well in the same realistic manner as can statistically disordered alloys representing 'bulk' regions.

Vertex corrections do not affect the form of equation (55), but their inclusion does change the expressions in equations (53) and (54). They are omitted in our presentation for two reasons: (i) their inclusion complicates the expressions and obfuscates the meaning of the terms entering the conductivity, and (ii) to calculate the conductivity for currents in the plane of the layers (CIP) there are no vertex corrections to the layer conductivities (σ^{pq}) coming from the layered structure of the scattering; there are of course the corrections that enter from momentum-dependent scattering. However, this appears in homogeneous systems and we are interested in focusing on the new features involved in layered structures [19]. For currents perpendicular to the layers (CPP) the layered conductivity in this direction does have contributions from vertex corrections coming from the layered nature of the scattering. However, as we have shown, see for example [18], one can find the measured CPP conductivity by using the expressions (53) and (54) which omit these corrections. This is done by enforcing current conservation at a later step in the calculation. Butler *et al* have used this kind of recipe to calculate the CPP conductivity by using the layered conductivities that omit the vertex corrections (private communication). A detailed discussion of the effect of vertex corrections for bulk alloys is given in [20], in which it is shown that in fact errors due to truncation of angular momentum expansions are much bigger than those caused by neglecting vertex corrections! Quite clearly, just as in the case of the conceptually much easier bulk alloys, all approximations made, such as for the occurring angular momentum expansions, vertex corrections and relativistic corrections [20], will have to be checked in due course together with the \mathbf{k} -convergence of the SBZ integrals involved.

6. Summary

The above theory of the electrical conductivity of disordered layered systems, in particular its spin-polarized relativistic version, is applicable to any non-collinear magnetic configuration of a diffused (disordered) system of magnetic multilayers. Therefore it allows one to

discuss giant magnetoresistance (GMR) on an *ab initio* level in quite a general context. Section 3 not only provided a very valid argument for the importance of the ‘correction term’ in the layer-diagonal contributions to the conductivity but also showed that actual calculations of Bloch spectral functions at the Fermi energy for a particular magnetic configuration can provide considerable insight into the very details of the GMR. Since, furthermore, the optical conductivity tensor can be formulated in a similar manner and since magnetically coated surfaces are just another manifestation of layered systems, also *ab initio* calculations of magneto-optical properties for realistic systems are within reach. A necessary precondition for all such calculations, however, is that one evaluate $\widehat{\tau}_c(\epsilon_i)$ for a given profile of interdiffusion and for at least two magnetic configurations (for example ‘ferromagnetic’ and ‘antiferromagnetic’) self-consistently within the framework of density functional theory. This can be achieved rather efficiently using the screened KKR method for layered systems, which also serves as a computational tool in the evaluation of the surface Brillouin zone integrals needed to evaluate the electrical conductivity. Computer codes for these kinds of SBZ integrals are presently under investigation.

Acknowledgments

This paper was financially supported by the Centre for Computational Materials Science, Vienna, the Hungarian National Scientific Research Foundation (OTKA F014378 and 016740), the Office of Naval Research of the USA under grant N00014-91-J-1695 and NATO grant CRG 890599.

References

- [1] Levy P M 1995 *Solid State Physics* vol 47, ed H Ehrenreich and D Turnbull (Cambridge, MA: Academic) p 367
- [2] Banhart J, Ebert H, Weinberger P and Voitländer J 1994 *Phys. Rev. B* **50** 2104
- [3] Butler W H, MacLaren J M and Zhang X-G 1993 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **313** 59
- [4] Butler W H, Zhang X-G and Nicholson D M C 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 6808
- [5] Nicholson D M C, Butler W H and Zhang X-G 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 6805
- [6] Butler W H, Zhang X-G, Nicholson D M C and MacLaren J M 1995 *Phys. Rev. B* **52** 13 399
- [7] Szunyogh L, Újfalussy B, Weinberger P and Kollár J 1994 *Phys. Rev. B* **43** 2721
- [8] Szunyogh L, Újfalussy B, Weinberger P and Kollár J 1994 *J. Phys.: Condens. Matter* **6** 3301
- [9] Szunyogh L, Újfalussy B and Weinberger P 1995 *Phys. Rev. B* **51** 9552
Újfalussy B, Szunyogh L and Weinberger P 1995 *Phys. Rev. B* **51** 12 836
- [10] MacLaren J M, Crampin S, Vvedensky D D and Pendry J B 1989 *Phys. Rev. B* **40** 12 164
MacLaren J M, Crampin S and Vvedensky D D 1989 *Phys. Rev. B* **40** 12 176
- [11] MacLaren J M, Zhang X-G, Gonis A and Crampin S 1990 *Phys. Rev. B* **40** 9955
Gonis A, Zhang X-G, MacLaren J M and Crampin S 1990 *Phys. Rev. B* **42** 3798
- [12] Zeller R, Lang P, Drittler B and Dederichs P H *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **253** 357
Lang P, Nordström L, Zeller R and Dederichs P H 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 1927
- [13] Faulkner J S and Stocks G M 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5623
Faulkner J S 1982 *Prog. Mater. Sci.* **27** 1–187
- [14] Weinberger P 1990 *Electron Scattering Theory for Ordered and Disordered Matter* (Oxford: Clarendon)
- [15] Drchal V, Kudrnovsky J, Udvardi L, Weinberger P and Pasturel A 1992 *Phys. Rev. B* **45** 14 328
- [16] Kubo R 1957 *J. Phys. Soc. Japan* **12** 570
Greenwood D A 1958 *Proc. Phys. Soc.* **71** 585
- [17] Butler W H 1985 *Phys. Rev. B* **31** 3260
- [18] Camlong H E, Levy P M and Zhang S 1995 *Phys. Rev. B* **51** 16052
- [19] Levy P M and Zhang S 1996 to be published
- [20] Banhart J, Ebert H, Weinberger P and Voitländer J 1994 *Phys. Rev. B* **50** 2104

Kapitel 8

Diskussion der Ergebnisse der Kubo-Greenwood-Gleichung

Die Berechnung des elektrischen Restwiderstandes mittels der Kubo-Greenwood-Gleichung führt in einigen Fällen zu Werten, die kleiner als experimentell ermittelte Widerstände sind. Solche Abweichungen des berechneten vom gemessenen Restwiderstand wurden in geringem Maße für die paramagnetischen Legierungssysteme Cu–Pt (Abschnitt 4.2), Cu–Pd, Ag–Pd und Au–Pd (Abschnitt 4.3) sowie in stärkerem Maße für die ferromagnetischen Systeme Fe–Ni und Co–Ni (siehe Abschnitt 6.2) und Fe–Co [Ebe 00] beobachtet. Eine Ausnahme bilden allerdings die Legierungssysteme Co–Pd und Co–Pt (Abschnitt 6.3), wo die Werte sehr gut übereinstimmen. Es gibt prinzipiell eine ganze Reihe von möglichen Ursachen, die zu Abweichungen von Theorie und Experiment führen könnten. Sie hängen mit den im Modell verwendeten Annahmen zusammen. Im einzelnen sind es:

1. Die fundamentalste der verwendeten Näherungen ist der Übergang vom Vielteilchenproblem zum Ein-Elektronen-Bild der Festkörperelektronen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie in Verbindung mit der lokalen Näherung¹. Sie hat sich in der Praxis hervorragend bewährt. Allerdings gibt es noch keine analytischen Abschätzungen für den Gültigkeitsbereich dieser Methoden. Für die Diskussion ihrer Gültigkeit ist man deshalb auf die Analyse von Ergebnissen angewiesen, die mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie gewonnen wurden. Viele Observablen können mit guter Genauigkeit mittels der Dichtefunktionaltheorie bestimmt werden, was ihren großen Erfolg und ihre weite Verbreitung erklärt. Die Dichtefunktionaltheorie gilt allerdings strenggenommen nur für den Grundzustand des Elektronensystems. Anwendungen auf angeregte Zustände, z.B. in der Festkörperspektroskopie verlassen daher den Gültigkeitsbereich der Dichtefunktionaltheorie. Trotzdem wird der Formalismus mit Erfolg auch auf solche Phänomene angewendet. Transporttheorie ist strenggenommen auch eine Untersuchung angeregter Zustände, wenn man auch im Falle der

¹siehe Abschnitt 2.3.1

elektrischen Leitung in Metallen die Abweichung vom Grundzustand beliebig klein machen kann. Es ist nicht einsichtig, warum die Dichtefunktionaltheorie bei ihrer Anwendung auf den Transport versagen sollte, wenn sie doch in anderen Bereichen der Festkörperphysik so gute Dienste leistet.

Es wurden einige vergleichende Rechnungen am Legierungssystem Ag-Pd durchgeführt und dabei die funktionale Form der lokalen Näherung variiert. Resultat war, daß die verschiedenen lokalen Näherungen zu praktisch identischen Resultaten für die Leitfähigkeit führen.

2. Weitere Näherungen werden bei der Lösung des Legierungsproblems gemacht. Hier ist im einzelnen zu nennen:

- Die Annahme, daß jeder Gitterplatz, der von einem der beiden Atomtypen besetzt ist, durch das gleiche Potential repräsentiert wird. Diese Annahme folgt aus der single-site-Näherung, die der CPA zugrundeliegt: in diesem Modell gibt es keine Besetzungskorrelationen zwischen den Gitterplätzen und jeder Gitterplatz hat exakt die gleiche Nachbarschaft. Diese Annahme trifft in Wirklichkeit natürlich nicht vollkommen zu, da in einem statistisch mit Atomen besetzten Kristallgitter die Zahl der Nachbarn eines gegebenen Gitterplatzes variieren kann. Da die beiden Atomtypen des Gitters elektronisch verschieden sind, führt dies dazu, daß nicht alle Gitterplätze äquivalent sind und die Potentiale auch gleicher Atomtypen eine leichte Variation zeigen.
- In der verwendeten Legierungstheorie wird von einem perfekten, ungestörten Kristallgitter ausgegangen. Die von Atomplatz zu Atomplatz verschiedenen Umgebungen führen jedoch dazu, daß die Lage der Atome von den idealen Gitterpositionen abweicht, wenn die Atomradien der beiden Komponenten verschieden sind. Man muß in realen Kristallen also mit statischen Verschiebungen der Atome, also mit einem gewissen Maß an positioneller Unordnung rechnen.
- In der vorliegenden Arbeit wurde die Form der Potentiale jedes Gitterplatzes als kugelsymmetrisch angenommen. Dies ist natürlich eine Situation, die weder der kubischen Symmetrie des Gitters noch dem anisotropen Einfluß lokaler Atomnachbarschaften gerecht wird. Die kubische Symmetrie ließe sich im Rahmen einer "full-potential"-Formulierung noch berücksichtigen, während hingegen der Einfluß lokaler Nachbarschaften im Rahmen einer single-site-Theorie wie der CPA prinzipiell nicht untersucht werden kann.

3. Beim Vergleich von theoretischen mit experimentellen Werten für den elektrischen Widerstand ist zu berücksichtigen, daß über die bereits genannten Abweichungen vom idealen Kristall hinaus noch Einflüsse hinzukommen, die in der Legierungstheorie nicht berücksichtigt werden:

- thermische Unordnung bei endlichen Temperaturen
- Verunreinigung durch unerwünschte Fremdatome
- statische Defekte im Kristall (Versetzungen, Korngrenzen, Oberflächen . . .)
- unter Umständen kann keine reine ungeordnete Phase präpariert werden. Legierungen, bei denen sich geordnete Überstrukturen bilden können, werden durch Abschrecken von einer hohen Temperatur in den metastabilen, ungeordneten Zustand gebracht. Beim Abschrecken kann jedoch eine partielle Ausbildung einer Überstrukturteilphase erfolgen.
- viele Legierungen zeigen das Phänomen der Nahordnung, das den Widerstand vergrößern und verkleinern kann [Pfe 88].

4. in magnetischen Systemen kommt noch die Möglichkeit einer magnetischen Ordnung dazu, die sich auf den elektrischen Widerstand auswirken könnte.

Es ist schwierig, die Größenordnung aller möglichen Einflüsse abzuschätzen. Für den ersten Punkt kann keine quantitative Abschätzung gegeben werden. Für den zweiten Punkt kann man vermuten, daß eine Überwindung der single-site-Näherung sowie ein Zulassen von statischen Gitterverschiebungen zu einer Erhöhung des Restwiderstandes führen würde. Eine multi-site-Näherung bestünde darin, daß die beiden Legierungskomponenten nicht durch zwei mittlere Potentiale dargestellt werden, sondern daß es für jeden Atomtyp viele Varianten eines Gitterpotentials gibt. Natürlich ist trotz dieser Variation der Potentiale der Unterschied zwischen den Potentialen der beiden Komponenten noch viel größer als der Unterschied zwischen den Varianten der Potentiale eines Atomtyps. Deshalb wird die Unordnung und damit der Restwiderstand immer vom Unterschied zwischen den Potentialen der beiden Komponenten bestimmt werden. Eine Ausnahme könnten Systeme wie Fe–Ni und Co–Ni bilden, wo in einem Teilband die Potentiale der beiden Komponenten so ähnlich sind, daß sich die Legierung fast so verhält wie ein reines Metall und der Restwiderstand deshalb sehr klein ist. Hier könnten Potentialvariationen der einzelnen Komponenten merklich zur Unordnung beitragen.

Der dritte Punkt spielt vermutlich eine untergeordnete Rolle für die beobachteten Abweichungen. Temperatur- und Verunreinigungseffekte können relativ leicht abgeschätzt und eliminiert werden. Nahordnung führt nach den experimentellen Erfahrungen selten zu mehr als 5% Änderung im Restwiderstand. Effekte der Phasenzusammensetzung sind zwar nicht auszuschließen, sind aber wohl von minderer Bedeutung, da die Abweichungen auch in Systemen ohne Überstrukturphasen (z.B. Ag–Pd) auftreten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß es momentan noch keine geschlossene, einheitliche Erklärung für die Unterschiede zwischen berechneten und gemessenen elektrischen Widerständen gibt.

Kapitel 9

Zusammenfassung

Transporteigenschaften ungeordneter para- und ferromagnetischer Legierungen wurden mit "First-Principles"-Methoden untersucht und berechnet. Die Beschreibung der Elektronenstruktur der Legierungen wurde mittels der *Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation* (KKR-CPA) durchgeführt. Die KKR-CPA wurde dabei je nach Bedarf in nichtrelativistischer oder relativistischer und für Ferromagneten auch spinpolarisierter Ausführung verwendet. Zur Berechnung des elektrischen Leitfähigkeitstensors wurde eine auf der *Kubo-Greenwood-Gleichung* aufbauende und mit der KKR-CPA verträgliche Formulierung verwendet und für die erwähnten verschiedenen Ausführungen umgesetzt.

Neben der Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit und der thermoelektrischen Kraft paramagnetischer Übergangsmetall-Legierungen konnte erstmalig auch die anisotrope elektrische Leitfähigkeit und der spontane Halleffekt ferromagnetischer Legierungen berechnet werden. Für diese technologisch interessanten, spontanen galvanomagnetischen Größen existierte bislang nur eine Formulierung im Rahmen des Zweistrommodells aufbauend auf einfachen Bandmodellen.

Die Berechnung der galvanomagnetischen Größen erfolgte auf Grundlage relativistischer, spinpolarisierter Rechnungen. Da bekannt war, daß der Ursprung der spontanen galvanomagnetischen Effekte die Spin-Bahn-Wechselwirkung ist, war die Möglichkeit einer relativistischen Berechnung entscheidend. Um die traditionelle Diskussion auf Grundlage des Zweistrommodells mit den relativistischen Rechnungen vergleichen zu können, wurden auch nichtrelativistische Zweistromrechnungen an den gleichen Legierungssystemen durchgeführt. Es stellte sich heraus, daß in Legierungen mit stark spinabhängiger Unordnung die Resultate der Zweistromrechnungen um bis zu zwei Größenordnungen von relativistisch berechneten Werten abweichen, das Zweistrommodell also auf solche Systeme, zu denen auch das technisch bedeutsame Fe-Ni gehört, nicht anwendbar ist.

Um die Tatsache des relativistischen Ursprungs der galvanomagnetischen Größen explizit zu zeigen, wurden Rechnungen mit manipulierten Lichtgeschwindigkeiten und Spin-Bahn-Skalierungsparametern durchgeführt, die einen kontinuierlichen Übergang von der Dirac- zur Schrödinger-Gleichung simulieren. Erwartungsgemäß verschwindet bei diesem Übergang die spontane Wider-

standsanisotropie und der spontane Halleffekt.

Der Grad der Übereinstimmung der mit der Kubo-Greenwood-Gleichung und der KKR-CPA errechneten Transportgrößen mit experimentell ermittelten Daten war unterschiedlich. Bei allen untersuchten Legierungssystemen wurde der konzentrationsabhängige Verlauf des Restwiderstandes, der Widerstandsanisotropie und des spontanen Hallkoeffizienten richtig wiedergegeben. Beim Vergleich der absoluten Werte der berechneten Observablen wurde in einigen Fällen die Tendenz beobachtet, daß die berechneten Widerstände zu klein waren, während die berechneten Anisotropien der Widerstände zu groß wurden. Die möglichen Gründe für die beobachteten Abweichungen wurden diskutiert.

Um die seit einigen Jahren bekannten galvanomagnetischen Riesenwiderstandseffekte in magnetischen Schichtsystemen diskutieren und berechnen zu können, wurde mit der Umsetzung des Kubo-Greenwood-Formalismus auf Systeme mit nur zweidimensionaler Translationssymmetrie begonnen. Erstes Ergebnis ist, daß sich ein Ausdruck für die elektrische Leitfähigkeit solcher Schichtsysteme finden läßt, der in formaler Hinsicht dem für konventionelle Legierungen ähnelt.

Literaturverzeichnis

- [Ban 88a] J. Banhart, H. Ebert, J. Voitänder, P. Weinberger: *Nuclear spin-lattice relaxation rate and effects of short-range order in Cu_xPt_{1-x}* . Solid State Comm. **65**, 693, (1988)
- [Ban 88b] J. Banhart, P. Weinberger, H. Ebert, J. Voitänder: *Environmental influence on the nuclear spin-lattice relaxation rate in Cu_xPt_{1-x}* . J. Appl. Phys. **63**, 4130, (1988)
- [Ban 89a] J. Banhart, P. Weinberger, J. Voitländer: *Short-range order effects in Cu_xPt_{1-x}* . Phys. Rev. **B40**, 12079, (1989)
- [Ban 89b] J. Banhart: *Elektronische Struktur geordneter und ungeordneter Legierungen — Theorie und Experiment*. Dissertation, Universität München, (1989)
- [Ban 89c] J. Banhart, P. Weinberger, J. Voitländer: *Fermi surface and electrical resistivity of Cu-Pt alloys: a relativistic calculation*. J. Phys.: Condens. Matter **1**, 7013, (1989)
- [Wei 90a] P. Weinberger, J. Banhart, G.M. Schadler, A.M. Boring: *Calculation of magnetic impurities in a nonmagnetic host: Fe in Au*. Phys. Rev. **B41**, 9444, (1990)
- [Ban 91a] J. Banhart, R. Bernstein, J. Voitländer, P. Weinberger: *Kubo and Boltzmann electrical residual resistivities of disordered transition-metal alloys*. Sol. State Comm. **77**, 107, (1991)
- [Ban 91b] J. Banhart, R. Kuentzler, W. Pfeiler, T. Christ, P. Weinberger, J. Voitländer: *Changes of the electronic structure of Cu-Pt due to order-disorder transitions*. Phys. Rev. **B44**, 11624, (1991)
- [Ban 92] J. Banhart, H. Ebert, R. Kuentzler, J. Voitländer: *Electronic properties of single-phased metastable Ag-Cu alloys*. Phys. Rev. **B46**, 9968, (1992)
- [Ban 94] J. Banhart, H. Ebert, P. Weinberger, J. Voitländer: *A study of approximations made in evaluating the residual electrical dc resistivity of disordered alloys*. Phys. Rev. **B50**, 2104, (1994)
- [Ban 95a] J. Banhart, H. Ebert: *First-principles calculation of the thermoelectric power of disordered alloys*. Solid State Comm. **94**, 445, (1995)

- [Ban 95b] J. Banhart, H. Ebert: *First-principles theory of spontaneous magnetoresistance anisotropy and anomalous Hall effect in disordered ferromagnetic alloys*. Europhys. Lett. **32**, 517, (1995)
- [Ban 96a] J. Banhart: *Pressure dependence of the electrical resistivity of disordered alloys*. Phys. Rev. **B53**, 7128, (1996)
- [Ban 96b] J. Banhart: *Calculation of spontaneous resistance anisotropy of disordered ferromagnetic alloys*. In: "Stability of materials", Hrsg.: A. Gonis, P.E.A. Turchi, J. Kudrnovskii, NATO-ASI Series Applied Sciences, Plenum Press, **B355**, 431, (1996)
- [Ban 96c] J. Banhart, A. Vernes, H. Ebert: *Spin-orbit interaction and spontaneous galvanomagnetic effects in ferromagnetic alloys*. Sol. State Comm. **98**, 129, (1996)
- [Wei 96] P. Weinberger, P.M. Levy, J. Banhart, L. Szunyogh, B. Ujfaluszy: *Band structure and electrical conductivity of disordered layered systems*. J. Phys.: Condens. Matter **8**, 7679, (1996)
- [Ebe 96] H. Ebert, A. Vernes, J. Banhart: *Electrical conductivity of ferromagnetic Co-Pd and Co-Pt alloys*. Phys. Rev. **B54**, 8479, (1996)
- [Ban 97a] J. Banhart, A. Vernes, H. Ebert: *Applicability of the two-current model for systems with strongly spin-dependent disorder*. Phys. Rev. **B56**, 10165, (1997)
- [Ban 97b] J. Banhart: *Relativistic and non-relativistic electron transport in disordered alloys. I. Theory*. Phil. Mag. **B77**, 85, (1998)
- [Ban 97c] J. Banhart: *Relativistic and non-relativistic electron transport in disordered alloys. II. Application to palladium alloyed with copper, silver, and gold*. Phil. Mag. **B77**, 105, (1998)
- [Ebe 97] H. Ebert, A. Vernes, J. Banhart: *Relativistic band structure of disordered magnetic alloys*. Solid State Comm. **104**, 243, (1997)
- [Ebe 00] H. Ebert, A. Vernes, J. Banhart: *The influence of spin-orbit coupling and a current dependent potential on the residual resistivity of disordered magnetic alloys*. Solid State Comm. **113**, 103, (2000)
- [Ver 03] A. Vernes, J. Banhart, H. Ebert: *Electronic conductivity in Ni_xCr_{1-x} and Ni_xCu_{1-x} fcc-alloy systems*. Phys. Rev. **B68**, 134404, (2003)

Literaturverzeichnis

- [Abr 65] M. Abramowitz, I.A. Stegun: *Handbook of Mathematical Functions*. Dover Publ., New York, (1965)
- [Abr 88] A.A. Abrikosov: *Fundamentals of the theory of metals*. North Holland, Amsterdam, (1988)
- [Aka 77a] H. Akai: *CPA calculation of the electronic structure of transition metal alloys with the muffin-tin potential method*. Dissertation, Osaka University, (1977)
- [Aka 77b] H. Akai: *Residual resistivity of Ni-Fe, Ni-Cr and other ferromagnetic alloys*. Physica **86-88B**, 539, (1977)
- [Arg 89] P.N. Argyres, S.C. Papadopoulos: *Theory of electrical conductivity of random binary alloys in the average t -matrix approximation*. Phys. Rev. **B23**, 2455, (1981)
- [Arg 89] P.N. Argyres: *Force-balance theory of electrical resistivity*. Phys. Rev. **B39**, 2982, (1989)
- [Arm 71] B.E. Armstrong, R. Fletcher: *Resistivity and thermopower of a series of Ni-Fe invar alloys*. Can. J. Phys. **50**, 244, (1971)
- [Aro 90] E. Arola, C.J. Barnes, R.S. Rao, A. Bansil: *Electronic structure of $Au_{70}Pd_{30}$ disordered alloys*. Phys. Rev. **B42**, 8820, (1990)
- [Ash 69] H. Ashworth, D. Sengupta, G. Schnakenberg, L. Shapiro, L. Berger: *Galvanomagnetic effects, magnetisation and spin-orbit interaction in Cu-Ni-Fe and other ferromagnetic nickel alloys*. Phys. Rev. **185**, 792, (1969)
- [Ash 81] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin: *Solid State Physics*. Holt Saunders, Philadelphia, (1981)
- [Bai 88] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas: *Giant magnetoresistance of $(001)Fe/(001)Cr$ magnetic superlattices*. Phys. Rev. Lett. **61**, 2472, (1988)

- [Bane 93] S. Banerjee, A.K. Raychandhuri: *Magnetoresistance of $Fe_xNi_{80-x}Cr_{20}$ ($50 \leq x \leq 66$) and $Fe_{25}Cr_{75}$ alloys*. J. Phys.: Condens. Matter **5**, L295, (1993)
- [Bar 72] U. von Barth, L. Hedin: *A local exchange-correlation potential for the spin-polarized case*. J. Phys. **C5**, 1629, (1972)
- [Bar 84] U. von Barth: *Density functional theory for solids*. In: "The electronic structure of complex systems", Hrsg.: P. Phariseau, W.M. Temmerman, NATO-ASI Series Physics, **B113**, 67, Plenum Press, New York, (1984)
- [Bau 94] G.E.W. Bauer, A. Brataas, K.M. Schep, P.J. Kelly: *Scattering theory of perpendicular transport in magnetic multilayers*. J. Appl. Phys. **75**, 6704, (1994)
- [Bee 64a] J.L. Beeby: *The electronic structure of disordered systems*. Proc. Roy. Soc. **A279**, 82, (1964)
- [Bee 64b] J.L. Beeby: *Electronic structure of alloys*. Phys. Rev. **135**, A130, (1964)
- [Ber 62] L. Berger, D. Rivier: *Réistivité électrique et thermique du nickel pur et d'un alliage Fer-Nickel en champ magnétique aux basses températures*. Helv. Phys. Acta **35**, 715, (1962)
- [Ber 64] L. Berger: *Influence of spin-orbit interaction on the transport-processes in ferromagnetic nickel alloys, in the presence of a degeneracy of the 3d-band*. Physica **30**, 1141, (1964)
- [Ber 68] L. Berger, S.A. Friedberg: *Magnetoresistance of a permalloy single crystal and effect of 3d orbital degeneracies*. Phys. Rev. **165**, 670, (1968)
- [Ber 70] L. Berger: *Side-jump mechanism for the Hall effect in ferromagnetics*. Phys. Rev. **B2**, 4559, (1970)
- [Ber 77] L. Berger: *Evidence for split bands in Ni-Fe from specific heat, g-factor and magnetisation data*. Physica **91B**, 31, (1977)
- [Ber 82] L. Berger, G. Bergman: *The Hall effect of ferromagnetics*. in "The Hall effect and its applications", Hrsg: C.L.Chien, C.R. Westgate, Plenum Press, New York, (1982)
- [Ber 88] L. Berger, P.P. Freitas, J.D. Warner, J.E.Schmidt: *On the temperature dependence of the magnetoresistance of ferromagnetic alloys*. J. Appl. Phys. **64**, 5459, (1988)
- [Ber 90] L. Berger: *Theory of magnetoresistance in concentrated ferromagnetic alloys*. J. Appl. Phys. **67**, 5549, (1990)
- [Berm 76] R. Berman: *Thermal conduction in solids*. Clarendon Press, Oxford, (1976)

- [Bern 90] R. Bernstein: *Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit mit Hilfe der Kubo-Formel*. Diplomarbeit, Universität München, (1990)
- [Bha 76] A.K. Bhattacharya, M. Brauwers, F. Brouers, S.K. Joshi: *Hall effect in concentrated alloys*. Phys. Rev. **13**, 5214, (1976)
- [Bin 89] G. Binash, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn: *Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange*. Phys. Rev. **B39**, 4828, (1989)
- [Bir 66] R.R. Birss: *Symmetry and magnetism*. North Holland, Amsterdam, (1966)
- [Bla 76] F.J. Blatt, P.A. Schroeder, C.L. Foiles, D. Greig: *Thermoelectric power of metals*. Plenum Press, New York, (1976)
- [Boz 46] R.M. Bozorth: *Magnetoresistance and domain theory of iron–nickel alloys*. Phys. Rev. **70**, 923, (1946)
- [Bran 82] U. Brandt, M. Moraweck: *Rigorous results on the DC Kubo–Greenwood conductivity of disordered systems*. J. Phys. **C15**, 5255, (1982)
- [Brau 75] M. Brauwers, J. Giner, J. van der Rest, F. Brouers: *Influence of long-range order on electrical resistivity in alloys*. Solid State Comm. **17**, 229, (1975)
- [Brou 72] F. Brouers, A.V. Vedyayev: *Theory of electrical conductivity in disordered binary alloys. The effect of s-d hybridisation*. Phys. Rev. **B5**, 348, (1972)
- [Brou 73] F. Brouers, A.V. Vedyayev, M. Giorgino: *Residual resistivity of concentrated ferromagnetic disordered alloys*. Phys. Rev. **B7**, 380, (1973)
- [Bro 89a] R.H. Brown, P.B. Allen, D.M. Nicholson, W.H. Butler: *Resistivity of strong-scattering alloys: absence of localisation and success of CPA confirmed by exact supercell calculations in $V_{1-x}Al_x$* . Phys. Rev. Lett. **62**, 661, (1989)
- [Bro 89b] R.H. Brown, P.B. Allen, D.M. Nicholson, W.H. Butler: *A first-principles calculation of the electrical resistivity and thermopower of strong-scattering alloys*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **141**, 91, (1989)
- [Bru 94] E. Bruno, B. Ginatempo, E.S. Giuliano, A.V. Ruban, Y. Vekilov: *Fermi surfaces and electronic topological transitions in metallic solid solutions*. Phys. Rep. **249**, 353, (1994)
- [But 84a] W.H. Butler, G.M. Stocks: *Calculated electrical resistivity and thermopower of Ag–Pd alloys*. Phys. Rev. **B29**, 4217, (1984)

- [But 84b] W.H. Butler: *Calculated low-field Hall coefficient of Ag-Pd alloys*. Phys. Rev. **B29**, 4224, (1984)
- [But 85] W.H. Butler: *Theory of electric transport in random alloys: Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation*. Phys. Rev. **B31**, 3260, (1985)
- [But 92] W.H. Butler, A. Gonis, X.-G. Zhang: *Multiple-scattering theory for space-filling potentials*. Phys. Rev. **B45**, 11527, (1992)
- [But 93] W.H. Butler, J.M. McLaren, X.-G. Zhang: *Giant magnetoresistance calculated from first principles*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **313**, 59, (1993)
- [But 94] W.H. Butler, X.-G. Zhang, D.M.C. Nicholson, J.M. McLaren: *Theory of transport in inhomogeneous systems and application to magnetic multilayer systems*. J. Appl. Phys. **76**, 6808, (1994)
- [Cad 73] M.C. Cadeville, B. Loegel: *On the transport properties in concentrated Ni-Fe alloys at low temperatures*. J. Phys. **F3**, L115, (1973)
- [Cal 84] J. Callaway, N. H. March: *Density functional methods: theory and application*. Solid State Physics **38**, 135, (1984). Hrsg.: F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press, New York
- [Cal 91] J. Callaway: *The quantum theory of the solid state*. Academic Press, Boston, (1991)
- [Cal 51] H.B. Callen, T.A. Welton: *Irreversibility and generalised noise*. Phys. Rev. **83**, 34, (1951)
- [Cal 52a] H.B. Callen, R.F. Greene: *On a theorem of irreversible thermodynamics*. Phys. Rev. **86**, 702, (1952)
- [Cal 52b] H.B. Callen, R.F. Greene: *On a theorem of irreversible thermodynamics. II*. Phys. Rev. **88**, 1387, (1952)
- [Cam 67] I.A. Campbell, A. Fert, A.R. Pomeroy: *Evidence for two-current conduction iron*. Phil. Mag. **15**, 977, (1967)
- [Cam 70a] I.A. Campbell: *Hall effect and resistance anisotropy in Ni alloys*. Phys. Rev. Lett. **24**, 269, (1970)
- [Cam 70b] I.A. Campbell, A. Fert, O. Jaoul: *The spontaneous resistivity anisotropy in Ni-based alloys*. J. Phys. **C3**, S95, (1970)
- [Cam 74] I.A. Campbell: *Strong and weak ferromagnetism in Ni-Fe alloys*. J. Phys. **F4**, L181, (1974)

- [Cam 82] I.A. Campbell, A. Fert: *Transport properties of ferromagnetics*. in "Ferromagnetic materials", Hrsg.: E.P. Wohlfarth, Bd. 3, S. 751, (1982)
- [Che 72] A.B. Chen, G. Weisz, A. Sher: *Temperature dependence of the electronic density of states and dc electrical resistivity of disordered binary alloys*. Phys. Rev. **B5**, 2897, (1972)
- [Che 89] L.Y. Chen, Z.B. Su: *Quantum Boltzmann equation and Kubo formula for electronic transport in solids*. Phys. Rev. **B40**, 9309, (1989)
- [Che 90] L.Y. Chen, C.S. Ting, N.J.M. Horing: *Adiabatic resistivity from the force balanced equation*. Sol. State Comm. **73**, 437, (1990)
- [Che 59] G.V. Chester, A. Thellung: *On the electrical conductivity of metals*. Proc. Phys. Soc. **73**, 745, (1959)
- [Coh 77] C. Cohen-Tannoudji, B.Diu, F.Laloe: *Quantum mechanics*. Wiley, New York, (1977)
- [Col 62] B.R. Coles, J.C. Taylor: *The electrical resistivities of the palladium-silver alloys*. Proc. Roy. Soc. **267**, 139, (1962)
- [Czy 84] G. Czycholl: *CPA for two dimensional electronic transport in strong magnetic fields*. Solid State. Comm. **49**, 203, (1984)
- [Dav 71] H.L. Davis: *Efficient numerical techniques for the calculation of the KKR structure constants*. In: "Computational methods of band theory", S. 183, Hrsg: P.W. Marcus, J.F. Janak, A.R. Williams, Plenum Press, New York, (1971)
- [Don 74] S. Doniach, E.H. Sondheimer: *Green's functions for solid state physicists*. W.A. Benjamin, London, (1974)
- [Dör 38] W. Döring: *Die Abhängigkeit des Widerstandes von Nickelkristallen von der Richtung der spontanen Magnetisierung*. Ann. Phys. (5. Folge), **32**, 259, (1938)
- [Dor 75] J.W.F. Dorleijn, A.R. Miedema: *A quantitative investigation of the two-current conduction in nickel alloys*. J. Phys. **F5**, 487, (1975)
- [Dor 76] J.W.F. Dorleijn: *Electrical conduction in ferromagnetic metals*. Philips Res. Repts. **31**, 287, (1976)
- [Dor 77] J.W.F. Dorleijn, A.R. Miedema: *The residual resistivity of dilute iron-based alloys in the two-current model*. J. Phys. **F7**, L23, (1977)
- [Dug 66] J.S. Dugdale and A.M. Guenault: *The low-temperature transport properties of the Pd-Ag alloy series*. Phil. Mag. **13**, 503, (1966)

- [Dug 77] J.S. Dugdale: *The electrical properties of metals and alloys*. Edward Arnold, London, (1977)
- [Dur 80] P.J. Durham, B.L. Györfy, A.J. Pindor: *On the fundamental equations of the Korringa-Kohn-Rostoker (KKR)-Version of the coherent potential approximation (CPA)*. J. Phys. **F10**, 661, (1980)
- [Ebe 87] H. Ebert, H. Winter, B.L. Györfy, D.D. Johnson, F.J. Pinski: *Theoretical study of the environmental effects on the hyperfine fields of Ni and Fe in $Ni_{0.75}Fe_{0.25}$* . Solid State Comm. **64**, 1011, (1987).
- [Ebe 88] H. Ebert, B.L. Györfy: *On the scattering solutions to the Dirac equation for non-spherically symmetric targets*. J. Phys. **F18**, 451, (1988)
- [Ebe 92] H. Ebert, H. Akai: *Spin-polarised relativistic band structure calculations for dilute and concentrated disordered alloys*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **253**, 329, (1992)
- [Ebe 93] H. Ebert, B. Drittler, H. Akai: *Spin-polarised relativistic electronic structure calculations for disordered alloys using the CPA: application to Fe_xCo_{1-x} and Co_xPt_{1-x}* . J. Magn. Magn. Mater., **104-107**, 733, (1992)
- [Ebe 95] H. Ebert, H. Freyer, A. Vernes, G.Y. Guo: *Manipulation of the spin-orbit coupling using the Dirac equation for spin-dependent potentials*. Phys. Rev. **B53**, 7721, (1995)
- [Ebe 96] H. Ebert, M. Bottoni: *Spin and orbital polarised relativistic multiple scattering theory with applications to Fe, Co, Ni and Fe_xCo_{1-x}* . Solid State Comm. **98**, 785, (1996)
- [Eck 84] H. Eckardt, L. Fritsche, J. Noffke: *Self-consistent treatment of relativistic bandstructure of the noble metals*. J. Phys. **F14**, 97, (1984)
- [Eco 83] E.N. Economou: *Green's functions in quantum physics*. Springer-Verlag, Berlin, (1983)
- [Edw 58] S.F. Edwards: *A new method for the evaluation of electric conductivity in metals*. Phil. Mag. **3**, 1020, (1958)
- [Edw 61] S.F. Edwards: *The electronic structure of disordered systems*. Phil. Mag. **6**, 617, (1961)
- [Ehr 76] H. Ehrenreich, L.M. Schwartz: *The electronic structure of alloys*. Solid State Physics **31**, 149, Hrsg.: F. Seitz, D. Turnbull. Academic Press, New York, (1976)
- [Eij 90] K.J.M. Eijkel, J.H.J. Fluitman: *Optimization of the response of magnetoresistive elements*. IEEE Trans. Magn. **26**, 311, (1990)

- [Ein 05] A. Einstein: *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*. Ann. Phys. **17**, 549, (1905)
- [Elk 79] K. Elk, W. Gasser: *Die Methode der Greenschen Funktionen in der Festkörpertheorie*, Akademie Verlag, Berlin, (1979)
- [Far 68] T. Farrell, D. Greig: *The electrical resistivity of nickel and its alloys*. J. Phys **F1**, 1359, (1968)
- [Fau 80] J. S. Faulkner, G. M. Stocks: *Calculating properties with the coherent potential approximation*. Phys. Rev. **B21**, 3222, (1980)
- [Fau 82] J.S. Faulkner: *The modern theory of alloys*. Prog. Mat. Sci. **27**, 1, (1982)
- [Fed 83] R. Feder, F. Rosicky, B. Ackermann: *Relativistic multiple scattering theory of electrons by ferromagnets*. Z. Phys. **B52**, 31, (1983)
- [Ferr 80] D.K. Ferry, J.R. Barker, C. Jacoboni (Hrsg.): *Physics of nonlinear transport in semiconductors*. Plenum, New York, (1980)
- [Fer 68] A. Fert, I.A. Campbell: *Two-current conduction in nickel*. Phys. Rev. Lett. **21**, 1190, (1968)
- [Fer 69] A. Fert: *Two-current conduction in ferromagnetic metals and spin wave-electron collisions*. J. Phys. **C2**, 1784, (1969)
- [Fer 71] A. Fert, I.A. Campbell: *Transport properties of ferromagnetic transition metals*. J. de Physique, Coll. **C1**, C1-46, (1971)
- [Fer 72] A. Fert, O. Jaoul: *Left-right asymmetry in the scattering of electrons by magnetic impurities, and Hall effect*. Phys. Rev. Lett. **28**, 303, (1972)
- [Fer 76] A. Fert, I.A. Campbell: *Electrical resistivity of ferromagnetic nickel and iron alloys*. J. Phys. **F6**, 849, (1976)
- [Fer 82] A. Fert, A. Hamzić: *Hall effect from skew scattering from magnetic impurities*. in "The Hall effect and its applications", Hrsg.: C.L.Chien, C.R. Westgate, Plenum Press, New York, (1982)
- [Fis 89a] R.S. Fishman, G.D. Mahan: *Divergences in the force-balanced theory of resistivity*. Phys. Rev. **B39**, 2990, (1989)
- [Fis 89b] R.S. Fishman: *Adiabatic and isothermal resistivities*. Phys. Rev. **B39**, 2994, (1989)

- [Fre 90a] P.P. Freitas, T.S. Plaskett: *Giant anisotropic magnetoresistance and excess resistivity in amorphous $U_{1-x}Sb_x$ ferromagnets*. Phys. Rev. Lett. **64**, 2184, (1990)
- [Fre 90b] P.P. Freitas, T.S. Plaskett: *Large magnetoresistance anisotropy in a new class of amorphous ferromagnets: $U_{100-x-y}Sb_yMn_y$* . J. Appl. Phys. **67**, 4901, (1990)
- [Ge 94] Ge Yu: *Dependence of the electrical resistivity on the degree of short-range order in multicomponent solid solutions*. Phys. stat. sol. (b) **185**, 207, (1994)
- [Gha 73] H.B. Ghassib, R. Gilbert, G.B. Morgan: *Inverse transport coefficients*. J. Phys. **C6**, 1841, (1973)
- [Gib 56] J.B. Gibson: *The Effect of Short-Range Order on Residual Resistivity*. J. Phys. Chem. Sol. **1**, 27, (1956)
- [Gin 88] B. Ginatempo, J.S. Staunton: *The electronic structure of disordered alloys containing heavy elements – an improved calculational method illustrated by a study of a copper-gold alloy*. J. Phys. **F18**, 1827, (1988)
- [Gon 86] A. Gonis: *Multiple scattering theory for clusters of non-overlapping potentials of arbitrary shape*. Phys. Rev. **B33**, 5914, (1986)
- [Gon 92] A. Gonis: *Green functions for ordered and disordered systems*. North Holland, Amsterdam, (1992)
- [Gre 58] D. A. Greenwood: *The Boltzmann equation in the theory of the electrical conduction of metals*. Proc. Phys. Soc. London, **71**, 585, (1958)
- [Grü 95] P. Grünberg: *Riesenmagnetowiderstand in magnetischen Schichtstrukturen*. Phys. Bl. **51**, 1077, (1995)
- [Gue 74] A.M. Guénault: *Low-temperature thermoelectric power of palladium-silver alloys*. Phil. Mag. **30**, 641 (1974).
- [Gue 78] A.M. Guénault, N.S. Lawson, J. Northfield: *Low-temperature thermoelectric power of Au-Pd alloys*. Phil. Mag. **B38**, 567, (1978)
- [Gyo 72] B.L. Gyorffy: *Coherent potential approximation for nonoverlapping muffin-tin-potential model of random substitutionally alloys*. Phys. Rev. **B5**, 2382, (1972)
- [Haj 91a] R.A. Hajjar, M. Mansuirpur, H.-P.D. Shieh: *Measurements of the anomalous magnetoresistance effect in Co/Pt and Co/Pd multilayer films for magneto-optical data storage applications*. J. Appl. Phys. **69**, 4686, (1991)
- [Haj 91b] R.A. Hajjar, M. Mansuirpur, H.-P.D. Shieh: *Measurements of magnetoresistance in magneto-optical recording media*. J. Appl. Phys. **69**, 7067, (1991)

- [Ham 61] F. Ham, B. Segall: *Energy bands in periodic lattices — Green's function method*. Phys. Rev. **124**, 1786, (1961)
- [Hamz 78] A. Hamzić, S. Senoussi, I.A. Campbell, A. Fert: *The magnetoresistance of Pd-based dilute ferromagnetic alloys*. J. Phys. **F8**, 1947 (1978)
- [Han 58] M. Hansen, K. Anderko: *Constitution of binary alloys*. McGraw Hill, New York, (1986)
- [Has 71] H. Hasegawa, J. Kanamori: *An application of the coherent potential approximation to ferromagnetic alloys*. J. Phys. Soc. Jpn. **31**, 382, (1971)
- [Has 72a] H. Hasegawa, J. Kanamori: *Calculation of electronic structure of Ni base fcc ferromagnetic alloys in the coherent potential approximation*. J. Phys. Soc. Jpn. **33**, 1599, (1972)
- [Has 72b] H. Hasegawa, J. Kanamori: *Calculation of electronic structure of Fe base ferromagnetic alloys in the coherent potential approximation*. J. Phys. Soc. Jpn. **33**, 1607, (1972)
- [Hed 71] L. Hedin, B.I. Lundqvist: *Explicit local exchange correlation potentials*. J. Phys. **C4**, 2064, (1971)
- [Hoh 64] P. Hohenberg, W. Kohn: *Inhomogeneous electron gas*. Phys. Rev. **136**, B864, (1964)
- [Hor 86] N.J.M. Horing, X.L. Lei, H.L. Cui: *Dielectric interpretation of Lei-Ting nonlinear force-momentum-balance transport equation for electrical resistivity*. Phys. Rev. **B33**, 6929, (1986)
- [Hsu 83] Y. Hsu, J.E. Schmidt, M. Gupta, S. Jen, L. Berger: *Magnetoresistance of Pd-Fe and Pd-Ni-Fe alloys*. J. Appl. Phys. **54**, 1887, (1983)
- [Hub 75] M. Huberman, G.V. Chester: *Exact formulae for the electrical resistivity*. Adv. Phys. **24**, 489, (1975)
- [Hur 73] C.M. Hurd: *Galvanomagnetic effects in anisotropic metals*. Adv. Phys. **22**, 315, (1973)
- [Hur 79] C.M. Hurd, S.P. McAllister, C. Couture: *The extraordinary Hall effect in dilute Pd-Co*. J. Appl. Phys. **50**, 7531, (1979)
- [Hwa 86] M. Hwang, A. Gonis, A.J. Freeman: *Transport properties of substitutionally disordered alloys*. Phys. Rev. **B33**, 2872, (1986)
- [Hwa 87] M. Hwang, A. Gonis, A.J. Freeman: *Transport properties of random and non-random substitutionally disordered alloys. I: Exact numerical calculation of the ac conductivity*. Phys. Rev. **B35**, 8974, (1987)

- [Hwa 87] M. Hwang, A. Gonis, A.J. Freeman: *Transport properties of random and non-random substitutionally disordered alloys. II. New cluster formulation of the ac conductivity and numerical applications*. Phys. Rev. **B35**, 8992, (1987)
- [Ito 84] M. Itoh: *An exact expression for the Hall conductivity in gauge-invariant form*. J. Phys. **F14**, L89, (1984)
- [Ito 85] M. Itoh: *Gauge-invariant theory of the Hall effect in a weak magnetic field*. J. Phys. **F15**, 1715, (1985)
- [Jan 57] J.-P. Jan: *Galvanomagnetic and thermomagnetic effects in metals*. Solid State Physics, **5**, 1, (1957). Hrsg: F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press, New York
- [Jao 75] O. Jaoul, I.A. Campbell: *Zero-temperature spin-mixing in nickel*. J. Phys. **F5**, L69, (1975)
- [Jao 77] O. Jaoul, I.A. Campbell, A. Fert: *Spontaneous resistivity anisotropy in nickel alloys*. J. Magn. Mater. **5**, 23, (1977)
- [Jel 60] W. Jellinghaus, A.P. Andrés: *Hall-Effekt und Leitfähigkeit der Eisen-Nickel Legierungen*. Ann. Phys. **5**, 187, (1960)
- [Jen 91] S.U. Jen, T.P. Chen, S.A. Chang: *Electrical resistivity of Co-Ni-Pd and Co-Pd alloys*. J. Appl. Phys. **70**, 5831 (1991)
- [Jen 92] S.U. Jen: *Anisotropic magnetoresistance of Co-Pd alloys*. Phys. Rev. **45**, 9819 (1992)
- [Jen 93a] S.U. Jen, T.P. Chen, B.L. Chao: *Saturation moment, specific heat, and transport properties of disordered $Co_{1-x}Pt_x$ alloys*. Phys. Rev. **B48**, 12789, (1993)
- [Jen 93b] S.U. Jen, S.A. Chang: *Magnetic, thermal, and transport phenomena of $Fe_{100-x}V_x$ and $(Fe_{100-x}V_x)_{83}B_{17}$ alloys*. Phys. Rev. **47**, 5822, (1993)
- [Jen 94] S.U. Jen, B.L. Chao, C.C. Liu: *Hall effect of polycrystalline Co-Pd alloys*. J. Appl. Phys. **76**, 5782 (1994)
- [Joha 27] C.H. Johansson, J.O. Linde: *Gitterstruktur und elektrisches Leitvermögen der Mischkristallreihen Au-Cu, Pd-Cu und Pt-Cu*. Ann. Phys. **82**, 449, (1927)
- [John 85] D.D. Johnson, F.J. Pinski, G.M. Stocks: *Self-consistent electronic structure of disordered $Fe_{0.65}Ni_{0.35}$* . J. Appl. Phys. **57**, 3018, (1985)
- [John 86] D.D. Johnson, D.M. Nicholson, F.J. Pinski, B.L. Gyorffy, G.M. Stocks: *Density-functional theory for random alloys: total energy within the coherent-potential approximation*. Phys. Rev. Lett. **56**, 2088, (1986)

- [Jon 89] R.O. Jones, O. Gunnarson: *The density functional formalism, its applications and prospects*. Rev. Mod. Phys. **61**, 689, (1989)
- [Jul 85] J.A. Julianus, A. Myers, F.F. Bekker, D. van der Marel, E.F. Allen: *A unified approach to residual resistivity, thermoelectric power, ultraviolet photoelectron spectroscopy and de Haas-van Alphen measurements on dilute $\underline{\text{CuNi}}$, $\underline{\text{CuPd}}$, $\underline{\text{CuPt}}$ and $\underline{\text{CuPt}}$ alloys*. J. Phys. **F15**, 111, (1985)
- [Kau 77] S.N. Kaul: *Spontaneous resistivity anisotropy in nickel-copper alloys*. J. Phys. **F**, 2091, (1977)
- [Kau 83] S.N. Kaul, M. Rosenberg: *Evidence for a transition from weak to strong ferromagnetism from spontaneous resistivity anisotropy and high-field magnetic susceptibility data in amorphous $(\text{Fe-Ni})_{80}(\text{P-B})_{20}$* . Phys. Rev. **B27**, 5698, (1983)
- [Kem 56] W.R.G. Kemp, P.G. Klemens, A.K. Sreedhar, G.K. White: *The thermal and electrical conductivity of silver-palladium and silver-cadmium alloys at low temperatures*. Proc. Roy. Soc. **A233**, 480, (1956)
- [Kle 66] W.H. Kleiner: *Space-time symmetry of transport coefficients*. Phys. Rev. **142**, 318, (1966)
- [Koh 54] W. Kohn, N. Rostoker: *Solution of the Schrödinger equation in periodic lattices with an application to metallic lithium*. Phys. Rev. **94**, 1111, (1954)
- [Koh 57] W. Kohn, J.M. Luttinger: *Quantum theory of electrical transport phenomena*. Phys. Rev. **108**, 590, (1957)
- [Koh 65] W. Kohn, L. J. Sham: *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Phys. Rev. **140**, A1133, (1965)
- [Kon 75a] Y.I. Kondorskiy, A.V. Vedyayev, A.B. Granovskiy: *On the theory of the residual Hall effect of disordered alloys. I*. Fiz. metal. metaloved. **40**, 455, (1975)
- [Kon 75b] Y.I. Kondorskiy, A.V. Vedyayev, A.B. Granovskiy: *On the theory of the residual Hall effect of disordered alloys. II*. Fiz. metal. metaloved. **40**, 903, (1975)
- [Kor 58] J. Korringa: *Dispersion-theory for electrons in a random lattice with applications to the electronic structure of alloys*. J. Phys. Chem. Solids **7**, 252, (1958)
- [Kub 57] R. Kubo: *Statistical-mechanical theory of irreversible processes. I. General theory and simple application to magnetic and conduction problems*. J. Phys. Soc. Jpn., **12**, 570, (1957)

- [Kub 59] R. Kubo, H. Hasegawa, N. Hashitsume: *Quantum theory of galvanomagnetic effect. I: Basic considerations*. J. Phys. Soc. Jpn. **14**, 56, (1959)
- [Kub 65] R. Kubo, S.J. Miyake, N. Hashitsume: *Quantum theory of galvanomagnetic effect at extremely strong magnetic fields*. Solid State Physics, **17**, 270, (1965). Hrsg: F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press, New York
- [Kub 85] R. Kubo: *Statistical physics II*. Springer Verlag, Berlin, (1985)
- [Ky 67] V.D. Ky: *Theory of the anisotropy of resistance in ferromagnetic metals*. Sov. Phys. JETP **24**, 995, (1967)
- [Lan 60] J.S. Langer: *Theory of impurity resistance in metals*. Phys. Rev. **120**, 714, (1960)
- [Lee 85] P.A. Lee, T.V. Ramakrishnan: *Disordered electronic systems*. Rev. Mod. Phys. **57**, 287, (1985)
- [Lei 84] X.L. Lei, C.S. Ting: *Theory of nonlinear electron transport for solids in a strong electric field*. Phys. Rev. **30**, 4809, (1984)
- [Lei 85a] X.L. Lei, C.S. Ting: *A new approach to non-linear transport for an electron-impurity system in a static electric field*. J. Phys. **C18**, 77, (1985)
- [Lei 85b] X.L. Lei, C.S. Ting: *Green's function approach to nonlinear electron transport for an electron-impurity-phonon system in a strong electric field*. Phys. Rev. **32**, 1112, (1985)
- [Lei 87] X.L. Lei, D.Y. Xing, M. Lin, C.S. Ting, J.L. Birman: *Nonlinear electronic transport in semiconductor systems with two types of carriers: application to GaAs*. Phys. Rev. **36**, 9134, (1987)
- [Lev 70] K. Levin, Velický, H. Ehrenreich: *Electronic transport in alloys: coherent-potential approximation*. Phys. Rev. **B2**, 1771, (1970)
- [Levy 95] P.M. Levy: *Giant magnetoresistance in magnetic layered and granular materials*. Solid State Physics. **47**, 367, (1995). Hrsg: H. Ehrenreich, D. Turnbull, Academic Press, New York
- [Lin 37] J.O. Linde: *Röntgenographische und elektrische Untersuchung des Cu-Pt Systems*. Ann. Phys. **30**, 151, (1937)
- [Llo 72] P. Lloyd, P.V. Smith: *Multiple scattering theory in condensed materials*. Adv. Phys. **21**, 69, (1972)
- [Lut 67] J. M. Luttinger: *Transport theory*. In: "Mathematical methods in solid state and superfluid theory", Hrsg: R.C. Clark, G.H. Derrick, Oliver&Boyd, Edinburgh, (1967)

- [Lyo 72] S.K. Lyo, T. Holstein: *Side-jump mechanism for ferromagnetic Hall effect*. Phys. Rev. Lett. **29**, 423, (1972)
- [Mar 76] J.F. March, F. Thurley: *Legierungen für Tieftemperatur-Meßwiderstände auf Kupfer-Basis*. PTB-Mitteilungen, PTB Institut Berlin, **86**, 430, (1976)
- [Mars 64] V.A. Marsocci: *Magnetoresistance and Hall-voltage measurements on single-crystal Ni and Ni-Fe thin films*. J. Appl. Phys. **35**, 774, (1964)
- [Mars 65] V.A. Marsocci: *Effect of spin-orbit interaction on the magnetoresistance of single-crystal nickel and nickel-iron thin films*. Phys. Rev. **137**, A1842, (1965)
- [Mac 79] A.H. MacDonald, S.H. Vosko: *A relativistic density functional formalism*. J. Phys. **C12**, 2977, (1979)
- [Mac 83] A.H. MacDonald: *Spin-polarised relativistic exchange energies and potentials*. J. Phys. **C16**, 3869, (1983)
- [McG 75] T.R. McGuire, R.I. Potter: *Anisotropic magnetoresistance in ferromagnetic 3d alloys*. IEEE Trans. Magn. **11**, 1018, (1975)
- [McG 84] T.R. McGuire, J.A. Aboaf, E. Kloholm: *Magnetic and transport properties of Co-Pt thin films*. J. Appl. Phys. **55**, 1951, (1984)
- [Mah 87] G.D. Mahan: *Quantum transport equation for electrical and magnetic fields*. Phys. Rep. **145**, 251, (1987)
- [Mah 81] G.D. Mahan: *Many-particle physics*. Plenum Press, New York, (1981)
- [Mal 85] A.P. Malozemoff: *Anisotropic magnetoresistance of amorphous and concentrated polycrystalline iron alloys*. Phys. Rev. **32**, 6080, (1985)
- [Mal 86] A.P. Malozemoff: *Anisotropic magnetoresistance with cubic anisotropy and ferromagnetism: a new paradigm*. Phys. Rev. **34**, 1853, (1986)
- [Mat 82] T. Matsubara (Hrsg): *The structure and properties of matter*. Springer, Berlin, (1982)
- [Mer 93] I. Mertig, R. Zeller, P.H. Dederichs: *Ab-initio calculations of the residual resistivity for dilute Ni alloys*. Phys. Rev. **B47**, 16178, (1993)
- [Mer 95] I. Mertig, P. Zahn, M. Richter, H. Eschrig, R. Zeller, P.H. Dederichs: *Ab initio calculation of residual resistivity in dilute Fe alloys and giant magnetoresistance in Fe/Cr multilayers*. J. Magn. Mater. **151**, (1995)
- [Mes 79] A. Messiah: *Quantenmechanik*. deGruyter, Berlin, (1979)

- [Miz 89] T. Miyazaki, T. Ayima: *Impurity effect on the anisotropic magnetoresistivity of 82Ni-Fe alloy film*. J. Magn. Magn. Mater. **81**, 91, (1989)
- [Mor 85] G.J. Morgan, M.A. Howson: *Linear response formulae for the Hall coefficient*. J. Phys. **C18**, 4327, (1995)
- [Mor 56] H. Mori: *A quantum-statistical theory of transport processes*. J. Phys. Soc. Jpn. **11**, 1029, (1956)
- [Mot 29] N.F. Mott: *The scattering of fast electrons by atomic nuclei*. Proc. Roy. Soc. London **A124**, 425, (1929)
- [Mot 58] N.F. Mott and H. Jones: *The theory of the properties of metals and alloys*. Dover Publications, New York, (1958)
- [Mot 64] N.F. Mott: *Electrons in transition metals*. Adv. Phys. **A13**, 325, (1964)
- [Mül 87] H. Müller, H. Kirchmayr, P. Weinberger, P. Marksteiner, J. Redinger: *Electronic structure of Au-rich Au_xPd_{1-x} alloys: experimental and theoretical Au-N-6,7 soft x-ray emission spectra and theoretical Fermi surface properties*. Z. Phys. **B67**, 193, (1987)
- [Mut 81] P. Muth, V. Christoph: *Sub-band resistivities of concentrated nickel alloys and spontaneous resistivity anisotropy*. J. Phys. **F11**, 2119, (1981)
- [Nag 91] E.L. Nagaev: *Direct calculation of transport coefficients from the Kubo formulas*. Sov. Phys. JETP **73**, 717, (1991)
- [Nak 56] H. Nakano: *A method of calculation of electrical resistivity*. Prog. Theo. Phys. **15**, 77, (1956)
- [Nes 92] R.K. Nesbet: *Full-potential revision of coherent-potential-approximation theory*. Phys. Rev. **B45**, 13234, (1992)
- [Ngu 85] D. Nguyen-Manh, D. Mayou, G.J. Morgan, A. Pasturel: *The Hall coefficient and the derivative of the density of states in amorphous metals*. J. Phys. **F17**, 999, (1985)
- [Nic 92] D.M. Nicholson, R.H. Brown, W.H. Butler, H. Yang, J.W. Swihart, P.B. Allen, A. Mehta, L.M. Schwartz: *First principles calculation of residual resistivity*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **253**, 269, (1992)
- [Nic 93] D.M. Nicholson, R.H. Brown: *Electrical resistivity of $Ni_{0.8}Mo_{0.2}$: Explanation of anomalous behaviour in short-range ordered alloys*. Phys. Rev. Lett. **70**, 3311, (1993)
- [Nyq 28] H. Nyquist: *Thermal agitation of electric charge in conductors*. Phys. Rev. **32**, 110, (1928)

- [Ols 62] J.L. Olsen: *Electron transport in metals*. Interscience Publ., New York, (1962)
- [Ono 66a] Y. Onodera, M. Okazaki: *Relativistic theory for energy-band calculations*. J. Phys. Soc. Jpn. **21**, 1273, (1966)
- [Ono 66b] Y. Onodera, M. Okazaki: *Table of basic functions for double point groups*. J. Phys. Soc. Jpn. **21**, 2400, (1966)
- [Per 92] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais: *Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalised gradient approximation for exchange and correlation*. Phys. Rev. **46**, 6671, (1992)
- [Pfe 88] W. Pfeiler: *Investigation of short-range order by electrical resistivity measurement*. Acta Met. **36**, 2417, (1988)
- [Pin 80] A.J. Pindor, W.M. Temmerman, B.L. Gyorffy, G.M. Stocks: *On the electronic structure of Ag_cPd_{1-c} alloys*. J. Phys. **F10**, 2617, (1980)
- [Pin 81] F.J. Pinski, P.B. Allen, W.H. Butler: *Calculated electrical and thermal resistivities of Nb and Pd*. Phys. Rev. **B23**, 5080, (1981)
- [Pot 74] R.I. Potter: *Magnetoresistance anisotropy in ferromagnetic NiCu alloys*. Phys. Rev. **10**, 4626, (1974)
- [Ram 81] M.V. Ramana, A.K. Rajagopal: *Theory of spin-polarised inhomogeneous relativistic electron gas*. J. Phys. **C14**, 4291, (1981)
- [Ram 83] M.V. Ramana, A.K. Rajagopal: *Inhomogeneous relativistic electron systems: a density functional formalism*. Adv. Chem. Phys. **C54**, 231, (1983)
- [Ray 57] J.A. Rayne: *Heat capacity of Cu_3Au below 4.2 K*. Phys. Rev. **108**, 649, (1957)
- [Ric 87] R. Richter, H. Eschrig, Velický: *LCAO approximation to the CPA: electronic structure of the substitutionally disordered Cu-Ni alloy*. J. Phys. **F17**, 351, (1987)
- [Ric 80] G. Rickayzen: *Green's functions and condensed matter*. Academic Press, London, (1980)
- [Röp 87] G. Röpke: *Statistische Mechanik für das Nichtgleichgewicht*. Physik-Verlag, Weinheim, (1987)
- [Ros 57] M.E. Rose: *Elementary theory of angular momentum*. Wiley, New York, (1957)
- [Ros 61] M.E. Rose: *Relativistic electron theory*. Wiley, New York, (1961)
- [Ross 71] P.L. Rossiter, P. Wells: *The dependence of the electrical resistivity on short-range order*. J. Phys. **C4**, 354, (1971)

- [Ross 87] P.L. Rossiter: *The electrical resistivity of metals and alloys*. Cambridge University Press, (1987)
- [Ross 92] P.L. Rossiter: *Electronic transport properties of normal metals*. In "Materials science and technology", Hrsg: R.W. Cahn, P. Haasen, E.J.Kramer, Bd. 3a, S. 257, Verlag Chemie, Weinheim, (1992)
- [Row 74] T. Rowland, N.E. Cusack, R.G. Ross: *The resistivity and thermoelectric power of the palladium-gold alloy system*. J. Phys **F4**, 2189, (1974)
- [San 83] I.A. Sanders: *NiFeCo — an alternative to permalloy for bubble domain detection?* IEEE Trans. Magn. **19**, 104, (1983)
- [Sche 95] K.M. Schep, P.J. Kelly, G.E.W. Bauer: *Giant magnetoresistance from first principles*. J. Magn. Magn. Mater. **140–144**, 503, (1995)
- [Scho 78] K. D. Schotte: *On the description of transport phenomena*. Phys. Rep. **46**, 93, (1978)
- [Schr 78] K. Schröder: *Electronic, magnetic, and thermal properties of solid materials*. Marcel Dekker, New York, (1978)
- [Schw 81] L. Schwartz: *Comments on the evaluation of transport properties in substitutional alloys*. Phys. Rev. **B24**, 1091, (1981)
- [Schw 71] F.C. Schwerer, J.F. Conroy: *Two-current conduction in nickel-base alloys*. J. Phys. **F1**, 877, (1971)
- [Seg 68] B. Segall, F.S. Ham: *The Green's function method of Korringa, Kohn, and Rostoker for the calculation of the energy bands of solids*. in "Methods in computational physics", Hrsg.: B. Alder, S. Fernbach, M. Rothenberg. Bd. 8, S. 251, (1968)
- [Sen 77] S. Senoussi, I.A. Campbell, A. Fert: *Evidence for local orbital moments on Ni and Co impurities in Pd*. Sol. State Comm. **21**, 269 (1977)
- [Shi 71] H. Shiba: *A reformulation of the coherent potential approximation and its applications*. Prog. Theo. Phys. **46**, 77, (1971)
- [Smit 51] J. Smit: *Magnetoresistance of ferromagnetic metals and alloys at low temperatures*. Physica **16**, 612, (1951)
- [Smit 55] J. Smit: *The spontaneous Hall effect in ferromagnetics I*. Physica **21**, 877, (1955)
- [Smi 89] H. Smith, H.H. Jensen: *Transport phenomena*. Clarendon Press, Cambridge, (1989)
- [Smr 77] L. Smrčka, P. Strěda: *Transport coefficients in strong magnetic fields*. J. Phys. **C10**, 2153, (1977)

- [Sou 76] T. Soumura: *Temperature variation of the spontaneous Hall coefficient in Fe-Ni invar alloy*. J. Phys. Soc. Jpn. **40**, 435, (1976)
- [Sov 67] P. Soven: *Coherent-potential model of substitutional disordered alloys*. Phys. Rev. **156**, 809, (1967)
- [Sov 69] P. Soven: *Contribution to the theory of disordered alloys*. Phys. Rev. **178**, 1136, (1969)
- [Sov 70] P. Soven: *Application of the coherent potential approximation to systems of muffin-tin potentials*. Phys. Rev. **B2**, 4715, (1970)
- [Sta 80] J. Staunton, B. L. Györfy, P. Weinberger: *On the electronic structure of random metallic alloys containing heavy elements: a relativistic theory*. J. Phys. **F10**, 2665, (1980)
- [Sto 79] G.M. Stocks, W.M. Temmerman, B.L. Györfy: *Aspects of the numerical solution of the KKR-CPA equations*. "Electrons in disordered metals and alloy surfaces", Hrsg.: P. Phariseau, B.L. Györfy, L. Scheire. NATO-ASI Series Physics, **B42**, 193, Plenum Press, New York, (1979)
- [Sto 82] G.M. Stocks, W.H. Butler: *Mass and lifetime enhancement due to disorder on Ag_cPd_{1-c} alloys*. Phys. Rev. Lett. **48**, 55, (1982)
- [Sto 84] G.M. Stocks, H. Winter: *A first principles approach to the band theory of random metallic alloys*. "The electronic structure of complex systems", Hrsg.: P. Phariseau, W.M. Temmerman. NATO-ASI Series Physics, **B113**, 463, Plenum Press, New York, (1984)
- [Str 84] P. Strange, J.B. Staunton, B.L. Györfy: *Relativistic spin-polarised scattering theory: solution of the single-site scattering problem*. J. Phys. **C17**, 3355, (1984)
- [Str 89] P. Strange, H. Ebert, J.B. Staunton, B.L. Györfy: *A relativistic spin-polarised multiple-scattering theory, with applications to the calculation of the electronic structure of condensed matter*. J. Phys.: Condens. Matter **1**, 2959, (1989)
- [Sue 71] N. Sueda, H. Fujiwara: *Magnetoresistance effects of iron-rich iron vanadium alloys*. J. Sci. Hiroshima Univ. **A35**, 59, (1971)
- [Swi 86] J.C. Swihart, W.H. Butler, G.M. Stocks, D.M. Nicholson, R.C. Ward: *First-principles calculation of the residual electrical resistivity of random alloys*. Phys. Rev. Lett. **57**, 1181, (1986)
- [Szu 94a] L. Szunyogh, B. Újfalussy, P. Weinberger, J. Kollár: *Self-consistent localised KKR scheme for surfaces and interfaces*. Phys. Rev. **B49**, 2721, (1994)

- [Szu 94b] L. Szunyogh, B. Újfalussy, P. Weinberger, J. Kollár: *The selfconsistent fully relativistic localised KKR Green's function method. Applications to the (100), (110), and (111) surfaces of Au and Pt.* J. Phys.: Condens. Matter: **6**, 3301, (1994)
- [Szu 95] L. Szunyogh, B. Újfalussy, P. Weinberger: *Magnetic anisotropy of iron multilayers on Au (001): first principles calculations in terms of the fully relativistic spin-polarised screened KKR method.* Phys. Rev. **B51**, 9552, (1995)
- [Tak 66] S. Takada: *Relativistic formulation of the Green's function method in periodic lattices.* Prog. Theo. Phys. **36**, 224, (1966)
- [Tak 52] H. Takahasi: *Generalised theory of thermal fluctuations.* J. Phys. Soc. Jpn. **7**, 439, (1952)
- [Tho 75] D.A. Thompson, L.T. Romankiew, A.F. Mayadas: *Thin film magnetoresistors in memory, storage, and related applications.* IEEE Trans. Magn. **11**, 1039, (1975)
- [Tin 86] C.S. Ting, T.W. Nee: *Quantum theory of transient transport in an interacting system of electrons, impurities, and phonons.* Phys. Rev. **B33**, 7056, (1986)
- [Ujf 96] B. Újfalussy, L. Szunyogh, P. Weinberger: *Magnetism of 4d and 5d adlayers on Ag(001) and Au(001): comparison between a non-relativistic and a fully relativistic approach.* Phys. Rev. **B51**, 12836, (1995)
- [vEl 54] H.C. van Elst: *The ferromagnetic anisotropy of the specific resistance of some nickel alloys.* Appl. Sci. Res. **B4**, 87, (1954)
- [vEl 59] H.C. van Elst: *The anisotropy in the magneto-resistance of some nickel alloys.* Physica **25**, 708, (1959)
- [vHo 57] L. van Hove: *The approach to equilibrium in quantum systems.* Physica **23**, 441, (1957)
- [Vas 70] Y.V. Vasilyev: *Relative resistivity anisotropy in ferromagnetic 3d metals and alloys.* Phys. Stat. Sol. **38**, 479, (1970)
- [Ved 75] A.V. Vedyayev, A.B. Granovski, Y.I. Kondorskiy: *Towards a theory of the residual anomalous Hall effect of disordered alloys.* Fiz. met. metaloved. **40**, 688, (1975)
- [Vel 68] B. Velický: *Single-site approximations in the electronic theory of simple binary alloys.* Phys. Rev. **175**, 747, (1968)
- [Vel 69] B. Velický: *Theory of electronic transport in disordered binary alloys: coherent potential approximation.* Phys. Rev. **184**, 614, (1969)

- [Ver 60] E. Verboven: *On the quantum theory of electrical conductivity*. Physica, **26**, 1091, (1960)
- [Vol 80] A.N. Voloshinskiy, N.V. Ryzhanova: *Residual coefficient of the anomalous Hall effect in alloys FeCo, FeNi and CoNi*. Phys. Met. Metall. **49**, 68, (1980)
- [Vos 80] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nussair: *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*. Can. J. Phys. **58**, 1200, (1980)
- [Wan 74] C.S. Wang, J. Callaway: *Band structure of nickel: spin-orbit coupling, the Fermi surface, and the optical conductivity*. Phys. Rev. **B9**, 4897, (1974)
- [Wei 85] P. Weinberger, A. Gonis, A.J. Freeman, A.M. Boring: *Electronic structure of Pu-rich Pu_xAl_{1-x} alloys*. J. Phys. **F15**, 1971, (1985)
- [Wei 90b] P. Weinberger: *Electron scattering theory for ordered and disordered matter*. Oxford University Press, Oxford, (1990)
- [Wei 94] P. Weinberger, C. Blaas, B.I. Bennett, A.M. Boring: Phys. Rev. **47**, 10158, (1985)
- [Win 83] H. Winter, G.M. Stocks: *Calculation of self-consistent potentials for substitutionally disordered systems with applications to the Ag_xPd_{1-x} alloy series*. Phys. Rev. **B27**, 882, (1983)
- [Xin 87] D.Y. Xing, C.S. Ting: *Greens's function approach to transient hot-electron transport in semiconductors under a uniform electric field*. Phys. Rev. **B35**, 3971, (1987)
- [Xu 83] B.X. Xu, A.K. Rajagopal, M.V. Ramana: *Theory of spin-polarised inhomogeneous relativistic electron gas. II*. J. Phys. **C17**, 1339, (1984)
- [Yan 93] H. Yang, J.C. Swihart, D.M. Nicholson, R.H. Brown: *Calculation of the electronic properties of Ni-P amorphous alloys*. Phys. Rev. **B47**, 107, (1993)
- [Zah 96] P. Zahn, I. Mertig, M. Richter, H. Eschrig: *Ab initio calculations of the giant magnetoresistance*. Phys. Rev. Lett. **75**, 2996, (1995)
- [Zie 83] P. Ziesche, G. Lehmann: *Ergebnisse der Elektronentheorie der Metalle*. Springer, Berlin, (1983)
- [Zim 60] J.M. Ziman: *Principles of the theory of solids*. Cambridge, London, (1960)
- [Zim 67] J.M. Ziman: *Electrons and phonons*. Clarendon, Oxford, (1967)

Abbildungsverzeichnis

1.1	Restwiderstand der Legierungsreihe Au–Cu	2
1.2	Widerstand des Schichtsystems Fe–Cr	3
1.3	Unterscheidungsmerkmale metallischer Systeme	4
1.4	Prinzipverlauf des Magnetowiderstandes in Ferromagneten	11
1.5	Temperaturabhängigkeit des Anisotropieverhältnisses in Ferromagneten	12
1.6	Prinzipverlauf des Hallwiderstandes in Ferromagneten	14
1.7	Zweistrommodell: Ersatzschaubild und sd-Zustandsdichte	15
1.8	Begriff "First-Principles"	18
2.1	Gültigkeitsbereich der semiklassischen und der linearen Response-Theorie	23
2.2	Theorien zur Behandlung von Transportphänomenen	24
3.1	Spektrum der Greenschen Funktion	50
3.2	Integrationsbereiche im Muffin-Tin und ASA-Modell	57
7.1	Modell vom Aufbau eines Schichtsystems	182

Tabellenverzeichnis

1.1	Kategorien von Transporteffekten	6
1.2	Legierungen von Fe und Ni mit 3d-Elementen mit Widerstandsanisotropie	13
2.1	Gebräuchliche Darstellungen	37
3.1	Elemente des Streupfadoperators in kubischen Systemen	48
3.2	Elemente der Matrix χ in kubischen Systemen	48
3.3	Nichtrelativistische Strommatrix J^x	61
3.4	Nichtrelativistische Strommatrix J^z	62
3.5	Relativistische Strommatrix J^x	67
3.6	Relativistische Strommatrix J^z	67