

Berechnung der Bandstruktur von NbN*

Von

Karlheinz Schwarz**

Quantum Theory Project, University of Florida, Gainesville, Florida

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 5. April 1971)

Band Structure Calculation of NbN

The band structure of NbN has been calculated self-consistently using the augmented plane wave (*APW*) method, where for the exchange potential the statistical approximation of the $X\alpha$ -method has been used. The density of states has been determined by means of an *LCAO* interpolation of the band structure. The corresponding partial *LCAO* densities of states have been compared with the analogous *APW* characterdensities. The *Fermi*-surface has been determined.

Die Bandstruktur von NbN wurde mit Hilfe der nicht-relativistischen Augmented-Plane-Wave- (*APW*-) Methode selbstkonsistent berechnet, wobei für das Austauschpotential die statistische Näherung der $X\alpha$ -Methode verwendet wurde. Die übliche „muffin-tin“-Näherung für das Potential wurde der Rechnung zugrunde gelegt. Mit Hilfe einer *LCAO*-Interpolation der Bandstruktur wurde die Zustandsdichte bestimmt. Die entsprechenden partiellen *LCAO*-Zustandsdichten wurden mit den analogen *APW*-Charakterdichten verglichen. Die *Fermi*-oberfläche wurde bestimmt.

I. Einleitung

Die Übergangsmetallcarbide und -nitride sind sowohl von technischem wie auch theoretischem Interesse, da sie im allgemeinen hohe Schmelzpunkte und große Härte haben und sehr gute, metallische Leitfähigkeit zeigen. Wegen dieser ungewöhnlichen Kombination von Eigenschaften wurde der Bindungsmechanismus dieser Stoffe häufig diskutiert¹⁻².

Man kann annehmen, daß ionische, kovalente und metallische Bindungsbeiträge nebeneinander vorliegen. Als Ergänzung zu den experimentellen

* Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* gewidmet.

** Beurlaubt vom Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien.

¹ *H. Nowotny* und *A. Neckel*, *J. Inst. Metals* **97**, 161 (1969).

² *A. Neckel* und *H. Nowotny*, *Hochtemperatur-Werkstoffe*, S. 1 (Hrsg. *F. Benesovsky*), Metallwerk Plansee, Reutte, 1969.

Daten, die es für diese Klasse von Verbindungen gibt, wurden theoretische Untersuchungen erstellt, wovon die Berechnung der Bandstruktur den ersten Schritt darstellt. TiC ist einer der wenigen Hartstoffe, deren Bandstruktur nach verschiedenen Methoden³ ermittelt wurde. Bandstruktur-Rechnungen an Übergangsmetallverbindungen sind durch das Vorhandensein von d-Elektronen erschwert. Als sehr leistungsfähig hat sich die „Augmented Plane Wave“- (APW-)Methode erwiesen, die auch zur Berechnung der Bandstrukturen einer Reihe dieser Stoffe herangezogen worden ist, so z. B. für TiC³⁻⁵, TiN³, SeC⁶, SeN⁶⁻⁷, NbC⁸ und VC⁹. Alle diese Verbindungen kristallisieren in der Natriumchloridstruktur (SeC ist nur als starkes Defektgitter bzw. Carboxid bekannt). Eine solche Berechnung erfordert eine Reihe von Näherungen, wie z. B. die Annahme einer vollständigen NaCl-Struktur, die meistens nicht existiert, aber der Rechnung zugrunde gelegt wird (wodurch Defekte im Gitter nicht berücksichtigt werden), die Ein-elektronennäherung zur Lösung der *Schrödinger*-Gleichung, die „muffin-tin“-Form des Potentials, die „muffin-tin“-Form der Ladung bei der Berechnung des neuen Potentials im Selbstkonsistenz-Iterationsverfahren und die statistische Näherung für das Austauschpotential. (Einige dieser Näherungen könnten zwar vermieden werden, würden aber den Rechenaufwand erheblich vergrößern.) Obwohl ein Iterieren bis zur Selbstkonsistenz das Berechnen einer Bandstruktur rechnerisch aufwendiger macht, ist dies besonders für Verbindungen sehr wichtig, weil durch das Iterationsverfahren zumindest die Ungewißheit, welche Konfiguration und damit Ionizität die Atome besitzen, die den Kristall aufbauen, beseitigt werden kann. Daß dies notwendig ist, wurde z. B. für TiC⁴ und SeN⁷ gezeigt. Ein Problem, das vor allem in den letzten Jahren viel diskutiert wurde, ist die Frage, welche Näherung für das Austauschpotential verwendet werden soll. Der Einfluß des Austauschpotentials wurde an TiC⁵ studiert, worauf im nächsten Abschnitt näher eingegangen werden soll.

NbC und NbN sind noch aus einem anderen Grunde von besonderem Interesse, da sie eine hohe Sprungtemperatur T_c für Supraleitfähigkeit besitzen. T_c ist für NbC 11,1° K¹⁰, für NbN (kubisch) 15,6° K¹¹ und für NbC_{0,30}N_{0,70} 17,8° K¹², während hexagonales NbN nicht supraleitend ist.

³ Für einen historischen Überblick siehe z. B.: *H. Ern* und *A. C. Switendick*, *Physic. Rev.* **137**, 1927 (1965).

⁴ *J. B. Conklin* und *D. J. Silversmith*, *Internat. J. Quantum Chem.* II S, 234 (1968).

⁵ *K. Schwarz* und *J. B. Conklin*, *Physic. Rev.* (eingereicht).

⁶ *K. Schwarz*, *P. Weinberger* und *A. Neckel*, *Theoret. Chim. Acta* **15**, 149 (1969).

⁷ *P. Weinberger*, *K. Schwarz* und *A. Neckel*, *Internat. J. Phys. Chem. Solids* (in Druck).

⁸ *R. W. Simpson* (Dissertation), Report Nr. **170** (1969). Quantum Theory Project, University of Florida, Gainesville (unveröffentlicht).

⁹ *A. Neckel*, *P. Weinberger* und *P. Rastl* (private Mitteilung).

¹⁰ *A. L. Giorgi*, *E. G. Szklarz*, *E. K. Storms*, *A. L. Bowman* und *B. T. Matthias*, *Physic. Rev.* **125**, 837 (1962).

¹¹ *H. Rögener*, *Z. Physik* **132**, 446 (1952).

¹² *B. T. Matthias*, *Physic. Rev.* **92**, 874 (1953).

II. Durchführung der Berechnung

1. Methode und Näherung

Zur Berechnung der Bandstruktur wird die nichtrelativistische *APW*-Methode verwendet¹³. In der Eielektronennäherung bei Verwendung eines lokalen Austauschpotentials lautet die Schrödinger-Gleichung:

$$[-\nabla^2 + V_C + V_X] u_i = E_i u_i,$$

wobei $-\nabla^2$ die kinetische Energie und V_C das *Coulomb*potential bedeuten. (Es werden *Rydberg* für die Energie, und ansonsten atomare Einheiten verwendet.) Die Frage, welche Näherung für das Austauschpotential verwendet werden soll, ist z. B. für magnetische Stoffe von großer Wichtigkeit. Im Falle von TiC^5 wurde gezeigt, daß die Effekte, welche durch Verwendung verschiedener Austauschpotentiale bewirkt werden, relativ klein, aber keineswegs vernachlässigbar sind. Es wird daher in der vorliegenden Arbeit ähnlich wie bei TiC die X_α -Methode zur Näherung des Austauschpotentials verwendet. Dabei wird das von *Slater*¹⁴ vorgeschlagene Austauschpotential $V_{X\alpha}$ mit einem Parameter α multipliziert, der für das freie Atom optimiert werden kann¹⁵

$$V_{X\alpha} \equiv \alpha V_{XS} = -6\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \rho(r) \right]^{1/3},$$

wobei $\rho(r)$ die Elektronendichte in r ist.

Bei der TiC -Bandstrukturrechnung wurden innerhalb der Atomosphären diese (bei den Atomen) „optimierten“ α -Werte und außerhalb der Atomosphären $\alpha = 2/3$ verwendet. In dieser Arbeit wird ein Mittelwert für α benützt, um das Austauschpotential in der ganzen Elementarzelle einheitlich zu approximieren. Dabei wird α nach *Slater* so bestimmt, daß die *Hartree-Fock*-(*HF*-)Energie des Kristalls für die isolierten Atome gleich wird der Summe der statistischen Gesamtenergien der Atome, die den Kristall aufbauen¹⁶.

$$E_{HF}^N + E_{HF}^{\text{Nb}} = \varepsilon_\alpha^N + \varepsilon_\alpha^{\text{Nb}}.$$

Dies ergibt $\alpha = 0,7063$ für NbN . Mit diesem α -Wert wird für eine Gitterkonstante $a = 4,40 \text{ \AA}$ (extrapoliert für stöchiometrische Zusam-

¹³ *L. F. Matheiss, J. H. Wood und A. C. Switendick*, in: *Methods in Computational Physics*, Vol. 8, S. 63. New York: Academic Press. 1968.

¹⁴ *J. C. Slater*, *Physic. Rev.* **81**, 385 (1951).

¹⁵ *K. Schwarz*, *Physic. Rev.* (eingereicht).

¹⁶ *J. C. Slater*, *Advances in Quantum Chemistry* (*P. O. Löwdin*, Hrsg.), New York: Academic Press (eingereicht).

mensetzung^{17, 18)} durch Überlagern der selbstkonsistenten *Hartree-Fock-Slater*-(*HFS*-)Potentiale der freien Atome in ihrem Grundzustand das Startpotential ermittelt. Die übliche „muffin-tin“-Form des Potentials wird dazu verwendet; die Atomspärenradien werden durch den Schnittpunkt der Startpotentialkurven in der (100)-Richtung bestimmt⁵⁻⁷: $R_N = 1,842773$ at. E. für N und $R_{Nb} = 2,314642$ at. E. für Nb. Beginnend mit diesem Startpotential wurde bis zur Selbstkonsistenz iteriert^{7, 13}, wobei die Atomspärenradien R_N und R_{Nb} konstant gehalten werden.

Tabelle 1. Einteilung in Rumpf-, Semi-Rumpf- und Valenzzustände

| | Rumpf | Semi-Rumpf | Valenz |
|----|--|---------------------------------|---------------------------------|
| N | 1s ² | | 2s ² 2p ³ |
| Nb | 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ | 4s ² 4p ⁶ | 4d ⁴ 5s ¹ |

Nach den Kriterien von *Schwarz* und *Conklin*⁵ wurde eine Einteilung in Rumpf-, Semi-Rumpf- und Valenzzustände vorgenommen, die in Tab. 1 angeführt sind. Die Rumpfstände werden zwar \vec{k} -unabhängig behandelt, aber in atomarer Art in jeder Iteration neu berechnet (d. h. durch Lösen der radialen *Schrödinger*gleichung unter Benützung des Potentials der jeweiligen Iteration) und damit selbstkonsistent gemacht, eine Vorgangsweise, die für Gesamtenergieberechnungen bedeutend sein dürfte. Für die Semi-Rumpfstände (Nb-4s und -4p), die schmale Bänder bilden, genügt es, einen groben Raster von 32 gleichmäßig verteilten Punkten (6 Punkte, die nicht durch Symmetrie verknüpft sind) in der *Brillouinzone* (*BZ*) zu verwenden, um die an sich geringe \vec{k} -Abhängigkeit der Ladungsdichte zu erfassen. Für die Bänder der Valenzelektronen wurde zwar für die ersten 3 Iterationen derselbe grobe Raster verwendet, jedoch wurde den folgenden Iterationen der feinere 256-Punkte-(19 nicht äquivalente Punkte) Raster zugrunde gelegt, da sich die Ladungsdichte der Valenzelektronen stark mit \vec{k} ändert.

2. Konvergenz

Es existieren verschiedene Kriterien, um die Konvergenz eines Bandstrukturiterationsverfahrens zu testen. *Weinberger* et al.⁷ haben für ScN

¹⁷ T. H. Geballe, B. T. Matthias, J. P. Remeika, A. M. Clogston, V. B. Compton, J. P. Maita und H. J. Williams, *Physics* **2**, 293 (1966).

¹⁸ H. Bittner, H. Goretzki, F. Benesovsky und H. Nowotny, *Mh. Chem.* **94**, 518 (1963).

folgendes Verfahren angegeben, das sich auch für TiC^5 sehr gut bewährt hat: Die Gesamtladung Q_t innerhalb einer Atomosphäre t kann nach der Nebenquantenzahl l aufgeschlüsselt werden:

$$Q_t = \sum_l q_l^t.$$

Bei ScN und TiC zeigte sich, daß eine Ladungsverschiebung zwischen der p-artigen Ladung des Nichtmetallatoms und der d-artigen Ladung des Metallatoms den konvergenzbestimmenden Faktor ausmacht, während die anderen l -artigen Ladungen weitgehend konstant bleiben. Diese Analyse konnte benutzt werden, indem das Verhältnis von Eingabe- zu Ausgabepotential¹³ so gewählt wird, daß diese Ladungsverschiebung möglichst gedämpft ist und daher zu einer raschen Konvergenz führt (insgesamt sind 5 Iterationen durchgeführt worden). Bei NbN sind daher analog die Änderungen von q_p^{N} und q_d^{Nb} zwischen den Iterationen ein gutes Maß für die Konvergenz. Zwischen den letzten beiden Iterationen war diese Änderung kleiner als 0,01 Elektronenladungen. (Die maximale Änderung zwischen den ersten beiden Iterationen war etwa eine Elektronenladung.)

Die Änderung von $rV(r)$ innerhalb der Atomosphären von Iteration zu Iteration ist ebenfalls ein gutes Maß für Konvergenz. Die größte Abweichung von rV zwischen den letzten beiden Iterationen war 0,014 (Ryd \times Bohrradien) für $r = 1,84$ at.E. in der N-Sphäre und 0,012 für $r = 1,78$ at.E. in der Nb-Sphäre. Das in diesem Sinne selbstkonsistente Potential ist im Anhang 1 angegeben.

Als drittes Kriterium sei die Änderung der Energieeigenwerte angeführt. Zwischen den letzten beiden Iterationen ist die maximale Abweichung 0,009 Ryd, während sich die mittlere Änderung der Energien als 0,006 Ryd ergibt. Die selbstkonsistenten Energieeigenwerte sind für den feinen Raster (256 Punkte) in Anhang 2 angegeben. Berücksichtigt man die Näherungen, wie die „muffin-tin“-Form des Potentials, das Vernachlässigen relativistischer Effekte oder die „muffin-tin“-Form der Ladung beim Neuberechnen des Potentials im Iterationsprozeß, so scheint es nicht sinnvoll zu sein, die Konvergenz weiterzutreiben.

III. Ergebnisse

1. Bandstruktur, Zustandsdichte und Fermioberfläche

Die selbstkonsistente Bandstruktur ist entlang einiger Symmetrieachsen in der BZ in der Abb. 1 wiedergegeben, wobei ein Punkt in der Abbildung der Bandstruktur einen Zustand E_μ angibt, der durch den \vec{k} -Punkt in der BZ , die irreduzible Darstellung μ (zu diesem \vec{k} -Punkt) und

den Bandindex (Energie) bestimmt ist. Die *APW*-Methode gestattet, für jeden Zustand E_μ aus der Wellenfunktion die Ladung zwischen den Atomspären, $q_{zw}(E_\mu)$, zu berechnen und innerhalb der Sphäre t die Ladung weiter nach l aufzuschlüsseln, was mit $q_{ll}(E_\mu)$ bezeichnet werden soll^{6, 3}. Diese Werte werden für alle k -Punkte des 256-Punkte-Rasters

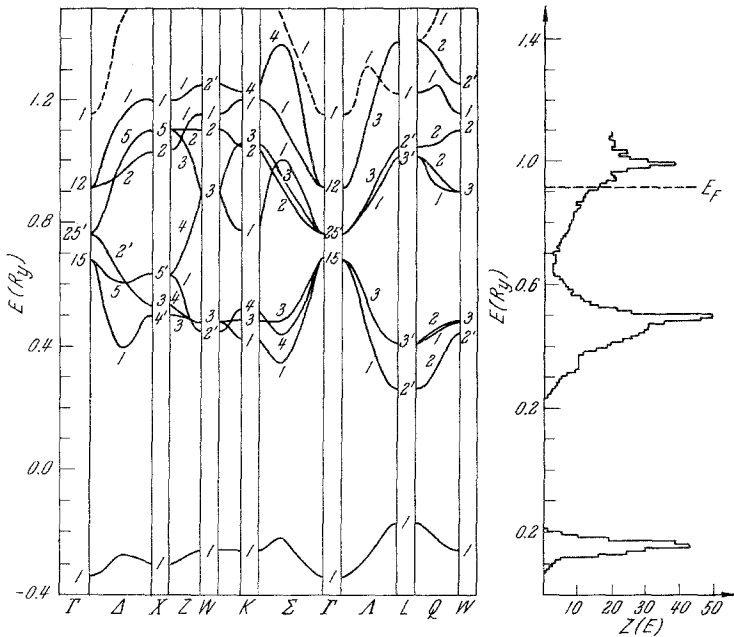


Abb. 1. Bandstruktur von NbN (N im Ursprung des Gitters) für $a = 4,40 \text{ \AA}$. Die Energieeigenwerte (in Ryd) sind relativ zu dem konstanten Potential zwischen den Atomspären angegeben. Fermi-Energie $E_F = 0,921 \text{ Ryd}$. Die Zustandsdichte $Z(E)$ ist in [Zahl der Zustände (Spin inbegriffen) pro primitiver Elementarzelle \times Rydberg] angegeben

der *BZ* bestimmt und sind für die letzte (selbstkonsistente) Iteration für den 32-Punkte-Raster in Tab. 2 angegeben.

Allgemein kann der Charakter eines Bandes aus seiner Lage (E_μ), der Symmetrie (μ) und der Ladungsverteilung $q_{ll}(E_\mu)$ festgestellt werden. Besonders einfach ist dies vor allem für die Semi-Rump fzustände (Tab. 1), da sie stark lokalisiert sind, noch weitgehend atomartigen Charakter besitzen und schmale Bänder bilden. Die Zustände des Nb-4s-Bandes bei etwa $-3,0 \text{ Ryd}^*$ haben etwa 98,5% der Ladung innerhalb der Niob-sphäre von dem $l = 0$ -Beitrag der Wellenfunktion, das Nb-4p-Band bei

* Alle Energien sind relativ zu dem konstanten Potential zwischen den Atomspären angegeben.

etwa $-1,4$ Ryd hat etwa $95,2\%$ der Ladung in der Nb-Sphäre von den $l = 1$ -Beiträgen. Das Band von $-0,34$ Ryd bis $-0,17$ Ryd hat im wesentlichen N-2s-Charakter, besitzt aber schon wesentlich mehr Beimischung anderer l -Komponenten, als die eben erwähnten Semi-Rumpfbänder. Dies ist auch der Grund, warum Semi-Rumpfbänder und Valenzbänder mit einem verschiedenen Raster in der *BZ* gerechnet werden. Das N-2s-Band ist durch eine Energielücke von $0,43$ Ryd von den folgenden Valenzbändern getrennt, die hauptsächlich N-2p- und Nb-4d-Charakter

Tabelle 2. Ladungsverteilung (in Prozenten) für einzelne Zustände (\vec{k} in $\frac{\pi}{2a}$, irreduzible Darstellung μ , Energiewert E_μ in Ryd): $q_{zw}(E_\mu)$ Ladung zwischen den Atomsphären; $q_{lt}(E_\mu)$ ist die Ladung (innerhalb der Atomsphäre l), die von der l -Komponente der Wellenfunktion stammt. Die Zustände E_μ oberhalb des p-d-Bandes sind durch einen Stern gekennzeichnet

| \vec{k} | Zustand | | N-sphäre | | | | Nb-sphäre | | | | $q_{zw}(E_\mu)$ |
|----------------|---------------|------------|-----------|-------|-------|-------|-----------|-------|-------|-------|-----------------|
| | μ | E_μ | $l=0$ | $l=1$ | $l=2$ | $l=3$ | $l=0$ | $l=1$ | $l=2$ | $l=3$ | |
| 000 | Γ_1 | $-3,0092$ | 0,36 | | | | 97,85 | | | | 1,78 |
| | | $-0,3433$ | 66,80 | | | | 9,11 | | | | 23,85 |
| | | $1,1585^*$ | 30,02 | | | | 17,16 | | | | 51,14 |
| | Γ_{15} | $-1,3969$ | | 0,40 | | 0,14 | | 97,30 | | 0,00 | 2,14 |
| | | $0,6783$ | | 78,79 | | 0,00 | | 1,87 | | 4,35 | 14,94 |
| | Γ_{12} | $0,9074$ | | | 5,48 | | | | 80,01 | | 14,40 |
| $\Gamma_{25'}$ | $0,7622$ | | | 3,04 | | | | 69,50 | | 27,23 | |
| 020 | Δ_1 | $-3,0010$ | 0,16 | 0,06 | 0,03 | 0,01 | 98,29 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 1,44 |
| | | $-1,4335$ | 1,07 | 0,08 | 0,23 | 0,01 | 0,11 | 94,30 | 0,00 | 0,00 | 4,18 |
| | | $-0,2750$ | 71,05 | 0,01 | 0,05 | 0,00 | 4,20 | 3,33 | 2,64 | 0,27 | 18,27 |
| | | $0,3950$ | 0,42 | 48,91 | 0,04 | 0,01 | 3,54 | 1,79 | 18,01 | 0,71 | 26,44 |
| | | $1,1364$ | 16,74 | 1,12 | 1,39 | 0,35 | 6,92 | 0,32 | 44,66 | 1,18 | 26,81 |
| | | $1,4728^*$ | 3,63 | 40,65 | 0,17 | 0,02 | 4,58 | 3,22 | 18,64 | 0,17 | 27,71 |
| | Δ_2 | $0,9634$ | | | 5,19 | 0,04 | | | 82,63 | 0,23 | 11,84 |
| | | $0,6243$ | | | 3,22 | 0,07 | | | 58,19 | 0,46 | 38,05 |
| | Δ_5 | $-1,4095$ | | 0,58 | 0,02 | 0,11 | | 96,52 | 0,01 | 0,01 | 2,75 |
| | | $0,6042$ | | 60,64 | 0,16 | 0,05 | | 3,79 | 12,31 | 2,28 | 20,69 |
| | | $1,0053$ | | 17,90 | 0,89 | 0,25 | | 0,05 | 65,90 | 1,17 | 13,66 |
| | 040 | X_1 | $-2,9927$ | 0,04 | | 0,11 | | 98,75 | | 0,00 | |
| $-0,3020$ | | | 72,85 | | 0,00 | | 0,97 | | 10,12 | | 15,92 |
| $1,1978$ | | | 18,18 | | 0,16 | | 0,12 | | 74,35 | | 6,69 |
| X_2 | | $1,0297$ | | | 4,88 | | | | 86,90 | | 8,04 |
| | | $0,5301$ | | | 3,41 | | | | 54,00 | | 42,56 |
| $X_{4'}$ | | $-1,4627$ | | 1,29 | | 0,02 | | 93,04 | | 0,00 | 5,64 |
| | | $0,5015$ | | 53,12 | | 0,07 | | 14,39 | | 0,00 | 32,31 |
| X_5 | | $1,0993$ | | | 0,04 | | | | 90,57 | | 9,09 |
| $X_{5'}$ | | $-1,4220$ | | 0,78 | | 0,09 | | 95,77 | | 0,02 | 3,33 |
| | | $0,6335$ | | 71,84 | | 0,02 | | 6,32 | | 2,56 | 19,16 |

Fortsetzung (Tabelle 2)

| \vec{k} | Zustand | | N-sphäre | | | | Nb-sphäre | | | | $q_{zw}(E_\mu)$ | |
|-----------|------------|----------|----------|-------|-------|-------|-----------|-------|-------|-------|-----------------|-------|
| | μ | E_μ | $l=0$ | $l=1$ | $l=2$ | $l=3$ | $l=0$ | $l=1$ | $l=2$ | $l=3$ | | |
| 220 | Σ_1 | — 2,9968 | 0,04 | 0,11 | 0,03 | 0,02 | 98,53 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,26 | |
| | | — 1,4531 | 1,97 | 0,02 | 0,14 | 0,01 | 0,05 | 92,75 | 0,02 | 0,00 | 5,00 | |
| | — 0,2179 | 74,62 | 0,01 | 0,05 | 0,00 | 1,13 | 5,99 | 2,85 | 0,66 | 14,58 | | |
| | 0,3395 | 0,30 | 42,23 | 0,04 | 0,05 | 6,24 | 0,58 | 17,43 | 0,44 | 32,59 | | |
| | 1,0060 | 1,59 | 11,81 | 0,52 | 0,53 | 0,02 | 0,06 | 71,17 | 0,25 | 13,72 | | |
| | 1,1288 | 6,70 | 8,30 | 2,50 | 0,24 | 3,60 | 0,04 | 63,53 | 1,00 | 13,87 | | |
| | 1,4707* | 4,46 | 12,07 | 3,62 | 0,09 | 1,20 | 11,52 | 11,66 | 3,83 | 50,78 | | |
| | Σ_2 | 0,9188 | | | 1,40 | 0,37 | | | 76,78 | 0,79 | 20,54 | |
| | Σ_3 | — 1,4263 | | 0,80 | 0,03 | 0,07 | | 95,37 | 0,04 | 0,00 | 3,68 | |
| | | 0,4801 | | 39,37 | 0,52 | 0,11 | | 6,40 | 21,13 | 0,36 | 31,97 | |
| | | 0,9558 | | 38,76 | 1,10 | 0,19 | | 0,26 | 38,92 | 2,33 | 18,12 | |
| | Σ_4 | — 1,4038 | | 0,02 | 0,36 | 0,01 | | 97,05 | 0,01 | 0,00 | 2,54 | |
| | | 0,4360 | | 52,24 | 0,01 | 0,08 | | 0,38 | 28,08 | 0,40 | 18,57 | |
| | 1,3879 | | 33,73 | 0,03 | 0,58 | | 0,00 | 62,01 | 0,07 | 3,24 | | |
| 240 | W_1 | — 1,4251 | 1,07 | | 0,23 | 0,02 | | 95,09 | 0,05 | 0,00 | 3,52 | |
| | | — 0,2559 | 74,27 | | 0,04 | 0,00 | | 2,94 | 8,08 | 0,33 | 14,22 | |
| | 1,1565 | 13,37 | | 1,54 | 0,03 | | 0,01 | 77,73 | 0,39 | 6,64 | | |
| | W_2 | 1,0991 | | | 0,02 | | | | 90,75 | | 8,95 | |
| | $W_{2'}$ | — 2,9927 | | 0,06 | 0,09 | 0,01 | 98,76 | | 0,00 | 0,00 | 1,09 | |
| | | 0,4437 | | 54,30 | 0,01 | 0,03 | 3,33 | | 19,75 | 1,04 | 21,35 | |
| | | 1,2491 | | 13,45 | 3,24 | 0,38 | 4,74 | | 68,53 | 0,54 | 8,97 | |
| | W_3 | — 1,4428 | | 1,03 | 0,02 | 0,04 | | 94,33 | 0,03 | 0,00 | 4,54 | |
| | | 0,4760 | | 40,56 | 0,51 | 0,09 | | 9,26 | 15,68 | 0,08 | 33,72 | |
| | | 0,8976 | | 29,11 | 1,34 | 0,21 | | 0,69 | 46,18 | 1,82 | 20,43 | |
| | 222 | L_1 | — 1,4759 | 2,76 | | 0,06 | | | 91,11 | | 0,01 | 6,04 |
| | | | — 0,1689 | 77,45 | | 0,00 | | | 8,63 | | 1,11 | 12,74 |
| | | 1,2234* | 6,16 | | 4,82 | | | 13,22 | | 6,89 | 68,82 | |
| $L_{2'}$ | | — 2,9967 | | 0,17 | | 0,03 | 98,54 | | 0,00 | | 1,26 | |
| | | 0,2614 | | 35,56 | | 0,09 | 8,55 | | 16,35 | | 39,37 | |
| | | 1,0468 | | 32,81 | | 0,43 | 1,62 | | 52,03 | | 12,44 | |
| L_3 | | — 1,4036 | | | 0,37 | | | 97,07 | | 0,01 | 2,53 | |
| $L_{3'}$ | | 0,4096 | | 48,57 | | 0,11 | | | 30,79 | | 20,23 | |
| | | 1,0101 | | 4,62 | | 0,69 | | | 81,64 | | 12,82 | |
| | | 1,3891 | | 34,49 | | 0,59 | | | 61,31 | | 3,25 | |

besitzen, aber auch Beiträge anderer l -Komponenten beinhalten. Dies wird noch später besprochen.

Es ist interessant zu sehen, wie sich die Bandstruktur mit der Gitterkonstante ändert. Es wird daher eine ähnliche Rechnung auch für eine Gitterkonstante $a = 4,702 \text{ \AA}$ durchgeführt¹⁹. Dieser Rechnung werden

¹⁹ $a = 4,702 \text{ \AA}$ als Gitterparameter für NbN ist bei *Wyckoff* angeführt, aber ein Druckfehler; *R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, Vol. I, S. 88, 2. Aufl. New York: Wiley. 1963.*

aber analog zu TiC^5 folgende α -Werte für das Austauschpotential zugrunde gelegt¹⁵: $\alpha_N = 0,7512$ und $\alpha_{Nb} = 0,7036$ innerhalb der beiden Atomsphären und $\alpha = 2/3$ außerhalb der Atomsphären. Vergleicht man die Bandstrukturen für die beiden Gitterkonstanten $a = 4,702 \text{ \AA}$ (Abb. 2) und $a = 4,40 \text{ \AA}$ (Abb. 1), so sollten die Unterschiede in der Näherung des Austauschpotentials in den beiden Rechnungen („opti-

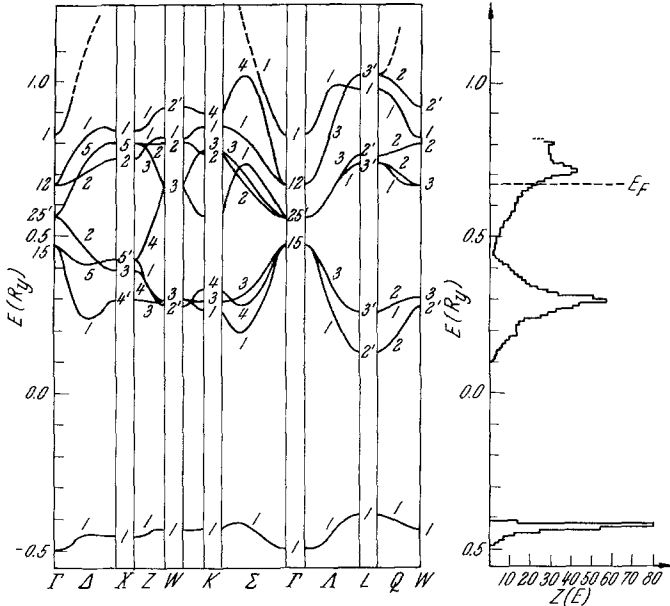


Abb. 2. Bandstruktur von NbN für $a = 4,702 \text{ \AA}$. $E_F = 0,6683 \text{ Ryd}$ (Einheiten siehe Abb. 1)

mierte“ α und ein gemittelter α -Wert) nur sehr geringe Effekte haben, wenn man die relativ kleinen Effekte bei der TiC-Bandstrukturrechnung berücksichtigt, wo α wesentlich mehr, nämlich von $\alpha = 1$ zu den „optimalen“ α variiert worden ist. Die beiden Bandstrukturen sind einander recht ähnlich, nur werden die Bänder ganz allgemein breiter, wenn die Gitterkonstante verkleinert wird und damit das Überlappen der einzelnen Funktionen verstärkt wird. So ist das N-2s-Band von 0,112 Ryd auf 0,174 Ryd und das p-d-Band von 0,892 Ryd auf 1,128 Ryd verbreitert worden, wenn die Gitterkonstante von 4,702 \AA auf 4,40 \AA reduziert wird. Im Folgenden soll aber nur die Bandstruktur entsprechend der Gitterkonstante $a = 4,40 \text{ \AA}$ besprochen und analysiert werden.

Zur Berechnung einer genauen Zustandsdichte mit Hilfe eines Histogrammverfahrens^{6, 20} ist die Kenntnis der Energiewerte von einer großen Anzahl von Punkten in der *BZ* notwendig. Die 256 Punkte, für welche die Eigenwerte mit Hilfe der *APW*-Methode bestimmt werden (Anhang 2), liefern nur ein recht grobes Histogramm. Da die Rechenzeit im wesentlichen von der Anzahl der nichtäquivalenten \vec{k} -Punkte abhängt, ist es nicht zweckmäßig, mit Hilfe der *APW*-Methode Energiewerte für einen viel feineren Raster in der *BZ* zu bestimmen. Dies kann jedoch durch eine *LCAO*-Interpolation (nach *Slater* und *Koster*²¹) zwischen den *APW*-Energien erreicht werden.

Connollys LCAO-Programm²² konnte für s- und p-Funktionen an den Stickstoffplätzen und d-Funktionen an den Niobplätzen im Gitter adaptiert werden. Die sich ergebenden Wechselwirkungsintegrale werden dabei als Parameter behandelt, die durch eine nichtlineare, kleinste Fehlerquadratrechnung so optimiert werden, daß die *LCAO*-Energien möglichst gut mit den *APW*-Energien übereinstimmen. Mit dieser Wahl der Basisfunktionen können nur das N-2s-Band und weitere 8 Bänder beschrieben werden, die dem N-2p- und den Nb-4d-Bändern entsprechen. Bei Γ und *L* überlappt aber bereits ein weiteres Band die überlappenden 8 p-d-Bänder. Dieses Band ist z. B. bei TiC und ScN durch eine Energielücke von den 8 p-d-Bändern getrennt. Die $q_{ll}(E_{\nu})$ -Werte für dieses Band (in Tab. 2 durch einen Stern gekennzeichnet) zeigen einen sehr hohen Prozentanteil der Ladung zwischen den Sphären und eine starke Mischung verschiedener *l*-Komponenten. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß es sich bei diesem Band schon um weitgehend freie Elektronen handelt, was eine Behandlung im *LCAO*-Formalismus erschwert. Eine einfache Erweiterung der *LCAO*-Basisfunktionen ist deshalb schwer, da man z. B. beim Hinzufügen einer weiteren s-Basisfunktion entscheiden muß, ob sie am N oder Nb angesetzt werden soll. Außerdem ist es schwierig, für die zusätzlichen Parameter, die sich durch Hinzufügen von weiteren Basisfunktionen ergeben, Anfangswerte in einer nichtlinearen Fehlerquadratrechnung zu finden. Aus diesen Gründen wurde daher dieses höchste Band nicht für die *LCAO*-Interpolation mitberücksichtigt. Dieser Umstand macht die Anpassung zwar nicht sehr gut, sollte aber die Zustandsdichte bis zur *Fermi*energie nicht wesentlich beeinflussen. Die maximale Abweichung der *LCAO*-Energien von den entsprechenden *APW*-Energien (Anhang 2) unterhalb der *Fermi*energie war 0,05 Ryd, die mittlere Abweichung betrug 0,018 Ryd.

²⁰ J. H. Wood, *Physic. Rev.* **126**, 517 (1962).

²¹ J. C. Slater und G. F. Koster, *Physic. Rev.* **94**, 1498 (1954).

²² J. W. D. Connolly, *Proc. 3rd I.M.R. Symposium, Electronic Density of States*, N.B.S. Spec. Publ. 323 (in Druck, 1970).

Die Energiebänder wurden unter Verwendung der optimierten Parameter für 131 072 (3345 nichtäquivalente) Punkte in der *BZ* interpoliert. Mit Hilfe eines Histogrammverfahrens konnte daraus die Zustandsdichte berechnet werden, die in Abb. 1 mit der Bandstruktur dargestellt ist. Durch Integration der Zustandsdichte wurde eine *Fermienergie* von

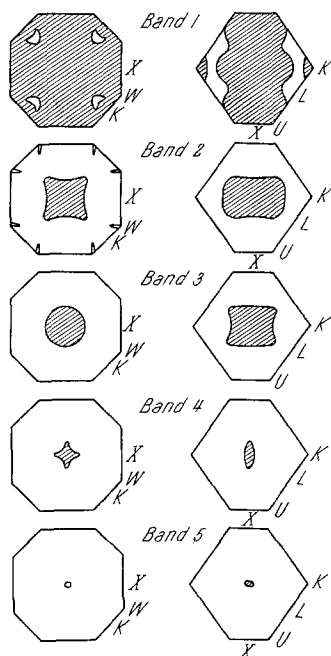


Abb. 3. Je zwei Schnitte durch die *Fermioberfläche* für die 5 nicht vollständig besetzten Bänder, wobei die schraffierten Flächen den Bereichen in der *BZ* entsprechen, die mit Elektronen besetzt sind

0,912 Ryd erhalten. Mit dieser *Fermienergie* sind die 4 Valenzbänder (Abb. 1) mit niedrigster Energie voll besetzt. Für die nächsten 5 Bänder sind je 2 Schnitte durch die *Fermi*fläche in Abb. 3 dargestellt, wobei die schraffierte Fläche den von Elektronen besetzten Teil in der *BZ* angibt.

2. Partielle *LCAO*-Zustandsdichten und *APW*-Charakterdichten

Die *LCAO*-Methode gestattet, die gesamte Zustandsdichte in die partiellen Zustandsdichten für N-2s, N-2p und Nb-4d aufzuspalten (Abb. 4). Diese Analyse zeigt, welchen Hauptcharakter die Bänder besitzen: das tiefliegende N-2s-Band mit einer ganz geringen Beimischung an Nb-4d ist von den überlappenden p-d-Bändern durch eine

Energielücke getrennt; tiefer in der Energie in den überlappenden p-d-Bändern haben die Zustände hauptsächlich p-Charakter mit einer Beimischung von d, bei höherer Energie zeigen die Zustände vorwiegend d-Charakter mit nur wenig p-Beiträgen. Zum Teil kann dies auch auf Grund der Symmetrie an der Bandstruktur selbst erkannt werden.

Da die partiellen Zustandsdichten nicht aus einer ab initio *LCAO*-Rechnung stammen, sondern mit Hilfe von optimierten Parametern von

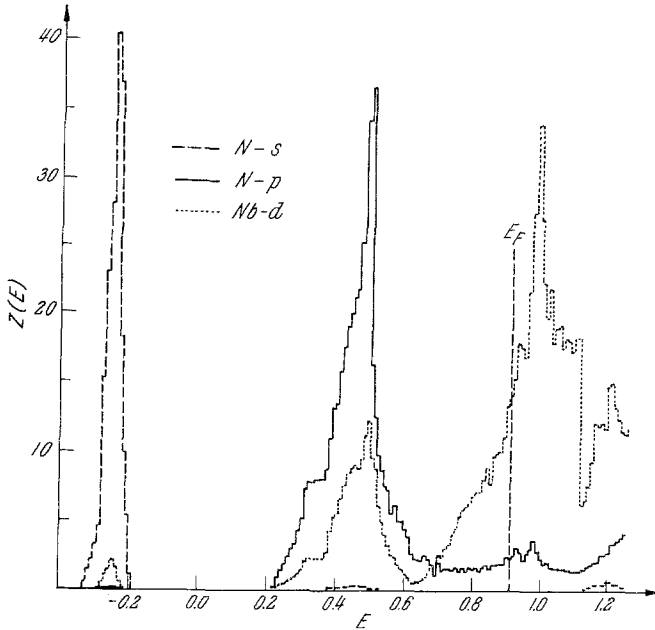


Abb. 4. Partielle *LCAO*-Zustandsdichten [Zahl der Zustände (Spin inbegriffen) pro primitiver Elementarzelle \times Rydberg] entsprechend den N-s-, N-p- und Nb-d-Funktionen

den *APW*-Eigenwerten hergeleitet werden, scheint es wichtig, diese Ergebnisse so gut als möglich mit *APW*-Daten zu vergleichen. Aus den $q_{it}(E_{\mu})$ -Werten kann mit einem Histogrammverfahren der *l*-Charakter $\chi_l^t(E)$ der Wellenfunktionen innerhalb der Atomosphäre *t* als Funktion der Energie bestimmt werden⁶. Diese Größe ist zwar nicht völlig äquivalent mit der partiellen Zustandsdichte, aber analog. Der Hauptunterschied besteht darin, daß die *APW*-Charakterdichte $\chi_l^t(E)$ räumlich auf die Atomosphären beschränkt ist. Da die *APW*-Rechnung nur für den 256-Punkte-Raster der *BZ* durchgeführt wird, muß dafür ein größeres Intervall ΔE für das Histogrammverfahren benützt werden als für die *LCAO*-Rechnung mit 131 072 Punkten in der *BZ*. Obwohl

ein größeres ΔE verwendet worden ist, treten doch noch Schwankungen in $\chi_l^t(E)$ auf, die auf den groben Raster in der *BZ* zurückzuführen sind. In Abb. 5 ist die partielle Zustandsdichte für N-2p mit der *APW*-

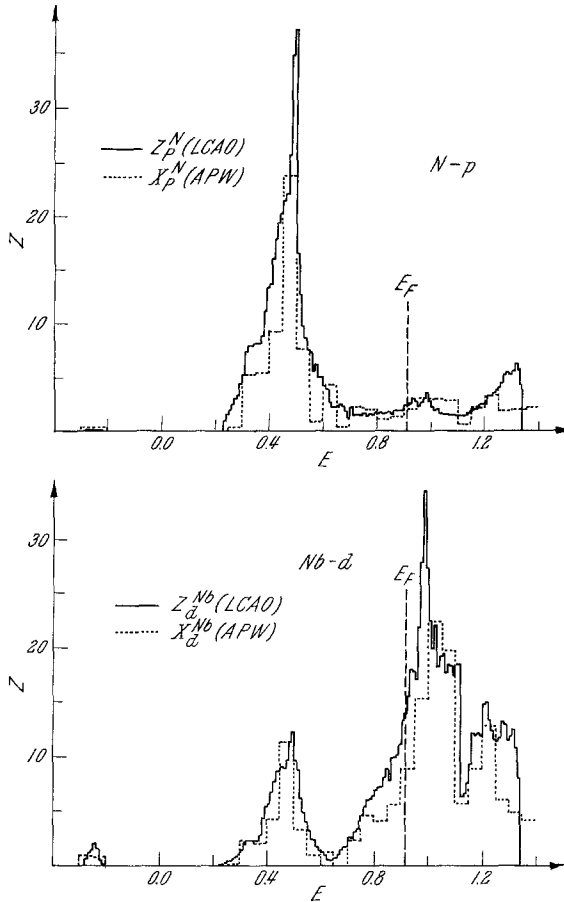


Abb. 5. Vergleich der partiellen *LCAO*-Zustandsdichten $Z_l^A(E)$ (von einer *l*-artigen Funktion an Atom *A*) mit den entsprechenden analogen *APW*-Charakterdichten $\chi_l^s(E)$ in der Atomsphäre *s* von der *l*-Komponente der Wellenfunktion. a) $Z_p^N(E)$ verglichen mit χ_p^N ; b) $Z_d^{Nb}(E)$ verglichen mit χ_d^{Nb}

Charakterdichte in der N-Sphäre für $l = 1$ verglichen, weiters zeigt die Abbildung den Vergleich der partiellen Nb-4d-Zustandsdichte mit der *APW*-Charakterdichte in der Nb-Sphäre für $l = 2$. Berücksichtigt man die verschiedene Herleitung dieser Größen, so ist die Ähnlichkeit jeden-

falls sehr auffallend. Allerdings kann damit nicht geprüft werden, wie weit Details in den *LCAO*-Kurven reell sind.

Die verschiedenen $\chi_l^t(E)$ -Kurven können unter Verwendung von Auswahlregeln für l (wie im Atom) näherungsweise zur Auswertung von

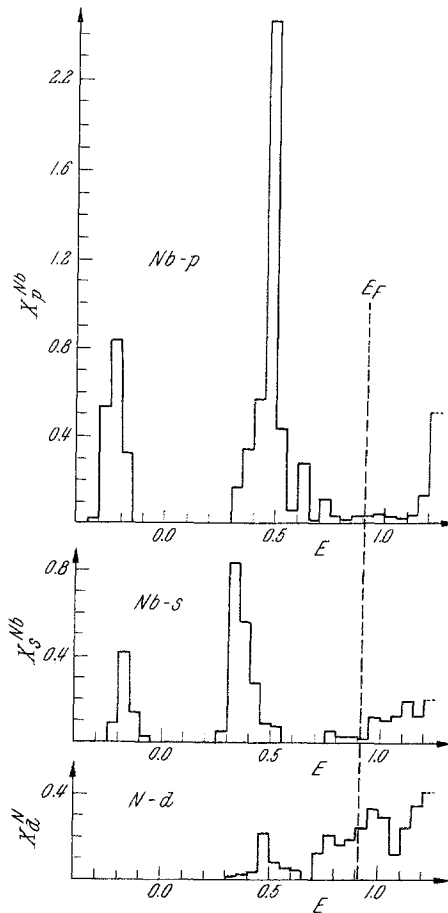


Abb. 6. Kleine Beiträge der *APW*-Charakterdichten $\chi_l^s(E)$ [Zahl der Zustände (Spin inbegriffen) pro Atomsphäre \times Rydberg] für Nb-p, Nb-s und N-d

Röntgenemissionsspektren verwendet werden. Dazu sind allerdings nicht nur die Hauptbeiträge (Abb. 4) wichtig, sondern auch die kleinen l -Beiträge (Abb. 6), falls das l der Hauptbeiträge durch die Auswahlregeln verboten ist.

3. Ladungsverteilung

Die Ladungsverteilung wird nach verschiedenen Methoden berechnet und die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Im Fall der *APW*-Methode kann aus den $q_{it}(E_{\mu})$ - und $q_{zw}(E_{\mu})$ -Werten der besetzten Zustände die Gesamtladungsverteilung bestimmt werden⁶: Q_{zw} ist die

Tabelle 3. Ladungsverteilung der Valenz- und Semi-Rumpfelektronen, berechnet nach verschiedenen Methoden. Im Fall der *APW*-Methode sind die selbstkonsistenten Ergebnisse angegeben, wobei die Ladung nach den „muffin-tin“-Bereichen der Elementarzelle aufgeschlüsselt ist: Q_{zw} ist die Ladung zwischen den Atomsphären, q_{it} ist die weitere Unterteilung der Ladung innerhalb der Atomsphäre t nach l

| Bereich | Valenz + Semi-Rumpf | | Semi-Rumpf (Nb-4s ² , 4p ⁶) | Valenz | |
|----------------------------|---------------------|----------|---|--------------|--------------|
| | <i>APW</i> | atomar * | <i>APW</i> | <i>APW</i> | <i>LCAO</i> |
| Q_{zw} | 2,667 | 2,657 | 0,248 | 2,419 | |
| N $l = 0$ | 1,525 | | 0,0309 | 1,495 | N-s 1,941 |
| $l = 1$ | 3,229 | | 0,0264 | 3,202 | N-p 4,759 |
| $l = 2$ | 0,0679 | | 0,0088 | 0,0591 | |
| $l = 3$ | 0,0095 | | 0,0028 | 0,0067 | |
| | <u>4,831</u> | 4,268 | <u>0,0689</u> | <u>4,762</u> | <u>6,700</u> |
| $\sum_{l=0}^{12} q_l^N$ | 4,834 | | | | |
| Nb $l = 0$ | 2,106 | | 1,971 | 0,134 | |
| $l = 1$ | 6,006 | | 5,710 | 0,297 | |
| $l = 2$ | 2,294 | | 0,0010 | 2,293 | Nb-d 3,300 |
| $l = 3$ | 0,0811 | | 0,0003 | 0,0808 | |
| | <u>10,487</u> | 11,075 | <u>7,682</u> | <u>2,804</u> | <u>3,300</u> |
| $\sum_{l=0}^{12} q_l^{Nb}$ | 10,499 | | | | |

* Berechnet von den überlagerten Elektronendichten der neutralen Atome.

Ladung zwischen den Atomsphären; innerhalb der Atomsphäre t ist wieder die weitere Unterteilung nach l möglich, q_l^t . Diese Werte sind für die Semi-Rumpf- und Valenzelektronen angegeben. Von den 8 Semi-Rumpfelektronen findet man 96% innerhalb der Nb-Sphäre mit den entsprechenden s- und p-Anteilen. Für ScN wurde gezeigt⁷, daß diese wenigen Prozente an Ladung außerhalb der Atomsphäre eine Behandlung der Semi-Rumpfstände als Band notwendig machen.

Für die Valenzelektronen ist neben der *APW*-Analyse auch die *LCAO*-Ladungsverteilung angegeben, die zumindestens denselben Trend

zeigt, wie die entsprechenden, aber nicht äquivalenten q_i^t . Im *APW*-Formalismus wird nämlich die räumliche Verteilung der Ladung in den verschiedenen Bereichen der Elementarzelle (Atomspären und Bereich dazwischen) bestimmt, während bei *LCAO* eine Unterteilung der Ladung nach der Art der Funktionen (C-s, C-p, Nb-d) möglich ist. Da bei *APW* der Bereich zwischen den Atomspären getrennt behandelt wird, ist es verständlich, daß die *LCAO*-Werte größer sind als die *APW*-Werte. Von den Valenzelektronen findet man 2,419 Elektronenladungen zwischen den Sphären. Teilt man diese Ladung zwischen den Sphären zu gleichen Teilen auf die beiden Atomspären auf, so hat die N-Sphäre 5,98 Elektronenladungen von den Valenzelektronen und die Nb-Sphäre 4,02, was auf einen ionischen Charakter hinweist, da die neutralen Atome je 5 Valenzelektronen besitzen. Vergleicht man weiters die *LCAO*-Ladungsverteilung mit den Konfigurationen der neutralen Atome N-2s²2p³ und Nb-4d³5s², so sieht man, daß vor allem die beiden Nb-5s-Elektronen auf das p-d-Band aufgeteilt werden, wenn der Kristall gebildet wird. Ein analoges Verhalten findet man bei allen Übergangsmetallcarbiden und -nitriden, nur ist das Verhältnis der p- und d-Anteile verschieden.

Von den überlagerten Elektronendichten der neutralen Atome, die auch zur Konstruktion des Startpotentials verwendet worden sind, konnte die Ladung ermittelt werden, die innerhalb der jeweiligen Atomspären auftreten würde. Vergleicht man diese Werte mit den Gesamtladungen von Valenz- plus Semi-Rumpfelektronen innerhalb der beiden Atomspären (nach der *APW*-Rechnung), so ergibt sich wieder, daß die Ladung am N zugenommen, die am Nb abgenommen hat. Es ist damit gewiß, daß ionische Bindungsbeiträge mitspielen.

Die Bandstruktur von NbN ist der von ScN⁷ ähnlich, was den Charakter der Bänder betrifft. Allerdings überlappen bei NbN die p- und d-Bänder etwas. TiC und VC sind untereinander recht ähnlich (z. B. in der Zustandsdichte), unterscheiden sich jedoch deutlich im Charakter der Bänder von NbN oder ScN. Diese kurzen Bemerkungen mögen darauf hinweisen, daß erst ein Vergleich der Bandstrukturen und daraus abgeleiteter Größen für eine Reihe von Übergangsmetallcarbiden und -nitriden ein besseres Verständnis dieser Verbindungsklasse ermöglicht. Wie weit es möglich ist, von einer Bandstrukturrechnung ausgehend experimentelle Daten auszuwerten, soll für eine Reihe dieser Verbindungen untersucht werden. Eine solche Arbeit ist in Vorbereitung.

Diese Arbeit wurde zum Teil durch den US-National Science Foundation Grant No. GP-16464 unterstützt, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei. Der Autor dankt Prof. Dr. H. Nowotny für seine Förderung, sowie Doz. Dr. A. Neckel und den Mitgliedern des Quantum Theory Projects für viele wertvolle Hinweise.

Anhang 1

Die selbstkonsistenten „muffin-tin“-Potentiale (für $\alpha = 4,4 \text{ \AA}$) für NbN (bezogen auf das konstante Potential zwischen den Atomsphären) sind für jeden zweiten Radiuswert r (in at.E) in der Form $-rV(r)$ (V in Rydberg) tabelliert. In der Rechnung wurde tatsächlich ein doppelt so feiner Radiusraster verwendet

Stickstoffsphäre

| r | $-rV(r)$ | r | $-rV(r)$ | r | $-rV(r)$ |
|---------|----------|---------|----------|---------|----------|
| 0,00231 | 13,94059 | 0,10182 | 11,39677 | 0,37951 | 7,02539 |
| 0,00463 | 13,88068 | 0,10645 | 11,29226 | 0,39802 | 6,81887 |
| 0,00694 | 13,82029 | 0,11108 | 11,18933 | 0,41654 | 6,61994 |
| 0,00926 | 13,75948 | 0,11570 | 11,08799 | 0,43505 | 6,42837 |
| 0,01157 | 13,69833 | 0,12033 | 10,98820 | 0,45356 | 6,24389 |
| 0,01388 | 13,63686 | 0,12496 | 10,88995 | 0,47208 | 6,06617 |
| 0,01620 | 13,57517 | 0,12959 | 10,79321 | 0,49059 | 5,89484 |
| 0,01851 | 13,51328 | 0,13422 | 10,69794 | 0,50910 | 5,72947 |
| 0,02083 | 13,45125 | 0,13885 | 10,60414 | 0,54513 | 5,41485 |
| 0,02314 | 13,38912 | 0,14810 | 10,42078 | 0,58315 | 5,11898 |
| 0,02546 | 13,32692 | 0,15736 | 10,24284 | 0,62018 | 4,83896 |
| 0,02777 | 13,26471 | 0,16661 | 10,07005 | 0,65720 | 4,57261 |
| 0,03008 | 13,20250 | 0,17587 | 9,90213 | 0,69423 | 4,31834 |
| 0,03240 | 13,14035 | 0,18513 | 9,73882 | 0,75828 | 3,84209 |
| 0,03471 | 13,07826 | 0,19438 | 9,57983 | 0,84233 | 3,40522 |
| 0,03703 | 13,01631 | 0,20364 | 9,42491 | 0,91638 | 3,00534 |
| 0,03934 | 12,95450 | 0,21290 | 9,27381 | 0,99043 | 2,64098 |
| 0,04165 | 12,89284 | 0,22215 | 9,12630 | 1,06449 | 2,31078 |
| 0,04397 | 12,83136 | 0,23141 | 8,98218 | 1,13853 | 2,01334 |
| 0,04628 | 12,77009 | 0,24067 | 8,84123 | 1,21259 | 1,74708 |
| 0,05091 | 12,64830 | 0,24992 | 8,70331 | 1,28664 | 1,51040 |
| 0,05554 | 12,52754 | 0,25918 | 8,56821 | 1,36069 | 1,30170 |
| 0,06017 | 12,40796 | 0,26844 | 8,43582 | 1,43474 | 1,11944 |
| 0,06479 | 12,28967 | 0,27769 | 8,30602 | 1,50879 | 0,96214 |
| 0,06942 | 12,17274 | 0,28695 | 8,17867 | 1,58284 | 0,82857 |
| 0,07405 | 12,05726 | 0,29620 | 8,05369 | 1,65689 | 0,71759 |
| 0,07868 | 11,94326 | 0,30546 | 7,93100 | 1,73094 | 0,62841 |
| 0,08331 | 11,83079 | 0,31472 | 7,81053 | 1,80499 | 0,56042 |
| 0,08794 | 11,71991 | 0,32397 | 7,69221 | 1,87905 | 0,51333 |
| 0,09256 | 11,61060 | 0,34249 | 7,46187 | 1,95310 | 0,48717 |
| 0,09719 | 11,50288 | 0,36100 | 7,23967 | 2,02715 | 0,48238 |

Niobosphäre

| r | $-rV(r)$ | r | $-rV(r)$ | r | $-rV(r)$ |
|---------|----------|---------|----------|---------|----------|
| 0,00128 | 81,53271 | 0,05905 | 64,01334 | 0,38513 | 25,79913 |
| 0,00257 | 81,06128 | 0,06162 | 63,40834 | 0,42621 | 23,60904 |
| 0,00385 | 80,58786 | 0,06419 | 62,81421 | 0,46729 | 21,71503 |
| 0,00514 | 80,11400 | 0,06676 | 62,23042 | 0,50837 | 20,06293 |
| 0,00642 | 79,64148 | 0,06932 | 61,65669 | 0,54945 | 18,60556 |
| 0,00770 | 79,17125 | 0,07189 | 61,09245 | 0,59053 | 17,30525 |
| 0,00899 | 78,70427 | 0,07446 | 60,53738 | 0,63161 | 16,13446 |
| 0,01027 | 78,24112 | 0,07703 | 59,99126 | 0,67269 | 15,07370 |
| 0,01155 | 77,78239 | 0,08216 | 58,92424 | 0,71377 | 14,10895 |
| 0,01284 | 77,32855 | 0,08730 | 57,88937 | 0,75485 | 13,22905 |
| 0,01412 | 76,87979 | 0,09243 | 56,88507 | 0,79594 | 12,42364 |
| 0,01541 | 76,43625 | 0,09757 | 55,90981 | 0,87810 | 10,99634 |
| 0,01669 | 75,99817 | 0,10270 | 54,96249 | 0,96026 | 9,75806 |
| 0,01797 | 75,56523 | 0,10784 | 54,04195 | 1,04242 | 8,66312 |
| 0,01926 | 75,13795 | 0,11297 | 53,14693 | 1,12458 | 7,68514 |
| 0,02054 | 74,71576 | 0,11811 | 52,27658 | 1,20674 | 6,80787 |
| 0,02182 | 74,29878 | 0,12324 | 51,42978 | 1,28890 | 6,01923 |
| 0,02311 | 73,88692 | 0,12838 | 50,60542 | 1,37106 | 5,30905 |
| 0,02439 | 73,48001 | 0,13365 | 49,02017 | 1,45322 | 4,66817 |
| 0,02568 | 73,07800 | 0,14892 | 47,51315 | 1,53538 | 4,08862 |
| 0,02824 | 72,28807 | 0,15919 | 46,07742 | 1,61755 | 3,56360 |
| 0,03081 | 71,51613 | 0,16946 | 44,70711 | 1,69971 | 3,08752 |
| 0,03338 | 70,76122 | 0,17973 | 43,39746 | 1,78187 | 2,65597 |
| 0,03595 | 70,02249 | 0,20027 | 40,94452 | 1,86403 | 2,26563 |
| 0,03851 | 69,29933 | 0,22081 | 38,69336 | 1,94619 | 1,91403 |
| 0,04108 | 68,59111 | 0,24135 | 36,62184 | 2,02835 | 1,59929 |
| 0,04365 | 67,89734 | 0,26189 | 34,70897 | 2,11051 | 1,32002 |
| 0,04622 | 67,21748 | 0,28243 | 32,93668 | 2,19267 | 1,07508 |
| 0,04878 | 66,55127 | 0,30297 | 31,29106 | 2,27483 | 0,86342 |
| 0,05135 | 65,89818 | 0,32351 | 29,76198 | 2,35700 | 0,68423 |
| 0,05392 | 65,25778 | 0,34405 | 28,34155 | 2,43916 | 0,53679 |
| 0,05649 | 64,62967 | 0,36459 | 27,02284 | 2,52132 | 0,42075 |

Anhang 2

Energieeigenwerte E_μ (in Ryd), bez. auf das konstante Potential zwischen den Atomsphären. (Für den 32-Punkte-Raster sind die Energien bereits in Tab. 2 angegeben.) Der Wellenvektor ist in Einheiten $\frac{\pi}{2a}$ gegeben. In dieser Energieskala liegt die *Fermi*-Energie bei 0,921 Ryd

| \vec{k} | μ | E_μ | \vec{k} | μ | E_μ | \vec{k} | μ | E_μ | | |
|------------|---------------|-------------|-----------|----------|----------|-------------|----------|----------|--------|--------|
| 010 | Δ_1 | — 0,3151 | 140 | Z_1 | — 0,4988 | 121 | + | — 0,2262 | | |
| | | 0,5160 | | | 0,7320 | | | 0,3478 | | |
| | | 1,0427 | | | 1,0798 | | | 0,4538 | | |
| | | 1,2610 | | | | | | 0,8135 | | |
| | Δ_2 | 0,9234 | | | — 0,2802 | | | | 1,0012 | |
| | $\Delta_{2'}$ | 0,7144 | | | 0,5265 | | | | 1,2594 | |
| Δ_5 | 0,6280 | 1,1152 | | — 0,4851 | | | | | | |
| 030 | Δ_1 | — 0,2850 | | Z_2 | 1,2178 | | | 0,9909 | | |
| | | 0,4386 | | Z_3 | 1,0994 | | | 1,1946 | | |
| | | 1,1968 | | Z_4 | 0,4902 | 131 | + | — 0,2402 | | |
| | | 1,5486 | | | 1,0446 | | | 0,3833 | | |
| | Δ_2 | 1,0091 | | 0,4924 | 0,4610 | | | | | |
| | $\Delta_{2'}$ | 0,5552 | | 0,7298 | 0,7773 | | | | | |
| Δ_5 | 0,6192 | 230 | + | — 0,2360 | 1,0626 | | | | | |
| 1,0871 | 0,3815 | | | 1,2571 | | | | | | |
| 110 | Σ_1 | | | — 0,2883 | | | 0,4659 | | | 0,4998 |
| | | | | 0,4787 | | | 0,9245 | | | 1,0476 |
| | | | | 0,8990 | | | 1,1690 | | | 1,2155 |
| | | | | 0,9985 | | | 1,3191 | | | |
| | Σ_2 | 1,2988 | | — 0,4736 | 221 | + | — 0,1952 | | | |
| | Σ_3 | 0,8057 | | 0,9044 | | | 0,3021 | | | |
| | 0,5664 | | 1,0644 | 0,4460 | | | | | | |
| | 0,8462 | | | 0,9550 | | | | | | |
| Σ_4 | 0,5190 | 330 | K_1 | — 0,2590 | | | | | 1,0278 | |
| 1,1596 | | | | 0,4229 | | | | 1,2488 | | |
| | | | | 0,7697 | | — 0,4214 | | | | |
| 120 | + | | | — 0,2502 | | | 1,2030 | | | 0,9615 |
| | | | | 0,3788 | | K_2 | 1,0441 | | | 1,3863 |
| | | | | 0,4997 | | K_3 | 0,4814 | | | |
| | | 1,0010 | | | 1,0554 | 231 | Q_1 | — 0,2155 | | |
| | 1,0689 | | K_4 | 0,5143 | 0,4507 | | | | | |
| | 1,2392 | | | 1,2276 | 0,9128 | | | | | |
| — 0,5199 | | | | 1,2497 | | | | | | |
| 0,7615 | 111 | Λ_1 | — 0,2625 | | 1,5037 | | | | | |
| 0,9828 | | | | 0,4269 | | | | 0,3384 | | |
| | | | | 0,8692 | | 0,4519 | | | | |
| | | | | 1,3143 | | 0,9537 | | | | |
| 130 | | | + | — 0,2623 | | Λ_3 | 0,4991 | | | 1,0581 |
| | | | | 0,4212 | | | 0,8725 | | | 1,3284 |
| | 0,5199 | | | | 1,1709 | | | | | |
| | 1,0453 | | | | | | | | | |
| | 1,1075 | | | | | | | | | |
| | 1,2525 | | | | | | | | | |