

Theorie der Stapelfehlerenergie kubisch-flächenzentrierter Metalle*

Von HORST STATZ

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart
und dem Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart
(Z. Naturforsch. 17 a, 906—921 [1962]; eingegangen am 27. Juli 1962)

Ein Stapelfehler erstreckt sich über die ganze Breite eines Kristalls. In einer Einelektronentheorie wird die Wellenfunktion der Elektronen des obersten, besetzten Bandes nach WANNIER-Funktionen entwickelt, deren Zentren die Gitterpunkte des gestörten Gitters sind. Die Entwicklungskoeffizienten lassen sich angeben. Der Zusammenhang zwischen der Elektronenenergie E und dem Ausbreitungsvektor \mathbf{k} ist eine FOURIER-Entwicklung im \mathbf{k} -Raum. Für die Änderung der \mathbf{k} -Eigenwerte und damit der Energieeigenwerte des Leitungsbandes beim Einbau eines Stapelfehlers läßt sich eine Gleichung angeben, die geschlossen gelöst werden kann. Die Summation bzw. Integration über die besetzten Zustände gibt die gesuchte Stapelfehlerenergie γ . Eine Berechnung von γ erfordert die Kenntnis gewisser Matrixelemente zwischen WANNIER-Funktionen. Die Stapelfehlerenergie erweist sich als sehr empfindlich gegenüber kleinen Schwankungen dieser Matrixelemente. Die vorliegende Methode eignet sich auch zur Behandlung anderer, ebener Grenzflächen. Ferner ist eine Ausdehnung auf mehrere Bänder möglich.

Die Atome im Kristallgitter kubisch-flächenzentrierter Metalle bilden eine dichteste Kugelpackung, wobei die dichtest gepackten (111)-Ebenen in einer Dreischichtenfolge aufeinandergestapelt sind. Wird nun die regelmäßige Schichtenfolge unterbrochen, etwa durch Herausnahme einer (111)-Ebene oder durch den Einbau einer zusätzlichen Ebene, aber so, daß die dichteste Packung nicht zerstört wird, dann spricht man von einem Stapelfehler. Die beiden genannten Beispiele werden als Stapelfehler 1. und 2. Art bezeichnet.

Gegenüber dem ungestörten Gitter besitzt das Gitter mit Stapelfehler eine höhere Energie. Der Stapelfehler stellt eine Art von innerer Grenzfläche dar, zu deren Bildung eine Grenzflächenenergie nötig ist. Die Berechnung dieser sog. Stapelfehlerenergie, einer Energie pro Fläche, ist das Ziel dieser Arbeit. Dabei handelt es sich nicht um eine Aufgabe der Elastizitätstheorie, sondern der Elektronentheorie, da ein Stapelfehler, der sich über die ganze Breite des Kristalls erstreckt, keine inneren Spannungen hervorruft. Die bei einem Stapelfehler geringerer Breite an den Rändern auftretenden Verzerrungsenergien gehören definitionsgemäß nicht zur Grenzflächenenergie.

In der Theorie der plastischen Verformung der Metalle spielt die Stapelfehlerenergie γ als Materialkonstante eine wichtige Rolle. Bekanntlich erfolgt die plastische Verformung durch Gleiten der Versetzun-

gen unter dem Einfluß einer äußeren Schubspannung. In einem kubisch-flächenzentrierten Kristall können nun die Versetzungen, die eine (111)-Ebene als Gleitebene besitzen, in zwei parallele Halbversetzungen aufspalten, wobei sich dann zwischen ihnen ein Stapelfehlerband aufspannt¹. Die dabei entstehenden Stapelfehler gehören zur ersten Art und sind deshalb für uns am wichtigsten. Die Breite der Aufspaltung bestimmt sich aus dem Gleichgewicht zwischen dem Energiegewinn aus der Abstoßung der parallelen Halbversetzungen und dem Energieverbrauch zur Bildung der Stapelfehlerfläche: Je kleiner die Stapelfehlerenergie γ , desto größer die Aufspaltung und umgekehrt. Bei kleiner Stapelfehlerenergie γ ist die Aufspaltung direkt proportional $1/\gamma$.

Die Breite der Aufspaltung wirkt sich nun stark auf das plastische Verhalten der betreffenden Metalle aus. Zwei Effekte seien besonders hervorgehoben: 1. Beim Gleiten müssen die Versetzungen die sog. Waldversetzungen schneiden; dabei bilden sich Versetzungssprünge. Bei aufgespaltenen Versetzungen muß die Aufspaltung an der Schnittstelle rückgängig gemacht werden, was zu einer Erhöhung der zum Gleiten notwendigen äußeren Schubspannung führt. Dies macht sich besonders im Teil I der Verfestigungskurve bemerkbar, wo neben den elastischen Wechselwirkungen rund die Hälfte der gesamten äußeren Schubspannung auf die Schneidprozesse

* Dissertation (Teil I) Technische Hochschule, Stuttgart 1962.

¹ A. SEEGER, Handbuch der Physik VII/1, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956.



entfällt. 2. Im Falle aufgespaltener Schraubenversetzungen ist die Stapelfehlerebene gegenüber den anderen (111)-Ebenen als Gleitebene ausgezeichnet. Dies hat eine beträchtliche Hemmung der bei Beginn des Teils III der Verfestigungskurve einsetzen der Quergleitung zur Folge. Auch hier besteht wieder eine starke Abhängigkeit von der Aufspaltung und damit von γ , wie SCHÖCK, SEEGER² und WOLF³ zeigen konnten.

Erwähnt sei ferner der Einfluß der Aufspaltung auf den elektrischen Widerstand. Der elektrische Widerstand ist proportional der Fläche des Stapelfehlers⁴.

Eine Übersicht über die experimentellen Bestimmungsmethoden der Stapelfehlerenergie, wie sie bis 1956 bekannt waren, gibt SEEGER¹. In jüngerer Zeit haben SEEGER, BERNER und WOLF⁵ aus der oben beschriebenen Abhängigkeit der Quergleitung von der Aufspaltung der Schraubenversetzungen die Stapelfehlerenergie für Cu, Ag, Au, Ni und Al bestimmt. Die Stapelfehlerenergien der uns interessierenden einwertigen Metalle ergeben sich zu $\gamma_{\text{Cu}} \approx 169$, $\gamma_{\text{Ag}} \approx 65$ ⁶, $\gamma_{\text{Au}} \lesssim 25$ ⁷ (alle Werte in erg/cm²). Interessant ist, daß die Stapelfehlerenergie für Cu wesentlich höher liegt als der früher angenommene Wert von ungefähr 40 erg/cm².

Weitere Bestimmungsmöglichkeiten ergeben sich aus den Elektronenmikroskop-Durchstrahlungsaufnahmen dünner Metallfolien. Hier sind zu erwähnen die Ausmessungen von Versetzungskosten aufgespaltener Versetzungen⁸ und Stabilitätsbetrachtungen über die Konzentration und die Größe von Stapelfehlertetraedern und ebenen Ansammlungen von Leerstellen⁷.

Theoretische Berechnungen der Stapelfehlerenergie haben von der Elektronenstruktur der betreffenden Metalle auszugehen. Hierbei spielen die Wechselwirkungen der abgeschlossenen Elektronenschalen der Ionenrümpfe praktisch keine Rolle, da beim Einbau eines Stapelfehlers Anzahl und Abstände der zwölf nächsten Nachbarn eines Atoms nicht geändert werden. Den Hauptbeitrag zur Stapelfehlerenergie liefern die Leitungselektronen.

Die einzige bis jetzt bekannte Arbeit, die das Problem der Stapelfehlerenergie elektronentheoretisch behandelt und über qualitative Betrachtungen hinausgeht, stammt von ATTREE und PLASKETT⁹. Ähnlich wie es BLOCH für den idealen Kristall getan hat, wird dort mit Hilfe des FLOQUETSchen Theorems eine Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung für ein Kristallgitter entwickelt, dessen Periodizität in einer Richtung infolge von einem oder mehreren Stapelfehlern unterbrochen ist. Um die Summe aller Verschiebungen der Energieniveaus angeben zu können, müssen ATTREE und PLASKETT auf die Näherung nahezu freier Leitungselektronen zurückgreifen — eine Näherung, die nach den Untersuchungen über die Gestalt der FERMI-Flächen der Edelmetalle¹⁰ und nach den neuesten Bandrechnungen für Cu¹¹ nicht mehr berechtigt ist. Das benützte Gitterpotential ist ein von jedem Gitterpunkt ausgehendes, abgeschirmtes COULOMB-Potential und wird nur durch Störungsrechnung erster Ordnung berücksichtigt. Die Zahlenwerte, die sich auf Cu beziehen, sind sehr klein und erreichen nur für eine schon sehr schwache Abschirmung eine Größenordnung von ungefähr 20 erg/cm².

Die vorliegende Theorie macht keinen Gebrauch von der Näherung quasifreier Elektronen und sphärischer Energieflächen. Den Ausgangspunkt bildet ein Verfahren, das sich bei der Behandlung des elektrischen Widerstands von Stapelfehlern als sehr brauchbar erwiesen hat¹². Im Rahmen der Ein-elektronentheorie entwickelt man die Wellenfunktionen der Leitungselektronen nach WANNIER-Funktionen, deren Zentren mit den durch den Stapelfehler verschobenen Gitterpunkten übereinstimmen. Zu beiden Seiten des Stapelfehlers, der sich über die ganze Breite des Kristalls erstrecken soll, hat man ungestörte, nur gegeneinander verschobene Kristallhälften, so daß, dank der Lokalisierung der WANNIER-Funktionen auf die Umgebung eines Gitterplatzes, nur in der Nachbarschaft des Stapelfehlers andere Entwicklungskoeffizienten und Matrixelemente als im idealen Gitter auftreten. Im idealen Gitter ist aber die Entwicklung nach WANNIER-Funktionen bekannt.

² G. SCHÖCK u. A. SEEGER, Rep. Conf. Defects Solids, Phys. Soc., Lond. 1955.

³ H. WOLF, Z. Naturforsch. **15a**, 180 [1960].

⁴ A. SEEGER, Canad. J. Phys. **34**, 1219 [1956].

⁵ A. SEEGER, R. BERNER u. H. WOLF, Z. Phys. **155**, 247 [1959].

⁶ M. AHLERS u. P. HAASEN, Z. Metallkde. **53**, 302 [1962].

⁷ G. CZYZEK, A. SEEGER u. S. MADER, phys. stat. sol. **2**, 558 [1962].

⁸ M. J. WHELAN, Proc. Roy. Soc., Lond. A **249**, 144 [1958].

⁹ R. W. ATTREE u. J. S. PLASKETT, Phil. Mag. **1**, 885 [1956].

¹⁰ W. A. HARRISON u. M. B. WEBB, The Fermi Surface, John Wiley & Sons, New York 1960.

¹¹ B. SEGALL, Phys. Rev. **125**, 109 [1962].

¹² A. SEEGER u. H. STATZ, phys. stat. sol. **2**, 857 [1962].

Die Energie als Funktion des Ausbreitungsvektors \mathbf{k} ist in unserer Theorie durch eine FOURIER-Reihe gegeben. Dies trägt der Tatsache Rechnung, daß E eine periodische Funktion im \mathbf{k} -Raum sein muß. Ferner lassen sich dadurch auf analytisch einfache Weise schon mit wenigen Reihengliedern solche Energieflächen beschreiben, die nahe der FERMI-Energie solch komplizierte Formen annehmen, wie sie aus den Experimenten von PIPPARD und SHOENBERG¹⁰ bekannt sind.

Unsere Rechnungen beziehen sich auf die einwertigen Metalle Cu, Ag, Au und behandeln nur ein oberstes Leitungsband. Überlappung mit anderen Bändern, wie sie aus den Bandrechnungen von SEGALL¹¹ hervorgeht, ist nicht enthalten, kann aber bei einer Zahlenrechnung durch die Anpassung der FOURIER-Koeffizienten der Energie in gewissem Maße berücksichtigt werden. Prinzipiell läßt sich jedoch unsere Theorie auch auf mehrere Bänder ausdehnen, was allerdings einen erhöhten Aufwand bedeutet.

Beschränkt man sich in den Matricelementen auf die Wechselwirkung zwischen WANNIER-Funktionen übernächster Nachbarn, dann kann die Verschiebung ΔE der einzelnen Energieniveaus beim Einbau eines Stapelfehlers geschlossen angegeben werden. Man erfaßt dabei die Streuzustände am Stapelfehler. Gebundene Zustände treten erst in höheren Näherungen auf. Als Endformel erhält man für die Stapelfehlerenergie nur noch ein Integral, in dem wenige Parameter stehen, welche die ganze Information über den Stapelfehler enthalten. Die Integration läßt sich numerisch durchführen.

Unsere Methode ist nicht nur auf das vorliegende Problem beschränkt, sondern eignet sich auch zur Behandlung anderer Grenzflächen wie Stapelfehler 2. Art und kohärenten Zwillingsgrenzen.

§ 1. Entwicklung nach Wannier-Funktionen

Die WANNIER-Funktionen $a_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ aller Bänder n und aller Gitterpunkte \mathbf{R}_j in einem sog. Grundgebiet eines Kristalls bilden einen vollständigen, orthonormalen Funktionensatz und können deshalb als Basissystem zur Entwicklung einer Funktion dienen. Die Entwicklung der BLOCH-Funktionen lautet per definitionem

$$b_{nt}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{G}} \sum_{\mathbf{R}_j} \exp\{i \mathbf{k} \mathbf{R}_j\} a_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j). \quad (1.1)$$

Hier ist $1/\sqrt{G}$ ein Normierungsfaktor, wobei mit G

die Anzahl der Gitterpunkte im Grundgebiet bezeichnet wurde. Die Summation läuft über alle Gitterpunkte \mathbf{R}_j . Gl. (1.1) läßt sich auch nach $a_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ auflösen, indem man mit $\exp\{-i \mathbf{k} \mathbf{R}_j\}$ multipliziert und über die G diskreten \mathbf{k} -Werte summiert:

$$a_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = \frac{1}{\sqrt{G}} \sum_{\mathbf{k}} \exp\{i \mathbf{k} \mathbf{R}_i\} b_{nt}(\mathbf{r}). \quad (1.2)$$

Zur Berechnung der WANNIER-Funktionen eines Bandes genügt die Kenntnis der BLOCH-Funktionen eines Bandes und umgekehrt. Daher bilden die WANNIER-Funktionen eines Bandes ebensowenig ein vollständiges Funktionensystem wie die BLOCH-Funktionen nur eines Bandes. Die vollständige Entwicklung einer beliebigen Funktionen muß außer einer Summation über die Gitterpunkte auch noch eine Summation über alle Bänder enthalten:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_m \sum_{\mathbf{R}_i} \Phi_m(\mathbf{R}_i) a_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i). \quad (1.3)$$

(Die Koeffizienten sind nicht Funktionen einer kontinuierlichen Variablen, sondern hängen von den diskreten Koordinaten der Gitterpunkte ab.) Setzt man diesen Ansatz in die SCHRÖDINGER-Gleichung

$$H_0 \psi = E \psi \quad (1.4)$$

eines ungestörten Kristalls ein, dann erhält man nach Multiplikation mit $a_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ und Integration über das Volumen des Grundgebietes ein System von Differenzgleichungen für die Koeffizienten $\Phi_n(\mathbf{R}_i)$:

$$\sum_{\mathbf{R}_j} \epsilon_n(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \Phi_n(\mathbf{R}_j) = E_n \Phi_n(\mathbf{R}_i) \quad (1.5)$$

(für alle \mathbf{R}_i und n).

Dabei haben wir für die Matricelemente, die nur noch von der Differenz $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$ abhängen, folgende Abkürzung gebraucht:

$$\epsilon_n(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) = \int a_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) H_0 a_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) d\tau. \quad (1.6)$$

Alle Matricelemente mit gemischten Bandindizes verschwinden. Daher zerfällt das Gleichungssystem (1.5) in Untersysteme, die sich jeweils auf ein Band beziehen. Aus (1.5) lassen sich dann prinzipiell die Energieniveaus E_n und die Koeffizientenfunktionen Φ_n eines Bandes unabhängig von denen anderer Bänder bestimmen. Der Ansatz

$$\Phi_n(\mathbf{R}_i) = \exp\{i \mathbf{k} \mathbf{R}_i\}, \quad (1.7)$$

wie er auch aus (1.1) folgt, befriedigt simultan alle Gleichungen des Systems (1.5) und liefert den Zu-

sammenhang zwischen E und \mathfrak{f} in Form einer FOURIER-Reihe

$$E_n(\mathfrak{f}) = \sum_{\mathfrak{R}_j} \varepsilon_n(\mathfrak{R}_j) \exp \{ -i \mathfrak{f} \mathfrak{R}_j \}. \quad (1.8)$$

Anders verhält es sich, wenn wir zum ungestörten HAMILTON-Operator H_0 einen Störoperator H_1 hinzufügen. An Stelle von Gl. (1.5) tritt jetzt

$$\sum_m \sum_{\mathfrak{R}_j} [\varepsilon_n(\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_j) \delta_{nm} + V_{nm}(\mathfrak{R}_i, \mathfrak{R}_j)] \Phi_m(\mathfrak{R}_j) = E \Phi_n(\mathfrak{R}_i) \quad (1.9)$$

(für alle \mathfrak{R}_i und n),

wobei wir den Ausdruck

$$\int a_n^*(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_i) H_1 a_m(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_j) d\mathbf{r}$$

mit $V_{nm}(\mathfrak{R}_i, \mathfrak{R}_j)$ bezeichnet haben. Ist V_{nm} für mehrere n und damit sicher auch für $n \neq m$ von Null verschieden, dann sind gleichzeitig mehrere Bänder gestört, die Differenzgleichungssysteme sind gekoppelt und die Störungen eines Bandes können nicht mehr unabhängig von anderen Bändern berechnet werden. Dies ist besonders bei überlappenden Bändern der Fall. Ist dagegen V_{nm} nur für ein $n = m$ ungleich Null (z. B. für das oberste besetzte Band), dann haben wir wieder entkoppelte Gleichungssysteme und neben den ungestörten Bändern lassen sich die Koeffizientenfunktionen Φ_n und die Energieniveaus E_n des einen gestörten Bandes separat berechnen. Umgekehrt kann man daraus schließen: Beeinflusst eine Störung im Kristall nur ein Band, dann genügen die WANNIER-Funktionen des betreffenden Bandes zur Entwicklung der gestörten Wellenfunktion und zur Berechnung der Störenergie.

Wir übertragen nun diese Überlegungen auf das Problem der Stapelfehlerenergie der Edelmetalle Cu, Ag, Au und nehmen an, daß beim Einbau eines Stapelfehlers nur die Energiezustände des obersten s-Leitungsbandes gestört werden. Wir begnügen uns deshalb mit einer Entwicklung der ψ -Funktion der Leitungselektronen nach den WANNIER-Funktionen eines Bandes. Die neuesten Bandrechnungen für Cu¹¹ zeigen aber eine Überlappung der 3d-Bänder mit dem 4s-Band, was bedeutet, daß unsere Entwicklung nicht auf WANNIER-Funktionen eines Bandes beschränkt werden sollte. Jedoch glauben wir, den neuen Verhältnissen dadurch entsprechen zu können, daß wir bei einer Zahlenrechnung die WANNIER-Funktionen und die mit ihnen über (1.6) zusammenhängenden FOURIER-Koeffizienten der Energieentwicklung so bestimmen, daß die sich daraus er-

gebende FERMI-Energie und die Form der FERMI-Fläche^{10, 13} mit den experimentellen Werten übereinstimmen. Eine gewisse Unsicherheit bleibt aber, weil bei der Energieberechnung der ganze besetzte Teil des Bandes eine Rolle spielt. Günstiger verhält es sich dagegen bei der Berechnung des elektrischen Widerstands, wo nur die Elektronen an der FERMI-Oberfläche zur Leitfähigkeit beitragen.

§ 2. Einführung eines Koordinatensystems

Will man das kubisch-flächenzentrierte Gitter als einfaches Translationsgitter ohne Basis beschreiben, dann verwendet man üblicherweise als Grundvektoren ein Tripel gleichlanger Vektoren der Länge $(a/2)\sqrt{2}$, die untereinander einen Winkel von 60° einschließen (a ist die Kantenlänge des Elementarwürfels). Dieses Vektordreieck bildet die Kanten einer Pyramide mit einer (111)-Ebene als Grundfläche. Hat man nun im Gitter einen zu einer (111)-Ebene parallelen Stapelfehler 1. Art, der sich über die ganze Breite des Kristalls erstrecken soll, so wird der Kristall dadurch in zwei ungestörte Teile geteilt, die lediglich gegeneinander um einen Vektor \hat{s} parallel zu einer (111)-Ebene verschoben sind. Unser Problem besitzt demnach eine Translationsinvarianz gegen Verschiebungen um Gittervektoren parallel zur Stapelfehlerebene. Wir benützen deshalb ein anderes, schiefwinkliges Grundvektorentripel, bei dem zwei Vektoren a_1 und a_2 parallel zur Stapelfehlerebene liegen. Den dritten Vektor a_3 wählen wir so, daß sich das Gitter wieder als einfaches Translationsgitter beschreiben läßt. Der Zusammenhang mit den drei in Richtung der Würfelachsen zeigenden Einheitsvektoren e_1, e_2, e_3 ist durch

$$\begin{aligned} a_1 &= (a/2) (-e_1 + e_3), \\ a_2 &= (a/2) (-e_2 + e_3), \\ a_3 &= (a/2) (e_1 + e_2) \end{aligned} \quad (2.1)$$

gegeben (s. dazu Abb. 1). Die Winkel zwischen den Grundvektoren sind nun nicht mehr alle gleich.

Vermittels der Beziehung $a_i \cdot b_j = \delta_{ij}$ lassen sich drei reziproke Grundvektoren definieren. Sie ergeben sich aus den Einheitsvektoren e_1, e_2, e_3 durch folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} b_1 &= (1/a) (-e_1 + e_2 + e_3), \\ b_2 &= (1/a) (e_1 - e_2 + e_3), \\ b_3 &= (1/a) (e_1 + e_2 + e_3). \end{aligned} \quad (2.2)$$

¹³ H. KRONMÜLLER, Diplomarbeit, Stuttgart 1956.

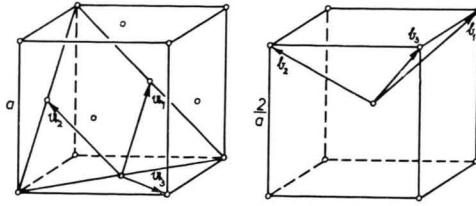


Abb. 1. Die Lage der Grundvektoren $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ und $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ im kubisch-flächenzentrierten Gitter und im dazugehörigen reziproken Gitter.

Die Lage des Stapelfehlers wird jetzt allein durch eine \mathbf{a}_3 -Koordinate M beschrieben, während der Vektor \mathbf{s} , um den die beiden Teilkristalle gegeneinander verschoben sind, durch

$$\mathbf{s} = \frac{2}{3} \mathbf{a}_1 - \frac{1}{3} \mathbf{a}_2 \quad (2.3)$$

gegeben ist. Gittervektoren, die zu Gitterpunkten links bzw. rechts vom Stapelfehler zeigen, haben dann folgende Form:

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad \text{für } n_3 \leq M, \quad (2.4)$$

bzw.

$$\mathbf{R} = (n_1 + \frac{2}{3}) \mathbf{a}_1 + (n_2 - \frac{1}{3}) \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad \text{für } n_3 > M.$$

Die durch (1.8) definierte und für das Folgende wichtige FOURIER-Reihe der Energie im reziproken Raum läßt sich jetzt explizit in Koordinaten angeben. Bezeichnet man den \mathbf{k} -Vektor durch

$$\mathbf{k} = p \mathbf{b}_1 + q \mathbf{b}_2 + r \mathbf{b}_3, \quad (2.5)$$

dann ergibt sich für die ersten Glieder der Reihe

$$\begin{aligned} E = \varepsilon(0) + 2\varepsilon(1) [\cos p + \cos q + \cos(p-q) \\ + \cos r + \cos(p+r) + \cos(q+r)] \\ + 2\varepsilon(2) [\cos(p+q+r) + \cos(-p+q+r) \\ + \cos(p-q+r)]. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Dabei wurde berücksichtigt, daß die FOURIER-Koeffizienten $\varepsilon(i)$, die zu Nachbarn gleicher Sphäre gehören, aus Symmetriegründen gleich sein müssen. Bezüglich der prinzipiellen Form der Energieflächen siehe SOMMERFELD und BETHE¹⁴.

§ 3. Die Differenzgleichung und ihre Lösung beim Stapelfehler¹⁵

Im Gitter befinde sich ein Stapelfehler, wie in § 2 beschrieben. Wir entwickeln die ψ -Funktion der Lei-

tungselektronen nach den WANNIER-Funktionen eines Bandes

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_j} \Phi(\mathbf{R}_j) a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (3.1)$$

und lassen die Zentren \mathbf{R}_j mit den durch den Stapelfehler verschobenen Gitterpunkten zusammenfallen. Mit diesem Ansatz hat man sich der physikalischen Situation angepaßt, daß nämlich zu beiden Seiten des Stapelfehlers sich wieder ideale Kristallgitter befinden. Die Vollständigkeit des WANNIER-Funktionensystems ist nur für die Gitterpunkte des idealen Gitters bewiesen. Es ist aber anzunehmen, daß in unserem Fall, wo die Gitterpunkte, ähnlich wie im idealen Kristall, gleichmäßig über den Raum verteilt und nicht etwa zusammengedrängt sind, die Vollständigkeit nach wie vor gegeben ist.

Setzt man (3.1) in die SCHRÖDINGER-Gleichung eines Kristalls mit Stapelfehler ein, dann erhält man eine Differenzgleichung für die Koeffizienten $\Phi(\mathbf{R}_j)$ entsprechend zu (1.9). Die WANNIER-Funktionen auf verschiedenen Seiten des Stapelfehlers sind nicht mehr orthogonal aufeinander und es treten jetzt Ausdrücke der Form

$$U(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) = \int a^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) d\tau \quad (3.2)$$

auf, die nur dann gleich Null sind, wenn \mathbf{R}_i und \mathbf{R}_j für $\mathbf{R}_i \neq \mathbf{R}_j$ beide zu Gitterpunkten auf derselben Seite des Stapelfehlers gehören. Fassen wir noch $V(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)$ und $\varepsilon(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$ zu einem einzigen Glied zusammen

$$H(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) = \int a^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) H a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) d\tau, \quad (3.3)$$

dann lautet die Differenzgleichung

$$\sum_{\mathbf{R}_j} \Phi(\mathbf{R}_j) H(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) = E \sum_{\mathbf{R}_j} \Phi(\mathbf{R}_j) U(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j). \quad (3.4)$$

Die Funktionen $H(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)$ und $U(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$ sind invariant gegen Translationen um Gittervektoren parallel zum Stapelfehler. $\Phi(\mathbf{R}_j) = \Phi(n_1, n_2, n_3)$ ist dann notwendig von der Form

$$\begin{aligned} \Phi(n_1, n_2, n_3) \\ = \exp \{i(p n_1 + q n_2)\} C(n_3) \quad \text{für } n_3 \leq M, \end{aligned}$$

bzw.

$$\begin{aligned} \Phi(n_1, n_2, n_3) \\ = \exp \{i[p(n_1 + \frac{2}{3}) + q(n_2 - \frac{1}{3})]\} C(n_3) \\ \text{für } n_3 > M. \end{aligned} \quad (3.5)$$

¹⁴ A. SOMMERFELD u. H. BETHE, Handbuch d. Physik Bd. XXIV/2. Teil, Springer-Verlag, Berlin 1933, S. 401.

¹⁵ Wir können dieses Kapitel knapp fassen. Eine ausführliche Darstellung, allerdings mit anderen Koordinaten, findet man in ¹².

(Die Parameter p und q sind die \mathfrak{b}_1 - und \mathfrak{b}_2 -Komponenten eines \mathfrak{f} -Vektors, wie man durch Vergleich mit Ausdruck (1.7) des idealen Kristalls sieht.) Hiermit ist es gelungen, (3.4) auf ein System von eindimensionalen Differenzgleichungen zu reduzieren. Bevor wir dieses System angeben, machen wir eine Näherung. Die WANNIER-Funktionen sind lokalisierte Funktionen. Demgemäß nehmen die Ausdrücke (3.2) und (3.3) mit wachsendem $|\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_j|$ rasch ab. Vergleicht man z. B. die Matrixelemente $\varepsilon(1)$ und $\varepsilon(2)$ [s. Gl. (1.6)], die durch Anpassung der Energiefläche (2.6) an die experimentell bestimmte Form der FERMI-Flächen¹⁰ gewonnen werden können, so sieht man, daß $\varepsilon(2)$, das die WANNIER-Funktionen übernächster Nachbarn enthält, nur noch ungefähr $1/8$ des Wertes von $\varepsilon(1)$ ausmacht, das die WANNIER-Funktionen nächster Nachbarn enthält¹⁶. Wir berücksichtigen deshalb die Matrixelemente $H(\mathfrak{R}_i, \mathfrak{R}_j)$ und $U(\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_j)$ nur bis zu Wechselwirkungen zwischen höchstens übernächsten Nachbarn und setzen die höheren Matrixelemente gleich Null. In einem gewissen Abstand vom Stapelfehler lauten dann die Differenzgleichungen wie im ungestörten Fall:

$$C(n_3 + 1)(P - E) + C(n_3) \mathfrak{Q} + C(n_3 + 2) \mathfrak{Q}^* = 0 \quad (\text{für } n_3 \neq M - 1, M) \quad (3.6)$$

mit den Abkürzungen

$$P = \varepsilon(0) + 2\varepsilon(1)[\cos p + \cos q + \cos(p - q)], \quad (3.7)$$

$$\mathfrak{Q} = \varepsilon(1)[1 + e^{-ip} + e^{-iq}] + \varepsilon(2)[2\cos(p - q) + e^{-i(p+q)}], \quad (3.8)$$

wobei deutsche Buchstaben zur Bezeichnung komplexer Zahlen verwandt wurden (\mathfrak{Q}^* bedeutet das konjugiert Komplexe von \mathfrak{Q}).

Für die Netzebenen am Stapelfehler ergeben sich zwei spezielle Gleichungen

$$C(M)(P + T - E) + C(M - 1) \mathfrak{Q} + C(M + 1) \mathfrak{Q} = 0, \quad (3.9)$$

$$C(M + 1)(P + T - E) + C(M) \mathfrak{Q}^* + C(M + 2) \mathfrak{Q}^* = 0.$$

Die Größen

$$T = \varepsilon'(0) + 2\varepsilon'(1)[\cos p + \cos q + \cos(p - q)] \quad (3.10)$$

und

$$\mathfrak{Q} = e^{(2i/3)(p+q)} \{V(1)[1 + e^{-ip} + e^{-iq}] + V(2)[2\cos(p - q) + e^{-i(p+q)}]\} \quad (3.11)$$

treten in (3.6) nicht auf und enthalten die Störung durch den Stapelfehler. Die darin enthaltenen Parameter sind durch folgende Integrale über das Volumen des Grundgebietes definiert:

$$\varepsilon'(h) = \int a^*(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_i) H a(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_j) d\tau - \varepsilon(h) \quad (h = 0, 1), \quad (3.12)$$

$$V(h) = \int a^*(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_i) H a(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_j) d\tau - E U(\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_j) \quad (h = 1, 2). \quad (3.13)$$

$h = 0, 1, 2$ bedeutet für \mathfrak{R}_i und \mathfrak{R}_j nullte, nächste und übernächste Nachbarn. Die Gitterpunkte mit den Ortsvektoren \mathfrak{R}_i und \mathfrak{R}_j liegen dabei alle in (111)-Ebenen, die unmittelbar an den Stapelfehler grenzen. Bei $\varepsilon'(h)$ liegen beide Punkte auf der gleichen Seite, bei $V(h)$ auf verschiedenen Seiten des Stapelfehlers. Im ungestörten Fall nimmt $\varepsilon'(h)$ den Wert Null und $V(h)$ den Wert $\varepsilon(h)$ an.

Die Lösungen der ungestörten Differenzgleichungen (3.6) sind aus (1.7) bekannt. Im Raum links und rechts vom Stapelfehler und in einem gewissen Abstand davon machen wir den Ansatz einer einfallenden und reflektierten BLOCH-Welle; die Amplituden zu beiden Seiten des Stapelfehlers dürfen verschieden sein (s. auch Abb. 2).

$$C(n_3) = A_1 e^{ir n_3} + A_2 e^{ir' n_3}, \quad (3.14)$$

$$C(n_3) = B_1 e^{ir n_3} + B_2 e^{ir' n_3}.$$

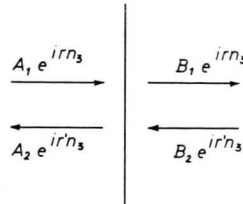


Abb. 2. Einfallende und reflektierte BLOCH-Wellen, dargestellt durch die Koeffizienten ihrer Entwicklung nach WANNIER-Funktionen, zu beiden Seiten des Stapelfehlers.

r und r' sind die \mathfrak{b}_3 -Komponenten zweier Vektoren \mathfrak{f} und \mathfrak{f}' , die zur selben Energie gehören (die Streuung erfolgt unter Energieerhaltung) und dieselben Parallelkomponenten p und q zum Stapelfehler besitzen. Der Zusammenhang zwischen E und \mathfrak{f} bzw. \mathfrak{f}' ist durch die FOURIER-Reihe (2.6) gegeben.

In der vorliegenden Näherung der Wechselwirkung bis zu übernächsten Nachbarn befriedigen die Ansätze auch die speziellen Gleichungen (3.9), woraus sich sofort zwei Beziehungen zwischen den Amplituden A_1 , A_2 und B_1 , B_2 gewinnen lassen. (In höheren Näherungen müssen zu diesem Zweck aus den speziellen Gleichungen, deren Anzahl dann grö-

¹⁶ G. SCHOTTKY, private Mitteilung.

ber als zwei ist, zuvor die Koeffizienten $C(n_3)$ eliminiert werden, die nicht in den ungestörten Gl. (3.6) vorkommen. Diese zu eliminierenden $C(n_3)$ entsprechen gebundenen Zuständen.)

Man erhält folgende lineare Beziehungen

$$B_1 = \frac{1}{\varepsilon \Omega \mathfrak{N}} [\mathfrak{Q} A_1 + K e^{-i M(r-r')} A_2], \quad (3.15)$$

$$B_2 = \frac{1}{\varepsilon \Omega \mathfrak{N}^*} [K e^{i M(r-r')} A_1 + \mathfrak{Q}^* A_2]. \quad (3.16)$$

Dabei wurden zusätzliche Abkürzungen eingeführt:

$$\mathfrak{Q} = (T - e^{ir} \mathfrak{Q}^*)^2 - |\mathfrak{S}|^2, \quad (3.17)$$

$$K = |T - e^{ir} \mathfrak{Q}^*|^2 - |\mathfrak{S}|^2, \quad (3.18)$$

$$\mathfrak{N} = e^{i(r-r')} - 1. \quad (3.19)$$

Die Gln. (3.15) und (3.16) bilden den Ausgangspunkt zur Berechnung der Stapelfehlerenergie wie auch des elektrischen Widerstands.

§ 4. Eigenwertgleichungen für \mathfrak{f}

Idealer Kristall: Werden den Wellenfunktionen im Kristall, also den BLOCH-Funktionen, keine Randbedingungen auferlegt, dann kann der \mathfrak{f} -Vektor kontinuierlich jeden Wert annehmen. Erst die Randbedingungen beschränken die möglichen \mathfrak{f} -Werte, und wegen des bestehenden Zusammenhangs zwischen E und \mathfrak{f} damit auch die innerhalb eines Bandes möglichen Energiewerte, auf ein diskretes Spektrum. Um die störenden Einflüsse der Kristalloberfläche zu eliminieren und trotzdem von den Vorteilen eines endlich großen Kristalls Gebrauch machen zu können, wählen wir die sog. zyklischen Randbedingungen. Darunter versteht man die Forderung, daß die Wellenfunktion eines großen Grundgebiets in den anderen Grundgebieten sich periodisch wiederholen soll.

Als Grundgebiet wählen wir ein Parallelepiped, das von den drei Vektoren $G_1 a_1$, $G_2 a_2$ und $G_3 a_3$ aufgespannt wird. Die G_i sind große, ganze Zahlen, wobei G_3 ein ganzes Vielfaches von 3 sein muß, weil das kubisch-flächenzentrierte Gitter in a_3 -Richtung eine Dreischichtenfolge besitzt.

Mit der Abkürzung

$$\mathfrak{G}_m = m_1 G_1 a_1 + m_2 G_2 a_2 + m_3 G_3 a_3 \quad (4.1)$$

(m beliebig ganz)

lautet die zyklische Randbedingung für die BLOCH-

Funktionen $b_t(\mathbf{r})$ (wir lassen den Bandindex jetzt weg)

$$b_t(\mathbf{r} + \mathfrak{G}_m) \equiv b_t(\mathbf{r}) \quad (\text{identisch für alle } \mathbf{r}). \quad (4.2)$$

Bekanntlich können die BLOCH-Funktionen in der Form

$$b_t(\mathbf{r}) = e^{i \mathfrak{f} \cdot \mathbf{r}} u_t(\mathbf{r}) \quad (4.3)$$

geschrieben werden, wo $u_t(\mathbf{r})$ eine gitterperiodische Funktion bedeutet. (4.3) zusammen mit (4.2) liefern die bekannten Eigenwerte für \mathfrak{f} :

$$\mathfrak{f} = \sum_{i=1}^3 \frac{2\pi}{G_i} g_i \mathfrak{h}_i \quad (g_i \text{ ganz}). \quad (4.4)$$

Benützen wir die Entwicklung nach WANNIER-Funktionen, dann erhalten wir an Stelle von (4.2)

$$\sum_{\mathfrak{N}_j} \Phi(\mathfrak{N}_j) a(\mathbf{r} - \mathfrak{N}_j) \equiv \sum_{\mathfrak{N}_j} \Phi(\mathfrak{N}_j + \mathfrak{G}_m) a(\mathbf{r} - \mathfrak{N}_j) \quad (\text{identisch für alle } \mathbf{r}). \quad (4.5)$$

Die Randbedingungen drücken sich jetzt in einer Identitätsgleichung für die Koeffizienten $\Phi(\mathfrak{N}_j)$ aus

$$\Phi(\mathfrak{N}_j + \mathfrak{G}_m) \equiv \Phi(\mathfrak{N}_j) \quad (4.6)$$

(identisch für alle \mathfrak{N}_j).

Setzt man für den ungestörten Kristall

$$\Phi(\mathfrak{N}_j) = \exp \{i \mathfrak{f} \cdot \mathfrak{N}_j\},$$

dann führt (4.6) wieder zu denselben \mathfrak{f} -Eigenwerten (4.4), wie es sein muß.

Kristall mit Stapelfehlern: Baut man nun parallel zu den (111)-Ebenen gleichartige Stapelfehler ein, so braucht man derer mindestens 3, um bei gleichem G_3 wie im ungestörten Fall nach G_3 -Schritten in a_3 -Richtung auf eine mit der Ausgangsebene identische Ebene zu treffen. (2.3) zeigt, daß erst das Dreifache des Verschiebungsvektors \mathfrak{s} wieder einen ganzen Gittervektor gibt. Eine der Gl. (4.6) entsprechende Bedingung wäre demnach mit nur einem Stapelfehler nicht berechtigt. Im Anhang wird jedoch gezeigt, daß bei drei Stapelfehlern, abgesehen von Wechselwirkungstermen, genau die dreifache Eigenwertänderung herauskommt wie beim hypothetischen Fall mit einem Stapelfehler, so daß es genügt, letzteren Fall zu untersuchen.

Im 1. Grundgebiet befinde sich ein Stapelfehler. Aus Periodizitätsgründen müssen in den übrigen Grundgebieten auch Stapelfehler an den entsprechenden Stellen angenommen werden. Die Randbedingungen in den a_1 - und a_2 -Richtungen parallel zum

Stapelfehler ergeben folgende Gleichungen:

$$A_1 \exp \{i \mathfrak{f} \mathfrak{N}_j\} + A_2 \exp \{i \mathfrak{f}' \mathfrak{N}_j\} \equiv A_1 \exp \{i \mathfrak{f} (\mathfrak{N}_j + G_i a_i)\} + A_2 \exp \{i \mathfrak{f}' (\mathfrak{N}_j + G_i a_i)\}; \quad (4.7)$$

$i = 1, 2 \quad (\text{identisch für alle } \mathfrak{N}_j).$

Eine entsprechende Gleichung wie (4.7) ergibt sich, wenn man A_i durch B_i ersetzt (s. auch Abb. 3).

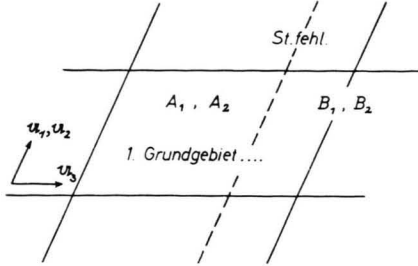


Abb. 3. Erstes Grundgebiet mit Stapelfehler. Anschließend die benachbarten Grundgebiete.

Die Randbedingung in a_3 -Richtung fordert

$$A_1 \exp \{i \mathfrak{f} \mathfrak{N}_j\} + A_2 \exp \{i \mathfrak{f}' \mathfrak{N}_j\} \equiv B_1 \exp \{i \mathfrak{f} (\mathfrak{N}_j + G_3 a_3)\} + B_2 \exp \{i \mathfrak{f}' (\mathfrak{N}_j + G_3 a_3)\} \quad (4.8)$$

$(\text{identisch für alle } \mathfrak{N}_j).$

§ 5. Lösung der Eigenwertgleichungen

Die Gln. (4.7) liefern die \mathfrak{h}_1 - und \mathfrak{h}_2 -Komponenten p , q von \mathfrak{f} oder \mathfrak{f}' . Wie im ungestörten Fall ohne Stapelfehler ergibt sich

$$p = (2\pi/G_1) g_1 \quad \text{und} \quad q = (2\pi/G_2) g_2. \quad (5.1)$$

Diese unveränderten Werte waren auch zu erwarten, da parallel zum Stapelfehler keine Störung der Periodizität auftritt. Anders dagegen in a_3 -Richtung: Gl. (4.8) spaltet in je eine Gleichung mit \mathfrak{f} und \mathfrak{f}' auf. Bezeichnet man die \mathfrak{h}_3 -Komponenten von \mathfrak{f} und \mathfrak{f}' mit r und r' , dann erhält man sofort

$$A_1 = B_1 \exp \{i r G_3\}, \quad A_2 = B_2 \exp \{i r' G_3\}. \quad (5.2)$$

Nach (3.15) und (3.16) besteht ein linearer Zusammenhang zwischen den A_i und B_i . Abkürzend geschrieben lautet diese lineare Beziehung

$$B_1 = f_{11} A_1 + f_{12} A_2, \quad B_2 = f_{21} A_1 + f_{22} A_2, \quad (5.3)$$

so daß man zusammen mit (5.2) ein homogenes, lineares Gleichungssystem für die Amplituden A_i und B_i erhält:

$$\begin{aligned} (f_{11} \exp \{i r G_3\} - 1) A_1 + f_{12} \exp \{i r G_3\} A_2 &= 0, \\ f_{21} \exp \{i r' G_3\} A_1 + (f_{22} \exp \{i r' G_3\} - 1) A_2 &= 0. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Die Determinante muß verschwinden. Dies führt zu einer Gleichung für die neuen Eigenwerte r und r' . Diese lautet:

$$\frac{|\mathfrak{L}|^2 - K^2}{(\mathfrak{E} \mathfrak{N})^2 |\mathfrak{N}|^2} \exp \{i(r+r') G_3\} - \frac{\mathfrak{L}}{\mathfrak{E} \mathfrak{N} \mathfrak{N}} \exp \{i r G_3\} - \frac{\mathfrak{L}^*}{\mathfrak{E} \mathfrak{N} \mathfrak{N}^*} \exp \{i r' G_3\} + 1 = 0. \quad (5.5)$$

Die Koordinate M , welche die Lage des Stapelfehlers angibt, hat sich, wie zu erwarten war, weggehoben. Für die Selbstenergie des Stapelfehlers ist M bedeutungslos und für die Wechselwirkungsenergie der Stapelfehler untereinander genügt die Größe G_3 , die neben der Länge der Grundgebiete auch die Abstände der Stapelfehler angibt.

Gl. (5.5) läßt sich vereinfachen. Berücksichtigt man die Beziehungen

$$|\mathfrak{L}|^2 - K^2 = 4 |\mathfrak{E}|^2 |\mathfrak{N}|^2 \sin^2[(r-r')/2], \quad |\mathfrak{N}|^2 = 4 \sin^2[(r-r')/2], \quad (5.6), (5.7)$$

und bezeichnet man die Winkel in der komplexen Zahlenebene der Größen $\mathfrak{E}^* \mathfrak{N}^*$ und $\mathfrak{L}/\mathfrak{N}$ mit α und β ,

$$\alpha = \arccos(\mathfrak{E}^* \mathfrak{N}^*), \quad \beta = \arccos(\mathfrak{L}/\mathfrak{N}), \quad (5.8)$$

dann ergibt sich eine Gleichung, in der nur noch reelle Größen vorkommen:

$$A \cos \left[\alpha + \frac{r+r'}{2} G_3 \right] - \cos \left[\beta + \frac{r-r'}{2} G_3 \right] = 0. \quad (5.9)$$

Der Ausdruck $A = |\mathfrak{S} \mathfrak{Q} \mathfrak{N}| / |\mathfrak{Q}|$ stimmt mit $\sqrt{1-R}$ überein, wo R die Bedeutung eines Reflexionskoeffizienten hat¹⁷. Es gilt also stets $0 \leq A \leq 1$.

Zur Lösung von Gl. (5.9) muß noch eine Beziehung zwischen r und r' abgeleitet werden. Bekanntlich gehören f und f' zur selben Energiefläche und besitzen dieselben Komponenten p und q .

$$E(p, q, r) = E(p, q, r'). \quad (5.10)$$

Zusammen mit Gl. (2.6) für die Energieflächen erhält man nach einiger Umformung:

$$\operatorname{tg} \frac{r+r'}{2} = - \frac{\varepsilon(1) [\sin p + \sin q] + \varepsilon(2) \sin(p+q)}{\varepsilon(1) [1 + \cos p + \cos q] + \varepsilon(2) [2 \cos(p-q) + \cos(p+q)]}. \quad (5.11)$$

Die Summe $r+r'$ ist demnach eine reine Funktion der Komponenten p und q . Diese ändern sich aber nach Gl. (5.1) beim Einbau eines Stapelfehlers nicht, so daß auch die Summe $r+r'$ ungeändert bleibt.

$$r+r' = r_0+r'_0. \quad (5.12)$$

Die Änderungen Δr und $\Delta r'$ sind also entgegengesetzt gleich: $\Delta r = -\Delta r'$. (5.13)

Folglich kann man an Stelle von $(r-r')/2$ auch $(r_0-r'_0)/2 + \Delta r$ schreiben. Ferner kann man zum Argument des zweiten \cos -Terms in Gl. (5.9) $(r_0/2) G_3$ addieren, ohne daß sich etwas ändert, da dies nur die Addition eines ganzen Vielfachen von 2π bedeutet. Sodann führt man noch statt $(r_0+r'_0)/2$ die Bezeichnung $f(p, q)$ ein, was nach (5.11) und (5.12) erlaubt ist und erhält schließlich als Gleichung für die Eigenwertänderung Δr

$$A \cos[\alpha + f(p, q) G_3] - \cos[\beta - f(p, q) G_3 + \Delta r G_3] = 0. \quad (5.14)$$

Die Lösung läßt sich sofort angeben:

$$\Delta r = (1/G_3) \{ \arccos[A \cos(\alpha + f G_3)] - \beta + f G_3 \}. \quad (5.15)$$

Es muß betont werden, daß die geschlossene Lösung nur möglich war auf Grund des Bestehens von Gl. (5.11). Bei Berücksichtigung von Wechselwirkungen zwischen weiter entfernten als übernächsten Nachbarn gibt es keine entsprechende Gleichung mehr. Dies ist mit ein Grund, warum wir uns auf die Wechselwirkung bis zu übernächsten Nachbarn beschränkt haben.

Zur Berechnung der Größen A , α und β in (5.15) wird neben p und q der ungestörte Wert r_0 verwendet. Der dabei gemachte Fehler ist für Δr von der Größenordnung $1/G_3^2$, was vernachlässigbar ist.

Die Frage, welcher Zweig des \arccos in Gl. (5.15) zu nehmen ist, läßt sich beantworten, wenn man den Sonderfall $R=0$ (d. h. $A=1$) betrachtet. Man erhält eine einfache Eigenwertgleichung, deren Lösung eindeutig anzugeben ist. Für $R=0$ tritt keine reflektierte Bloch-Welle auf und die Randbedingungen liefern dann folgende Gleichung:

$$A_1 = B_1 e^{i r G_3}. \quad (5.16)$$

Ferner gilt $B_1 = e^{i \alpha} A_1$ für $R=0$. Daraus ergibt sich $\Delta r = -\alpha/G_3$. (5.17)

In Gl. (5.15) ist demnach jener \arccos -Zweig zu nehmen, für den gilt

$$\lim_{A \rightarrow 1} \{ \arccos[A \cos(\alpha + f G_3)] \} = -\alpha - f G_3. \quad (5.18)$$

α und β sind zunächst nur bis auf Vielfache von 2π festgelegt. Welche Bestimmung gewählt werden muß, läßt sich später bei der Diskussion des Ausdrucks für die Stapelfehlerenergie entscheiden.

¹⁷ H. STATZ, Z. Naturforschg. **17 a** [1962] (im Druck).

§ 6. Energieänderung

Der Zusammenhang zwischen E und \mathbf{f} ist aus (2.6) bekannt. Mit den Änderungen der \mathbf{f} -Eigenwerte kennt man damit auch die Änderungen der zugehörigen Energieniveaus. Berücksichtigt man keine Wechselwirkung zwischen den Elektronen, dann ergibt sich die Gesamtenergie als Summe der Einzelenergien und wir erhalten die gesamte Energieänderung ΔE , bezogen auf die Fläche F des Stapelfehlers, durch Summation über alle besetzten Zustände des Bandes:

$$\Delta E = \sum_{\mathbf{f}} [E(\mathbf{f}) - E(\mathbf{f}_0)] . \quad (6.1)$$

Setzt man aus Gl. (2.6) die Funktion $E(\mathbf{f})$ ein, dann erhält man für $\Delta E_{\mathbf{f}} = E(\mathbf{f}) - E(\mathbf{f}_0)$ den Ausdruck

$$\Delta E_{\mathbf{f}} = -4 \varepsilon(1) \sin \frac{r-r_0}{2} \left\{ \sin \frac{r+r_0}{2} + \sin \left(p + \frac{r+r_0}{2} \right) + \sin \left(q + \frac{r+r_0}{2} \right) + \frac{\varepsilon(2)}{\varepsilon(1)} \left[\sin \left(p+q + \frac{r+r_0}{2} \right) + \sin \left(-p+q + \frac{r+r_0}{2} \right) + \sin \left(p-q + \frac{r-r_0}{2} \right) \right] \right\} . \quad (6.2)$$

$\Delta r = r - r_0$ ist klein von der Ordnung $1/G_3$. Wir ersetzen deshalb $\sin[(r-r_0)/2]$ durch $\Delta r/2$ und in der geschweiften Klammer $(r+r_0)/2$ durch r_0 .

$$\Delta E_{\mathbf{f}} = \Delta E_{\mathbf{f}}(p, q, r_0) = -2 \varepsilon(1) \Delta r \cdot \left\{ \sin r_0 + \sin(p+r_0) + \sin(q+r_0) + \frac{\varepsilon(2)}{\varepsilon(1)} [\sin(p+q+r_0) + \sin(-p+q+r_0) + \sin(p-q+r_0)] \right\} . \quad (6.3)$$

(Den Inhalt der geschweiften Klammer bezeichnen wir künftig zur Abkürzung mit K .) Die Summe (6.1), die über alle ungestörten Eigenwerte p, q, r_0 innerhalb der FERMI-Fläche läuft, darf für ein großes Grundgebiet, d. h. für große G_1, G_2, G_3 durch ein Integral über das Volumen des FERMI-Körpers im \mathbf{f} -Raum ersetzt werden (den Index 0 bei r lassen wir der Einfachheit halber weg).

$$\sum_{\mathbf{f}} \Delta E_{\mathbf{f}} = 2 \frac{G_1 G_2 G_3}{(2\pi)^3} \int_{\text{F.K.}} \Delta E_{\mathbf{f}}(p, q, r) dp dq dr . \quad (6.4)$$

Der Faktor 2 rührt davon her, daß jeder Zustand mit zwei Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt werden kann. Der Flächeninhalt des betrachteten Stapelfehlers beträgt $F = G_1 G_2 F'$, wo F' die von a_1, a_2 aufgespannte Fläche bedeutet. Im kubisch-flächenzentrierten Gitter mit der Gitterkonstanten a ist $F' = \sqrt{3} a^2/4$. Insgesamt erhält man schließlich

$$\Delta E = -\varepsilon(1) \frac{F}{a^2} \frac{2}{\sqrt{3} \pi^3} \int \int \int (\Delta r G_3) K dp dq dr . \quad (6.5)$$

Um die reine Selbstenergie des Stapelfehlers zu bekommen, muß die Wechselwirkungsenergie der Stapelfehler eliminiert werden. Zu diesem Zweck lassen wir den Abstand G_3 der Stapelfehler gegen Unendlich gehen. Wie man aus Gl. (5.15) für $(\Delta r G_3)$ sieht, kommt G_3 auch im Argument einer trigonometrischen Funktion vor, so daß für $G_3 \rightarrow \infty$ eine rasch oszillierende Funktion entsteht. Den Grenzwert von (6.5) gewinnt man mit der sog. „Methode der stationären Phase“¹⁸, wobei man es sich zunutze macht, daß die Oszillationen bei der Integration sich zum größten Teil ausgleichen.

Der Ausdruck $(\Delta r G_3)$ ist eine periodische Funktion von $f G_3$ (s. dazu Abb. 4). Die Periode beträgt π und reicht von $f G_3 = -\alpha$ bis $\pi - \alpha$.

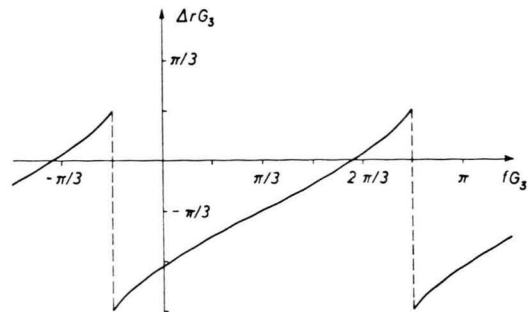


Abb. 4. $\Delta r G_3$ in Funktionen von $f G_3$ für ein einfaches Zahlenbeispiel $A=0,5$; $\alpha=\pi/6$ und $\beta=0$.

¹⁸ H. & B. S. JEFFREYS, Mathematical Physics, University Press, Cambridge 1950, S. 504.

Wir entwickeln $(\Delta r G_3)$ in einer FOURIER-Reihe

$$\Delta r G_3 = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} F_n \exp \{2 i n f G_3\} \quad (6.6)$$

mit den Entwicklungskoeffizienten

$$F_n = \frac{f}{\pi} \int_{\text{Periode}} \Delta r G_3 \exp \{-2 i n f G_3\} dG_3. \quad (6.7)$$

Integral (6.5) lautet nun

$$\sum_n \int \int \int_{\text{F.K.}} F_n \exp \{2 i n f G_3\} K dp dq dr, \quad (6.8)$$

wobei F_n nicht mehr von G_3 abhängt. Bei den Integrationen über p , q oder r treten Integrale folgenden Typs auf:

$$\int_A^B \varphi_1(x) \exp \{i G_3 n \varphi_2(x)\} dx. \quad (6.9)$$

(Hier bedeuten x , $\varphi_i(x)$ und A , B symbolische Abkürzungen für Variable, Funktionen der Variablen und Integrationsgrenzen.) Es läßt sich zeigen¹⁸, daß ein Integral des Typs (6.9) für große G_3 asymptotisch wie $(n G_3)^{-1/2}$ gegen Null geht. Im Grenzwert $G_3 \rightarrow \infty$ bleibt nur noch das Glied mit $n=0$ übrig.

$$(\Delta r G_3) \sim F_0 \quad \text{für } G_3 \rightarrow \infty. \quad (6.10)$$

Nach (5.15) und (6.7) erhält man für F_0

$$F_0 = -\alpha - \beta. \quad (6.11)$$

Die Stapelfehlerenergie γ ergibt sich damit zu

$$\gamma = \varepsilon(1) \frac{1}{a^2} \frac{2}{\sqrt{3} \pi^3} \int \int \int_{\text{F.K.}} (\alpha + \beta) K dp dq dr. \quad (6.12)$$

α , β und K sind in den Gln. (5.8) und (6.3) erklärt.

§ 7. Diskussion des Integrals für die Stapelfehlerenergie

Wir zeigen zunächst, daß in (6.12) das Integral über α verschwindet. Es gilt

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 \quad (7.1)$$

$$\text{mit } \alpha_1 = -\frac{2}{3}(p+q), \quad (7.1a)$$

$$\alpha_2 = \arccos \{V(1) [1 + e^{ip} + e^{iq}] + V(2) [2 \cos(p-q) + e^{i(p+q)}]\}, \quad (7.1b)$$

$$\alpha_3 = \arccos \{\varepsilon(1) [1 + e^{ip} + e^{iq}] + \varepsilon(2) [2 \cos(p-q) + e^{i(p+q)}]\}. \quad (7.1c)$$

Formal läßt sich an Stelle von (7.1) auch

$$\alpha = \alpha_1 + 2\alpha_3 + (\alpha_2 - \alpha_3)$$

schreiben. $\alpha_1 + 2\alpha_3$ enthält keine Störelemente.

$\alpha_2 - \alpha_3$ geht im Grenzfalle verschwindender Störung gegen Null, weil in diesem Falle $\alpha_2 = \alpha_3$ wird. $\alpha_1 + 2\alpha_3$ läßt sich umformen. Aus (7.1c) folgt

$$\begin{aligned} C \sin \alpha_3 &= \varepsilon(1) [\sin p + \sin q] + \varepsilon(2) \sin(p+q), \\ C \cos \alpha_3 &= \varepsilon(1) [1 + \cos p + \cos q] \\ &\quad + \varepsilon(2) [2 \cos(p-q) + \cos(p+q)], \end{aligned} \quad (7.2)$$

wo C eine positive Konstante bedeutet. Die rechten Seiten von (7.2) treten auch in Gl. (5.11) auf, die eine Verbindung zu $r+r'$ herstellt. Insgesamt erhält man schließlich

$$\sin\left(\alpha_3 + \frac{r+r'}{2}\right) = 0 \quad \text{oder} \quad \alpha_3 = n\pi - \frac{r+r'}{2} \quad (n \text{ ganz}). \quad (7.3)$$

$$\alpha_1 + 2\alpha_3 = -\frac{2}{3}(p+q) - (r+r') + 2n\pi. \quad (7.4)$$

Der nicht ganze Faktor vor dem Ausdruck $(p+q)$ in (7.4) hat zur Folge, daß bei einer Koordinatenänderung um ganze Vielfache von 2π , d. h. bei Verschiebung des Koordinatensprungs in die Mittelpunkt anderer Grundzellen des reziproken Gitters, α sich so ändert, daß dies durch $2\pi n$ nicht ausgeglichen werden kann. Das rührt davon her, daß unsere Randbedingung (4.6) für nur einen Stapelfehler eigentlich unzulässig ist. Der im Anhang untersuchte Fall von 3 Stapelfehlern im Grundgebiet zeigt, daß in Gl. (7.4) $2\pi n/3$ an die Stelle von $2\pi n$ zu treten hat, sonst kann alles gleich bleiben.

$\alpha_1 + 2\alpha_3$ hat eine einfache Bedeutung. Um dies zu zeigen, führen wir an Stelle von p , q , r andere Koordinaten ν , λ , z ein, die bei der Berechnung des elektrischen Widerstands mit Vorteil verwendet wurden¹². Die ν , λ -Koordinatenachsen liegen in der (111)-Ebene des reziproken Gitters und bilden einen Winkel von 120° miteinander, während die z -Achse, ebenso wie die r -Achse, senkrecht auf der (111)-Ebene steht. Die Umrechnung erfolgt mittels folgender Beziehungen:

$$p = \lambda, \quad q = -\nu + \lambda, \quad r = \frac{1}{3}(\nu - 2\lambda + z). \quad (7.5)$$

Man erhält damit

$$\alpha_1 + 2\alpha_3 = -\frac{1}{3}(\kappa + \kappa') + (2\pi n/3). \quad (7.6)$$

Wir zeigen nun, daß das Integral (6.12) mit $\alpha_1 + 2\alpha_3$ im Integranden verschwindet. Die Zahl n und damit der Zweig von $\alpha_1 + 2\alpha_3$ ist nur an den BRILLOUIN-Zonenrändern wichtig. n wird so festgelegt, daß die durch den Stapelfehler verschobenen Energieflächen sich beim Übergang in eine benachbarte Zone, nach wie vor, stetig und periodisch fortsetzen.

Die Größe K im Integranden, multipliziert mit dem Volumelement $d\tau_t$ im \mathbf{k} -Raum läßt sich umformen. Zunächst kann man zeigen, daß $\varepsilon(1)K$ mit dem negativen Skalarprodukt $-\text{grad}_t E \cdot \mathbf{n}$ übereinstimmt, wo \mathbf{n} einen Einheitsvektor in $[111]$ -Richtung im reziproken Gitter bedeutet. Dazu braucht nur die Richtungsableitung von E (s. (2.7)) in $[111]$ -Richtung gebildet zu werden, was einer Differentiation nach r entspricht. Ferner läßt sich für $d\tau_t$ auch $dO dE/|\text{grad}_t E|$ schreiben, wo dO ein Oberflächenelement auf einer Energiefläche darstellt. Insgesamt erhält man schließlich

$$\varepsilon(1) K d\tau_t = \pm dF dE. \quad (7.7)$$

dF ist ein ebenes Flächenelement in der (111) -Ebene, die durch das Zentrum der 1. BRILLOUIN-Zone geht. Auf diese (111) -Ebene sind die Energieflächen projiziert zu denken.

$$\varepsilon(1) \int (\kappa + \kappa') K d\tau_t = \int_{E=0}^{\zeta} [\pm \int_P (\kappa + \kappa') dF] dE. \quad (7.8)$$

Die Integration denkt man sich zuerst über die Projektion P der Flächen konstanter Energie und dann über die Energie von 0 bis zur FERMI-Energie ζ ausgeführt. Es gilt das Plus- oder Minuszeichen, je nachdem der Gradient der betreffenden Energiefläche, über deren Projektion integriert wird, mit der $[111]$ -Richtung einen stumpfen oder spitzen Winkel bildet. Die Projektionsflächen in der (111) -Ebene sind nun überall doppelt, gleichermaßen herührend von Energieflächen mit positiven und negativen $[111]$ -Komponenten des Energiegradienten (s. auch Abb. 5). Ferner ist $\kappa + \kappa'$ an übereinander-

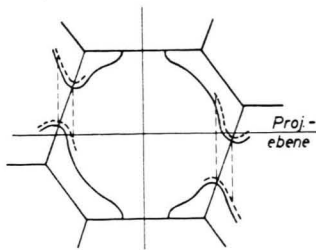


Abb. 5. Schnitt durch die 1. BRILLOUIN-Zone mit einer Energiefläche. Schnittebene ist eine $(1\bar{1}0)$ -Ebene im reziproken Gitter, die durch das Zentrum der 1. BRILLOUIN-Zone geht. An den Zonenrändern ist auch die durch $\alpha_1 + 2\alpha_3$ verschobene Energiefläche eingezeichnet.

liegenden Stellen gleich. Die Flächenintegration in (7.8) ergibt daher Null und damit verschwindet auch das Gesamtintegral. Sonderfälle bilden die Gebiete, wo \mathbf{k}' außerhalb der 1. BRILLOUIN-Zone endigt. Das sind die Gebiete innerhalb der Schnittlinien der

Energieflächen mit den $\{111\}$ -Flächen der BRILLOUIN-Zone. Dort entsteht bei der Integration ein zunächst nicht verschwindender Beitrag, der allerdings sehr klein ist, da die Energieflächen erst nahe der FERMI-Energie die Zonenflächen schneiden und außerdem die Fläche der projizierten Schnittfiguren, verglichen mit der gesamten Projektionsfläche, klein ist. Dieser Beitrag wird aber durch einen solchen, entgegengesetzten Vorzeichens an der gegenüberliegenden Schnittfläche kompensiert, wo wegen der Periodizität der Energieflächen ein anderer Zweig n in Gl. (7.6) zu nehmen ist. Auch eine andere Betrachtungsweise ist möglich: An den Stellen, wo \mathbf{k}' außerhalb der 1. BRILLOUIN-Zone endigt, wird auch das Flächenstück der benachbarten Zone berücksichtigt und so erhält man bei der Integration insgesamt wieder Null. Diese, an den Schnittstellen auftretenden Fälle kann man paritätisch auf alle beteiligten Zonen aufteilen.

Ebenso läßt sich zeigen, daß auch $\alpha_2 - \alpha_3$ einen verschwindenden Beitrag zu (6.12) liefert. Dies gilt nicht nur für die Differenz $\alpha_2 - \alpha_3$, sondern auch für α_2 bzw. α_3 allein. Wie man aus Gl. (7.1) sieht, hängen beide Winkel nur von p und q , ferner α_2 über $V(h)$ auch noch von E ab. Auf den Flächen konstanter Energie sind also α_2 und α_3 nur Funktionen von Koordinaten in der (111) -Ebene des reziproken Gitters und deshalb verschwinden die Flächenintegrale $\int \alpha_2 dF$ und $\int \alpha_3 dF$ über die Projektionen der Energieflächen auf die (111) -Ebenen aus denselben Gründen wie vorher.

Es bleibt nur das Integral mit β übrig. Mit den Gln. (3.17), (3.19) und (5.8) erhält man

$$\beta = \arccos[(T - e^{ir} \Omega^*)^2 - |\mathcal{S}|^2] - \arccos[e^{i(r-r')} - 1]. \quad (7.9)$$

Ohne daß der Wert von β geändert wird, darf man die komplexe Zahl im 2. Ausdruck mit der positiven Zahl $|\mathcal{Q}|^2$ multiplizieren. Mittels der Beziehung

$$e^{-ir'} \Omega = e^{ir} \Omega, \quad (7.10)$$

die an Hand von Gl. (5.10) leicht zu verifizieren ist, ergibt sich dann für β :

$$\beta = \arccos[(T - e^{ir} \Omega^*)^2 - |\mathcal{S}|^2] - \arccos[(e^{ir} \Omega^*)^2 - |\mathcal{Q}|^2]. \quad (7.11)$$

Hier sieht man sofort, daß β gegen Null geht, wenn die Störung verschwindet, also wenn $T \rightarrow 0$ und $|\mathcal{S}| \rightarrow |\mathcal{Q}|$ gehen. β läßt sich weiter umformen

$$\beta = \delta_1 + \delta_2 \quad (7.12)$$

mit

$$\delta_1 = \arccos[e^{i r} \mathfrak{Q}^* - |\mathfrak{Q}| + V_1] - \arccos[e^{i r} \mathfrak{Q}^* - |\mathfrak{Q}|], \quad (7.12a)$$

$$\delta_2 = \arccos[e^{i r} \mathfrak{Q}^* + |\mathfrak{Q}| + V_2] - \arccos[e^{i r} \mathfrak{Q}^* + |\mathfrak{Q}|]. \quad (7.12b)$$

Dabei haben wir für die reellen Störelemente V_1 und V_2 folgende Abkürzungen eingeführt:

$$V_1 = -T + |\mathfrak{Q}| - |\mathfrak{Z}|; \quad V_2 = -T - (|\mathfrak{Q}| - |\mathfrak{Z}|). \quad (7.13)$$

δ_1 und δ_2 entstehen je durch die Differenz der Winkel zweier komplexer Zahlen \mathfrak{Q} und \mathfrak{Z} , die im Imaginärteil übereinstimmen.

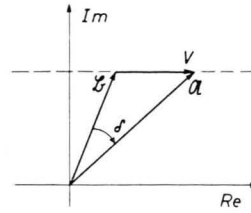


Abb. 6. Die Lage von \mathfrak{Q} und \mathfrak{Z} in der komplexen Zahlenebene.

Für $\arccos \mathfrak{Q}$ und $\arccos \mathfrak{Z}$ sind dieselben Bestimmungen zu wählen, damit δ_1 und δ_2 bei verschwindender Störung gegen Null gehen. δ_1 und δ_2 sind dann eindeutig bestimmt. Der endgültige Ausdruck für die Stapelfehlerenergie lautet damit

$$\gamma = \frac{\varepsilon(1)}{a^2} \frac{2}{\sqrt{3} \pi^3} \int_F \int_K (\delta_1 + \delta_2) \left\{ \sin r + \sin(p+r) + \sin(q+r) + \frac{\varepsilon(2)}{\varepsilon(1)} [\sin(p+q+r) + \sin(-p+q+r) + \sin(p-q+r)] \right\} dp dq dr. \quad (7.14)$$

Die Integration läuft über das Innere des FERMI-Körpers im \mathfrak{f} -Raum.

Das Vorzeichen des Integranden läßt sich noch näher untersuchen. Aus Gl. (7.12) sieht man, daß bei positivem Imaginärteil von $e^{i r} \mathfrak{Q}^*$ die Winkel δ_1 und δ_2 das entgegengesetzte Vorzeichen und bei negativem Imaginärteil das gleiche Vorzeichen wie $V_1/\varepsilon(1)$ bzw. $V_2/\varepsilon(1)$ besitzen. Der Faktor, der im Integranden bei δ_1 und δ_2 steht (früher wurde er mit K bezeichnet), stimmt aber mit $[1/\varepsilon(1)] \operatorname{Im}(e^{i r} \mathfrak{Q}^*)$ überein, so daß die Integranden mit δ_1 bzw. δ_2 stets die entgegengesetzten Vorzeichen wie $V_1/\varepsilon(1)$ bzw. $V_2/\varepsilon(1)$ haben.

Die Größe $|\mathfrak{Q}| - |\mathfrak{Z}|$ tritt in V_1 und V_2 mit verschiedenem Vorzeichen auf; ihre Beiträge kompensieren sich zu einem gewissen Teil. Dagegen geht T beidemale mit gleichem Vorzeichen ein. Eine einfache physikalische Interpretation für den vorstehenden Sachverhalt läßt sich nicht angeben. Leider gelingt es nicht, $\delta_1 + \delta_2$ als reine Funktion des Reflexionskoeffizienten R auszudrücken, wodurch man einen analytischen Zusammenhang zwischen elektrischem Widerstand und Stapelfehlerenergie hätte. Die Verknüpfung geschieht lediglich dadurch, daß in beiden Endformeln dieselben Störelemente, aber in verschiedenem, funktionalem Zusammenhang vorkommen.

§ 8. Einige numerische Ergebnisse

Eine Auswertung des Integrals muß numerisch erfolgen. Eine geschlossene Integration ist wegen

der komplizierten Gestalt der FERMI-Fläche als Begrenzung des Integrationsvolumens und wegen des komplizierten Integranden nicht möglich. Die üblichen numerischen Integrationsverfahren sind mühselig. Sie erfordern in jedem Teilschritt allein zur Festlegung der Grenzen die Lösung einer transzendenten Gleichung (z. B. muß in Kugelkoordinaten $\varrho, \vartheta, \varphi$ für jedes vorgegebene ϑ, φ der Schnittpunkt $\varrho(\zeta, \vartheta, \varphi)$ des Radiusvektors mit der FERMI-Fläche berechnet werden). Wir haben deshalb unter Zuhilfenahme einer elektronischen Rechenmaschine zur Integration die sog. Monte-Carlo-Methode benützt. Für einen gegebenen Zufallspunkt läßt sich durch bloßes Einsetzen der Koordinaten in die Gl. (2.6) der Energieflächen leicht entscheiden, ob der Punkt innerhalb oder außerhalb des Integrationsvolumens liegt. Die geringe Genauigkeit des Verfahrens genügt.

Die folgenden Ergebnisse beziehen sich auf eine FERMI-Fläche für Cu. $\varepsilon(1)$ und $\varepsilon(2)$ wurden so gewählt, daß die Flächeninhalte der „Bäuche und Hälse“ der FERMI-Fläche mit den experimentellen Werten, die von SHOENBERG¹⁹ mittels des DE HAAS-VAN ALPHEN-Effekts gewonnen wurden, übereinstimmen. Nach SCHOTTKY¹⁶ ist $\varepsilon(1) = -0,072 \zeta$ und $\varepsilon(2) = -0,009 \zeta$. Wählt man $\zeta = 4,92 \text{ eV}$, was einer effektiven Masse von $m^* = 1,44 m$ entspricht, dann ergibt sich $\varepsilon(1) = -0,355 \text{ eV}$. Der in (7.14) auftretende dimensionsbehaftete Faktor $Z = \varepsilon(1)/a^2$ ergibt sich dann zu $Z = -435 \text{ erg/cm}^2$. Der Über-

¹⁹ D. SHOENBERG, Phil. Mag. **5**, 105 [1960].

gang zu den anderen Edelmetallen Ag und Au ist leicht möglich, da die Gestalt ihrer FERMI-Flächen wenig von der für Cu verschieden ist¹⁷. Es ändert sich im wesentlichen nur der Faktor Z infolge etwas anderer Werte der FERMI-Energie und der Gitterkonstanten a . Für $\zeta_{\text{Ag}} = 4,57 \text{ eV}$ und $\zeta_{\text{Au}} = 4,77 \text{ eV}$ ¹³ ergibt sich $Z_{\text{Ag}} = 0,73 Z_{\text{Cu}}$ und $Z_{\text{Au}} = 0,76 Z_{\text{Cu}}$.

Wir betrachten zunächst kleine Störmatrixelemente. T sei Null. $V(1)/\varepsilon(1)$ können wir in zwei Anteile aufspalten:

$$\frac{V(1)}{\varepsilon(1)} = \frac{V'(1)}{\varepsilon(1)} + U(1) \left| \frac{E}{\varepsilon(1)} \right|. \quad (8.1)$$

Hier sei $V'(1)/\varepsilon(1) \approx 1 \pm 0,2$ und $|U(1)| \approx 0,05$. Das Matrixelement $V(2)$, das die Wechselwirkung übernächster Nachbarn enthält, wählen wir stets gleich $\varepsilon(2)$. Alle wesentlichen Effekte sind schon in den Matrixelementen nächster Nachbarn enthalten. Für $T=0$ sind V_1 und V_2 entgegengesetzt gleich und entsprechend besitzen δ_1 und δ_2 verschiedenes Vorzeichen.

$$V_1 = -V_2 = |\mathcal{Q}| - |\mathcal{S}| \approx (1 - |V(1)/\varepsilon(1)|) |\mathcal{Q}|. \quad (8.2)$$

Die folgenden Zahlenergebnisse zeigen, daß der Beitrag von δ_1 denjenigen von δ_2 überwiegt. Man erhält für $U(1) = 0$ und

$$V'(1)/\varepsilon(1) = 0,8; \quad \gamma = -0,54 \quad Z = 235 \text{ erg/cm}^2,$$

$$V'(1)/\varepsilon(1) = 1,2; \quad \gamma = 0,45 \quad Z = -196 \text{ erg/cm}^2.$$

Ebenso für $V'(1)/\varepsilon(1) = 1$ und

$$U(1) = -0,05; \quad \gamma = -0,64 \quad Z = 278 \text{ erg/cm}^2,$$

$$U(1) = 0,05; \quad \gamma = 0,53 \quad Z = -230 \text{ erg/cm}^2.$$

Schon geringe Abweichungen von den ungestörten Matrixelementen geben also beachtliche Stapelfehlerenergien, wobei bei beliebiger Wahl der Störmatrixelemente Energien beiderlei Vorzeichens auftreten können. Kleinere Energien, die näher an die bekannte Größenordnung von γ für Cu und besonders für Ag und Au herankommen, erhält man durch noch kleinere Störmatrixelemente oder durch teilweise Kompensation derselben, wobei Werten von $V'(1)/\varepsilon(1) < 1$ solche von $U(1) > 0$ und umgekehrt gegenüberstehen müssen.

Erniedrigt man ζ so, daß bis zur FERMI-Fläche kein Berühren oder Schneiden der Energieflächen mit den BRILLOUIN-Zonengrenzen stattfindet, dann erhält man bei entsprechender Wahl der Störmatrixelemente auch Stapelfehlerenergien, die in solchen

Größenordnungen wie die obigen Zahlenwerte liegen. Die Ansicht, hohe Stapelfehlerenergien würden bei nicht berührender FERMI-Fläche nicht auftreten, scheint in dieser Allgemeinheit hiernach nicht berechtigt.

Betrag und Vorzeichen von γ werden bei verschwindendem Störmatrixelement T von der durchschnittlichen Größe und Richtung der Abweichung des Ausdrucks $|V(1)/\varepsilon(1)|$ von 1 bestimmt. Abb. 7

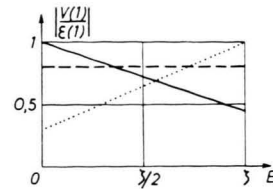


Abb. 7. Störmatrixelementkombinationen, die alle ungefähr auf dieselbe Stapelfehlerenergie führen, wobei aber $|V(1)/\varepsilon(1)|_{E=\zeta}$ und damit der elektrische Widerstand verschieden ist. Ausgezogen $V'(1)/\varepsilon(1) = 1$; $U(1) = -0,04$. Gestrichelt $V'(1)/\varepsilon(1) = 0,8$; $U(1) = 0$. Punktirt $V'(1)/\varepsilon(1) = 0,3$; $U(1) = 0,05$.

zeigt den Verlauf von $|V(1)/\varepsilon(1)|$ für eine Anzahl von Kombinationen $V'(1)/\varepsilon(1)$ und $U(1)$, die alle ungefähr dieselbe Stapelfehlerenergie ergeben. Für die Stapelfehlerenergie ist der gesamte Verlauf von $E=0$ bis $E=\zeta$ wesentlich; dagegen sind für den elektrischen Widerstand nur die Endpunkte der Geraden bei $E=\zeta$ maßgebend. $|V(1)/\varepsilon(1)|_{E=\zeta} = 1$ entspricht dem Widerstand Null.

Wie man aus Abb. 7 erkennen kann, ist für eine gegebene Stapelfehlerenergie der elektrische Widerstand noch nicht festgelegt. Er kann einschließlich Null kontinuierlich noch viele Werte annehmen.

Zur Untersuchung des Falles $T \neq 0$ benutzen wir die in¹⁷ gegebenen Störmatrixelemente. Für alle drei Edelmetalle Cu, Ag und Au sind die ungefähren Ausgangswerte

$$V'(1)/\varepsilon(1) \approx -1; \quad U(1) \approx 0,1;$$

$\varepsilon'(0) \approx -1$ bis -2 und $\varepsilon'(1) \approx 0,3$ bis $0,5$, wobei vermutet werden muß, wie in¹⁷ näher erläutert wird, daß $\varepsilon'(1)$ verglichen mit $\varepsilon'(0)$ etwas zu klein ist. Die Abweichungen von den ungestörten Matrixelementen sind relativ stark. γ wird deshalb viel zu groß und kommt nur in die richtige Größenordnung, wenn sich bei der Integration große Beiträge mit verschiedenem Vorzeichen wegheben. γ ist sehr empfindlich gegen Ungenauigkeiten der Störmatrixelemente und wir können nicht erwarten, daß unsere, mit Unsicherheiten behafteten Ausgangswerte eine befriedigende Berechnung von γ zulassen. Wir

gehen deshalb umgekehrt vor und versuchen aus der bekannten Größenordnung von γ , Kombinationen von Störelementen festzulegen.

γ ist sehr empfindlich gegenüber dem Verhältnis $v = \varepsilon'(1)/\varepsilon'(0)$. Ausgehend von $v \approx -1/4$ und mit den übrigen Matrixelementen wie oben wird $\gamma \approx 1400 \text{ erg/cm}^2$, also viel zu groß. Erst bei $v \approx -1/2$ fällt γ in die richtige Größenordnung, wobei der Absolutwert von $\varepsilon'(0)$ ziemlich unwesentlich ist (s. Tab. 1).

$\frac{\varepsilon'(0)}{\varepsilon(1)}$	$\frac{\varepsilon'(1)}{\varepsilon(1)}$	γ erg/cm ²
-2	0,7	1170
	1,0	130
	1,3	-780
-1	0,35	1050
	0,5	450
	0,65	-76

Tab. 1. γ für verschiedene Verhältnisse $v = \varepsilon'(1)/\varepsilon'(0)$. Die Werte der übrigen Matrixelemente sind $V'(1)/\varepsilon(1) = -1$; $U(1) = 0,1$; $V(2) = \varepsilon(2)$; ferner $Z = Z_{\text{Cu}} = -435 \text{ erg/cm}^2$.

Eine Variation der übrigen Matrixelemente macht sich im Ergebnis nur schwach bemerkbar (s. Tab. 2) und kann durch eine sehr geringe Änderung von v leicht ausgeglichen werden. Die Größe dieser Matrixelemente wird erst bei sehr kleinem $\varepsilon'(0,1)$ wichtig. Dies ist auch der Grund, warum eine Näherung $V(2) \approx \varepsilon(2)$ hier genügt.

$\frac{V'(1)}{\varepsilon(1)}$	γ erg/cm ²
-0,6	164
-1	130
-1,4	80

Tab. 2. γ in Funktion von $V'(1)/\varepsilon(1)$. Die übrigen Parameter wurden konstant gehalten:
 $\varepsilon'(0)/\varepsilon(1) = -2$; $\varepsilon'(1)/\varepsilon(1) = 1$;
 $U(1) = 0,1$; $V(2) = \varepsilon(2)$;
 $Z = Z_{\text{Cu}} = -435 \text{ erg/cm}^2$.

Zusammenfassend läßt sich also folgendes sagen: Schon bei kleinen Störelementen nimmt γ viel zu große Werte an. Damit γ in die richtige Größenordnung fällt, müssen die Störelemente entweder sehr klein sein oder es müssen sich große Beiträge

mit verschiedenen Vorzeichen kompensieren. Auf Grund der in ¹⁷ bestimmten Störmatrixelemente müssen wir den 2. Fall annehmen. Die Formel für γ ist dann zu empfindlich gegenüber Ungenauigkeiten der eingehenden Parameter, als daß wir damit die Stapelfehlerenergie befriedigend berechnen könnten oder gar auf die Unterschiede zwischen den drei Edelmetallen abheben könnten. Die Berechnung von γ gestattet uns aber, Aussagen über die in unserem Einband-Modell auftretenden Störelemente zu machen, welche dann bei der Berechnung des elektrischen Widerstands von Vorteil sind ¹⁷. Die große Empfindlichkeit der Stapelfehlerenergie gegenüber schon kleinen Änderungen der Störelemente macht es auch erklärlich, daß in ihrer Elektronenstruktur so ähnliche Metalle, wie Cu, Ag und Au, doch sehr verschiedene Stapelfehlerenergien besitzen können.

Anhang: Drei Stapelfehler im Grundgebiet

In ein Grundgebiet müssen mindestens drei (oder auch ganze Vielfache von drei) Stapelfehler eingebaut werden, wenn wie im ungestörten Fall eine Randbedingung der Art

$$\Phi(\mathcal{R}_j + \mathcal{G}_m) \equiv \Phi(\mathcal{R}_j) \quad (\text{identisch für alle } \mathcal{R}_j) \quad (\text{A.1})$$

gefordert werden soll. (Die in diesem Kapitel gebrauchten Bezeichnungen haben dieselben Bedeutungen wie früher.) Die Eigenwertgleichung ist von derselben Form wie (4.8), nur daß der Zusammenhang zwischen den Amplituden A_i und B_i jetzt komplizierter ist. Durch dreimalige Hintereinanderschaltung von (3.15) und (3.16) erhält man aber wieder eine lineare Beziehung

$$\begin{aligned} B_1 &= f_{11} A_1 + f_{12} A_2, \\ B_2 &= f_{21} A_1 + f_{22} A_2. \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Verteilt man die drei Stapelfehler der Einfachheit halber gleichabständig mit dem Abstand $\frac{1}{3} G_3$ auf das Grundgebiet, dann ergibt sich nach einiger Rechnung für die Eigenwertgleichung

$$\left| \frac{\varepsilon \mathcal{D} \mathcal{N}}{\mathcal{Q}} \right|^3 \cos \left(3\alpha + \frac{r+r'}{2} G_3 \right) - \cos \left(3\beta + \frac{r-r'}{2} G_3 \right) - \frac{3K^2}{|\mathcal{Q}|^2} \cos \left(\beta + \frac{r-r'}{6} G_3 \right) = 0. \quad (\text{A.3})$$

$$K^2/|\mathcal{Q}|^2 \text{ läßt sich umschreiben} \quad \frac{K^2}{|\mathcal{Q}|^2} = 1 - \left| \frac{\varepsilon \mathcal{D} \mathcal{N}}{\mathcal{Q}} \right|^2. \quad (\text{A.4})$$

Außerdem können in den ersten beiden Gliedern von (A.3) die Kosinus in solchen mit dem Drittel des ursprünglichen Arguments ausgedrückt werden. Man erhält schließlich:

$$\left\{ A \cos \left(\alpha + \frac{r+r'}{6} G_3 \right) - \cos \left(\beta + \frac{r-r'}{6} G_3 \right) \right\} \left\{ 4 A^2 \cos^2 \left(\alpha + \frac{r+r'}{6} G_3 \right) + 4 A \cos \left(\alpha + \frac{r+r'}{6} G_3 \right) \cos \left(\beta + \frac{r-r'}{6} G_3 \right) + 4 \cos^2 \left(\beta + \frac{r-r'}{6} G_3 \right) - 3 A^2 \right\} = 0. \quad (\text{A.5})$$

Der erste Faktor gleich Null gesetzt, liefert die dreifache Eigenwertänderung Δr wie mit einem Stapelfehler,

wenn die Wechselwirkungsglieder durch den Grenzübergang $G_3 \rightarrow \infty$ wieder eliminiert werden.

$$\frac{\Delta r}{3} G_3 = \arccos \left[A \cos \left(\alpha + \frac{\pi n}{3} + \frac{r'_0}{6} G_3 \right) \right] - \beta - \frac{\pi n}{3} - \frac{r'_0}{6} G_3. \quad (\text{A.6})$$

Das nullte Glied der FOURIER-Entwicklung von $(\Delta r/3) G_3$ ergibt sich zu

$$F_0 = -\alpha - \beta - (2\pi n/3). \quad (\text{A.7})$$

$(\Delta r/3) G_3$, das dem früheren $\Delta r G_3$ für einen Stapelfehler entspricht, führt also zum gleichen F_0 wie früher, nur daß bei einem Zweigwechsel $2\pi n/3$ an die Stelle von $2\pi n$ tritt.

Herrn Prof. Dr. A. SEEGER danke ich sehr für die Anregung dieser Arbeit und für viele wertvolle Ratschläge bei der Durchführung der Arbeit. Herrn Prof. Dr. U. DEHLINGER danke ich für sein stets förderndes Interesse an der vorliegenden Arbeit. Ferner sei den Herren Dr. SCHOTTKY und Dr. BROSS für zahlreiche Diskussionen und Ratschläge gedankt. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat in dankenswerter Weise die elektronischen Rechenmaschinen Zuse Z 22 und Standard ER 56 zur Durchführung der numerischen Rechnungen zur Verfügung gestellt. Im Zusammenhang damit danke ich auch Herrn Dipl.-Math. Roos für seine Beratung bei der Anwendung der Monte-Carlo-Methode.

γ -spektroskopische Untersuchungen an Steinmeteoriten

VON C. MAYER-BÖRIGKE, M. M. BISWAS und W. GENTNER

Aus dem Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg

(Z. Naturforsch. 17 a, 921–924 [1962]; eingegangen am 7. August 1962)

Cosmic ray produced Al^{26} and Na^{22} activities in chondrites have been studied by nondestructive γ (511 keV) $-\gamma$ coincidence spectroscopy. The values of the Al^{26} specific activities of the four measured hypersthene chondrite samples are nearly equal, and have a mean value of $0.061 \text{ Al}^{26} \text{ e}^+ \text{-decays/min. g.}$

The Na^{22} specific activity of the Bruderheim chondrite was found to be $0.094 \text{ Na}^{22} \text{ disint./min. g}$ in agreement with the results obtained by other authors using different methods. From the Na^{22} activity and the Ne^{22} content of our sample we have calculated a cosmic ray exposure age of $26 \times 10^6 \text{ y}$ for Bruderheim. Exposure ages of other chondrites are discussed.

Single crystal γ -spectroscopy of Bruderheim shows in addition to Al^{26} and Na^{22} the presence of Mn^{54} and K^{40} .

I. Einleitung

Meteoriten sind auf ihrer Bahn im Weltraum der primären kosmischen Strahlung ausgesetzt, die dauernd Kernreaktionen in dem Meteoritenmaterial auslöst. Einige der Reaktionsprodukte sind radioaktive Kerne, die durch Positronenemission und anschließenden γ -Übergang zerfallen. So entstehen die Positronenstrahler Al^{26} ($t_{1/2} = 7,4 \cdot 10^5 \text{ a}$) und Na^{22} ($t_{1/2} = 2,6 \text{ a}$) in Steinmeteoriten hauptsächlich durch Spallationsreaktionen aus Si, Mg und Al.

EHMANN und KOHMAN¹ konnten 1958 erstmalig Al^{26} in Steinmeteoriten nachweisen. Dabei haben sie die Meteoriten chemisch aufgearbeitet und die gewonnene Substanz dann in einer low-level Anlage mit GEIGER-Zählern untersucht. 1960 führte ANDERS² die Methode der $\gamma\gamma$ -Koinzidenzspektrometrie zur (zer-

störungsfreien) Bestimmung von e^+ -Aktivitäten in Meteoriten ein und fand eine spezifische Al^{26} -Aktivität von $(0,058 \pm 0,005) \text{ Positronen/min g}$ im Plainview Chondriten, die gut mit den entsprechenden Werten von EHMANN und KOHMAN übereinstimmte [$(0,054 \pm 0,005) \text{ Positronen/min g}$ für Plainview; $(0,063 \pm 0,004) \text{ Zerfälle/min g}$ für Richardton]. Ähnliche Resultate erhielten VAN DILLA et al.³ aus den γ -Spektren der Chondriten Cavour ($\cong 0,065 \text{ Zerfälle/min g}$) und Pinto Mountain [$(0,05 \pm 0,01) \text{ Zerfälle/min g}$].

Na^{22} wurde zuerst von VILCSEK und WÄNKE⁴ 1960 nachgewiesen (Breitscheid: $0,089 \text{ Na}^{22}$ -Zerfälle/min g am Falldatum). Ähnliche vorläufige Resultate erhielten GFELLER et al.⁵ für den Meteoriten Kandahar und BISWAS und MAYER-BÖRIGKE⁶ für den Bruderheim-Chondriten.

¹ W. D. EHMANN u. T. P. KOHMAN, Geochim. Cosmochim. Acta **14**, 340, 364 [1958].

² E. ANDERS, Geochim. Cosmochim. Acta **19**, 53 [1960].

³ M. A. VAN DILLA, J. R. ARNOLD u. E. C. ANDERSON, Geochim. Cosmochim. Acta **20**, 115 [1960].

⁴ E. VILCSEK u. H. WÄNKE, Z. Naturforsch. **15 a**, 1007 [1960].

⁵ CHR. GFELLER, F. G. HOUTERMANS, H. OESCHGER u. U. SCHWARZ, Helv. Phys. Acta **34**, 466 [1961].

⁶ M. M. BISWAS u. C. MAYER-BÖRIGKE, Conf. on Fission and Spallation Phenomena, CERN 1961.