

Der elektrische Widerstand von Stapelfehlern in kubisch-flächenzentrierten Metallen*

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, 994—1010 [1962]; eingegangen am 27. Juli 1962)

Die Wellenfunktion der Leitungselektronen in einem Kristall mit unendlich ausgedehntem Stapelfehler wird durch eine Entwicklung nach WANNIER-Funktionen der Gitterplätze des gestörten Kristalls dargestellt. Wie von SEEGER und STATZ gezeigt wurde, gelingt eine exakte Lösung des Streuproblems und des entsprechenden Transportproblems bei beliebiger Form der FERMI-Fläche. Im Ausdruck für den elektrischen Widerstand des Stapelfehlers sind Störmatrixelemente zwischen WANNIER-Funktionen enthalten. Die Berechnung der WANNIER-Funktionen geschieht nach einem Variationsverfahren von KOSTER und PARZEN. WANNIER-Funktionen und Kristallpotential werden gleichzeitig so gewählt, daß die aus ihnen folgende Größe der FERMI-Energie und Gestalt der FERMI-Fläche mit den experimentell bekannten Daten der Edelmetalle übereinstimmen. Die Störmatrixelemente und damit auch der elektrische Widerstand ergeben sich innerhalb der Unsicherheitsgrenzen für alle drei Edelmetalle Cu, Ag und Au als praktisch gleich. Die Zahlenwerte sind in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Der elektrische Widerstand von Metallen ist bekanntlich eine Folge der Streuung der Leitungselektronen an den Störungen des im Idealfall vollkommen periodischen Kristallgitters. Diese Störungen sind einmal die Gitterschwingungen, die die Ursache für den thermischen Widerstand bilden und zum andern die statischen Gitterbaufehler, die für den Restwiderstand bei tiefen Temperaturen und für den Zusatzwiderstand nach z. B. plastischer Verformung oder Bestrahlung verantwortlich sind.

Unter den Gitterfehlern spielen die Stapelfehler bei den kubisch-flächenzentrierten Metallen eine wichtige Rolle, da hier die Versetzungen je nach Größe der Stapelfehlerenergie mehr oder weniger stark in Halbversetzungen aufgespalten sind, zwischen denen sich ein Stapelfehlerband aufspannt. Es gibt zahlreiche indirekte Hinweise experimenteller Art für einen wesentlichen Anteil der Stapelfehler am elektrischen Widerstand. Für eine ausführliche Übersicht sei auf SEEGER¹ und HOWIE² verwiesen. So ergab sich insbesondere für Kupfer und Nickel ein großes Streuvermögen des Stapelfehlers entsprechend einem Reflexionskoeffizienten der Größenordnung 0,1 bis 0,5³.

In jüngster Zeit wurde eine direkte Meßmethode des Stapelfehlerwiderstands entwickelt. Schrekt man

dünne Goldproben von hohen Temperaturen rasch ab und läßt man dann bei ungefähr 40 °C an, dann bilden sich aus der hohen Leerstellendichte Stapelfehlertetraeder, deren Konzentration und durchschnittliche Größe an dünnpolierten Stellen der Probe aus elektronenmikroskopischen Durchstrahlungsbildern entnommen werden kann. Der mit diesen Stapelfehlertetraedern verbundene elektrische Widerstand läßt sich messen. COTTERILL⁴ fand auf diese Weise einen Stapelfehlerwiderstand von $\varrho \approx 0,2 \cdot 10^{-12} \beta \Omega \text{ cm}^2$, wo β (cm^{-1}) die Flächendichte der in Tetraederanordnung auf alle vier {111}-Ebenen verteilten Stapelfehler ist. Wie HOWIE² näher ausführt, kann nur ein verschwindend kleiner Teil des Widerstands auf die unvollständigen Versetzungen der Tetraederkanten entfallen. (Ältere Messungen von BAUERLE und KOEHLER ergeben nach SILCOX einen etwas höheren Widerstand, nämlich $\varrho \approx 0,5 \cdot 10^{-12} \beta \Omega \text{ cm}^2$; siehe hierzu HOWIE²).

Eine theoretische Berechnung des Widerstands von Gitterfehlstellen umfaßt im allgemeinen zwei Teile: 1. Die Lösung eines Streuproblems. Dies setzt eine Annahme über die Wellenfunktionen der Leitungselektronen und über das Streupotential des Gitterfehlers voraus. 2. Die Lösung des sog. Trans-

* Dissertation, Teil II, Technische Hochschule Stuttgart 1962.

¹ A. SEEGER, Canad. J. Phys. 34, 1219 [1956].

² A. HOWIE, Phil. Mag. 5, 251 [1960].

³ H. STEHLE, Dissertation, Stuttgart 1957.

⁴ R. M. J. COTTERILL, Phil. Mag. 6, 1351 [1961].



portproblems, d. h. die Lösung der BOLTZMANN-Gleichung in Gegenwart eines elektrischen Feldes und des Gitterfehlers. Auf Grund ihrer vergleichsweise einfachen Elektronenstruktur sind unter den kubisch-flächenzentrierten Metallen die einwertigen Edelmetalle Cu, Ag und Au für eine theoretische Behandlung am ehesten geeignet, weswegen sich die bisherigen und auch unsere Untersuchungen vorzugsweise mit diesen Metallen befassen.

Wie von SEEGER und STATZ⁵ näher ausgeführt wird, sind die bei anderen Gitterfehlern bewährten Methoden zur Berechnung des Widerstands im Falle des Stapelfehlers nicht brauchbar. So gibt z. B. die Näherung freier Elektronen einen verschwindenden Reflexionskoeffizienten, da freie Elektronen nur auf eine Änderung der mittleren Ladungsdichte ansprechen, diese aber durch den Stapelfehler nicht geändert wird. Ferner bedeutet die Besonderheit des Stapelfehlers, lediglich Trennfläche zwischen zwei idealen Kristallhälften zu sein, die aber um einen mit der Gitterkonstanten vergleichbaren Betrag gegeneinander verschoben sind, daß ein die Gitterscherung beschreibendes Streupotential den Charakter einer δ -Funktion an der Trennfläche besitzt, wodurch sich die Anwendung des sog. WANNIER-SLATER-Theorems⁶ und der Methode der Deformationspotentiale⁷ verbietet, da beide örtlich langsam veränderliche Störpotentiale voraussetzen.

Eine kritische Betrachtung der bisherigen theoretischen Arbeiten über den Stapelfehlerwiderstand findet man bei SEEGER und STATZ⁵. Daraus geht hervor, daß eine befriedigende Lösung des Problems bis dahin noch ausstand. Obwohl einige Arbeiten die richtige Größenordnung des Reflexionskoeffizienten bzw. Widerstands ergeben, enthalten sie doch Ansätze und Methoden, die nicht berechtigt erscheinen. Wir gehen auf die zwei wichtigsten und ausführlichsten Arbeiten näher ein.

SEEGER und STEHLE^{1,3} gehen von den richtigen Wellenfunktionen im Gitter, den BLOCH-Funktionen, aus und benützen diese zu einer Störungsrechnung 1. Ordnung, um damit den Reflexionskoeffizienten zu bestimmen. Störpotential ist die Differenz der Gitterpotentiale des Kristalls mit und ohne Stapelfehler, also in der einen Hälfte Null und in der

anderen Hälfte $V(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{s}}) - V(\mathbf{r})$, wo $\hat{\mathbf{s}}$ der Verschiebungsvektor des Stapelfehlers ist. Wie schon die Autoren betonten, ist das Störpotential für die Gültigkeit der Störungsrechnung sicher zu groß, so daß die Ergebnisse nur qualitativen Charakter haben können. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß selbst im Falle einer künstlich schwachen Störung, wo die Störungsrechnung angewandt werden darf, der durch die experimentellen Untersuchungen geforderte große Wert des Reflexionskoeffizienten ($\sim 0,3$) erklärt werden kann. Die Theorie benützt eine sphärische FERMI-Fläche. Der von STEHLE³ angegebene Verlauf des Reflexionskoeffizienten als Funktion des Einfallswinkels braucht deshalb nicht für die offenen FERMI-Flächen zu gelten, wie sie heute für die Edelmetalle angenommen werden⁸.

Die Zweistrahlmethode von HOWIE² benützt zwei ebene Wellen als Wellenfunktionen für die einfallenden und gestreuten Elektronen und deutet die Streuung am Stapelfehler durch eine Phasenverschiebung bei der BRAGG-Reflexion der Wellen mit \mathbf{f} -Vektoren nahe oder auf den {111}-BRILLOUIN-Zonenflächen, die nicht parallel zum Stapelfehler liegen. Die \mathbf{f} -Vektoren der einfallenden und gestreuten Welle unterscheiden sich hier stets um einen reziproken Gittervektor. Während das Verfahren zur Erklärung des Stapelfehlerkontrasts bei Durchstrahlung dünner Folien mit Elektronen hoher Energie geeignet sein dürfte⁹, muß die Übertragung auf die Verhältnisse der Leitungselektronen mit ihren Energien von einigen Elektronenvolt problematisch erscheinen. Die Näherung ist nur Störungsrechnung 1. Ordnung, wie sie auch zur Erklärung der BRAGG-Reflexion in der BRILLOUINSchen Näherung (Näherung freier Elektronen) verwandt wird. Die Näherung ebener Wellen ist aber nach den neuen Bandrechnungen für die Leitungselektronen in Cu schlecht¹⁰. Ferner ist die Behandlung des Transportproblems bei HOWIE unbefriedigend. So wird z. B. die Elektronengeschwindigkeit parallel zum Wellenvektor \mathbf{f} angenommen, was nur bei sphärischen FERMI-Flächen berechtigt ist. Um überhaupt einen Einfluß durch den Stapelfehler zu erhalten, braucht HOWIE eine von der Kugelgestalt stark abweichende FERMI-Fläche. Bei einer offenen FERMI-Fläche — HOWIE benützt das

⁵ A. SEEGER u. H. STATZ, phys. stat. sol. **2**, 857 [1962].

⁶ J. C. SLATER, Handbuch der Physik, Bd. XIX, Springer-Verlag, Berlin 1956.

⁷ S. C. HUNTER u. F. R. N. NABARRO, Proc. Roy. Soc., Lond. A **220**, 542 [1953].

⁸ W. A. HARRISON u. M. B. WEBB, The Fermi Surface, John Wiley & Sons, New York 1960.

⁹ M. J. WHELAN u. P. B. HIRSCH, Phil. Mag. **2**, 1121, 1303 [1957].

¹⁰ B. SEGALL, Phys. Rev. **125**, 109 [1962].

PIPPARDSche Modell¹¹ — ist aber in der Nähe der $\{111\}$ -BRILLOUIN-Zonenflächen, wo nach der Zwei-strahlmethode die stärkste Streuung auftritt, die Elektronengeschwindigkeit (parallel $\text{grad}_f E$) an-nähernd senkrecht zu f . Das numerische Ergebnis liegt bei $\varrho \approx 1 \cdot 10^{-12} \beta \Omega \text{ cm}^2$, wo β wieder die gesamte Flächendichte auf allen vier Gleitebenen bedeutet. Bei einer anschließenden Abschätzung unter Berücksichtigung von Oberflächenwellen vermutet HOWIE einen um ungefähr einen Faktor 4 kleineren Wert als oben.

Im Rahmen der Einelektronentheorie ist unser Verfahren dagegen exakt, sowohl in bezug auf die verwendeten Wellenfunktionen als auch in bezug auf die FERMI-Fläche. E ist als FOURIER-Reihe gegeben, was der allgemeinste Ansatz ist, der die Periodizität der Energie im f -Raum berücksichtigt. Durch geeignete Wahl der FOURIER-Koeffizienten lässt sich jede Fläche beschreiben. Die Konvergenz ist gerade bei den Edelmetallen besonders günstig. Schon mit einem Entwicklungskoeffizienten erhält man die für diese Metalle charakteristischen, offenen FERMI-Flächen. Der elektrische Widerstand lässt sich explizit angeben, wodurch es unseres Wissens das erste Mal gelungen ist, das Transportproblem für einen Gitterfehler im Falle einer offenen, nicht sphärischen FERMI-Fläche geschlossen zu lösen.

Für die Wellenfunktionen benutzen wir eine Entwicklung nach WANNIER-Funktionen, die an den durch den Stapelfehler verschobenen Gitterplätzen lokalisiert sind. Wir beschränken uns auf ein Band. Prinzipiell steht jedoch einer Erweiterung unseres Verfahrens auf mehrere Bänder nichts im Wege. In einem gewissen Abstand vom Stapelfehler sind die Entwicklungskoeffizienten dieselben wie in der Entwicklung der BLOCH-Funktionen nach WANNIER-Funktionen. Dies bestätigt die Brauchbarkeit unseres Ansatzes; denn in den beiden idealen Kristallhälften, die nur durch den Stapelfehler getrennt sind, müssen die Wellenfunktionen in einiger Entfernung von der Trennfläche wieder in die BLOCH-Funktionen des idealen Gitters übergehen.

Die ausführliche Theorie findet man bei SEEGER und STATZ⁵; in der vorliegenden Arbeit liegt der Schwerpunkt auf der numerischen Auswertung. Die Hauptschwierigkeit ist dabei die Berechnung der

Matrixelemente mit WANNIER-Funktionen. Zur Berechnung der WANNIER-Funktionen des Leitungsbandes gehen wir von einer Differenzen-Differentialgleichung aus, die mittels eines Variationsverfahrens gelöst wird^{12, 13}. Dabei beschränken wir uns auf ein Minimum an Versuchsfunktionen. Eine gewisse Selbstkonsistenz wird dadurch erreicht, daß wir gleichzeitig WANNIER-Funktionen und Gitterpotential so bestimmen, daß die daraus folgende Größe der FERMI-Energie und die Gestalt der FERMI-Fläche mit den experimentellen Werten übereinstimmen.

§ 1. Grundzüge der Theorie *

Ein Stapelfehler erstreckt sich entlang einer $\{111\}$ -Ebene über die ganze Breite des Kristalls. Dadurch wird der Kristall in zwei Hälften mit nach wie vor idealem Gitter aufgeteilt, die nur um einen Vektor \mathfrak{s} gegeneinander verschoben sind. Die gestörte Wellenfunktion der Leitungselektronen in diesem Gitter entwickeln wir nach WANNIER-Funktionen. Wie in¹⁴ näher begründet wird, beschränken wir uns darin auf die WANNIER-Funktionen eines Bandes

$$\psi(\mathfrak{r}) = \sum_{\mathfrak{R}_j} \Phi(\mathfrak{R}_j) a(\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_j). \quad (1.1)$$

\mathfrak{R}_j sind die Gitterplätze des Gitters mit Stapelfehler. Zusammen mit der SCHRÖDINGER-Gleichung

$$H \psi = E \psi, \quad (1.2)$$

wo H der HAMILTON-Operator im gestörten Gitter ist, erhält man für die Koeffizienten $\Phi(\mathfrak{R}_j)$ ein lineares Differenzengleichungssystem. Dank der Lokalisation der WANNIER-Funktionen ergeben sich zu beiden Seiten des Stapelfehlers und in einiger Entfernung davon dieselben Gleichungen wie im durchweg ungestörten Gitter. Die entsprechenden Lösungen, die zur Entwicklung der BLOCH-Funktionen nach WANNIER-Funktionen gehören, lauten

$$\Phi(\mathfrak{R}_j) = \exp \{i \mathfrak{f} \mathfrak{R}_j\}. \quad (1.3)$$

Die Energie E als Funktion von \mathfrak{f} ist als FOURIER-Reihe gegeben

$$E(\mathfrak{f}) = \sum_{\mathfrak{R}_j} \varepsilon(\mathfrak{R}_j) \exp \{-i \mathfrak{f} \mathfrak{R}_j\}, \quad (1.4)$$

wodurch von vornherein die Periodizität der Ener-

¹¹ A. B. PIPPARD, Phil. Trans. Roy. Soc., Lond. A **250**, 325 [1957].

¹² G. F. KOSTER, Phys. Rev. **89**, 67 [1953].

¹³ G. PARZEN, Phys. Rev. **89**, 237 [1953].

¹⁴ H. STATZ, Z. Naturforsch. **17a**, 906 [1962].

* Für eine ausführlichere Darstellung sei auf STATZ¹⁴ und auf SEEGER und STATZ⁵ verwiesen.

gie in den Grundzellen des reziproken Raums gewährleistet ist. Die FOURIER-Koeffizienten $\varepsilon(\mathfrak{R}_j)$ sind Integrale über Produkte von WANNIER-Funktionen mit dem HAMILTON-Operator H_0 des ungestörten Kristalls

$$\varepsilon(\mathfrak{R}_j) = \int a^*(\mathbf{r}) H_0 a(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_j) d\tau. \quad (1.5)$$

Zur Definition eines verallgemeinerten Reflexionskoeffizienten des Stapelfehlers betrachten wir zu beiden Seiten des Stapelfehlers in dem Gebiet, wo die ungestörte Lösung (1.3) gültig ist, eine einfallende und gestreute BLOCH-Welle mit den Ausbreitungsvektoren \mathbf{f} und \mathbf{f}' . Die Parallelkomponenten zum Stapelfehler von \mathbf{f} und \mathbf{f}' müssen aus Gründen der Translationsinvarianz des gesamten Gleichungssystems gegenüber Verschiebungen um ganze Gittervektoren parallel zum Stapelfehler gleich sein. Ferner gehören \mathbf{f} und \mathbf{f}' zur selben Energiefläche, da die Streuung elastisch erfolgt. Die Entwicklungskoeffizienten dieser BLOCH-Wellen, die auf den beiden Seiten des Stapelfehlers verschiedene Amplituden besitzen können, lauten

$$\begin{aligned} \Phi(\mathfrak{R}_j) &= A_1 \exp\{i \mathbf{f} \cdot \mathfrak{R}_j\} + A_2 \exp\{i \mathbf{f}' \cdot \mathfrak{R}_j\}, \\ \text{bzw.} \\ \Phi(\mathfrak{R}_j) &= B_1 \exp\{i \mathbf{f} \cdot \mathfrak{R}_j\} + B_2 \exp\{i \mathbf{f}' \cdot \mathfrak{R}_j\}. \end{aligned} \quad (1.6)$$

Als verallgemeinerten Reflexionskoeffizienten R definiert man das Intensitätsverhältnis der gestreuten zur einfallenden BLOCH-Welle, wobei auf der anderen Seite des Stapelfehlers kein zweite einfallende Welle vorhanden sein darf.

$$R = |A_2/A_1|_{B_2=0}^2 = |B_1/B_2|_{A_1=0}^2. \quad (1.7)$$

Den Zusammenhang zwischen den Amplituden A_i und B_i links und rechts vom Stapelfehler vermitteln die speziellen Differenzengleichungen für Gitterpunkte in der Nähe des Stapelfehlers. Die Zahl dieser Gleichungen hängt davon ab, wie weit wir die Wechselwirkung zwischen den WANNIER-Funktionen in den Matrixelementen berücksichtigen. Durch Elimination der nur in diesen speziellen Differenzengleichungen vorkommenden Entwicklungskoeffizienten erhält man stets eine lineare Beziehung der Form

$$\begin{aligned} B_1 &= f_{11} A_1 + f_{12} A_2, \\ B_2 &= f_{21} A_1 + f_{22} A_2. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Der in (1.7) definierte Reflexionskoeffizient ergibt sich dann zu

$$R = |f_{21}/f_{22}|^2 = |f_{12}/f_{11}|^2. \quad (1.9)$$

In den f_{nm} sind neben den Komponenten von \mathbf{f} und \mathbf{f}' , die die Abhängigkeit von der Einfallrichtung beschreiben, die FOURIER-Koeffizienten der Energie enthalten, die von der Form der FERMI-Fläche abhängig sind. Außerdem sind Störmatrixelemente enthalten, die im Vorhandensein des Stapelfehlers ihre Ursache haben und die dafür verantwortlich sind, daß R im allgemeinen ungleich Null ist.

Durch die Streuung am Stapelfehler besteht für die Elektronen eine gewisse Übergangswahrscheinlichkeit $W(\mathbf{f}, \mathbf{f}')$ vom Zustand \mathbf{f} in den Zustand \mathbf{f}' . $W(\mathbf{f}, \mathbf{f}')$ läßt sich durch den Reflexionskoeffizienten R ausdrücken. Die linearisierte Form der BOLTZMANN-Gleichung zur Gewinnung der Verteilungsfunktion $f(\mathbf{f})$ in Gegenwart eines elektrischen Feldes \mathfrak{E} und einer Streu-Übergangswahrscheinlichkeit $W(\mathbf{f}, \mathbf{f}')$ lautet:

$$\frac{e}{\hbar} \mathfrak{E} \operatorname{grad}_{\mathbf{f}} f_0 = \frac{V}{(2\pi)^3} \int W(\mathbf{f}, \mathbf{f}') [f(\mathbf{f}') - f(\mathbf{f})] d\tau_{\mathbf{f}'} \quad (1.10)$$

Hier bedeutet f_0 die FERMI-Verteilung und V das Volumen. $W(\mathbf{f}, \mathbf{f}')$ besitzt in unserem Fall den Charakter einer δ -Funktion, da zu einer einfallenden BLOCH-Welle nur eine gestreute BLOCH-Welle existiert. Dadurch reduziert sich die Integralgleichung (1.10) zu einer Differenzengleichung. Wie bei SEEGER und STATZ⁵ näher ausgeführt wird, gelingt es mit Hilfe dieser Differenzengleichung, im Integral für die Stromdichte

$$\mathbf{j} = -\frac{2}{(2\pi)^3} \frac{e}{\hbar} \int f(\mathbf{f}) \operatorname{grad}_{\mathbf{f}} E d\tau_{\mathbf{f}} \quad (1.11)$$

die unbekannte Verteilungsfunktion $f(\mathbf{f})$ zu eliminieren und man erhält für den Tieftemperaturwiderstand in Richtung senkrecht zum Stapelfehler folgenden einfachen Ausdruck:

$$\varrho = \frac{F}{V} \frac{\hbar}{e^2} (2\pi)^3 \int_{\mathbb{P}} \frac{db_{\mathbf{f}}}{R}. \quad (1.12)$$

F/V bedeutet die Flächendichte. Die Integration erstreckt sich über die Projektion der FERMI-Fläche auf die (111)-Ebene im reziproken Raum.

Unter der Annahme, daß die Streuung an den thermischen Gitterschwingungen groß gegenüber der Streuung am Stapelfehler ist und durch eine skalare Relaxationszeit beschrieben werden kann, läßt sich auch der Zusatzwiderstand bei hohen Temperaturen angeben

$$\Delta Q_H = \frac{F}{V} \frac{\hbar}{e^2} (2\pi)^3 \int_{\mathbb{P}} \frac{R (\operatorname{grad}_{\mathbf{f}} E \cdot \mathbf{n})^2 db_{\mathbf{f}}}{[\int_{\mathbb{P}} \operatorname{grad}_{\mathbf{f}} E \cdot \mathbf{n} db_{\mathbf{f}}]^2}. \quad (1.13)$$

Wie man leicht verifizieren kann, gehen (1.12) und (1.13) für den Sonderfall sphärischer FERMI-Flächen in die von SEEGER¹ und STEHLE³ angegebenen Ausdrücke über.

§ 2. Fermi-Fläche und Reflexionskoeffizient

Bisher war unsere Theorie ganz allgemein gehalten. Wie KOHN¹⁵ gezeigt hat, fallen die WANNIER-Funktionen mit zunehmendem Abstand von ihrem Zentrum exponentiell ab. Entsprechend nehmen die Matrixelemente der Form

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

mit wachsender Entfernung $|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ der Zentren der WANNIER-Funktionen rasch ab. Wir machen nun eine Näherung und vernachlässigen alle Matrixelemente mit WANNIER-Funktionen, deren Zentren weiter als übernächste Nachbarn voneinander entfernt sind. In dieser Näherung befriedigt der allge-

$$E = \varepsilon(0) + 2\varepsilon(1) \left[\cos \nu + \cos \lambda + \cos(\nu - \lambda) + \cos \frac{\nu + \lambda + \zeta}{3} + \cos \frac{-2\nu + \lambda + \zeta}{3} + \cos \frac{\nu - 2\lambda + \zeta}{3} \right] + 2\varepsilon(2) \left[\cos \frac{2\nu + 2\lambda - \zeta}{3} + \cos \frac{4\nu - 2\lambda + \zeta}{3} + \cos \frac{-2\nu + 4\lambda + \zeta}{3} \right]. \quad (2.2)$$

Die Matrixelemente $\varepsilon(i)$ sind in Gl. (1.5) erklärt und entsprechen Nachbarn nullter, erster und zweiter Sphäre. Den Nullpunkt der Energie wählen wir so, daß für $\mathbf{f} = 0$ auch $E = 0$ wird. Daraus ergibt sich

$$\varepsilon(0) = -12\varepsilon(1) - 6\varepsilon(2). \quad (2.3)$$

Die Energiefläche (2.2) geht für $E = \zeta$ in die FERMI-Fläche über. Die Gestalt derselben ist aber experimentell bekannt, so daß die Matrixelemente $\varepsilon(i)$ bestimmt werden können. Aus den Flächeninhalten der „Hälse und Bäuche“ der FERMI-Flächen der Edelmetalle, wie sie von SHOENBERG¹⁶ angegeben wurden und aus der Forderung, daß das Volumen des von der FERMI-Fläche innerhalb der 1. BRILLOUIN-Zone umschlossenen Körpers bei den einwertigen Metallen einem Elektron pro Atom entsprechen muß, erhält man nach SCHOTTKY¹⁷ für $\varepsilon(1)$ und $\varepsilon(2)$ die in Tab. 1 angegebenen Werte.

	$\varepsilon(1)/\zeta$	$\varepsilon(2)/\zeta$
Cu	-0,072	-0,009
Ag	-0,071	-0,011
Au	-0,072	-0,010

Unterschiede zwischen den drei Metallen.

Tab. 1. Die der experimentell bekannten Gestalt der FERMI-Fläche angepaßten Matrixelemente in Funktion der FERMI-Energie ζ . Man beachte die geringen

meine Ansatz (1.6) für die Entwicklungskoeffizienten auch noch die speziellen Differenzengleichungen am Stapelfehler. Gebundene Zustände, die den zu eliminierenden Koeffizienten entsprechen würden, treten erst in höheren Näherungen auf.

Nun sollen die expliziten Formeln für die FERMI-Fläche und den Reflexionskoeffizienten, wie man sie zur Berechnung des elektrischen Widerstands braucht, angegeben werden. Wir verwenden dieselben Koordinaten wie bei SEEGER und STATZ⁵. Ein \mathbf{f} -Vektor wird durch

$$\mathbf{f} = \nu \mathbf{B}_1 + \lambda \mathbf{B}_2 + \zeta \mathbf{B}_3 \quad (2.1)$$

dargestellt. Die beiden Grundvektoren \mathbf{B}_1 , \mathbf{B}_2 liegen in der (111)-Ebene und schließen einen Winkel von 120° ein. \mathbf{B}_3 steht senkrecht dazu. Der Betrag der Vektoren ist durch $|\mathbf{B}_1| = |\mathbf{B}_2| = (1/a) \sqrt[3]{8/3}$ und $|\mathbf{B}_3| = 1/(a \sqrt[3]{3})$ gegeben, wo a die Gitterkonstante bedeutet. Es sei betont, daß die \mathbf{B}_i keine ganzen Gittervektoren des reziproken Gitters sind.

Die Gleichung einer Energiefläche lautet

Berücksichtigt man in den Matrixelementen nur die Wechselwirkung bis zu nächsten Nachbarn, setzt man also $\varepsilon(2) = 0$, dann ist $\varepsilon(1)$ schon allein durch das vorgeschriebene Volumen des FERMI-Körpers bestimmt. Man erhält $\varepsilon(1) = -0,077 \zeta$. Ein Vergleich mit Tab. 1 zeigt, daß die Mitnahme von $\varepsilon(2)$ keine große Änderung mehr bedeutet; das Wesentliche ist schon im ersten Glied enthalten. Noch weniger würden die höheren Matrixelemente ausmachen. Wir haben hier eine nachträgliche Rechtfertigung der eingangs gemachten Vernachlässigung der höheren Matrixelemente erhalten; denn es ist anzunehmen, daß die anderen Matrixelemente, die im Ausdruck für den Reflexionskoeffizienten auftreten [s. (2.4) bis (2.8)], mit wachsendem Abstand der WANNIER-Funktionen ähnlich rasch an Bedeutung verlieren.

Die Matrixelemente $\varepsilon(i)$ sind mit der FERMI-Energie ζ verknüpft, wodurch die absolute Größe der $\varepsilon(i)$ festgelegt werden kann. Eine davon unabhängige Möglichkeit, die $\varepsilon(i)$ mit experimentell bekannten Größen zu vergleichen, ergibt sich aus der Berechnung der Zustandsdichte an der FERMI-Oberfläche. Die Zustandsdichte an der FERMI-Oberfläche

¹⁵ W. KOHN, Phys. Rev. **115**, 809 [1959].

¹⁶ D. SHOENBERG, Phil. Mag. **5**, 105 [1960].

¹⁷ G. SCHOTTKY, private Mitteilung.

hängt mit der bei tiefen Temperaturen meßbaren spezifischen Wärme der Leitungselektronen zusammen¹⁸. Aus dem bekannten $c_v \sim \gamma T$, mit einem gemessenen $\gamma_{\text{Cu}} = 1,78 \text{ cal/Mol Grad}^2$ (s. Anm.¹⁹) erhält man für $\varepsilon(1)$ – in der Größenordnungsmäßigen Betrachtung dieses Abschnitts begnügen wir uns mit dem Matrixelement nächster Nachbarn – einen um rund einen Faktor 2 größeren Wert, als es einer FERMI-Energie für Cu von ungefähr 5 eV entspricht. Wir glauben, daß diese Diskrepanz davon herröhrt, daß wir zur Entwicklung der Wellenfunktionen und damit auch für die FOURIER-Entwicklung der Energie nur die WANNIER-Funktionen eines isolierten Bandes verwendet haben. Die neuen Bandrechnungen für Cu¹⁰ zeigen aber eine Überlappung des s-Bandes mit den unteren d-Bändern. Das effektive Leitungsband besitzt dadurch eine viel kleinere Bandbreite, als es einem isolierten Band entspricht¹⁰. In unserem Modell ist die Bandbreite gleich $16 |\varepsilon(1)|$. Wir wählen deshalb zur Festlegung von $\varepsilon(1)$ den aus der richtigen Größenordnung der FERMI-Energie gewonnenen kleineren Wert, der auch der tatsäch-

lichen Bandbreite des effektiven Leitungsbands entspricht. Potential und WANNIER-Funktionen müssen bei der späteren Zahlenrechnung mit diesem Wert korrespondieren.

Für den Reflexionskoeffizienten erhält man

$$R = \frac{1}{1 + \left(\frac{2 |\mathfrak{S}| |\mathfrak{Q}| \sin \frac{\pi - \kappa'}{6}}{|T - e^{i\pi/3} \mathfrak{Q}^*|^2 - |\mathfrak{S}|^2} \right)^2}. \quad (2.4)$$

§ 3. Ein Variationsverfahren zur Berechnung der Wannier-Funktionen; Wahl der Versuchsfunktionen

Wir gehen aus von der Entwicklung der BLOCH-Funktionen nach WANNIER-Funktionen

$$\psi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}) = \frac{1}{\sqrt{G}} \sum_{\mathfrak{R}_j} \exp \{i \mathfrak{k} \mathfrak{R}_j\} a(\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_j) \quad (3.1)$$

($1/\sqrt{G}$ ist ein Normierungsfaktor, wo G die Anzahl der Gitterpunkte im Grundgebiet bedeutet) und setzen diese Entwicklung in die SCHRÖDINGER-Gleichung

\mathfrak{Q} ist ein Ausdruck, der nur Elemente des idealen Gitters enthält:

$$\mathfrak{Q} = e^{-i\pi/3(\nu+\lambda)} \{ \varepsilon(1) [1 + e^{i\nu} + e^{i\lambda}] + \varepsilon(2) [2 \cos(\nu - \lambda) + e^{i(\nu+\lambda)}] \}, \quad (2.5)$$

während \mathfrak{S} und T die Störung durch den Stapelfehler enthalten.

$$T = \varepsilon'(0) + 2 \varepsilon'(1) [\cos \nu + \cos \lambda + \cos(\nu - \lambda)]. \quad (2.6)$$

$\varepsilon'(0)$ und $\varepsilon'(1)$ sind durch folgendes Integral definiert:

$$\varepsilon'(h) \int_{G/2} a^*(\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_i) [V(\mathfrak{r} - \mathfrak{s}) - V(\mathfrak{r})] a(\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_j) d\tau \quad (h = 0, 1). \quad (2.7)$$

\mathfrak{R}_i und \mathfrak{R}_j sind Gitterpunkte auf derselben Seite des Stapelfehlers in einer direkt angrenzenden (111)-Ebene und entsprechen nullten oder nächsten Nachbarn, je nachdem $h = 0$ oder $h = 1$ ist. Die Integration läuft über die nicht \mathfrak{R}_i und \mathfrak{R}_j enthaltende Kristallhälfte auf der anderen Seite des Stapelfehlers, was durch $G/2$ angedeutet sein mag. Aus Symmetriegründen ist $\varepsilon'(h)$ reell. Der ungestörte Fall ist durch $\varepsilon'(h) = 0$ und damit auch $T = 0$ gekennzeichnet.

\mathfrak{S} ergibt sich aus \mathfrak{Q} , wenn man $\varepsilon(i)$ durch $V(i)$ ersetzt ($i = 1, 2$). $V(i)$ enthält zwei Anteile

$$V(i) = V'(i) - E U(i) = \int a^*(\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_i) H a(\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_j) d\tau - E \int a^*(\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_i) a(\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_j) d\tau. \quad (2.8)$$

\mathfrak{R}_i , \mathfrak{R}_j zeigen hier zu Gitterpunkten auf verschiedenen Seiten des Stapelfehlers und gehören zu Nachbarn i -ter Sphäre. Da die Kristallhälften durch den Stapelfehler um einen nicht ganzen Gittervektor \mathfrak{s} gegeneinander verschoben sind, wurde die Orthogonalität der WANNIER-Funktionen hier zerstört. Da-

durch erklärt sich das Auftreten eines von Null verschiedenen $U(i)$. Bei $V'(i)$ erstreckt sich das Integral über beide Kristallhälften. Im HAMILTON-Operator steht neben $[-\hbar^2/(2m)]\Delta$ das durch den Stapelfehler veränderte Potential, also auf der einen Seite bis zum Stapelfehler $V(\mathfrak{r})$ und dann $V(\mathfrak{r} - \mathfrak{s})$.

¹⁸ N. F. MOTT u. H. JONES, The Theory of the Properties of Metals and Alloys, Dover Publications, New York 1958, S. 179.

¹⁹ CH. KITTEL, Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, New York 1953, S. 233.

Auch das Störelement $V(i)$ ist reell. Im idealen Gitter geht $V'(i) \rightarrow \varepsilon(i)$ und $U(i) \rightarrow 0$, also insgesamt $V(i) \rightarrow \varepsilon(i)$ und damit $\mathfrak{S} \rightarrow \mathfrak{Q}$.

Der Übergang zu den ungestörten Matrixelementen führt auf $R=0$. Eine obere Grenze für den Reflexionskoeffizienten ist $R=1$, wie es auch nicht anders sein darf.

$$H_0 \psi_{\mathfrak{k}}(\mathbf{r}) = E(\mathfrak{k}) \psi_{\mathfrak{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.2)$$

des ungestörten Kristalls ein. Schreibt man für E die FOURIER-Entwicklung (1.4), so erhält man nach einer Summation über \mathfrak{k} schließlich die bekannte Differenzen-Differentialgleichung für die WANNIER-Funktionen

$$H_0 a(\mathbf{r}) = \sum_{\mathfrak{R}_j} \varepsilon(\mathfrak{R}_j) a(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_j). \quad (3.3)$$

Die Eigenwerte $\varepsilon(\mathfrak{R}_j)$ sind aus (1.5) bekannt. Wie KOSTER¹² und gleichzeitig PARZEN¹³ gezeigt haben, kann (3.3) durch ein Variationsverfahren gelöst werden. Unter allen Vergleichsfunktionen machen die Lösungsfunktionen $a(\mathbf{r})$ das Integral

$$I = \int a^*(\mathbf{r}) H_0 a(\mathbf{r}) d\tau \quad (3.4)$$

zu einem Minimum, vorausgesetzt, daß die Funktionen die Nebenbedingung der Orthonormalität erfüllen $\int a^*(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_i) a(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_j) d\tau = \delta_{ij}$. (3.5)

Der Minimalwert von I ist $\varepsilon(0)$.

Für die WANNIER-Funktionen machen wir den Ansatz

$$a(\mathbf{r}) = \sum_n c_n u_n(\mathbf{r}), \quad (3.6)$$

wo die $u_n(\mathbf{r})$ geeignete Versuchsfunktionen bedeuten, und variieren die Koeffizienten c_n so, daß

$$I = \sum_{n,m} c_n^* c_m H_{nm}^{(0)} \quad (3.7)$$

unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen

$$\sum_{n,m} c_n^* c_m O_{nm}^{(l)} = \delta_{\mathfrak{R}_l, 0} \quad (3.8)$$

zu einem Minimum wird. Hier wurden folgende Abkürzungen gebraucht:

$$\left. \begin{aligned} H_{nm}^{(l)} &= \int u_n^*(\mathbf{r}) H_0 u_m(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_l) d\tau, \\ O_{nm}^{(l)} &= \int u_n^*(\mathbf{r}) u_m(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_l) d\tau. \end{aligned} \right\} \quad (3.9)$$

\mathfrak{R}_l bedeutet einen Gittervektor zu einem Nachbarn l -ter Sphäre.

Die Versuchsfunktionen wählen wir nach zweierlei Gesichtspunkten aus. Erstens sollen sie den ge-

suchten WANNIER-Funktionen ähnlich sein, damit schon wenige Reihenglieder eine gute Approximation darstellen und zweitens soll die analytische Form der Versuchsfunktionen eine möglichst einfache Berechnung der im Variationsverfahren und bei den Störelementen auftretenden Ausdrücke $H_{nm}^{(l)}$ und $O_{nm}^{(l)}$ zulassen. Prinzipiell gibt es wie bei der Berechnung der BLOCH-Funktionen die zwei verschiedenen Wege der Approximation von den Atomfunktionen her oder die Approximation von den ebenen Wellen der freien Elektronen her. Die Approximation durch Atomfunktionen hat den Vorteil, daß die WANNIER-Funktionen in der Nähe der Gitterpunkte gut wiedergegeben werden und daß der exponentielle Abfall der WANNIER-Funktionen schon in den Versuchsfunktionen enthalten ist. Ein Nachteil ist, daß der Hauptanteil an den WANNIER-Funktionen des Leitungsbandes von den radialsymmetrischen s-Funktionen der äußersten, besetzten Schale herkommt, und wie schon von SEEGER und STATZ⁵ betont wurde, liefern diese Funktionen in erster Näherung keinen Beitrag zu den uns interessierenden Störelementen $\varepsilon'(0, 1)$ und $V'(1, 2)$. Ein weiterer Nachteil ist der große numerische Rechenaufwand. Wir entscheiden uns deshalb für die Approximation, die von den freien Elektronen ausgeht. Dabei können alle Matrixelemente bequem berechnet werden. Nachteilig ist, daß die Darstellung des exponentiellen Abfalls der WANNIER-Funktionen viele Reihenglieder in (3.6) erfordert.

Die WANNIER-Funktionen $a(\mathbf{r})$ sind die FOURIER-Transformierten der sog. Impulseigenfunktionen $v(\mathfrak{k} + \mathfrak{R}_n)$, die bei der Entwicklung der BLOCH-Funktionen nach ebenen Wellen auftreten. Diese Entwicklung lautet bekanntlich

$$\psi_{\mathfrak{k}}(\mathbf{r}) = \sum_n v(\mathfrak{k} + \mathfrak{R}_n) \exp \{i(\mathfrak{k} + \mathfrak{R}_n) \mathbf{r}\}. \quad (3.10)$$

(\mathfrak{k} ist der reduzierte Ausbreitungsvektor und die Summation läuft über alle Gitterpunkte \mathfrak{R}_n des reziproken Gitters.) Für die WANNIER-Funktionen erhält man aus (3.10) sofort

$$a(\mathbf{r}) = \frac{1}{V\mathcal{G}} \sum_k \sum_n v(\mathfrak{k} + \mathfrak{R}_n) \exp \{i(\mathfrak{k} + \mathfrak{R}_n) \mathbf{r}\}. \quad (3.11)$$

Hier erkennt man die übliche Form der FOURIER-Transformation; denn die Summation über die unendlich dicht liegenden, reduzierten \mathfrak{k} -Vektoren und über alle \mathfrak{R}_n ist mit einer Integration über den gesamten \mathfrak{k} -Raum identisch.

Zur Gewinnung eines Satzes von Versuchsfunktionen nehmen wir in jeder zu einem bestimmten \mathfrak{R}_n gehörigen Grundzelle des reziproken Raums $v(\mathbf{f} + \mathfrak{R}_n)$ als konstant an, nähern also die Impulseigenfunktionen durch eine Treppenkurve an, wie in Abb. 1 angedeutet ist.

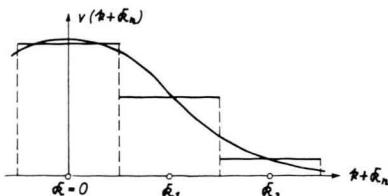


Abb. 1. Eindimensionale Darstellung der Approximation der Impulseigenfunktionen durch Konstante innerhalb der Grundzellen des reziproken Gitters. Jede Stufe gehört zu einer Grundzelle, die ein bestimmtes \mathfrak{R}_n als Zentrum hat. Innerhalb jeder Grundzelle kann der reduzierte Ausbreitungsvektor \mathbf{f} alle möglichen Werte durchlaufen.

Die Stufenhöhen sind die zu bestimmenden Variationsparameter. Die Versuchsfunktionen lauten dann

$$u_n(\mathbf{r}) = \exp \{i \mathfrak{R}_n \mathbf{r}\} \sum_{\mathbf{f}} \exp \{i \mathbf{f} \mathbf{r}\}. \quad (3.12)$$

Die Funktion nullter Ordnung mit $\mathfrak{R}_n = 0$ ist die WANNIER-Funktion, die zu einer BLOCH-Funktion $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$, also zu freien Elektronen gehört. Unser Funktionensystem ist von vornherein auch bezüglich verschiedener Gitterplätze orthogonal. Leider geht mit diesen Versuchsfunktionen allein eine wichtige Eigenschaft verloren. Rechnet man damit die Matrixelemente $\varepsilon(1)$, $\varepsilon(2)$ usw. aus, was man geschlossen machen kann, wenn das periodische Kristallpotential in eine FOURIER-Reihe entwickelt wird, dann hebt sich das Potential heraus. Dadurch ist es nicht mehr möglich, $\varepsilon(i)$ durch geeignete Wahl des Potentials den experimentellen Werten anzupassen. Glieder, die das Potential enthalten, treten erst auf, wenn die Impulseigenfunktionen innerhalb einer Zelle keine Konstanten mehr sind, sondern Funktionen des reduzierten Ausbreitungsvektors \mathbf{f} . Wir entwickeln deshalb $v(\mathbf{f} + \mathfrak{R}_n)$ in einer Grundzelle des reziproken Raums in eine FOURIER-Reihe

$$v(\mathbf{f} + \mathfrak{R}_n) = \sum_{\mathfrak{R}_l} v_{n,l} \exp \{i \mathbf{f} \mathfrak{R}_l\}. \quad (3.13)$$

Dieser Ansatz gilt jeweils immer nur in einer Grundzelle, so daß die durch die FOURIER-Reihe bedingte periodische Fortsetzung ohne Bedeutung ist. Die Gesamtheit aller Versuchsfunktionen lautet nun

$$u_{n,l}(\mathbf{r}) = \exp \{i \mathfrak{R}_n \mathbf{r}\} \sum_{\mathbf{f}} \exp \{i \mathbf{f}(\mathbf{r} + \mathfrak{R}_l)\}. \quad (3.14)$$

Die FOURIER-Koeffizienten sind jetzt die Variationsparameter. Mit den früheren Funktionen $u_n(\mathbf{r})$ besteht der Zusammenhang

$$u_{n,l}(\mathbf{r}) = u_n(\mathbf{r} + \mathfrak{R}_l). \quad (3.15)$$

Die Funktionen $u_{n,l}(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_j)$ verschiedener Gitterplätze \mathfrak{R}_j sind nun nicht mehr orthogonal. Die Orthogonalität muß jetzt durch Nebenbedingungen in den Variationsparametern erzwungen werden.

Die Zahl der Variationsparameter und damit die Zahl der Versuchsfunktionen richtet sich nach unseren Ansprüchen. Eine Berechnung der Matrixelemente, die die Wechselwirkung mit nächsten Nachbarn enthalten, erfordert mindestens die Orthogonalisierung der Funktionen nächster Nachbarn. Wir begnügen uns auch damit, da die Matrixelemente mit Wechselwirkung übernächster Nachbarn, die dann nicht mehr befriedigend wiedergegeben werden können, entsprechend dem Verhältnis $\varepsilon(2)/\varepsilon(1)$ als klein betrachtet werden können. Wir werden in der Zahlenrechnung des folgenden Kapitels alle Matrixelemente übernächster Nachbarn vernachlässigen. Neben der Orthogonalität liefert die Normierung eine zweite Bedingung. Die Variation von I erfordert mindestens noch einen Freiheitsgrad. Insgesamt braucht man also mindestens 3 Parameter und damit 3 Versuchsfunktionen. Wir benutzen die Funktionen $u_{0,0}(\mathbf{r})$, $u_{0,1}(\mathbf{r})$ und $u_{1,0}(\mathbf{r})$, die nach der obigen Bezeichnungsweise in der ersten Grundzelle des \mathbf{f} -Raums einer konstanten Impulseigenfunktion plus dem ersten nicht konstanten Glied der FOURIER-Entwicklung (3.13) und in der zweiten Grundzelle wieder einer konstanten Impulseigenfunktion entsprechen. Aus Symmetriegründen müssen jeweils alle Funktionen nächster Nachbarn \mathfrak{R}_1 im Raumgitter bzw. nächster Nachbarn \mathfrak{R}_1 im reziproken Gitter dieselben Koeffizienten besitzen, so daß diese Funktionen durch eine Summe über \mathfrak{R}_1 bzw. \mathfrak{R}_1 zusammengefaßt werden können. Unsere normierten Versuchsfunktionen, die wir der Einfachheit halber mit 1, 2, 3 durchnumerieren, lauten dann

$$\begin{aligned} u_1(\mathbf{r}) &= (V G)^{-1/2} \sum_{\mathbf{f}} \exp \{i \mathbf{f} \mathbf{r}\}, \\ u_2(\mathbf{r}) &= (12 V G)^{-1/2} \sum_{\mathfrak{R}_1} \sum_{\mathbf{f}} \exp \{i \mathbf{f}(\mathbf{r} + \mathfrak{R}_1)\}, \\ u_3(\mathbf{r}) &= (8 V G)^{-1/2} \sum_{\mathfrak{R}_1} \sum_{\mathbf{f}} \exp \{i(\mathbf{f} + \mathfrak{R}_1) \mathbf{r}\}. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Da in unserer ganzen Theorie nur die WANNIER-Funktionen eines Bandes auftreten, haben wir in (3.16) die Orthogonalität auf den WANNIER-Funk-

H_{11}	H_{12}	H_{13}	H_{22}	H_{23}	H_{33}
$6,90 + V_0$	-2,95	$\sqrt{8} V_1$	$4,43 + V_0$	0	$41,71 + V_0$ $+ 3 V_2 + 3 V_3 + V_5$

Tab. 2. Die Matrixelemente $H_{nm}=H_{mn}$ (in eV).

tionen der unteren Bänder nicht berücksichtigt. Wir nehmen an, daß durch die Wahl dieser, den freien Elektronen verwandten Versuchsfunktionen und durch die Anpassung an das experimentell bekannte Matrixelement $\varepsilon(1)$ unser Verfahren gegen die WANNIER-Funktionen des Leitungsbandes konvergiert.

§ 4. Berechnung der Störelemente

Die Durchführung des Variationsverfahrens (3.7) mit den Nebenbedingungen (3.8) der Normierung und der Orthogonalität auf den nächsten Nachbarn führt auf eine quadratische Gleichung für c_1^2 .

$$4 c_1^4 - c_1^2 + K^2 = 0. \quad (4.1)$$

Mittels der Nebenbedingungen konnten c_2 und c_3 in c_1 ausgedrückt werden

$$c_2 = -(\sqrt{12}/2) c_1; \quad c_3 = \pm \sqrt{1 - 4 c_1^2}. \quad (4.2)$$

K^2 ist eine Abkürzung für

$$K^2 = \frac{H_{13}^2}{[16 H_{13}^2 + (-H_{11} + 2\sqrt{3} H_{12} - 3 H_{22} + 4 H_{33})^2]}. \quad (4.3)$$

Die Matrixelemente H_{nm} wurden in (3.9) erklärt. (Der Einfachheit halber ließen wir den oberen Index 0 weg.) Sie können geschlossen berechnet werden und sind in Tab. 2 angegeben. Hier wie im folgenden, wenn nicht extra anders angegeben, beziehen wir uns auf Cu, das durch seine Gitterkonstante in die Zahlenwerte eingeht.

Die V_l bedeuten die FOURIER-Koeffizienten des Potentials. Schreibt man die FOURIER-Reihe

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathfrak{R}_l} V_l \exp \{i \mathfrak{R}_l \mathbf{r}\}, \quad (4.4)$$

dann erhält man sofort für die Koeffizienten

$$V_l = \frac{1}{\Omega} \int_{\text{Zelle}} V(\mathbf{r}) \exp \{-i \mathfrak{R}_l \mathbf{r}\} d\mathbf{r}. \quad (4.5)$$

$V(\mathbf{r})$ ist das periodische Kristallpotential. Die Integration erstreckt sich in (4.5) über eine Grundzelle im Raumgitter. Ω ist das Volumen einer solchen Zelle. Aus Symmetriegründen müssen alle FOURIER-Koeffizienten, die zu Gitterpunkten \mathfrak{R}_l derselben Sphäre l im reziproken Gitter gehören, gleich

sein. Die Größe der V_l lässt sich abschätzen. Wir betrachten $V(\mathbf{r})$ aus Beiträgen $W(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_j)$ aller Gitterpunkte \mathfrak{R}_j zusammengesetzt

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathfrak{R}_j} W(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_j). \quad (4.6)$$

Aus (4.5) ergibt sich dann

$$V_l = \frac{1}{\Omega} \int W(\mathbf{r}) \exp \{-i \mathfrak{R}_l \mathbf{r}\} d\mathbf{r}. \quad (4.5a)$$

Das Integral erstreckt sich nun über den ganzen Raum. Für radial-symmetrisches $W(\mathbf{r}) = W(r)$ erhält man schließlich

$$V_l = \frac{4\pi}{\Omega K_l} \int_0^\infty W(r) \sin(K_l r) r dr. \quad (4.7)$$

Integrale von diesem Typ, wo $W(r)$ das Potential eines neutralen Atoms bedeutet, sind im Zusammenhang mit den Atomstreu faktoren berechnet und für viele Elemente tabelliert. Verwenden wir als Näherung für unser Kristallpotential die Überlagerung von Atompotentialen, dann können wir diese Tabellen zur Bestimmung der FOURIER-Koeffizienten benutzen. Die nach den neuesten, uns zugänglichen Tabellen²⁰ berechneten FOURIER-Koeffizienten sind in Tab. 3 angegeben.

	V_1	V_2	V_3	V_4	V_5
Cu	-12,2	-10,8	-7,8	-6,6	-6,3
Ag	-15,1	-13,4	-9,8	-8,3	-7,8
Au	-21,4	-18,6	-13,5	-11,6	-10,9

Tab. 3. Die FOURIER-Koeffizienten des Kristallpotentials, das aus der Überlagerung von Atompotentialen zusammengesetzt ist. Zahlenwerte in eV.

Mit den Matrixelementen H_{nm} lässt sich nun auch $\varepsilon(0)$ angeben. Als Funktion des Parameters c_1^2 erhält man

$$\varepsilon(0) = 41,71 - 136,4 c_1^2 \pm 2\sqrt{8} \sqrt{1 - 4 c_1^2} V_1 + (1 - 4 c_1^2) (3 V_2 + 3 V_3 + V_5) + V_0 \quad (4.8)$$

(in eV).

Durch eine ähnliche Rechnung ergibt sich aus

$$\varepsilon(1) = \sum_{n,m} c_n^* c_m H_{nm}^{(1)}$$

²⁰ J. A. IBERS, Shell Development Comp., Emeryville, Calif., U.S.A. (noch unveröffentlicht).

folgender Ausdruck für $\varepsilon(1)$:

$$\varepsilon(1) = -0,855 - 2,975 c_1^2 \mp c_1 \sqrt{1 - 4 c_1^2} \sqrt{8} V_1 \quad (\text{in eV}). \quad (4.9)$$

(Die Entscheidung bei den Doppelvorzeichen richtet sich nach dem Vorzeichen von c_3 in (4.2).)

Die Beziehung (2.3) zwischen $\varepsilon(0)$ und $\varepsilon(1)$, die den Nullpunkt der Energie festlegt, läßt sich durch eine geeignete Wahl des konstanten Potentials V_0 erfüllen. Eine Änderung von V_0 wirkt sich nur in $\varepsilon(0)$ aus, während infolge der Orthogonalität der WANNIER-Funktionen V_0 in $\varepsilon(1)$ nicht auftritt. Auch die Bestimmung von c_1^2 wird durch eine beliebige Wahl von V_0 nicht beeinflußt, da sich V_0 in K^2 weghibt. Das gleiche gilt für die Störelemente: In $\varepsilon'(0,1)$ steht die Differenz zweier Potentiale; ein konstantes Potential hebt sich also dort weg. In $V'(1)$ treten zunächst Glieder auf, die vom Energienullpunkt abhängen; diese werden aber durch $-E U(1)$ wieder kompensiert.

$\varepsilon(1)$ in Gl. (4.9) geben wir vor. Im Falle von Cu erhält man für eine FERMI-Energie von $\zeta = 4,92$ eV, was im Modell quasifreier Elektronen einer effektiven Masse von $m^* = 1,44 m$ entspräche, nach Tab. 1 den Wert $\varepsilon(1) = -0,355$ eV. Rechnet man unter Verwendung der Potential-FOURIER-Koeffizienten der Tab. 3 mittels (4.1) zunächst c_1^2 und dann aus (4.9) $\varepsilon(1)$ aus, so ergibt sich $\varepsilon(1)$ nicht in Übereinstimmung mit dem obigen Wert. Um eine Selbstkonsistenz zu erreichen, müssen wir das Potential modifizieren. Wir gehen so vor, daß wir eine Reihe von Koeffizienten V_1 in der Größenordnung der in Tab. 3 aufgeführten Werte vorgeben und dazu c_1^2 und $V = 3V_2 + 3V_3 + V_5$ ausrechnen oder umgekehrt V vorgeben und dazu c_1^2 und V_1 ausrechnen. Das Ergebnis ist in Tab. 4 angegeben. In der 4. Spalte findet man ferner V_0 , wie es aus unserer Festlegung des Energienullpunkts folgt.

c_1^2	V_1	V	V_0
0,230	— 3,1	— 47,6	0,1
0,240	— 4,4	— 62,2	0,2
0,245	— 6,2	— 94,2	0,3
0,248	— 9,9	— 187,7	0,4
0,249	— 13,9	— 343,7	0,4

Tab. 4. Zusammengehörige Werte des Variationsparameters c_1^2 und der FOURIER-Koeffizienten des Potentials (in eV). Die Abkürzung V bedeutet $V = 3V_2 + 3V_3 + V_5$. Laut Tab. 3 ist $V_1 = -12,9$ eV und $V = -62,0$ eV.

Wir wenden uns nun der Berechnung der Störelemente zu. Nach (2.7) erhält man für $\varepsilon'(h)$ mit $h = 0, 1$

$$\varepsilon'(h) = \sum_{n,m} c_n^* c_m V_{nm}^{(h)}, \quad (4.10)$$

wobei

$$V_{nm}^{(h)} = \sum_{\mathfrak{R}_l} V_l [\exp \{ -i \mathfrak{R}_l \mathfrak{s} \} - 1] \cdot \int_{\mathcal{G}/2} u_n^*(\mathfrak{r}) \exp \{ i \mathfrak{R}_l \mathfrak{r} \} u_m(\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_l) d\tau \quad (4.11)$$

ist. Für $h = 0$ ist $\mathfrak{R}_l = 0$; für $h = 1$ ist \mathfrak{R}_l ein Gittervektor zu einem nächsten Nachbarn in der an den Stapelfehler grenzenden (111)-Ebene.

Insgesamt ergibt sich

$$\begin{aligned} \varepsilon'(0) = & -c_1 \sqrt{1 - 4 c_1^2} \frac{9}{\sqrt{8}} V_1 \\ & - \frac{1}{8} (1 - 4 c_1^2) (18 V_2 + 9 V_3 + 3 V_5) \end{aligned} \quad (4.12)$$

$$\text{und } \varepsilon'(1) = c_1 \sqrt{1 - 4 c_1^2} \frac{9}{2 \sqrt{8}} V_1. \quad (4.13)$$

In (4.12) kommt eine andere Kombination der FOURIER-Koeffizienten vor als in Tab. 4. Wir berechnen $\hat{V} = 18 V_2 + 9 V_3 + 3 V_5$ aus V , indem wir annehmen, daß \hat{V} zu V im selben Verhältnis steht, wie es durch Tab. 3 angegeben ist. Daraus folgt $\hat{V} = 4,56 V$.

Um eine geschlossene Auswertung der Integrale (4.11) zu ermöglichen, haben wir die Integrationsgrenze durch die Zentren der WANNIER-Funktionen hindurchgelegt. Da wir uns das Potential starr von der durch den Stapelfehler verschobenen Kristallhälfte mitgeführt denken, sollte die Grenze ungefähr zwischen der (111)-Ebene, die durch die Zentren hindurchgeht, und der benachbarten (111)-Ebene liegen. Unsere durch (4.12) und (4.13) gegebenen Werte sind deshalb zu groß. Ein Abschätzung erhalten wir, wenn wir über das Betragsquadrat der WANNIER-Funktion eines freien Teilchens integrieren und die Integrationsgrenze, die zunächst durch das Zentrum der Funktion gehen soll, um eine Netzebene verschieben. Dabei geht der Wert des Integrals von 0,5 über 0,115 auf 0,05 zurück. Wir haben deshalb die aus (4.12) und (4.13) folgenden Werte mit 0,23 multipliziert und diese $\varepsilon'(0,1)$ in der Tab. 5 aufgeführt. Wir glauben, damit die richtige Größenordnung getroffen zu haben.

Ferner wird sich beim Verschieben der Integrationsgrenze $|\varepsilon'(1)|$ relativ zu $|\varepsilon'(0)|$ vergrößern; denn wenn das Integrationsgebiet erst ungefähr

einen halben Gitterabstand von den Zentren der WANNIER-Funktionen entfernt beginnt, ist dort die Größenordnung von $a^*(\mathbf{r}) a(\mathbf{r})$ und $a^*(\mathbf{r}) a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1)$ nicht mehr sehr verschieden. Das Verhältnis $|\varepsilon'(1)/\varepsilon'(0)| \approx \frac{1}{4}$, wie es aus Tab. 5 folgt, ist daher wahrscheinlich etwas zu klein. Einen Hinweis darauf geben auch die numerischen Berechnungen der Stapelfehlerenergie (siehe ¹⁴). Daraus ist ersichtlich, daß die Stapelfehlerenergie nur dann in die richtige Größenordnung fällt, wenn $|\varepsilon'(1)/\varepsilon'(0)| \approx \frac{1}{2}$ ist.

Für $V'(1)$ ergibt sich nach Gl. (2.8)

$$V'(1) = \sum_{n,m} c_n^* c_m H_{nm}^{(x)} \quad (4.14)$$

mit $H_{nm}^{(x)} = \int u_n^*(\mathbf{r}) H u_m(\mathbf{r} - \mathbf{x}) d\tau$. (4.15)

\mathbf{x} ist ein Gittervektor zwischen nächsten Nachbarn auf verschiedenen Seiten des Stapelfehlers. \mathbf{x} ist also kein Gittervektor des idealen Gitters. H hat die Form

$$H = -[\hbar^2/(2m)] A + \sum_{\mathbf{R}_l} V_l \cdot \begin{cases} \exp\{i \mathbf{R}_l \cdot \mathbf{r}\} & \text{links} \\ \exp\{i \mathbf{R}_l \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{x})\} & \text{rechts} \end{cases} \begin{cases} & \text{vom Stapel-} \\ & \text{fehler} \end{cases} \quad (4.16)$$

Man erhält

$$V'(1) = (-2,06 + 0,40 V_0) c_1^2 - c_1 V_1 - 4 c_1^2 \cdot 1,87 V_1 - (1 - 4 c_1^2) [0,13 + 0,005 (V_0 + V)] \quad (\text{in eV}). \quad (4.17)$$

Die Trennfläche der beiden Potentiale in (4.16) sollte ungefähr in der Mitte zwischen den Zentren der WANNIER-Funktionen und parallel zu einer (111)-Ebene hindurchlaufen. (4.17) entspricht einer Trennfläche durch eines der Zentren. Aus Symmetriegründen erhält man dasselbe Ergebnis, wenn die Trennfläche durch das andere Zentrum hindurchgeht. Wir erwarten deshalb im Falle einer Trennfläche zwischen den beiden Zentren keine große Abweichung gegenüber (4.17).

$U(1)$ ergibt sich schließlich aus

$$U(1) = \sum_{n,m} c_n^* c_m O_{nm}^{(x)} \quad (4.18)$$

mit $O_{nm}^{(x)} = \int u_n^*(\mathbf{r}) u_m(\mathbf{r} - \mathbf{x}) d\tau$ (4.19)

zu $U(1) = 0,423 c_1^2 - 0,005$. (4.20)

c_1^2	$\varepsilon'(0)/\varepsilon(1)$	$\varepsilon'(1)/\varepsilon(1)$	$V'(1)/\varepsilon(1)$	$U(1)$
0,230	-2,22	0,43	-0,94	0,092
0,240	-1,80	0,44	-0,95	0,096
0,245	-1,59	0,45	-0,96	0,098
0,248	-1,46	0,45	-0,99	0,099
0,249	-1,41	0,45	-1,00	0,100

Tab. 5. Die Störmatrixelemente für dieselben Werte des Variationsparameters c_1^2 wie in Tab. 3.

Zur Beurteilung der Größenordnung der Stör-elemente sei daran erinnert, daß $|\varepsilon(1)| \approx \frac{1}{14} \zeta$ ist. Ein Vergleich unserer Ergebnisse mit den Abschätzungen von SEEGER und STATZ ⁵ zeigt, daß $|V'(1)|$ und $U(1)$ in den erwarteten Größenordnungen liegen; $V'(1)$ besitzt aber ein anderes Vorzeichen. Ferner wurde dort $\varepsilon'(0,1)$ annähernd gleich Null gesetzt, was jetzt nicht mehr berechtigt erscheint.

Die Berechnung der Stör-elemente bei Ag und Au kann auf dieselbe Weise wie eben erfolgen. $\varepsilon(1)$ wird wieder vorgegeben. Entsprechend einer FERMI-Energie von $\zeta_{\text{Ag}} = 4,57 \text{ eV}$ und $\zeta_{\text{Au}} = 4,77 \text{ eV}$ ²¹ erhält man

$$\varepsilon(1)_{\text{Ag}} = -0,325 \text{ eV} \text{ und } \varepsilon(1)_{\text{Au}} = -0,344 \text{ eV}.$$

Wie in Tab. 4 liegen die Parameterwerte c_1^2 , die die beste Übereinstimmung zwischen angepaßten Potential-FOURIER-Koeffizienten und laut Tab. 3 gegebenen Koeffizienten liefern, nahe bei $\frac{1}{4}$. Dabei ist es für die Stör-elemente wieder ziemlich unwesentlich, für welchen speziellen Wert von c_1^2 man sich entscheidet. Man erhält für die Stör-elemente praktisch dieselben Ergebnisse wie für Cu. In unserem Einband-Modell verhalten sich demnach alle drei Edelmetalle nahezu gleich. Unterschiede sind nur innerhalb der Unsicherheitsgrenzen unserer Stör-elemente zu erwarten.

Auch in der Gestalt ihrer FERMI-Flächen sind Cu, Ag und Au sehr ähnlich. Zeichnet man unter Verwendung der in Tab. 1 angegebenen Werte von $\varepsilon(1)$ und $\varepsilon(2)$ die Schnitte der FERMI-Flächen mit Ebenen, die durch das Zentrum der ersten BRILLOUIN-Zone gehen – s. hierzu Abb. 3 –, so liegen die Unterschiede in der Größenordnung der Strichstärke. Insgesamt gesehen können daher unsere folgenden Beobachtungen gleichzeitig für alle drei Edelmetalle gelten.

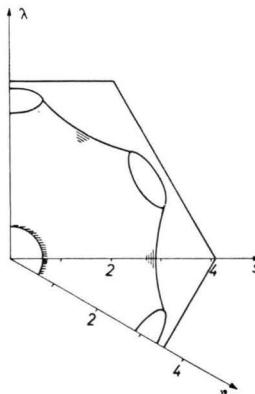


Abb. 2. Projektion des Teils der FERMI-Fläche von Cu, Ag und Au, der sich innerhalb der 1. BRILLOUIN-Zone befindet, auf eine (111)-Ebene durch das Zentrum der 1. Zone. Ein Drittel der entstehenden Figur ist gezeichnet. Die Schnittlinien der Projektionsebene mit den Zonenflächen bilden ein Sechseck. An den schraffierten Stellen besitzt der Reflexionskoeffizient aus geometrischen Gründen den Wert 1.

²¹ H. KRONMÜLLER, Diplomarbeit, Stuttgart 1956.

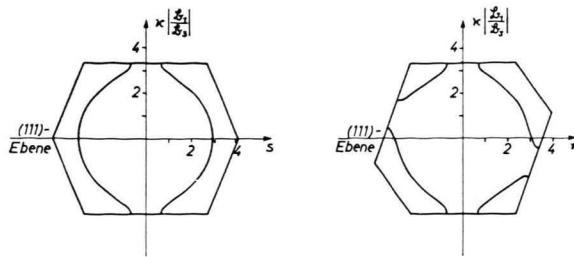


Abb. 3. Schnitte durch die 1. BRILLOUIN-Zone und die FERMI-Fläche der Edelmetalle. Die FERMI-Fläche entspricht einer FOURIER-Reihe mit den Koeffizienten $\varepsilon(1)$ und $\varepsilon(2)$ für Cu laut Tab. 1. Die Schnittebenen, die durch das Zentrum der 1. Zone gehen und senkrecht auf der (111)-Ebene stehen, sind aus der Lage der ν - und s -Achse in Abb. 2 ersichtlich.

§ 5. Allgemeines Verhalten des Reflexionskoeffizienten

In den Formeln (1.12) und (1.13) für den elektrischen Widerstand ist der Reflexionskoeffizient R , gegeben durch Gl. (2.4), die bestimmende Größe. Sein Verhalten im Integrationsgebiet soll untersucht werden. Das Integrationsgebiet entsteht aus der Projektion der FERMI-Fläche auf die (111)-Ebene des reziproken Gitters, wovon in Abb. 2 ein Ausschnitt für den Fall der Edelmetalle Cu, Ag und Au gezeichnet ist. Wie die besondere Form zustande kommt, läßt sich aus den beiden Schnittbildern der Abb. 3 erkennen.

Der Reflexionskoeffizient $R(\nu, \lambda)$ ist eine Funktion mit 6-zähliger Symmetrie in der ν, λ -Ebene. Unabhängig von den Störelementen lassen sich zwei allgemeine Aussagen machen. An den Schnittlinien der FERMI-Fläche mit den beiden {111}-Flächen der BRILLOUIN-Zone, die der Stapelfehlerfläche parallel liegen, ist $\nu/3 = -\lambda/3 = \pm \pi$, also $\sin((\nu - \lambda)/6) = 0$. Dort nimmt R stets den Wert 1 an. Die übrigen {111}-Flächen besitzen diese Besonderheit nicht. Ferner wird in den „symmetrischen Richtungen“, also in den der s -Achse in Abb. 2 entsprechenden Richtungen, bei streifendem Einfall $\nu = \lambda = 0$, so daß wir wieder $R = 1$ erhalten. Das Verhalten des Reflexionskoeffizienten im übrigen Integrationsgebiet wird durch die Störmatrixelemente bestimmt.

Wir untersuchen R auf den beiden speziellen Strahlen, die in Abb. 2 durch die ν - und s -Achse gekennzeichnet sind. Zur prinzipiellen Untersuchung genügt es, die Matrixelemente nächster Nachbarn zu berücksichtigen. Die andern bedingen höchstens eine kleine Korrektur. Wir werden in diesem Kapitel zu dimensionslosen Größen übergehen und denken uns

alle Ausdrücke der Dimension „Energie“ mit $\varepsilon(1)$ durchdividiert; wir werden aber, wenn nicht anders vermerkt ist, die alten Bezeichnungen beibehalten. Nach (3.4) ist

$$R = N^2 / (N^2 + Z^2) \quad (5.1)$$

$$\begin{aligned} \text{mit } N &= |T - e^{i\nu/3} \mathfrak{Q}^*|^2 - |\mathfrak{S}|^2 \\ &\approx T^2 - 2T \operatorname{Re}(e^{i\nu/3} \mathfrak{Q}^*) \\ &\quad + [1 - V^2(1)] |\mathfrak{Q}|^2 \end{aligned} \quad (5.2)$$

$$\begin{aligned} \text{und } Z &= 2 |\mathfrak{S}| |\mathfrak{Q}| \sin((\nu - \lambda)/6) \\ &\approx 2 |\mathfrak{Q}|^2 \sin((\nu - \lambda)/6) |V(1)|. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Führen wir die Abkürzung

$$f = \cos \nu + \cos \lambda + \cos(\nu - \lambda) \quad (5.4)$$

ein, dann erhält man

$$\left. \begin{aligned} T &= \varepsilon'(0) + 2\varepsilon'(1) f, \\ |\mathfrak{Q}|^2 &= 3 + 2f, \\ \operatorname{Re}(e^{i\nu/3} \mathfrak{Q}^*) &= d - f, \end{aligned} \right\} \quad (5.5)$$

wobei $d = (\zeta - \varepsilon(0)) / (2\varepsilon(1))$ für einwertige Metalle ungefähr gleich $-0,5$ ist. An Stelle des Abstands r vom Zentrum der Abb. 2 wählen wir nun f als neue Variable. Tab. 6 zeigt einen Zusammenhang zwischen r und f in ν - und s -Richtung. Wie man sieht, sind die Unterschiede zwischen f_ν und f_s , abgesehen von den äußeren Randzonen des Integrationsgebiets in Abb. 2, sehr gering.

Aus Abb. 3 ist zu erkennen, daß auch $\nu - \lambda$ auf beiden Strahlen, außer in den Randzonen, nahezu gleich ist. Was für die beiden Extremfälle, die ν - und die s -Richtung, gilt, gilt auch für das Zwischengebiet. Insgesamt ist also $R(\nu, \lambda)$ eine praktisch radialsymmetrische Funktion $R(r)$ auf der Projektionsebene. Nahe am Rand des Projektionsgebiets treten Abweichungen hiervon auf. Erstens ist die Berandung dieses Gebiets kein Kreis mehr und zweitens muß der Reflexionskoeffizient in der s -Richtung außen auf alle Fälle gegen 1 gehen. Wir beschränken uns im folgenden auf eine Diskussion von R in der asymmetrischen Richtung.

r	f_ν	f_s
0	3	3
0,5	2,76	2,76
1	2,08	2,08
1,5	1,14	1,14
2	0,17	0,13
2,5	-0,60	-0,74
3	-0,98	-1,27

Tab. 6.

$f = \cos \nu + \cos \lambda + \cos(\nu - \lambda)$ in Funktion des Abstands r vom Zentrum der Projektionsfläche in Abb. 2. f_ν und f_s entsprechen den beiden Richtungen, die durch die ν - bzw. s -Achse in Abb. 2 gekennzeichnet sind.

Statt f benutzen wir jetzt $x = 2 - f$ als Variable, da sich x mit r gleichsinnig verhält: Wachsendes r be-

deutet wachsendes x und umgekehrt. Die v -Achse verläuft von $r \approx 0,7$ bis 3,4 innerhalb der Randkurve der projizierten FERMI-Fläche (s. Abb. 2), entsprechend x von $\approx -0,5$ bis ≈ 3 . Die Ausdrücke T , $|\mathcal{Q}|^2$, $\text{Re}(e^{i\pi/3} \mathcal{Q}^*)$ werden als Funktion von x durch Geraden dargestellt. N ist eine Parabel. Für $|V(1)| = 1$ entsteht diese einfach aus dem Produkt der beiden Geraden

$$g_1 = v_0 - v_1 x \quad \text{und} \quad g_2 = g_1 + 5 - 2x,$$

wobei als Abkürzung

$$v_0 = \varepsilon'(0) + 4\varepsilon'(1) \quad \text{und} \quad v_1 = 2\varepsilon'(1)$$

verwendet wurde. Wenn $|V(1)|$ zunimmt, wandert der Scheitel dieser Parabel schräg nach links unten, bei abnehmendem $|V(1)|$ umgekehrt (s. Abb. 4). Bei kleiner werdendem $\varepsilon'(0,1)$ wird die Parabel flacher.

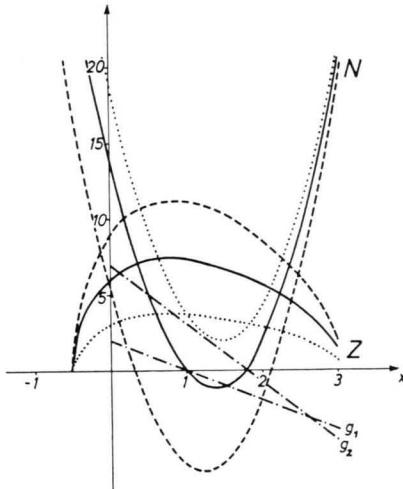


Abb. 4. Verlauf der Parabeln N und der Kurven Z für verschiedene Werte von $V(1)/\varepsilon(1)$. Ausgezogen $V(1)/\varepsilon(1) = 1$; gestrichelt 1,5; punktiert 0,5. Die Parabel für $V(1)/\varepsilon(1) = 1$ entsteht einfach aus dem Produkt der beiden Geraden g_1 und g_2 . Im vorliegenden Zahlenbeispiel ist $\varepsilon'(0)/\varepsilon(1) = -2$ und $\varepsilon'(1)/\varepsilon(1) = 1$, also $v_0 = 2$ und $v_1 = 2$. Erklärung der benützten Abkürzungen im Text.

Abb. 4 zeigt auch den Verlauf der Größe Z , die nur von dem Störelement $|V(1)|$ abhängt. Für eine gegebene Störelementkombination läßt sich sofort eine Zeichnung für N und Z machen und daraus das Verhalten von R ablesen. Nullstellen von N entsprechen Nullstellen von R , Nullstellen von Z geben $R = 1$. Wachsendes Verhältnis $|N/Z|$ bedeutet wachsendes R und umgekehrt. Die in Abb. 4 gewählten Zahlenbeispiele gehören zu den im folgenden Kapitel verwendeten Störelementen. Im folgenden Kapitel ist auch der Verlauf des Reflexionskoeffizienten explizit gezeichnet (s. Abb. 7).

§ 6. Numerische Ergebnisse

Die Integration von (1.12) und (1.13) muß numerisch durchgeführt werden. Eine geschlossene Integration ist im allgemeinen Fall nicht möglich.

Zur Beschreibung der FERMI-Fläche und damit unseres Integrationsbereichs braucht man nicht den Absolutwert von ζ . Die Angabe der Verhältnisse $\varepsilon(1)/\zeta$ und $\varepsilon(2)/\varepsilon(1)$ genügt. Wir wählen dafür die aus Tab. 1 für Cu folgenden Werte. Jedoch, wie schon erwähnt, sind die Unterschiede gegenüber Ag und Au minimal, so daß unsere Ergebnisse auch für diese Metalle gelten.

Als Ausgangswerte der Störelemente benutzen wir die Werte aus Tab. 5. Da diese Größen mit gewissen Unsicherheiten behaftet sind, betrachten wir sie in unserer Rechnung in weiten Grenzen als variabel.

Nach Tab. 5 liegt $\varepsilon'(0)/\varepsilon(1)$ in der Größenordnung zwischen -1 und -2 und $\varepsilon'(1)/\varepsilon(1)$ ungefähr bei $0,4$. $\varepsilon'(1)$ läßt sich relativ zu $\varepsilon'(0)$ genauer festlegen. Dazu verwenden wir die Ergebnisse bei der Berechnung der Stapelfehlerenergie¹⁴. ζ erwies sich als sehr empfindlich gegenüber dem Verhältnis $v = \varepsilon'(1)/\varepsilon'(0)$. Nahezu unabhängig von dem Absolutwert $\varepsilon'(0,1)$ und den anderen Störelementen muß $v \approx -\frac{1}{2}$ sein, damit ζ in die richtige Größenordnung fällt. Wir wählen deshalb unsere Zahlenwerte von $\varepsilon'(1)$ relativ zu $\varepsilon'(0)$ entsprechend einem $v = -\frac{1}{2}$. Sonst lassen sich von der Stapelfehlerenergie her über die Matrixelemente keine den Wertebereich einschränkende Aussagen machen.

Tab. 5 gibt

$$V(1)/\varepsilon(1) = (V'(1)/\varepsilon(1)) + U(1) |\zeta/\varepsilon(1)| \approx 0,40.$$

Das einzige Störmatrixelement übernächster Nachbarn ist $V(2)$. Wir setzen es in guter Näherung gleich dem ungestörten Wert $\varepsilon(2)$. Die relativen Abweichungen $(V(2) - \varepsilon(2))/\varepsilon(1)$ dürften sich in der Größenordnung von $\varepsilon(2)/\varepsilon(1)$ bewegen und fallen für das Ergebnis nicht stärker ins Gewicht als eine Unsicherheit von $V(1)/\varepsilon(1)$ derselben Größenordnung.

Wie aus den Ausführungen des vorigen Kapitels zu ersehen ist, kann der Reflexionskoeffizient an gewissen Stellen des Integrationsgebiets durchaus Null werden. Die Nullstellen haben zur Folge, daß das Integral im Nenner des Ausdrucks (1.12) für den

Tieftemperaturwiderstand gegen Unendlich geht. In diesen Fällen versagt (1.12), da dann neben den Stapelfehlern die anderen vorhandenen Gitterfehler berücksichtigt werden müssen, die in den Richtungen, wo $R=0$ ist, die freie Weglänge der Elektronen begrenzen. Die Berechnung des Restwiderstands hätte dann nach der von BROSS und SEEGER²² angegebenen Methode zu erfolgen. Wir begnügen uns in diesen Fällen mit der Angabe des Hochtemperaturwiderstands. In Tab. 7 ist für je zwei feste Werte von $\varepsilon'(0)/\varepsilon(1)$ und $\varepsilon'(1)/\varepsilon(1)$ und für über weite Bereiche variables $V(1)/\varepsilon(1)$ der berechnete Stapelfehlerwiderstand angegeben.

$\varepsilon'(0)$ $\varepsilon(1)$	$\varepsilon'(1)$ $\varepsilon(1)$	$V(1)$ $\varepsilon(1)$	$\frac{R}{10^{12} \Omega \text{cm}}$	A_{OH} $[10^{-12} \Omega \text{cm}]$
-2	1	0,40	7,28	8,00
		0,91	—	4,20
		1,06	—	3,60
		1,50	—	3,20
		2	—	4,26
-1	0,5	0,40	6,90	7,41
		0,91	—	2,34
		1,06	—	1,72
		1,50	—	2,16
		2	—	4,29

Tab. 7. Hoch- und Tieftemperaturwiderstand in Richtung senkrecht zum Stapelfehler. Die Zahlenwerte entsprechen einer Flächendichte von $F/V=1 \text{ cm}^{-1}$. In den Fällen, wo der Tieftemperaturwiderstand nicht angegeben ist, besitzt der Reflexionskoeffizient für gewisse Einfallsrichtungen Nullstellen.

Die Widerstandswerte lassen sich in einen mittleren Reflexionskoeffizienten \bar{R} umrechnen. Nach (1.13) lautet die Definitionsgleichung für den Fall des Hochtemperaturwiderstands

$$R_H \int_P (\text{grad}_t E \cdot n)^2 dt = \int_P R (\text{grad}_t E \cdot n)^2 dt. \quad (6.1)$$

Abb. 5 zeigt den Verlauf von \bar{R}_H für die der Tab. 7 entsprechenden Werte. \bar{R}_H steigt für $V(1)/\varepsilon(1) \rightarrow 0$ stark an und erreicht dort annähernd 1. Für negative $V(1)/\varepsilon(1)$ erhält man ungefähr das Spiegelbild von Abb. 5. Beide Aussagen würden genau stimmen, wenn man sich auf die Matrixelemente nächster Nachbarn beschränken würde.

Mit abnehmendem $\varepsilon'(0,1)$ sinkt R_H weiter ab. Für $\varepsilon'(0) = \varepsilon'(1) = 0$ wird R_H bei $V(1)/\varepsilon(1) = 1$ genau Null. Macht man bei konstantem $V(1)/\varepsilon(1) = 1$ in Abb. 5 einen Schnitt und trägt man R_H als

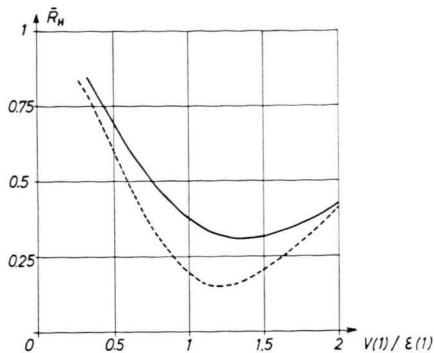


Abb. 5. Der mittlere Reflexionskoeffizient für zwei Stör-elementkombinationen. Ausgezogen $\varepsilon'(0)/\varepsilon(1) = -2$ und $\varepsilon'(1)/\varepsilon(1) = 1$; gestrichelt -1 und $0,5$. $R_H = 0,1$ entspricht einem Hochtemperaturwiderstand von $1,02 \cdot 10^{-12} \Omega \text{ cm}$ in Richtung senkrecht zum Stapelfehler für eine Flächendichte von $F/V = 1 \text{ cm}^{-1}$.

Funktion von $\varepsilon'(0)/\varepsilon(1)$ auf, wobei das Verhältnis $v = \varepsilon'(1)/\varepsilon'(0) = -\frac{1}{2}$ beibehalten wird, dann ergibt sich Abb. 6.

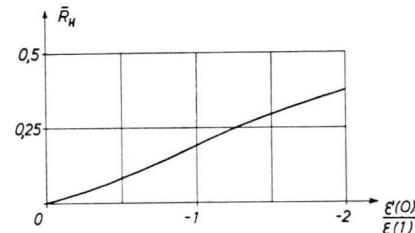


Abb. 6. Der mittlere Reflexionskoeffizient für konstantes $V(1)/\varepsilon(1) = 1$ und konstantes $\varepsilon'(1)/\varepsilon'(0) = -1/2$.

In Abb. 7 ist der Verlauf des Reflexionskoeffizienten, unter Verwendung derselben Matrixelemente wie in Tab. 7, als Funktion der \mathbf{f} -Komponente parallel zum Stapelfehler wiedergegeben. Der Abszissenmaßstab r ist also der Abstand vom Zentrum in der v, λ -Ebene (s. hierzu Abb. 2). Will man den zu $R(r)$ gehörigen \mathbf{f} -Vektor und damit auch die zugehörige Einfallsrichtung ϑ ermitteln, dann muß man nur in Abb. 3 im Abstand r vom Ursprung auf der Abszissenachse das Lot errichten. Die Schnittpunkte mit der FERMI-Fläche sind die Endpunkte von \mathbf{f} bzw. \mathbf{f}' .

Der Verlauf von $R(r)$ war nach den Ausführungen des vorigen Kapitels vorherzusagen. Auffallend ist, daß R auch in der v -Richtung am äußeren Rand des Integrationsgebiets der Abb. 2 gegen 1 geht, was eine Folge der verhältnismäßig großen Matrixelemente $\varepsilon'(0)$ und $\varepsilon'(1)$ ist. Das bedeutet, daß die Elektronen, deren \mathbf{f} -Vektoren auch in den zum

²² H. BROSS u. A. SEEGER, J. Phys. Chem. Sol. 4, 161 [1958].

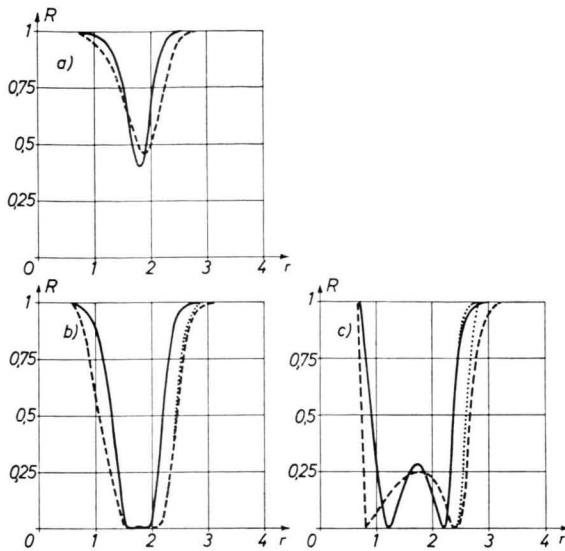


Abb. 7. Der Reflexionskoeffizient in Funktion der Parallelkomponente von \mathbf{f} zum Stapelfehler. r entspricht dem Abstand vom Zentrum der r, λ -Ebene entlang der r -Achse (siehe Abb. 2). Sofern sich der Verlauf von R entlang der s -Achse von dem entlang der r -Achse unterscheidet, ist er punktiert mitgezeichnet. Ausgezogen $\epsilon'(0)/\epsilon(1) = -2$ und $\epsilon'(1)/\epsilon(1) = 1$; gestrichelt -1 und $0,5$; a) $V(1)/\epsilon(1) = 0,4$; b) $0,91$; c) $1,5$.

Stapelfehler schräg liegenden Hälsen der FERMI-Fläche endigen, stark gestreut werden. Aus Abb. 7 liest man ab, daß diese Streuung mit kleiner werdendem $\epsilon'(0, 1)$ abnimmt. Man gelangt dann schließlich zu einem Verlauf $R(r)$, wie er für $\epsilon'(0, 1) = 0$ von SEEGER und STATZ⁵ angegeben wurde.

Das grundsätzliche Verhalten von R , ebenso wie die numerischen Ergebnisse für den Widerstand, sind von der speziellen Wahl des Verhältnisses $v = \epsilon'(1)/\epsilon'(0)$ (hier $-\frac{1}{2}$) ziemlich unabhängig, im Gegensatz zu den Berechnungen der Stapelfehler-energie¹⁴.

Ein Vergleich unserer Ergebnisse bezüglich des Reflexionskoeffizienten mit denjenigen von STEHLE³ ist nicht ohne weiteres möglich, da STEHLE seinen Rechnungen eine geschlossene, sphärische FERMI-Fläche zugrunde gelegt hat. Erniedrigen wir ζ , dann geht unsere offene FERMI-Fläche auch in eine geschlossene Fläche über. Für kleine $|\mathbf{f}_F|$ erhält man Kugeln und für diesen Fall wurde nach unserer Theorie der prinzipielle Verlauf von R als Funktion des Einfallswinkels schon untersucht⁵: Bei senkrechtem Einfall ist R am kleinsten, nimmt mit wachsendem ϑ zu und erreicht bei streifendem Einfall den Wert 1. Geht man von FERMI-Flächen mit kleinem $|\mathbf{f}_F|$ allmählich zu den berührenden FERMI-

Flächen über, dann muß R bei senkrechtem Einfall wieder wachsen, weil im Grenzfall einer gerade berührenden FERMI-Fläche im Berührpunkt

$$\sin((\varphi - \varphi')/6) = 0 \quad \text{und daher} \quad R = 1 \quad \text{ist.}$$

Wir betrachten nun eine FERMI-Fläche, die nicht mehr kleinen $|\mathbf{f}_F|$ entspricht, aber doch noch annähernd eine Kugel ist. Die FERMI-Fläche umschließt ein Volumen mit 0,54 Elektronen pro Atom. Das entspricht den Verhältnissen bei Ni. Wir beschränken uns auf Matrixelemente nächster Nachbarn, setzen also $\epsilon(2)$ und $V(2)$ gleich Null. Aus dem gegebenen Volumen des FERMI-Körpers folgt dann $\zeta/\epsilon(1) = -10,6$. Die Störmatrixelemente nächster Nachbarn wählen wir in derselben Größenordnung wie bei den Edelmetallen, die auch für Ni zutreffen dürfte und untersuchen die zwei Fälle $\epsilon'(0)/\epsilon(1) = -1$, $\epsilon'(1)/\epsilon(1) = 0,5$ und $\epsilon'(0, 1) = 0$. $V(1)/\epsilon(1)$ sei beidemal gleich 0,7, was quasi einem Mittelwert zwischen dem ungestörten Wert 1 und unserem, wahrscheinlich etwas zu kleinen, früheren Ausgangswert von 0,4 entspricht. Abb. 8 zeigt den Verlauf des Reflexionskoeffizienten in Funktion des Kosinus des Einfallswinkels ϑ für die beiden obigen Störelementkombinationen. Zum Vergleich ist die von STEHLE³ angegebene Kurve mitgezeichnet. Man stellt fest, daß die Grundzüge übereinstimmen.

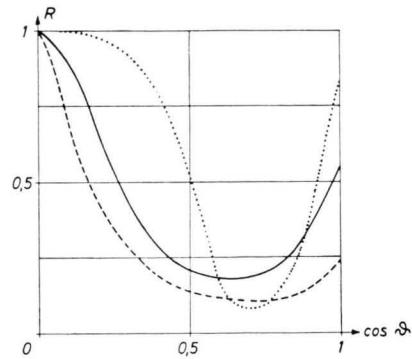


Abb. 8. Der Reflexionskoeffizient in Funktion des Einfallswinkels ϑ für eine nahezu sphärische FERMI-Fläche. $\cos \vartheta = 0$ entspricht streifendem Einfall und $\cos \vartheta = 1$ senkrechtem Einfall. Die ausgezogene Kurve ist der von STEHLE³ angegebene Verlauf. Gestrichelt $\epsilon'(0, 1) = 0$; punktiert $\epsilon'(0)/\epsilon(1) = -1$ und $\epsilon'(1)/\epsilon(1) = 0,5$. Beidemal ist $V(1)/\epsilon(1) = 0,7$.

Zum Schluß seien noch die zugehörigen Widerstandswerte angegeben, die einen großenordnungsmäßigen Anhaltspunkt für den Stapelfehlerwiderstand in Ni geben dürften. Dabei wurden die aus (1.12) und (1.13) folgenden Zahlen noch mit einem

Faktor 2 multipliziert, da bei ferromagnetischem Ni nur die Leitungselektronen mit Spin parallel zur Magnetisierungsrichtung zur Leitfähigkeit beitragen²³. Man erhält für den Widerstand senkrecht zum Stapelfehler und für eine Flächendichte $F/V = 1 \text{ cm}^{-1}$ folgende Werte:

$$\varrho = 7,0 \cdot 10^{-12} \Omega \text{ cm}; \quad \Delta \varrho_H = 9,8 \cdot 10^{-12} \Omega \text{ cm} \quad [\varepsilon'(0,1) \neq 0],$$

und

$$\varrho = 3,7 \cdot 10^{-12} \Omega \text{ cm}; \quad \Delta \varrho_H = 3,9 \cdot 10^{-12} \Omega \text{ cm} \quad [\varepsilon'(0,1) = 0].$$

§ 7. Diskussion

In der folgenden größerenordnungsmäßigen Diskussion unserer Zahlenergebnisse unterscheiden wir nicht zwischen Hoch- und Tieftemperaturwiderstand. In den Fällen, wo der Reflexionskoeffizient keine Nullstellen besaß und daher der Tieftemperaturwiderstand nach Gl. (1.12) angegeben werden konnte, lag dieser nur ungefähr 10 bis 15% unter dem Hochtemperaturwiderstand (in einem der beiden Zahlenwerte für Ni war die Abweichung etwas größer). Dieselben Unterschiede ergaben sich auch unter der Annahme eines konstanten Reflexionskoeffizienten⁵. Es ist zu erwarten, daß in den Fällen, wo wegen den Nullstellen des Reflexionskoeffizienten der Tieftemperaturwiderstand des Stapelfehlers nicht mehr ohne Berücksichtigung anderer Gitterfehler berechnet werden kann, die Unterschiede zwischen Hoch- und Tieftemperaturwiderstand sich in derselben Größenordnung bewegen.

Die unkorrigierten Ausgangswerte unserer Stör-elemente führen auf einen mittleren Reflexionskoeffizienten von $\bar{R} \approx 0,7$, der ungefähr um einen Faktor 2 größer ist als der von SEEGER und STEHLE (s. Anm. 1, 3) abgeleitete Wert zur Erklärung des Versetzungswiderstands mit Stapelfehlern in Cu. Wir müssen jedoch eine Schwankungsbreite unserer zugrunde gelegten Stör-elemente zulassen. Dies wirkt sich stark bei $V(1)/\varepsilon(1)$ aus. Eine gleichsinnige Änderung der beiden darin enthaltenen Parameter von nur 20% gibt für $V(1)/\varepsilon(1)$ an Stelle des Ausgangswerts von 0,4 schon rund 0,9. Ferner kann auch $V(2)$ vom ungestörten Wert $\varepsilon(2)$ abweichen, was einer Schwankung von $V(1)/\varepsilon(1)$ der Größenordnung 0,1 bis 0,2 gleichzusetzen ist. Man sieht, daß die Minimalwerte des mittleren Reflexionskoeffizienten

fizienten der Abb. 5 durchaus erreicht werden können. Diese sind aber mit $\bar{R} = 0,15$ bis 0,3 kleiner oder ungefähr gleich den STEHLE-SEEGERschen Werten, die damit größerenordnungsmäßig durch unsere Ergebnisse gestützt werden.

Die mittleren Reflexionskoeffizienten $\bar{R} = 0,15$ bis 0,3 entsprechen nach unserer Rechnung einem Widerstand senkrecht zur Stapelfehlerfläche von $1,5 \cdot 10^{-12} \Omega \text{ cm}$ bis $3,1 \cdot 10^{-12} \Omega \text{ cm}$ pro Flächendichte $F/V = 1 \text{ cm}^{-1}$. Wie schon von SEEGER und STATZ⁵ betont wurde, sind die Widerstandswerte – gleiche mittlere Reflexionskoeffizienten vorausgesetzt – für eine sphärische FERMI-Fläche, wie sie von SEEGER und STEHLE^{1, 3} benutzt wurden, und für unsere offene FERMI-Fläche nahezu gleich. Grundsätzlich folgt aus unserer Theorie, daß die genaue Form der FERMI-Fläche für die Größe des Stapelfehlerwiderstands zweitrangig ist.

Der prinzipielle Verlauf des Reflexionskoeffizienten als Funktion des Einfallswinkels ϑ , wie er von STEHLE³ für eine sphärische FERMI-Fläche angegeben wurde, konnte durch unsere Rechnungen bestätigt werden. Ferner zeigt sich, daß die durchschnittlichen Werte des Reflexionskoeffizienten in derselben Größenordnung liegen wie bei den offenen FERMI-Flächen. Wir stehen damit im Widerspruch zu HOWIE², der einen beträchtlichen Stapelfehlerwiderstand nur für die Fälle vorausagt, wo die FERMI-Fläche die BRILLOUIN-Zonengrenzen schneidet oder mindestens die FERMI-Fläche stark von der Kugelgestalt abweicht. Insbesondere erwartet er deshalb für Ni einen kleinen Stapelfehlerwiderstand, im Gegensatz zu unseren Rechnungen, die die richtige Größenordnung treffen dürften. Auch im Falle offener FERMI-Flächen finden wir wesentliche Unterschiede. Die Ergebnisse von HOWIE besagen, daß eine starke Streuung der Elektronen durch den Stapelfehler nur für \mathbf{k} -Vektoren in der Nähe der {111}-BRILLOUIN-Zonenflächen auftritt, die nicht parallel zum Stapelfehler liegen. Wir stellen dagegen fest, daß die Elektronen mit \mathbf{k} -Vektoren der gesamten FERMI-Fläche stark gestreut werden können. Am Schnitt mit den BRILLOUIN-Zonenflächen parallel zum Stapelfehler finden wir sogar grundsätzlich einen Reflexionskoeffizienten $R = 1$.

Um unsere Zahlenwerte mit denjenigen von HOWIE² – obwohl diesen im Lichte der obigen Kritik keine große Bedeutung zugemessen werden kann – oder mit den Meßergebnissen von COTTERILL an Gold⁴ verglichen zu können, müssen wir

²³ A. SEEGER, Z. Physik 144, 637 [1956].

unseren Widerstand, der für eine Richtung senkrecht zum Stapelfehler gilt, über alle Flächenorientierungen der Stapelfehler mitteln. Nimmt man für ein vielkristallines Material statistische Verteilung aller Orientierungen an, dann ergibt sich ein isotroper Widerstand von $\varrho = \frac{1}{3} \varrho_{\perp}$, wo ϱ_{\perp} den Widerstand senkrecht zum Stapelfehler bezeichnet. Die Minima der Abb. 5 entsprechen demnach einem Widerstand von $0,5 \cdot 10^{-12} \beta \Omega \text{ cm}^2$ bis $1,5 \cdot 10^{-12} \beta \Omega \text{ cm}^2$. Hier bedeutet β (cm^{-1}) die Gesamtflächendichte der gleichverteilten Stapelfehler. Der Zahlenwert von HOWIE paßt mit $\varrho \approx 1 \cdot 10^{-12} \beta \Omega \text{ cm}^2$ in diesen Bereich, während der COTTERILLSche Meßwert für Gold, wie auch die spätere Abschätzung HOWIES unter Berücksichtigung gebundener Zustände, mit $\varrho \approx 0,2 \cdot 10^{-12} \beta \Omega \text{ cm}^2$ etwas darunter liegt. Das würde bedeuten, daß unsere Matrixelemente $\varepsilon'(0, 1)$ – mindestens im Falle von Gold – noch zu groß sind. Wie Abb. 6 zeigt, genügt bereits eine Erniedrigung um die Hälfte, was auf Grund unserer näherungsweisen Bestimmung dieser Matrixelemente nicht auszuschließen ist. Dagegen ist nicht anzunehmen, wie in § 2 begründet wurde, daß die Diskre-

panz davon herröhrt, daß wir keine gebundenen Zustände berücksichtigt haben.

Insgesamt gesehen, sind unsere Rechnungen imstande, die experimentellen Ergebnisse zu erklären. Die zukünftige Aufgabe dürfte in einer verfeinerten Berechnung der Störmatrixelemente und damit der WANNIER-Funktionen zu suchen sein. Eine Erweiterung der Theorie auf mehrere Bänder, besonders im Hinblick auf die Berechnung der Stapelfehlerenergie, ist prinzipiell möglich, ebenso die Mitnahme gebundener Zustände.

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.