

# Lokale Feldkorrekturen zum Elektron-Phonon-Matrixelement mit einer Anwendung auf den elektrischen Widerstand von Natrium im Bereich tiefer Temperaturen

A. RAUH und H. BROSS

Sektion Physik der Universität München

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1676—1684 [1971]; eingegangen am 22. Mai 1971)

The electron-phonon-interaction is investigated within the RPA-scheme taking into account the local field of the crystal. In order to describe the screening by the conduction electrons an integral equation is solved in the limit of long phonon-wavelength. In contrast to the usual procedure, which is based on the deformation potential, the form factor of the ion potential and the electron wavefunction are needed in the present calculation. In the case of sodium the latter are calculated by the OPW method. Neglecting virtual interband transitions the  $T^5$ -coefficient is found to be enlarged by 30% due to the local field. The result cannot explain the existing discrepancy of a factor 3 between experimental and theoretical resistivity.

Für den elektrischen Widerstand der Alkalimetalle findet man bei tiefen Temperaturen ein  $T^5$ -Gesetz. Wie seit langem im Rahmen der Blochschen Theorie bekannt ist, kann man diese Temperaturabhängigkeit verstehen, wenn man annimmt<sup>1</sup>:

- a) die Elektronen werden durch die Phononen nur um kleine Winkel aus ihrer Bahn abgelenkt, d.h. die Streuung erfolgt über Normalprozesse, wobei nur Phononen mit kleinem Ausbreitungsvektor  $q$  beteiligt sind,
- b) die Phononen befinden sich im thermischen Gleichgewicht.

Obwohl diese Voraussetzungen die Berechnung des elektrischen Widerstandes gegenüber dem Fall höherer Temperaturen erheblich erleichtern, besteht bei den Alkalimetallen nach wie vor eine Diskrepanz zwischen den experimentellen und den theoretischen  $T^5$ -Widerstandskoeffizienten. Auch die vor einiger Zeit durchgeführten Untersuchungen<sup>2,3</sup>, in denen die bei den Alkalimetallen ausgeprägte elastische Anisotropie genauer berücksichtigt wurde, konnten diese Diskrepanz nur teilweise beseitigen. Gegenüber früheren Rechnungen<sup>4</sup> ergab sich zwar eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Werten<sup>5</sup> — bei Kalium um den Faktor 5 — jedoch war der berechnete Widerstandswert noch immer kleiner als der gemessene, und

zwar um die Faktoren 3 bei Na, 10 bei K und 50 bei Li.

Man muß sich fragen, ob diese Unterschiede durch das Modell bedingt sind und wie sich dieses eventuell verbessern läßt. Zunächst kann man davon ausgehen, daß das Transportproblem, wie in den bisherigen Rechnungen, halbklassisch mit der Boltzmann-Gleichung behandelt werden darf, da von einer first-principle-Theorie nur geringfügige Korrekturen der Größenordnung „Debye — dividiert durch Entartungstemperatur“ zu erwarten sind<sup>6</sup>. Beachtet man, daß die charakteristische Größe in der Boltzmann-Gleichung die Übergangswahrscheinlichkeit für die Elektron-Phonon-Streuung, d.h. das Matrixelement der Elektron-Phonon-Wechselwirkung (kurz EPM) ist, so wird man die zu klärende Diskrepanz zuerst auf etwaige Vernachlässigungen im EPM zurückzuführen versuchen.

In den erwähnten Widerstandsberechnungen<sup>2,3,4</sup> wurde das EPM aus dem Deformationspotential hergeleitet.

Lokale Felder werden dadurch in zweierlei Hinsicht vernachlässigt:

1. die atomare Ladungsverteilung des Kristalls wird nur pauschal in Form eines über eine Zelle gemittelten Potentials berücksichtigt,
2. um die Abschirmung des Ionenpotentials durch die Leitungselektronen zu beschreiben, wird

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. BROSS, Sektion Physik der Universität München, Theoretische Physik, D-8000 München 23, Leopoldstraße 23/III.

<sup>1</sup> Siehe z.B. D. PINES, Elementary Excitations in Solids, p. 274, W. A. Benjamin, New York 1963.

<sup>2</sup> H. BROSS, Z. Physik **193**, 185 [1966].

<sup>3</sup> H. BROSS, G. BOHN u. H. STÖHR, Z. Physik **194**, 101 [1966].

<sup>4</sup> H. PFENNIG, Z. Physik **155**, 332 [1959].

<sup>5</sup> D. K. C. MACDONALD, G. K. WHITE u. S. B. WOODS, Proc. Roy. Soc. London **A235**, 358 [1956].

<sup>6</sup> T. HOLSTEIN, Ann. Physics **29**, 410 [1964].



nicht über die Random-Phase-Approximation (RPA) hinausgegangen.

In der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, inwieweit durch Mitnahme des lokalen Feldes die oben genannte Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment behoben werden kann. Dieses Vorhaben ist erheblich schwieriger als die Methode des Deformationspotentials und kann vor allem im Hinblick auf den Vielteilchenaspekt nicht in voller Allgemeinheit behandelt werden. Dabei ist zu beachten, daß die virtuellen Streuprozesse, die zur Abschirmung des lokalen Feldes beitragen, durch das Kristallfeld beeinflusst werden, so daß unbedingt von Blochfunktionen als Basissystem für die Einzelchenzustände ausgegangen werden sollte. Darüber hinaus gilt wegen der endlichen Translations-symmetrie keine Impulserhaltung, sondern nur Erhaltung des Quasiimpulses. Die Abschirmeffekte sind demnach durch eine verallgemeinerte Dielektrizitätskonstante<sup>7,8</sup> (DEK) zu beschreiben, die außer vom Impulsübertrag  $q$  noch von zwei reziproken Gittervektoren abhängt.

Um den Aufwand in Grenzen zu halten, sind Vereinfachungen unumgänglich. So werden wir den Abschirmeffekt der Leitungselektronen in RPA behandeln. Dabei gehen wir von einer für den Fall endlicher Translationssymmetrie verallgemeinerten Integralgleichung<sup>9,10</sup> für das effektive EPM aus, die zu lösen wesentlicher Inhalt der Untersuchung sein wird. Entscheidend bei diesem Vorgehen ist, daß die Abschirmung nicht durch die DEK des homogenen Elektronengases beschrieben, sondern der Einfluß des Kristallfeldes in der DEK berücksichtigt wird. Im Laufe der Rechnungen werden wir als weitere Vereinfachung virtuelle Interbandübergänge vernachlässigen und nur die virtuellen Intra-bandübergänge in der DEK mitnehmen. Für konkrete Widerstandsberechnung haben wir Natrium als Anwendungsbeispiel ausgewählt.

## 1. Das nackte Elektron-Phonon-Matrixelement

Das Matrixelement  $M(E, A, q)$  der nichtabgeschirmten Elektron-Phonon-Wechselwirkung läßt sich im Rahmen der Störungsrechnung erster Ordnung wie folgt als Summe über reziproke Gitter-

vektoren  $G$  darstellen:

$$M(E, A, q) = \sum_G c(q + G) V(q + G) \langle E | e^{i(q+G) \cdot r} | A \rangle. \quad (1)$$

Dabei bedeuten  $A, E$  den Anfangs- bzw. Endzustand des gestreuten Elektrons und  $q$  den reduzierten Ausbreitungsvektor des Phonons. Der Vorteil dieser Darstellung ist, daß in den einzelnen Summanden von Gl. (1) der Fourierkoeffizient  $V(q + G)$  des Potentials eines Ions und die in  $c$  zusammengefaßten Phonongrößen faktorisieren. In einem Gitter ohne Basis ist

$$c(q + G) = \sum_{j=1}^3 \left( \frac{\hbar N}{2 \omega(q, j) M_I} \right)^{1/2} e(q, j) \cdot (q + G). \quad (2)$$

Die  $j$ -Summe läuft hierbei über die drei Polarisationszustände, die bei einem bestimmten Ausbreitungsvektor möglich sind.  $\omega(q, j)$  ist eine Phononfrequenz mit dem zugehörigen Polarisationsvektor  $e(q, j)$ .  $M_I$  bezeichnet die Ionenmasse,  $N$  die Anzahl der Gitteratome und  $2\pi\hbar$  das Plancksche Wirkungsquantum.

In Gl. (1) unterscheidet sich der vom Glied  $G = 0$  herrührende Beitrag in charakteristischer Weise von den Beiträgen der restlichen Glieder. Während letztere die Änderung der Ladungsverteilung innerhalb einer Zelle berücksichtigen, entspricht der Term mit  $G = 0$  dem über eine Elementarzelle gemittelten Elektron-Ion-Potential. Man wird aus diesem Grund, analog zum Vorgehen in der Elektrodynamik, das EPM in einen makroskopischen Anteil und eine lokale Feldkorrektur aufspalten:

$$M = M_{\text{makro}} + M_{\text{lokal}} \quad (3)$$

mit

$$M_{\text{makro}} = c(q) V(q) \langle E | e^{iq \cdot r} | A \rangle, \quad (4)$$

wobei in  $M_{\text{lokal}}$  die Glieder mit  $G \neq 0$  aus Gl. (1) zusammengefaßt sind. Besonders deutlich werden die Unterschiede der beiden Matrixelemente, wenn der Grenzfall  $q \rightarrow 0$  betrachtet wird. Dabei ist zu beachten, daß die Reihenentwicklungen von  $c(q)$  und  $V(q)$  mit  $q^{-1/2}$  bzw. mit  $q^{-2}$  beginnen und daß  $M_{\text{lokal}}$ , falls die Elektronenzustände  $E$  und  $A$  zum selben Band gehören, in niederster Ordnung wegen Inversionssymmetrie verschwindet. Man erhält,

<sup>7</sup> S. L. ADLER, Phys. Rev. **126**, 413 [1962].

<sup>8</sup> N. WISER, Phys. Rev. **129**, 62 [1963].

<sup>9</sup> L. J. SHAM u. J. M. ZIMAN, Solid State Phys. **15**, 221 [1963].

<sup>10</sup> H. BROSS, Phys. Lett. **13**, 15 [1964].

wenn die Abhängigkeit von Bandindex  $n$  und Wellenzahlvektor  $\mathbf{k}$  explizit hervorgehoben wird

$$M_{\text{makro}}(n_E, \mathbf{k} + \mathbf{q}; n_A, \mathbf{k}) = q^{-3/2} [c(\mathbf{q}) V(\mathbf{q}) q^{5/2}]_{q=0} \delta_{n_E, n_A}, \quad (5a)$$

$$M_{\text{lokal}}(n_E, \mathbf{k} + \mathbf{q}; n_A, \mathbf{k}) \stackrel{q \rightarrow 0}{=} \begin{cases} q^{1/2} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \mathbf{q}^\circ \cdot \text{grad}_{\mathbf{q}} [q^{1/2} c(\mathbf{q} + \mathbf{G}) V(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \langle n_E, \mathbf{k} + \mathbf{q} | e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} | n_A, \mathbf{k} \rangle]_{q=0} & \text{für } n_E = n_A, \\ q^{-1/2} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} [q^{1/2} c(\mathbf{q} + \mathbf{G})]_{q=0} V(\mathbf{G}) \langle n_E, \mathbf{k} | e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} | n_A, \mathbf{k} \rangle & \text{für } n_E \neq n_A. \end{cases} \quad (5b) \quad (5c)$$

Dabei bedeuten  $\delta$  das Kroneckersymbol und  $\mathbf{q}^\circ$  den Einheitsvektor von  $\mathbf{q}$ . In Gl. (5a) wird die für das nichtabgeschirmte EPM charakteristische Infrarotdivergenz sichtbar, die von der langen Reichweite des Coulombpotentials herrührt. Die obigen Gleichungen legen den Schluß nahe, daß die lokale Feldkorrektur bei langwelligen Phononen nicht ins Gewicht fällt. Dieser Schluß ist jedoch nicht richtig, da die Leitungselektronen das nackte Störpotential abschirmen. Wie im folgenden deutlich werden wird, erfährt in diesem Fall  $M_{\text{makro}}$  eine Renormierung um einen zu  $q^2$  proportionalen Faktor, während die lokale Feldkorrektur in erster Näherung unbeeinflusst bleibt.

## II. Das abgeschirmte Elektron-Phonon-Matrixelement

In der Random-Phase-Approximation ist das abgeschirmte Elektron-Phonon-Matrixelement  $R(E, A, \mathbf{q}, \omega)$  durch die folgende Integralgleichung bestimmt<sup>9, 10</sup>

$$R(E, A, \mathbf{q}; \omega) = M(E, A, \mathbf{q}) + 2 \sum_{1,2} b(1, 2; \omega) v(E, 1, 2, A) R(1, 2, \mathbf{q}; \omega). \quad (6)$$

Für die Summationsvariable 1 bzw. 2 sind Bandindex  $n_1$  Wellenzahlvektor  $\mathbf{k}_1$  bzw.  $n_2 \mathbf{k}_2$  eingesetzt zu denken. Die Frequenzvariable  $\omega$  berücksichtigt zeitabhängige Abschirmung im Fourierraum. Der Integralkern setzt sich zusammen aus dem Faktor

$$b(1, 2; \omega) = (f(\varepsilon_1) - f(\varepsilon_2)) / (\varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \omega), \quad (7)$$

der die Fermi-Verteilungsfunktion  $f$  und die Elektronenenergie

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \mathbf{G}, \mathbf{G}'; \omega) := \varepsilon(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}'; \omega) := \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} - \frac{8\pi e^2}{\Omega |\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} \sum_{1,2} b(1, 2; \omega) \langle 1 | e^{-i(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} | 2 \rangle \cdot \langle 2 | e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}} | 1 \rangle. \quad (10)$$

Dabei ist  $\mathbf{q}$  wieder ein auf die erste Brillouinzone reduzierter Vektor. Für  $\mathbf{G} = \mathbf{G}' = 0$  und in der Näherung ebener Wellen geht die rechte Seite von Gl. (10) in die Lienhard-DEK<sup>11</sup>  $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$  über.

<sup>11</sup> z.B. Ref. 1, p. 143.

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{n\mathbf{k}_1} \quad \text{bzw.} \quad \varepsilon_2 = \varepsilon_{n_2 \mathbf{k}_2}$$

enthält, und den Matrixelementen

$$v(E, 1, 2, A) = \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \langle E | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | A \rangle \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \cdot \langle 1 | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | 2 \rangle, \quad (8)$$

die die Coulomb-Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen beschreiben. Im folgenden brauchen wir noch die Fourier-Darstellung von (8)

$$v(E, 1, 2, A) = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} \frac{1}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} \langle E | e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} | A \rangle \langle 1 | e^{-i(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} | 2 \rangle. \quad (9)$$

Dabei ist  $\mathbf{q}$  die auf die erste Brillouin-Zone reduzierte Differenz der zu  $E$  und  $A$  gehörenden Wellenvektoren,  $\Omega$  das Normierungsvolumen und  $e$  die Elementarladung. Beachtet man die im Ausdruck (9) implizierte Impulserhaltung, so läuft die Doppelsumme in Gl. (6) (der Elektronenspin ist durch den Faktor 2 explizit berücksichtigt) statt über zwei, nur über einen reduzierten  $\mathbf{k}$ -Vektor sowie über zwei unabhängige Bandindizes. Es sei noch bemerkt, daß in (7)  $\omega$  aus Kausalitätsgründen mit einem kleinen positiven Imaginärteil zu versehen ist.

Um einige charakteristische Unterschiede gegenüber der Näherung ebener Wellen diskutieren zu können, gehen wir kurz auf eine andere Formulierung ein, die vom Konzept der Dielektrizitätskonstanten ausgeht. Hierzu greifen wir auf eine von ADLER<sup>7</sup> und WISER<sup>8</sup> eingeführte DEK zurück, die eine Verallgemeinerung der Lindhardschen DEK darstellt, im Gegensatz zur letzteren jedoch keine infinitesimale, sondern nur endliche Translations-symmetrie voraussetzt. Sie lautet

Definiert man eine im Sinne der Matrixinversion reziproke Größe  $\varepsilon^{-1}$  durch

$$\sum_{\mathbf{G}''} \varepsilon(\mathbf{q}, \mathbf{G}, \mathbf{G}''; \omega) \varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \mathbf{G}', \mathbf{G}'; \omega) = \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}, \quad (11)$$

so läßt sich das abgeschirmte Matricelement  $R$ , wie in Anhang A im Rahmen der RPA explizit hergeleitet ist, folgendermaßen schreiben

$$R(E, A, \mathbf{q}; \omega) = \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \langle E | e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} | A \rangle \varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \mathbf{G}, \mathbf{G}'; \omega) c(\mathbf{q} + \mathbf{G}') V(\mathbf{q} + \mathbf{G}'). \quad (12)$$

Es sei darauf hingewiesen, daß in dieser Darstellung die Vertexfunktion nur in der einfachsten Näherung berücksichtigt ist. Dagegen gilt Gl. (12) über die RPA hinaus, wenn von einer entsprechend verallgemeinerten DEK ausgegangen wird. Im statischen Grenzfall  $\omega = 0$  erhält man, wenn das Glied  $\mathbf{G} = \mathbf{G}' = 0$  explizit hervorgehoben wird

$$R(E, A, \mathbf{q}) = \varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, 0, 0) c(\mathbf{q}) V(\mathbf{q}) \delta_{E, A} + \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}' \neq 0} \dots \quad (13)$$

Dieser Ausdruck ist zu vergleichen mit dem in der Einleitung erwähnten Deformationspotential<sup>12</sup>

$$R_{\text{def}}(E, A, \mathbf{q}) = \left[ \frac{c(\mathbf{q}) V(\mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{q})} \right]_{q \rightarrow 0} \delta_{E, A}, \quad (14)$$

wobei  $\varepsilon(\mathbf{q})$  die Lindhard DEK im statischen Grenzfall bedeutet und in der Formulierung der generalisierten DEK der Größe  $\varepsilon(\mathbf{q}, 0, 0)$  entspricht. Die beiden Potentiale unterscheiden sich somit selbst dann noch, wenn in Gl. (13) die Summe über die reziproken Gittervektoren vernachlässigt wird. Die im Deformationspotential auftretende DEK  $\varepsilon(\mathbf{q}, 0, 0)^{-1}$  ist bereits durch die Zustandsdichte der Elektronen an der Fermikante festgelegt, hingegen hängt die in Gl. (13) auftretende Größe  $\varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, 0, 0)$  wegen Gl. (10) sowohl von virtuellen Interband-, als auch virtuellen Intrabandübergängen ab. Darüber hinaus macht Gl. (12) deutlich, daß bei der genaueren Betrachtung, bei der lokale Feldkorrekturen berücksichtigt werden müssen, nicht nur die Abschirmung modifiziert wird, sondern auch das durch  $V(\mathbf{q} + \mathbf{G})$  beschriebene Ionenpotential bekannt sein muß.

Um quantitative Aussagen über das abgeschirmte Matricelement  $R$  zu gewinnen, erweist es sich als zweckmäßig, die Integralgleichung (6) direkt zu

lösen. Dabei genügt es, von der statischen Abschirmung mit  $\omega = 0$  auszugehen und den Grenzfall  $q \rightarrow 0$  zu untersuchen, da die Phononfrequenzen sehr viel kleiner als die Fermi-Energie sind und zum  $T^5$ -Gesetz des elektrischen Widerstandes nur Streuprozesse mit kleinem Phononimpuls  $q$  beitragen. Die durch das lokale Feld bedingte Korrektur wollen wir wieder hervorheben, indem wir das Matricelement  $R$  analog zum nackten EPM in

$$R = R_{\text{makro}} + R_{\text{lokal}} \quad (15)$$

zerlegen. Hierbei ist  $R_{\text{makro}}$  durch das in Gl. (14) angegebene Deformationspotential definiert mit

$$\varepsilon(q) = 4\pi n(E_F)/q^2, \quad (16)$$

wobei  $n(E_F)$  die Zustandsdichte der Leitungselektronen an der Fermi-Kante ist. Setzt man die Darstellung (15) für  $R$  zusammen mit den Gl. (14) und (15) sowie die analogen Ausdrücke für  $M$  gemäß Gl. (3) in die Integralgleichung (6) ein, so kann man, durch eine geeignete Umformung erreichen, daß die von  $M_{\text{makro}}$  herrührende Infrarotsingularität eliminiert wird. Wie in Anhang B hergeleitet wird, resultiert folgende Integralgleichung für die effektive lokale Feldkorrektur  $R_{\text{lokal}}$

$$R_{\text{lokal}}(E, A, \mathbf{q}) + L(R_{\text{lokal}}(E, A, \mathbf{q})) + [\varepsilon(\mathbf{q})]^{-1} \sum_{1,2} \beta(2, 1, \mathbf{q}),$$

$$L(R_{\text{lokal}}(1, 2, \mathbf{q})) \langle E | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | A \rangle = [\varepsilon(\mathbf{q})]^{-1} c(\mathbf{q}) V(\mathbf{q}) [L(\langle E | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | A \rangle) - \overline{L(\langle E | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | A \rangle)}] \\ + M_{\text{lokal}}(E, A, \mathbf{q}) + [\varepsilon(\mathbf{q})]^{-1} \sum_{1,2} \beta(2, 1, \mathbf{q}) M_{\text{lokal}}(1, 2, \mathbf{q}) \langle E | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | A \rangle. \quad (17)$$

<sup>12</sup> Siehe z. B. J. M. ZIMAN, *Electrons and Phonons*, p. 194.



Dabei bedeutet  $L$  den linearen Operator

$$L(g(E, A, \mathbf{q})) = -\frac{8\pi e^2}{\Omega} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} \sum_{1,2} b(1, 2) \langle 1 | e^{-i(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} | 2 \rangle g(1, 2, \mathbf{q}) \langle E | e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} | A \rangle \quad (18)$$

und die überstrichene Größe eine Mittelwertbildung nach folgender Vorschrift

$$\overline{g(E, A, \mathbf{q})} = 2/n(E_F) \sum_1 \delta(\varepsilon_1 - E_F) g(1, 1, \mathbf{q}), \quad (19)$$

wobei  $\delta$  die Diracsche Deltafunktion ist. Wie man sich leicht überzeugt, ist in Gl. (17) die in der ursprünglichen Integralgleichung (6) vorhandene Singularität — proportional zu  $q^{-3/2}$  — verschwunden. Dagegen kann man nicht von vornherein ausschließen, daß von den Matrixelementen

$$M_{\text{lokal}}(n, \mathbf{k}, n' \mathbf{k} + \mathbf{q})$$

gemäß Gl. (5c) singuläre Terme proportional  $q^{-1/2}$  induziert werden können. Genauere Überlegungen zeigen, daß solche Terme dann auftreten, wenn der Anfangs- und Endzustand von  $R_{\text{lokal}}(E, A, \mathbf{q})$  verschiedenen Bändern angehört. Wie jedoch die Boltzmann-Gleichung zeigt, haben solche Übergänge auf

den elektrischen Widerstand bei tiefen Temperaturen keinen Einfluß. Für die bzgl. Bandindex diagonalen Matrixelemente von  $R_{\text{lokal}}$  erhält man im Limes  $q \rightarrow 0$  die erwartete  $q^{1/2}$ -Abhängigkeit, so daß infolge der Abschirmung sowohl  $R_{\text{makro}}$  als auch  $R_{\text{lokal}}$  von derselben Größenordnung in bezug auf  $q$  sind.

Das eben diskutierte Grenzverhalten ist im Rahmen der Integralgleichung (17) streng gültig. Im folgenden vereinfachen wir diese Gleichung, indem wir virtuelle Interbandübergänge vernachlässigen und nur noch Übergänge innerhalb des Leitungsbandes betrachten. Dadurch ergibt sich im Limes  $q \rightarrow 0$  und für  $n_E = n_A$

$$R_{\text{lokal}}(E, A, \mathbf{q}) + L'(R_{\text{lokal}}(E, A, \mathbf{q})) - \overline{L'(R_{\text{lokal}}(E, A, \mathbf{q}))} \\ = [\varepsilon(\mathbf{q})]^{-1} c(\mathbf{q}) V(\mathbf{q}) [L'(\langle E | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | A \rangle - \overline{L'(\langle E | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | A \rangle)}) + M_{\text{lokal}}(E, A, \mathbf{q}) - \overline{M_{\text{lokal}}(E, A, \mathbf{q})}], \quad (20)$$

wobei durch den Strich am Operatorsymbol  $L$  die Beschränkung auf virtuelle Intrabandübergänge angedeutet ist. Aus Gl. (20) folgt unmittelbar

$$\overline{R_{\text{lokal}}(E, A, \mathbf{q})} = 0. \quad (21)$$

Das heißt, in RPA und unter Vernachlässigung virtueller Interbandübergänge verschwindet die über die Fermi-Fläche gemittelte lokale Feldkorrektur. Gl. (20) wurde bereits von SHAM und ZIMAN<sup>9</sup>, allerdings ohne Begründung, angegeben.

### III. Genäherte Darstellung des abgeschirmten Elektron-Phonon-Matrixelements

Der makroskopische Anteil  $R_{\text{makro}}$  läßt sich, wenn die Phonongrößen bekannt sind, sehr leicht angeben, da er im Gegensatz zur lokalen Feldkorrektur weder von den Elektronenwellenfunktionen noch vom Formfaktor des Ionenpotentials abhängt. Definiert man als Phononkenngröße einen Tensor  $\mathbf{A}_{ij}$  durch

$$\mathbf{A}_{ij} = \frac{4\pi}{\Omega_0} \sum_{\nu=1}^3 (\hbar/(2N M_I \omega(\mathbf{q}, \nu)))^{1/2} \cdot q_i e_j(\mathbf{q}, \nu) [\text{Rydberg}], \quad (22)$$

wobei  $\Omega_0$  das in Bohrschen Radien gemessene Zellvolumen ist, so erhält man mit Hilfe von Gl. (14) und (16)

$$R_{\text{makro}}(E, A, \mathbf{q}) = \sum_{i,j}^{q \rightarrow 0} \mathbf{A}_{ij} \delta_{ij} a_0 \delta_{n_E, n_A}. \quad (23)$$

$a_0$  ist hierbei eine dimensionslose Größe, die im wesentlichen durch die Zustandsdichte der Elektronen an der Fermi-Kante gegeben ist. Im Fall einer kugelsymmetrischen Fermi-Fläche ist

$$a_0 = -\frac{\pi}{2} (r_0 k_F)^{-1}, \quad (24)$$

wobei  $r_0$  der Bohrsche Radius und  $k_F$  der Betrag des Wellenvektors an der Fermi-Kante ist.

Um  $R_{\text{lokal}}$  zu berechnen, gehen wir von der Integralgleichung (20) aus, in der virtuelle Interbandübergänge vernachlässigt sind. Diese Gleichung ist vom Fredholm-Typ und kann, da sie frei von Singularitäten ist, iterativ gelöst werden. In nullter Näherung ist dann  $R_{\text{lokal}}$  durch die rechte Seite von Gl. (20) gegeben. Es stellt sich heraus, daß der nächsthöhere Iterationsschritt im Vergleich zur nullten

Näherung keinen nennenswerten Beitrag mehr liefert. Da außerdem innerhalb der nullten Näherung die beiden Terme, die die Linearform  $L$  enthalten, sich als völlig vernachlässigbar erweisen, ist  $R_{\text{lokal}}$  im Rahmen der Integralgleichung (20) in guter Näherung gegeben durch

$$R_{\text{lokal}}(E, A, \mathbf{q}) = M_{\text{lokal}}(E, A, \mathbf{q}) - \overline{M_{\text{lokal}}(E, A, \mathbf{q})}. \quad (25)$$

Um von vornherein die kubische Symmetrie des Problems sowie die Relation (21) zu erfüllen, gehen wir von folgendem Ansatz für  $R_{\text{lokal}}$  aus

$$R_{\text{lokal}}(n\mathbf{k}, n\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{q}) = \sum_{i,j} A_{ij} [a_4 \delta_{ij} (K^{(4)}(\mathbf{k}^0) - \overline{K^{(4)}(\mathbf{k}^0)}) + a_0 {}_2K_{ij}^{0,2}(\mathbf{k}^0) + a_{4,2} {}_4K_{ij}^{4,2}(\mathbf{k}^0)]. \quad (26)$$

Dabei sind  $K_{ij}^{0,2}$ ,  $K_{ij}^{4,2}$  kubische Tensorfunktionen<sup>13</sup>,  $K^{(4)}$  die kubisch Harmonische zum Drehimpuls 4 und  $a_4, a_{0,2}, a_{4,2}$  dimensionslose noch zu bestimmende Koeffizienten. Gl. (26) gilt natürlich nur näherungsweise, da die Winkelabhängigkeit bzgl.  $\mathbf{k}$  nur durch die Kugelflächenfunktionen niederster Ordnung berücksichtigt wird.

Die unbekannten Koeffizienten werden mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus dem in Gl. (25) für  $R_{\text{lokal}}$  angegebenen Ausdruck berechnet. Über die einzelnen Rechenschritte wird im nächsten Abschnitt etwas ausführlicher berichtet werden.

#### IV. Berechnung von $R_{\text{lokal}}$ und des Widerstandskoeffizienten im Fall von Natrium

Die folgenden Ausführungen knüpfen an Gl. (25) und (5b) an. Wie aus letzterer zu ersehen ist, sind im einzelnen folgende Schritte erforderlich, um einen Wert für  $R_{\text{lokal}}$  zu erhalten:

- Berechnung der Bloch-Funktionen für Elektronenzustände in der Nähe der Fermi-Kante,
- Bestimmung von Matrixelementen,
- Differentiation der Matrixelemente bzgl.  $\mathbf{q}$ ,
- Summation über reziproke Gittervektoren  $\mathbf{G}$ .

Die Wellenfunktionen für die Leitungselektronen von Natrium wurden mit dem OPW-Verfahren be-

stimmt, wobei von einem von KENNEY<sup>14</sup> angegebenen Muffintin-Potential ausgegangen wurde. Die Wellenfunktion des Leitungsbandes wurde durch 13 OPW's dargestellt, die auf LCAO-Funktionen orthogonalisiert worden waren. Da das Kristallpotential ebenfalls aus den gleichen Atomfunktionen<sup>15</sup>, die beim LCAO-Verfahren benutzt wurden, aufgebaut war, traten in unseren Rechnungen keine Schwierigkeiten auf, wie sie durch mangelnde Orthogonalität auf den „exakten“ Rumpffunktionen bedingt sind<sup>16</sup>. In einigen symmetrischen Richtungen berechnete Eigenwerte stimmten, innerhalb der Rechengenauigkeit, mit den entsprechenden Werten überein, die Kenney mit der APW-Methode gewonnen hatte.

Wegen der schlechten Konvergenz der in Gl. (5b) auftretenden  $\mathbf{G}$ -Summe, erwies es sich als zweckmäßig, formal nach der Produktregel bzgl.  $\mathbf{q}$  zu differenzieren und die dabei entstehenden Terme vom  $\mathbf{q}$ -Raum in den Ortsraum nach Fourier zu transformieren. Nachdem auf diese Weise die  $\mathbf{G}$ -Summe in eine Summe über Ortsgitterpunkte  $\mathbf{R}_j$  umgewandelt worden war, zeigte es sich, daß der Summand  $\mathbf{R}_j = 0$  die einzelnen Ausdrücke bereits gut approximiert. Die resultierenden Matrixelemente waren im wesentlichen vom folgenden Typ

$$\langle E | V(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | A \rangle, \quad \langle E | r_i \frac{dV}{dr} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | A \rangle, \\ \langle E | r_k^0 r_i \frac{dV}{dr} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | A \rangle$$

mit

$$|E\rangle = |n\mathbf{k} + \mathbf{q}\rangle \quad \text{und} \quad |A\rangle = |n\mathbf{k}\rangle.$$

Dabei ist  $V(r)$  das als kugelsymmetrisch angenommene Potential eines Ions und  $r_i$  bzw.  $r_k^0$  jeweils eine Komponente des Ortsvektors bzw. des zugehörigen Einheitsvektors. Für  $V(r)$  wurde ein tabelliertes Atompotential<sup>15</sup> zugrunde gelegt.

Die Matrixelemente wurden zunächst für 4 auf der Fermi-Fläche liegende  $\mathbf{k}$ -Punkte berechnet. Dabei konnte die Fermi-Fläche von Natrium als kugelsymmetrisch angenommen werden. Die Lage der innerhalb eines 48-stel der Brillouinzone befindlichen Punkte ist in der Abb. 1 angedeutet. Um die Matrixelemente nach  $\mathbf{q}$  zu differenzieren, könnte im Prinzip vom  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Verfahren ausgegangen werden. Hierbei müßten jedoch Matrixelemente zum Im-

<sup>13</sup> H. BROSS, Z. Naturforsch. 15, 859 [1960].

<sup>14</sup> J. F. KENNEY, Quarterly Progress Report Nr. 53, Mass. Inst. Techn. Cambridge, Mass., 1964.

<sup>15</sup> F. HERMAN u. S. SKILLMAN, Atomic Structure Calculations, Prentice-Hall Inc., Englewood Hill 1963.

<sup>16</sup> J. CALLAWAY, Energy Band Theory, Academic Press, New York 1964.

puls-Operator zwischen Leitungsband und höheren Bändern bestimmt werden, was wir vermeiden wollten. Statt dessen haben wir ein Differenzverfahren vorgezogen, bei dem um jeden der  $4k$ -Punkte sechs Satellitenpunkte angenommen wur-

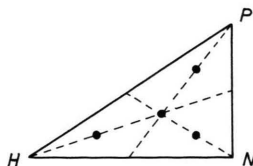


Abb. 1. Durchstoßpunkte der 4 ausgewählten  $k$ -Punkte auf der Brillouin-Zone. Die Bezeichnung entspricht Ref.<sup>17</sup>.

den. Je zwei dieser Punkte lagen auf einer Achse eines im Punkt  $k$  zu denkenden orthogonalen Dreibeins. Nach Berechnung der entsprechenden Wellenfunktionen wurden die zugehörigen Matrixelemente bestimmt und aus diesen die Richtungsableitungen durch Differenzbildung gewonnen. Nachdem  $R_{\text{lokal}}(n\mathbf{k} + \mathbf{q}, n\mathbf{k})$  im Limes  $q \rightarrow 0$  für die vier unabhängigen  $k$ -Punkte berechnet war, konnten die Koeffizienten des Ansatz (26) mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erhalten werden. Zusammen mit dem unmittelbar zugänglichen Koeffizienten  $a_0$  von  $R_{\text{makro}}$  fanden wir folgende Werte

$$a_0 = -3.16, a_4 = -0.03, a_{0,2} = 0.73, a_{4,2} = 0.26.$$

Um den Vorfaktor des  $T^5$ -Gesetzes zu erhalten, haben wir das abgeschirmte Matrixelement

$$R = R_{\text{makro}} + R_{\text{lokal}},$$

ausgehend von den Darstellungen (23) und (26) in die Übergangswahrscheinlichkeit der Boltzmann-Gleichung eingesetzt. Da es uns nur auf das Verhältnis der von  $R_{\text{makro}}$  bzw.  $R_{\text{lokal}}$  herrührenden Beiträge ankam, wurden die im Tensor  $A_{ij}$  vorkommenden Phonongrößen nicht benötigt. Die Boltzmann-Gleichung wurde im Rahmen der Relaxationszeitnäherung gelöst, was, wie genauere Rechnungen zum analogen Problem gezeigt haben<sup>2,3</sup>, nur einen kleinen Fehler verursacht. In analoger Weise wie in einer früheren Arbeit<sup>2</sup> erhielten wir für das Widerstandsverhältnis

$$\varrho_{\text{makro+lokal}}/\varrho_{\text{makro}} = 1.31. \quad (27)$$

Dabei bedeutet  $\varrho_{\text{makro+lokal}}$  den die lokale Feldkorrektur einschließenden,  $\varrho_{\text{makro}}$  den mit dem

Deformationspotential erhaltenen elektrischen Widerstand. Da im obigen Quotienten die Temperaturabhängigkeit herausfällt, beschreibt Gl. (27) gleichzeitig das Verhältnis der entsprechenden Vorfaktoren des  $T^5$ -Gesetzes.

## Schlußbemerkungen

Die im Fall von Natrium gefundene Widerstandserhöhung von 30% stellt ohne Zweifel einen merklichen Effekt dar, jedoch ist damit die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment nicht entscheidend verbessert. Das Ergebnis bestätigt die vorherrschende Meinung, daß das lokale Feld bei Natrium keine dominierende Rolle spielen dürfte. Dabei sollten allerdings die im Laufe der Rechnungen gemachten Näherungen, nämlich die RPA und die Vernachlässigung virtueller Interbandübergänge, im Auge behalten werden, die eine in Wirklichkeit größere lokale Feldkorrektur nicht grundsätzlich ausschließen.

Geht man von der — mit dieser Untersuchung weiterhin nahegelegten — Annahme aus, daß im Fall von Natrium die lokale Feldkorrektur nicht den gesuchten Effekt bringt, so bleiben nur noch die Phonongrößen übrig, die in den bisherigen Rechnungen möglicherweise nicht richtig berücksichtigt werden konnten, weil die Werte der elastischen Konstanten bei tiefen Temperaturen nicht bekannt sind. In diesem Zusammenhang ist auf die empfindliche Abhängigkeit des  $T^5$ -Widerstandes von den Schallgeschwindigkeiten hinzuweisen. Im Rahmen der Relaxationszeitnäherung ist nämlich der Vorfaktor des  $T^5$ -Widerstandes der über  $q^0$  zu mittelnenden Größe

$$\sum_j \mathbf{e}_j(\mathbf{q}^0) \cdot \mathbf{q}^0 / [c_j(\mathbf{q}^0)]^6$$

proportional<sup>3</sup>, wobei über die Polarisationszweige summiert wird. Man beachte, daß bereits eine 20-proz. Änderung in den Schallgeschwindigkeiten einen Faktor 3 bringt. Die im obigen Ausdruck auftretenden Größen, Schallgeschwindigkeiten  $c_j(\mathbf{q}^0)$  bzw. Polarisationsvektoren  $\mathbf{e}_j(\mathbf{q}^0)$  lassen sich, da sie sich auf langwellige Phononen beziehen, aus den elastischen Konstanten (EK) berechnen. Hierzu sind in den genannten, auf einen Absolutwert des elektrischen Widerstandes abzielenden Arbeiten<sup>5,2,3</sup> halbempirische EK zugrunde gelegt worden, die bei 90° gemessen und auf 0°K extrapoliert worden

<sup>17</sup> C. KITTEL, Quantum Theory of Solids, p. 211, Wiley, New York 1963.

waren<sup>18</sup>. Wegen der bei 40 °K auftretenden Martensitumwandlung<sup>19</sup> erscheint dieses Vorgehen bedenklich.

Was die Phonongrößen betrifft, so dürften die Verhältnisse bei Lithium nicht viel günstiger liegen, da auch hier eine Martensitumwandlung auftritt. Von den in der Einleitung erwähnten Alkalimetallen behält nur Kalium im  $T^5$ -Gebiet die k.r.z. Gitterstruktur bei. Wir vermuten, daß bei Li und K die lokale Feldkorrektur wesentlich größer als bei Natrium ist, glauben jedoch, daß, wenn der Effekt quantitativ erklärt werden soll, die Wellenfunktionen mit größerer Genauigkeit als in der vorliegenden Untersuchung bekannt sein müssen.

Der Bayerischen Akademie der Wissenschaften möchten wir dafür danken, daß wir für die numerischen Rechnungen die TR 4-Rechenanlage in München benutzen konnten.

### Anhang A

Wenn mit

$$K(1, 2, 3, 4) := 2b(2, 3; \omega) v(1, 2, 3, 4) \quad (\text{A1})$$

der Integralkern von Gl. (6) abgekürzt wird, so erhält man durch Iteration

$$\begin{aligned} R(E, A, \mathbf{q}; \omega) = & \sum_{1,2} \{ \delta_{E,1} \delta_{2,A} \\ & + \sum_{1',2'} K(E, 1', 2', A) K(1', 1, 2, 2') \\ & + \sum_{1'',2''} K(E, 1', 2', A) K(1', 1'', 2'', 2') \\ & \cdot K(1'', 1, 2, 2'') + \dots \} M(1, 2, \mathbf{q}). \end{aligned} \quad (\text{A2})$$

Setzt man für das in  $K$  enthaltene Matrixelement  $v$  bzw. für das nackte Elektron-Ion-Matrixelement die expliziten Darstellungen (9) bzw. (1) ein und definiert noch die verallgemeinerte Polarisierbarkeit

$$\begin{aligned} \alpha(\mathbf{q}, \mathbf{G}, \mathbf{G}'; \omega) = & \frac{8\pi e^2}{\Omega |\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} \sum_{1,2} b(1, 2; \omega) \\ & \cdot \langle 1 | e^{-i(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} | 2 \rangle \langle 2 | e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}} | 1 \rangle, \end{aligned} \quad (\text{A3})$$

so läßt sich Gl. (A2) folgendermaßen schreiben

$$\begin{aligned} R(E, A, \mathbf{q}; \omega) = & \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \langle E | e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} | A \rangle \\ & \cdot \{ \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} + \alpha(\mathbf{q}, \mathbf{G}, \mathbf{G}'; \omega) \\ & + \sum_{\mathbf{G}''} \alpha(\mathbf{q}, \mathbf{G}, \mathbf{G}''; \omega) \alpha(\mathbf{q}, \mathbf{G}'', \mathbf{G}'; \omega) + \dots \} \\ & \cdot c(\mathbf{q} + \mathbf{G}') V(\mathbf{q} + \mathbf{G}') \end{aligned} \quad (\text{A4})$$

oder wenn die geschweifte Klammer mit  $\varepsilon^{-1}$  abgekürzt wird

$$\begin{aligned} R(E, A, \mathbf{q}; \omega) = & \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \langle E | e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} | A \rangle \\ & \cdot \varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \mathbf{G}, \mathbf{G}'; \omega) c(\mathbf{q} + \mathbf{G}') V(\mathbf{q} + \mathbf{G}'). \end{aligned}$$

Es muß noch gezeigt werden, daß  $\varepsilon^{-1}$  die Inverse zu  $\varepsilon$  im Sinne von Gl. (11) ist. Hierzu beachte man, daß die in der geschweiften Klammer in Gl. (A4) angegebene Reihendarstellung folgender Gleichung äquivalent ist

$$\begin{aligned} \varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \mathbf{G}, \mathbf{G}'; \omega) = & \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \\ & + \sum_{\mathbf{G}''} \alpha(\mathbf{q}, \mathbf{G}, \mathbf{G}''; \omega) \varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \mathbf{G}'', \mathbf{G}'; \omega). \end{aligned} \quad (\text{A5})$$

Man sieht dies unmittelbar, wenn man Gl. (A5) iterativ nach  $\varepsilon^{-1}$  auflöst. Da nach Gl. (10) und (A3)

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \mathbf{G}, \mathbf{G}'; \omega) = \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} - \alpha(\mathbf{q}, \mathbf{G}, \mathbf{G}'; \omega) \quad (\text{A6})$$

gilt, erhält man, nach Substitution von  $\alpha$ , aus Gl. (A5) unmittelbar die gesuchte Beziehung (11).

### Anhang B

Zur Lösung der Integralgleichung (6) definieren wir zwei lineare Operatoren  $L_{-2}$  und  $L$

$$\begin{aligned} L_{-2}(R(E, A, \mathbf{q})) = & -\frac{8\pi e^2}{\Omega q^2} \sum_{1,2} b(1, 2) \langle 1 | e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | 2 \rangle \\ & \cdot R(2, 1, \mathbf{q}) \langle E | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | A \rangle, \end{aligned} \quad (\text{B1})$$

$$\begin{aligned} L(R(E, A, \mathbf{q})) = & -\sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{8\pi e^2}{\Omega} \sum_{1,2} \frac{1}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} b(1, 2) \\ & \cdot \langle 1 | e^{-i(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} | 2 \rangle R(2, 1, \mathbf{q}) \langle E | e^{-i(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} | A \rangle, \end{aligned} \quad (\text{B2})$$

wobei  $L_{-2}$  proportional zu  $q^{-2}$  ist.

Damit läßt sich Gl. (6) schreiben

$$\begin{aligned} R(E, A, \mathbf{q}) + L_{-2}(R(E, A, \mathbf{q})) + L(R(E, A, \mathbf{q})) \\ = M(E, A, \mathbf{q}). \end{aligned} \quad (\text{B3})$$

Multipliziert man Gl. (B3) mit

$$\beta(A, E, \mathbf{q}) := \frac{8\pi e^2}{\Omega q^2} b(A, E) \langle A | e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | E \rangle \quad (\text{B4})$$

und summiert über alle Zustände  $|A\rangle$  und  $|E\rangle$ , so erhält man eine Bestimmungsgleichung für  $L_{-2}(R(E, A, \mathbf{q}))$ , und zwar ist

$$\begin{aligned} L_{-2}(R(E, A, \mathbf{q})) \\ = S(\mathbf{q}) \left[ \sum_{1,2} \beta(2, 1, \mathbf{q}) M(1, 2, \mathbf{q}) \right. \\ \left. - \sum_{1,2} \beta(2, 1, \mathbf{q}) L(R(1, 2, \mathbf{q})) \right] \langle E | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | A \rangle, \end{aligned} \quad (\text{B5})$$

<sup>18</sup> K. FUCHS, Proc. Roy. Soc. London A157, 444 [1936].

<sup>19</sup> C. S. BARETT, Acta Cryst. 9, 671 [1956].



wobei

$$[S(q)]^{-1} = \sum_{1,2} \beta(1, 2, q) \langle 2 | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | 1 \rangle - 1$$

gilt. Der in Gl. (B5) erhaltene Ausdruck wird in Gl. (B3) eingesetzt. Man erhält

$$R(E, A, q) + L(R(E, A, q)) - S(q) \sum_{1,2} \beta(2, 1, q) L(R(1, 2, q)) \langle E | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | A \rangle$$

$$= M(E, A, q) - S(q) \sum_{1,2} \beta(2, 1, q) M(1, 2, q) \cdot \langle E | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | A \rangle. \quad (\text{B7})$$

Mit Hilfe von Gl. (14) kann  $R_{\text{makro}}$  in der obigen Gleichung eliminiert werden. Beachtet man noch, daß  $[S(q)]^{-1}$  dem RPA-Ausdruck der DEK entspricht, so erhält man die in Gl. (17) angegebene Darstellung.

## Die Austauschwechselwirkung in $\text{CeRu}_2$ und seinen Mischkristallen mit den Rutheniden anderer seltener Erdmetalle

B. HILLENBRAND, K. SCHUSTER und M. WILHELM

Forschungslaboratorium Erlangen der Siemens AG

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1684—1691 [1971]; eingegangen am 21. Juli 1971)

Für  $\text{CeRu}_2$  und seine Mischkristalle mit den Rutheniden anderer seltener Erdmetalle wird nach drei Methoden ein Wert für die effektive Austauschwechselwirkung  $J_{\text{eff}}$  ermittelt: Aus der g-Verschiebung, aus der Konzentration  $c_0$ , die den supraleitenden Konzentrationsbereich begrenzt, und aus Curietemperaturen. Die beiden ersten Methoden ergeben ein  $J_{\text{eff}}$  von einigen meV, nach der dritten Methode ist  $J_{\text{eff}}$  merklich größer. Es wird angenommen, daß die Ursache für die geringe  $T_c$ -Absenkung durch magnetische Ionen der seltenen Erdmetalle ein kleines  $J_{\text{eff}}$  ist und nicht die Wechselwirkung der Ionen mit Kristallfeldern.

### I. Einleitung

In der supraleitenden intermetallischen Verbindung  $\text{CeRu}_2$  (C15-Typ) lassen sich Cer-Atome durch andere seltene Erdmetalle und Ruthenium-Atome durch im Periodensystem benachbarte Übergangsmetalle ersetzen<sup>1</sup>. Dabei zeigt sich, daß magnetische Ionen, wenn sie Ce-Atome substituieren, nur einen geringen Einfluß auf die Übergangstemperatur  $T_c$  haben<sup>1-3</sup>. Die Abhängigkeit der Übergangstemperatur von der Konzentration  $c$  der Ruthenide der seltenen Erdmetalle ist, abgesehen vom Verlauf bei scandiumhaltigen Mischkristallen, stets von gleicher charakteristischer Form: Mit wachsender Konzentration steigt  $T_c$  leicht an und fällt nach Durchlaufen eines Maximums bei einigen Mol-% nichtlinear ab. Durch graphische Extrapolation der Meßkurven auf

$T_c = 0$  erhält man eine Grenzkonzentration  $c_0$ , die zwar für magnetische Ionen seltener Erdmetalle immer kleiner ist als für unmagnetische, jedoch Werte bis zu 30 Mol-% und mehr annehmen kann. Dagegen erhält man bei Substitution von Ru durch Mn und Fe mit zunehmender Konzentration eine sehr starke, lineare  $T_c$ -Absenkung; es genügt ca. 1 Atom-% Fe oder Mn, um die Supraleitung ganz zu unterdrücken. Dies entspricht dem gewohnten Einfluß magnetischer Ionen auf die Übergangstemperatur. Für die  $T_c$ -Absenkung wird die Austauschwechselwirkung zwischen den lokalen Spins und den Spins der Leitungselektronen verantwortlich gemacht<sup>4</sup>. Die ausführliche Theorie hierzu stammt von ABRIKOSOV und GORKOV<sup>5</sup>. Von BUCHER und Mitarbeitern<sup>6</sup> wurde gezeigt, daß Praseodym und Thulium in intermetallischen Verbindungen vom Typ  $\text{Cu}_3\text{Au}$

Sonderdruckanforderungen an Dr. B. HILLENBRAND, Siemens AG, Abteilung FL FKT, D-8520 Erlangen 2, Postfach 325.

<sup>1</sup> M. WILHELM u. B. HILLENBRAND, Z. Naturforsch. **26 a**, 141 [1971].

<sup>2</sup> M. WILHELM u. B. HILLENBRAND, J. Phys. Chem. Solids **31**, 559 [1970].

<sup>3</sup> B. HILLENBRAND u. M. WILHELM, Phys. Lett. **31 A**, 448 [1970].

<sup>4</sup> C. HERRING, Physica **24**, 184 [1958].

<sup>5</sup> A. A. ABRIKOSOV u. L. P. GORKOV, Sov. Phys. JETP **12**, 1243 [1961].

<sup>6</sup> E. BUCHER, K. ANDRES, J. P. MAITA u. G. W. HULL, Helv. Phys. Acta **41**, 723 [1968].