

Berechnung der Bandstrukturen nichtstöchiometrischer Vanadiumcarbide VC_x

A. Neckel, P. Rastl, K. Schwarz und Renate Eibler-Mechtler

Institut für Technische Elektrochemie der Technischen Hochschule Wien

(Z. Naturforsch. **29a**, 107–124 [1974]; eingegangen am 24. September 1973)

Herrn Prof. Dr. H. Hartmann aus Anlaß der 60. Wiederkehr seines Geburtstages
in Verehrung gewidmet.

Band Structure Calculations on Nonstoichiometric Vanadium Carbides VC_x

Using the augmented-plane-wave (APW) method the electronic structure of stoichiometric vanadium carbide has been computed previously¹. Since only nonstoichiometric cubic phases of vanadium carbide are stable and all experiments are made with such samples, the energy bands have been determined for some nonstoichiometric VC_x phases ($x = 0.87; 0.833; 0.79; 0.75$) using the APW virtual crystal (VCA) approximation similar to Schoen's work on TiO ^{7, 10}. Our approach differs from his in two aspects: First, the potential is constructed from the self consistent potential of Ref.¹ instead of using atomic data. Thus, the important self consistent procedure is taken into account at least in an approximated form. Second, a more realistic scheme for occupying the states is suggested. Furthermore, an attempt is made to normalize the wave functions in order to obtain the charge distribution in the crystal.

The density of states and the partial densities of states corresponding to the quantum numbers n and l have been computed using an LCAO interpolation scheme. The different VC_x phases show a fairly “rigid band structure”. The Fermi energy and the density of states at the Fermi level increase with decreasing carbon content. The calculated APW- as well as the LCAO-charge distribution indicate—in accordance with ESCA measurements³²—that the charge-transfer from vanadium to carbon and the ionicity of VC_x decrease with increasing vacancy concentration. The results of X-ray-emission and heat capacity measurements are discussed in terms of the APW-VCA results. Especially for the X-ray-emission data the agreement between theory and experiment is fair.

Einleitung

In einer früheren Arbeit¹ wurde über Bandstrukturrechnungen nach der quasi-selbstkonsistenten APW (Xα)-Methode an stöchiometrischem VC berichtet. Das in der NaCl-Struktur kristallisierende Vanadiumcarbid besitzt jedoch stets Fehlstellen auf den Kohlenstoffgitterplätzen und ist nur in einem Homogenitätsbereich von $VC_{0.87}$ bis $VC_{0.75}$ existent². Innerhalb dieses Bereiches sind Phasen mit einer geordneten Verteilung der Kohlenstoffatome beobachtet worden. So tritt nach Venables et al.³ bei der Zusammensetzung V_6C_5 eine geordnete hexagonale Struktur auf. Eine Reihe von Autoren^{4–6} berichten über eine kubische Struktur bei der Zusammensetzung V_8C_7 .

Da sich alle experimentellen Untersuchungen an Vanadiumcarbid auf nichtstöchiometrische Phasen beziehen, erschien es wünschenswert zu versuchen, die Bandstrukturen der Kohlenstoffdefektpasen VC_x zumindest näherungsweise zu berechnen. Als Methode wird die APW-Virtual Crystal Approximation (APW-VCA) von Schoen⁷ herangezogen. Ausgangspunkt für die vorliegenden Untersuchungen

bilden die Bandstrukturrechnungen für stöchiometrisches VC¹, die für verschiedene Werte des Gitterparameters a durchgeführt wurden. Die verwendeten Werte von a entsprechen experimentell gefundenen Gitterkonstanten für bestimmte Kohlenstoffkonzentrationen². Die Gitterparameter für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Phasen VC_x sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Gitterkonstante für stöchiometrisches VC ist ein aus den Meßdaten extrapolierteter Wert.

Tab. 1. Gitterparameter a und Atomsphärenradien R_p .

Phase	Gitterparameter a		Atomsphärenradius	
	[Å]	[at. E.]	R_V	R_C
VC	4,182	7,90250	2,08073	1,87051
$VC_{0.870}$	4,165	7,87176	2,05998	1,87590
$VC_{0.833}$	4,159	7,85948	2,05676	1,87298
$VC_{0.790}$	4,148	7,83869	2,05144	1,86790
$VC_{0.750}$	4,131	7,80656	2,04316	1,86012

In den vorliegenden Rechnungen wird angenommen, daß die Fehlstellen regellos über die Kohlenstoffgitterplätze verteilt sind. Ordnungsstrukturen werden nicht berücksichtigt.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Neckel, Institut für Technische Elektrochemie der Technischen Hochschule, A-1060 Wien, Getreidemarkt 9, Österreich.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht:
Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Ladungsdichte und Potential in der APW-VCA-Methode

In dem von Nordheim⁸ und Parmenter⁹ vorgeschlagenen Modell eines virtuellen Kristalls wird angenommen, daß in einem Substitutionsmischkristall das Potential an äquivalenten Gitterplätzen durch den Mittelwert der Potentiale aller dieses Teilgitter besetzenden Atome gegeben ist. Die APW-Virtual Crystal Approximation von Schoen⁷ hingegen erlaubt die Berücksichtigung eines individuellen Potentials für jede Komponente eines Substitutionsmischkristalles. Für die betrachteten Kohlenstoffdefektstrukturen bedeutet dies, daß für besetzte und unbesetzte Kohlenstoffosphären verschiedene Potentiale in Rechnung gesetzt werden.

In der APW-VCA verwendet man für Ladungsdichte und Potential das „Muffin-tin“-Modell, in dem die Ladungsdichte und das Potential innerhalb der Atomsphäre sphärisch symmetrisch, im Bereich zwischen den Atomsphären konstant angenommen werden. Alle Atomsphären eines primitiven Teilgitters besitzen den gleichen Radius, unabhängig von der Komponente, mit der sie besetzt sind. Schoen und Denker¹⁰ bilden für ihre Bandstrukturrechnungen an nichtstöchiometrischen TiO-Phasen die Ladungsdichte (Potential) innerhalb einer Atomsphäre durch die Überlagerung der atomaren Ladungsdichten (Potentiale) der neutralen Nachbar teilchen. Gleichung (1) zeigt die Konstruktion der radialen Ladungsdichte $\sigma_{p,m,x}(r)$ in der p -ten Atomsphäre, die mit einem Teilchen der Sorte m besetzt ist.

$$\sigma_{p,m,x}(r) = \sigma_{p,m}^{(a)}(r) + \sum_t n_t \sum_m x_{p,m} \sigma_m(R^{(t)}, r); \quad (1)$$

$\sigma_{p,m}^{(a)}(r)$ ist bei Schoen und Denker die radiale Ladungsdichte des freien Atoms m , $\sigma_m(R^{(t)}, r)$ der Beitrag eines Atoms der Sorte m , das sich im Abstand $R^{(t)}$ vom Mittelpunkt der betrachteten Atomsphäre in der Koordinationsschale t befindet. n_t bedeutet die Zahl der Atomsphären in der Schale t . $x_{p,m}$ ist das Verhältnis der Zahl $n_{p,m}$ der Atomsphären der Sorte p im Kristall, die mit einem Atom der Sorte m besetzt sind zur Gesamtzahl der Atomsphären der Sorte p .

$$x_{p,m} = n_{p,m} / \sum_m n_{p,m}. \quad (2)$$

(Für eine stöchiometrische Verbindung sind die $x_{p,m} = 1$.)

Die Summation in Gl. (1) erstreckt sich über alle Koordinationsschalen t sowie über alle Komponen-

ten m . Die Überlagerung erfolgt nach der α -Entwicklungs methode von Löwdin¹¹. Da ausschließlich der sphärisch symmetrische Anteil überlagert wird, tritt nur der erste Term der Entwicklung auf. Gleichung (1) nimmt daher die Form

$$\begin{aligned} \sigma_{p,m,x}(r) = & \sigma_{p,m}^{(a)}(r) + \sum_t n_t \sum_m x_{p,m} (1/2 r R^{(t)}) \\ & \cdot \int_{|R^{(t)} - r|}^{R^{(t)} + r} r' \sigma_m(r') dr' \end{aligned} \quad (3)$$

an. Die sphärische Symmetrie bedingt, daß der Beitrag eines Teildhens der Schale t nur von dem Abstand $R^{(t)}$ abhängt und nicht von der Lage des Teildhens innerhalb der Schale. Diese Annahme ist gleichbedeutend mit einer statistischen Verteilung der Atome über ein Teilgitter und rechtfertigt die Verwendung des Atombruchs $x_{p,m}$ in Gleichung (1).

Bandstrukturrechnungen nach dem APW-VCA-Verfahren können im Gegensatz zur APW-Methode nicht selbstkonsistent durchgeführt werden. Durch eine selbstkonsistente Bandstrukturrechnung können jedoch die Unsicherheiten in der Elektronenkonfiguration und in der Ionizität der Gitterbausteine vermieden werden. Wie im Falle von NbN gezeigt wurde^{12–14}, bedingt die Berücksichtigung der Selbstkonsistenz relative Verschiebungen der Energiebänder bis zu 0,3 Ryd. Um diese Effekte wenigstens näherungsweise zu berücksichtigen und um im Grenzfall verschwindender Fehlstellenkonzentration die Ladungsdichte der selbstkonsistenten Rechnung für die stöchiometrische Verbindung zu erhalten, wird in vorliegender Arbeit folgendermaßen vorgegangen. In der stöchiometrischen Verbindung ist $\sigma_{p,m,1}(r)$ die selbstkonsistente radiale Ladungsdichte der Komponente m in der p -ten Atomsphäre¹⁵. (Die Werte für $\sigma_{p,m,1}(r)$ sind in Ref.¹ berechnet worden.) Subtrahiert man für die stöchiometrische Verbindung nach Gl. (3) von $\sigma_{p,m,1}(r)$ die Beiträge der Nachbar teilchen, die näherungsweise als freie Atome angesehen werden, so gelangt man zu einer fiktiven „atomaren“ radialen Ladungsdichte $\sigma_{p,m}^{(a)}(r)$ der Komponente m im Kristall.

Für die nichtstöchiometrischen Phasen wird $\sigma_{p,m,x}(r)$ durch Überlagerung nach Gl. (3) konstruiert, wobei für $\sigma_{l,r}^{(a)}(r)$ und $\sigma_{C,C}^{(a)}(r)$ die so erhaltenen fiktiven „atomaren“ Ladungsdichten und für $\sigma_m(r')$ die Werte für die freien Atome verwendet werden. Eine Fehlstelle liefert bei der Überlagerung keinen Beitrag und ebenso ist $\sigma_{C,\square}^{(a)}(r)$ Null. Die radiale Ladungsdichte $\sigma_{C,\square,x}(r)$ in einer unbesetzten

Kohlenstoffssphäre ist hingegen wegen der nicht verschwindenden Beiträge der Nachbaratome von Null verschieden.

Die vorgeschlagene Art der Konstruktion der radialen Ladungsdichte innerhalb einer Atomsphäre gewährleistet, daß im Grenzfall verschwindender Fehlstellenkonzentration die selbstkonsistente Ladungsdichte der stöchiometrischen Verbindung erhalten wird.

Die Ladung innerhalb der mit dem Atom m besetzten Atomsphäre p ist

$$q_{p,m} = \int_0^{R_p} \sigma_{p,m,x}(r') dr'. \quad (4)$$

R_p : Atomsphärenradius.

Die gesamte Ladung q_0 zwischen den Atomsphären einer Elementarzelle ist durch die Elektroneutralitätsbedingung bestimmt

$$q_0 = \sum_p \sum_m (Z_{p,m} - q_{p,m}) x_{p,m}, \quad (5)$$

$Z_{p,m}$: Kernladungszahl des Atoms m , das die p -te Elementarzelle besetzt ($Z_{C,\square} = 0$).

Die Bedingung (5) gilt natürlich nur im Sinne einer Mittelung über alle Elementarzellen des Kristalls. Eine herausgegriffene Elementarzelle eines nichtstöchiometrischen Kristalls kann sehr wohl eine von Null verschiedene Ladung besitzen.

Für die konstante Ladungsdichte ϱ_0 zwischen den Atomsphären erhält man

$$\varrho_0 = q_0 / \Omega_0 = q_0 / \left(\Omega - \sum_p \frac{4\pi}{3} R_p^3 \right), \quad (6)$$

wobei Ω das Volumen der Elementarzelle und Ω_0 das Volumen zwischen den Atomsphären einer Elementarzelle bedeuten.

Die Konstruktion des Coulomb-Potentials innerhalb und außerhalb der Atomsphäre erfolgt in Analogie zu der Vorgangsweise bei den quasi-selbst-konsistenten APW-Rechnungen für stöchiometrische Verbindungen^{16–18} und ist im Anhang dargestellt. Diese Art der Konstruktion des Potentials enthebt auch von der Notwendigkeit, das Coulomb-Potential für freie Ionen mit nichtganzzahligen Ladungen zu berechnen^{7, 10}.

Das Austauschpotential $V_{p,m}^X(r)$ innerhalb einer Atomsphäre und das konstante Austauschpotential V_0^X zwischen den Atomsphären werden nach der Xα-Methode¹⁹ berechnet.

$$V_{p,m}^X(r) = -6 \alpha_p [(3/32 \pi^2 r^2) \sigma_{p,m,x}(r)]^{1/2}, \quad (7)$$

$$V_0^X = -6(\frac{2}{3})(3 \varrho_0 / 8 \pi)^{1/2}. \quad (8)$$

Für α_p werden die für die freien Atome geltenden Werte $\alpha_V = 0,7150$ und $\alpha_C = 0,7581$ verwendet¹⁹. α_p wird unabhängig von der Komponente m angenommen. Für den Bereich zwischen den Atomsphären wird $\alpha = 2/3$ gewählt.

Für das Gesamtpotential innerhalb einer Atomsphäre, bezogen auf das konstante Potential zwischen den Atomsphären als Nullpunkt, erhält man (vgl. Anhang)

$$\begin{aligned} V_{p,m}(r) = & -\frac{2 Z_{p,m}}{r} + \frac{2}{r} \int_0^r \sigma_{p,m,x}(r') dr' \\ & + 2 \int_r^{R_p} \frac{\sigma_{p,m,x}(r')}{r'} dr' \\ & + Q_p \varphi_1(r) + Q_{p'} \varphi_2(r) - \frac{8\pi}{3} R_p^2 \varrho_0 \quad (9) \\ & + V_{p,m}^X(r) - V_0^E - V_0^X. \end{aligned}$$

Die Ladungsdichte in einer unbesetzten Kohlenstoffssphäre führt zu einem von Null verschiedenen Potential der in Abb. 1 angegebenen Form. Das

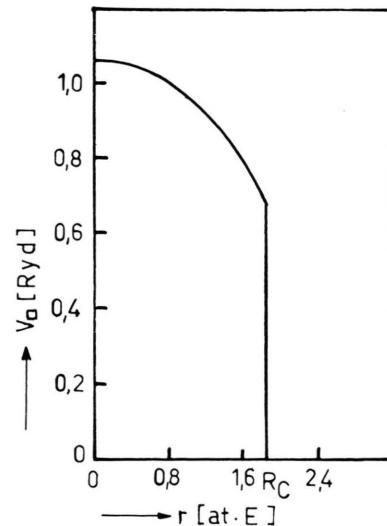


Abb. 1. Potentialverlauf in einer unbesetzten Kohlenstoffssphäre für VC_{0,75} (Potentialnullpunkt: konstantes Potential zwischen den Atomsphären).

Potential einer unbesetzten Kohlenstoffssphäre, bezogen auf das konstante Potential zwischen den Atomsphären als Nullpunkt, ist positiv und nimmt zum Mittelpunkt der Atomsphäre hin zu. Dieses positive Potential von etwa 1 Ryd in einer unbesetzten Kohlenstoffssphäre verhindert das Auftreten von lokalisierten Elektronenzuständen im Bereich

einer Fehlstelle. Es liegen auch keine experimentellen Hinweise für das Auftreten von Elektronenfallen in den nichtstöchiometrischen VC_x-Phasen vor.

Die Hamilton-Matrix in der APW-VCA-Methode

Um eine APW-Rechnung für ein nichtperiodisches Muffin-tin-Potential durchzuführen, bedient sich Schoen⁷ des APW-Pseudopotentialformalismus von Lloyd²⁰. Die bei Anwendung der APW-Methode auf einen Idealkristall sich ergebende Säkulardeterminante kann als das Ergebnis der Lösung eines Streuproblems angesehen werden^{21, 22}. Es ist nun möglich, ein Pseudopotential zu konstruieren, das ebene Wellen in gleicher Weise streut wie das Muffin-tin-Potential und das zur selben Säkulargleichung führt wie die APW-Methode. Lloyd²⁰ hat ein derartiges Pseudopotential für eine einzelne Atomsphäre konstruiert, dessen Wirkung auf eine ebene Welle folgende Säkulardeterminante liefert:

$$\det |(k^2 - E) \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}} + \langle \mathbf{k}' | \Gamma | \mathbf{k} \rangle| = 0, \quad (10)$$

wobei $\langle \mathbf{k}' | \Gamma | \mathbf{k} \rangle$ ein Matrixelement des Pseudopotentials Γ ist. Gleichung (10) kann auch als die APW-Säkulardeterminante für eine einzelne Atomsphäre aufgefaßt werden. Sind mehrere Atomsphären vorhanden, so ist das resultierende Matrixelement durch die Summe der Beiträge der einzelnen Atomsphären gegeben. Die Säkulardeterminante für eine Legierung hat daher die Form⁷

$$\det |(k^2 - E) \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} + \langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle| = 0, \quad (11)$$

wobei

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle &= \frac{4\pi}{Q} \sum_p R_p^2 \exp[i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_p] \\ &\cdot \left\{ \sum_{l=0}^{\infty} [(2l+1) P_l(\cos \Theta_{\mathbf{k}' \mathbf{k}}) j_l(k' R_p) j_l(k R_p) \right. \\ &\quad \left. \sum_m \frac{u'_{lpm}(R_p, E)}{u_{lpm}(R_p, E)} S_{p,m}(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \right] \\ &- (\mathbf{k}' \cdot \mathbf{k} - E) \frac{j_l(|\mathbf{k}' - \mathbf{k}| R_p)}{|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|} \right\}; \end{aligned} \quad (12)$$

\mathbf{r}_p : Vektor vom Ursprung der Elementarzelle zum Mittelpunkt der p -ten Atomsphäre,

P_l : Legendresches Polynom l -ter Ordnung,

j_l : sphärische Bessel-Funktion 1. Art l -ter Ordnung,

$u'_{lpm}(R_p, E)$ logarithmische Ableitung der radialen Wellenfunktion der Komponente m am Atomsphärenrand.

Die Summe über p erstreckt sich über alle Atomsphären, die Summe über m über alle Komponenten.

$S_{p,m}(\mathbf{k}' - \mathbf{k})$ stellt eine Gittersumme über die Elementarzellen des Kristalls dar, in denen die Komponente m die Atomsphäre p besetzt.

$$S_{p,m}(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_n \exp \{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{d}_{p,m}^n\}. \quad (13)$$

$\mathbf{d}_{p,m}^n$: Vektor zum Ursprung der n -ten Elementarzelle, in der die Komponente m den Gitterplatz p besetzt.

N : Gesamtzahl der Elementarzellen.

Die Vereinigung der Mengen $\{\mathbf{d}_{p,m}^n\}$ für alle m ergibt die Menge der primitiven Translationsvektoren des Teilgitters der Atomsphäre p . Für jeden Vektor $\mathbf{d}_{p,m}^n$ gilt

$$(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{d}_{p,m}^n = \begin{cases} 2\pi Q, & \text{wenn } (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \text{ ein reziproker Gittervektor } \mathbf{K}_s \text{ ist.} \\ \not= 2\pi Q, & \text{wenn } (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \text{ kein reziproker Gittervektor ist.} \end{cases}$$

Q bedeutet eine ganze Zahl.

Die Summe in Gl. (13) ist kohärent, wenn \mathbf{k}' und \mathbf{k} durch einen reziproken Gittervektor verbunden sind und ist inkohärent, wenn das nicht der Fall ist. Für einen Idealkristall verschwindet die inkohärente Summe nach dem Blochschen Theorem.

Schoen⁷ setzt nun auch für einen Substitutionsmischkristall die inkohärente Summe $(\mathbf{k}' - \mathbf{k} \neq \mathbf{K}_s)$ gleich Null („Random phase approximation“) und erhält

$$S_{p,m}(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) = x_{p,m} \delta_{\mathbf{k}' - \mathbf{k}, \mathbf{K}_s}. \quad (14)$$

Die Vernachlässigung der Beiträge jener Wellenvektoren zur Säkulardeterminante, die sich nicht um einen reziproken Gittervektor unterscheiden, entspricht dem Ersatz der Impulsverteilung der Energie eines Elektrons durch eine Deltafunktion. Mit dieser Näherung erhalten die Matrixelemente (12) die gleiche Form wie für einen Idealkristall, wobei allerdings anstelle der logarithmischen Ableitungen deren Mittelwerte auftreten, die durch Mittelung über alle Komponenten eines primitiven Teilgitters gebildet werden. Auf diese Weise hat man eine Technik gefunden, nach der man Substitutionsmischkristalle und Phasen mit unbesetzten Gitterplätzen wie Idealkristalle behandeln kann, ohne ein periodisches Potential voraussetzen zu müssen. Die Verwendung der gemittelten logarithmischen Ableitungen hat u. a. den Vorteil, daß bei genügender energetischer Ent-

fernung der Singularitäten in den logarithmischen Ableitungen getrennte Bänder für die verschiedenen Komponenten eines Teilgitters auftreten, was bei der VCA von Nordheim⁸ und Parmenter⁹, die ein gemitteltes Potential benutzt, prinzipiell nicht möglich ist.

Berechnung der Zustandsdichte und Besetzung der Energiebänder

Wie in Ref.¹ ausgeführt, kann die Güte der Zustandsdichte dadurch verbessert werden, daß man Energieniveaus für weitere \mathbf{k} -Punkte in der 1. Brillouin-Zone (B.Z.) nach dem LCAO-Verfahren von Slater und Koster²³ interpoliert. Als Basissatz werden hierfür die 2s- und 2p-Funktionen am Kohlenstoffatom und die 3d-Funktionen am Vanadiumatom verwendet. In den vorliegenden Rechnungen werden alle Wechselwirkungsintegrale einschließlich jener, die fünf nächsten Nachbarn entsprechen, berücksichtigt, so daß 41 LCAO-Parameter für die Anpassung zur Verfügung stehen²⁴. Mit Hilfe der LCAO-Parameter werden die Energieniveaus und die Energiedichten für 1378 nichtäquivalente \mathbf{k} -Punkte im irreduziblen Teil der Brillouin-Zone (entsprechend 55 296 \mathbf{k} -Punkten in der 1. B.Z.) berechnet. Unter Verwendung der so berechneten Energieniveaus und Energiedichten werden nach der Methode von Gilat und Raubenheimer²⁵ die Zustandsdichte und die partiellen n, l -Zustandsdichten ermittelt, wobei man unter der partiellen n, l -Zustandsdichte $g_{n,l}(E)$ die Zahl der Zustände (Spin inbegriffen) mit n, l -Charakter pro primitiver Elementarzelle im Einheitsintervall der Energie versteht. Mit Hilfe der LCAO-Eigenfunktionen können die Anteile an 2s-, 2p- und 3d-Charakter eines jeden Eigenzustandes berechnet werden. Die zur Ermittlung der Zustandsdichte analoge Summierung eines bestimmten Anteils innerhalb eines Energieintervalls ΔE liefert die partielle Zustandsdichte. Die Summe der partiellen Zustandsdichten $g_{n,l}(E)$ ist gleich der Zustandsdichte $g(E)$

$$g(E) = \sum_{n,l} g_{n,l}(E) . \quad (15)$$

Im Falle eines Idealkristalls ist jedes Energieband mit zwei Elektronen antiparallelen Spins pro primitiver Elementarzelle zu besetzen. Die Fermi-Energie ist dadurch festgelegt, daß das über den besetzten Bereich erstreckte Integral über die Zustandsdichte gleich der mittleren Anzahl von Elektronen in einer primitiven Elementarzelle wird.

Für einen Substitutionsmischkristall (nichtstöchiometrische Phase) gilt die periodische Randbedingung nicht mehr. Ein Energieband im APW-VCA-Formalismus wird daher im allgemeinen nicht mehr mit zwei Elektronen pro primitiver Elementarzelle zu besetzen sein. Die Zahl der Zustände eines einzelnen Energiebandes muß gleich sein der Zahl der Zustände in den freien Atomen, die zu diesem Energieband beitragen. Für eine Legierung ist also die Zahl der Zustände entlang einer Energie-Wellenvektor-Kurve durch die Gesamtzahl der Atomzustände pro primitiver Elementarzelle bestimmt, von denen sich das Band ableitet. Auf Grund dieser Überlegungen ist es daher naheliegend, die sich ausschließlich von den Vanadium-Rumpfzuständen (einschließlich der 3s- und 3p-Zustände) ableitenden Bänder mit zwei Elektronen, das sich vom Kohlenstoff-1s-Zustand ableitende Band hingegen nur mit $2x_{\text{C,C}}$ Elektronen zu besetzen. Wesentlich schwieriger zu beantworten ist jedoch die Frage nach den Besetzungszahlen der Valenzbänder im APW-VCA-Formalismus. Schoen und Denker¹⁰, die in ihren Arbeiten über nichtstöchiometrisches Titanoxid das Potential eines unbesetzten Gitterplatzes gleich Null (Muffin-tin-Energienullpunkt) setzen, begründen die Wahl ihrer Besetzungszahlen durch folgende Argumentation: Da unterhalb des Muffin-tin-Energienullpunktes keine Lochzustände auftreten können, wählen die Autoren für das bei negativen Energiewerten liegende, weitgehend 2s-Charakter besitzende, tiefste Valenzband die Besetzungszahl $2x$ (x : Bruchteil der besetzten Sauerstoffplätze). Alle darüberliegende Bänder, die im Bereich positiver Energiewerte liegen, werden mit zwei Elektronen besetzt.

In der vorliegenden Arbeit wird zur Berechnung der Besetzungszahlen von den LCAO-Kristallwellenfunktionen ausgegangen. Der Kohlenstoff 2s- und 2p-Anteil jedes Eigenzustands wird mit dem Faktor $2x_{\text{C,C}}$, der Vanadium 3d-Anteil mit dem Faktor zwei multipliziert. Für die LCAO-Zustandsdichte der Valenzbänder erhält man somit

$$g(E) = g_{3d}(E) + g_{2s}(E) + g_{2p}(E) , \quad (16)$$

$$\text{wobei } g_{2s}(E) = x_{\text{C,C}} g'_{2s}(E) \quad (17)$$

$$g_{2p}(E) = x_{\text{C,C}} g'_{2p}(E) \quad (18)$$

bedeuten. $g'_{2s}(E)$ und $g'_{2p}(E)$ sind die partiellen Zustandsdichten bei Besetzung jedes Energiebandes mit 2 Elektronen.

Diese Wahl der Besetzungszahlen beruht auf der Annahme, daß die sich im LCAO-Formalismus von den Kohlenstoff 2 s- und 2 p-Zuständen und von den Vanadium 3 d-Zuständen ableitenden Bänder keine Beiträge von Lochzuständen enthalten. Diese Annahme erscheint durch die energetische Lage des Lochpotentials im verwendeten Modell gerechtfertigt.

APW-Ladungen, Charakterdichten

Im Falle eines Idealkristalls kann man auf Grund der APW-Kristallwellenfunktionen den Beitrag eines Energiezustandes E_μ zur Ladung innerhalb einer Atomsphäre sowie zur Ladung zwischen den Atomsphären ermitteln^{26, 27}. Dies ist im Falle des APW-VCA-Formalismus nicht in eindeutiger Weise möglich. Um aber zumindest näherungsweise einen Einblick in die Ladungsverteilung im Kristall zu gewinnen, wird in folgender Weise vorgegangen.

Die Normalisierungskonstante $N_\mu^{1/2}$ der Kristallwellenfunktionen $\psi^\mu(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ ist für eine nichtstöchiometrische Verbindung durch Gl. (19) festgelegt

$$\begin{aligned} & \int_{\text{Zelle}} \psi^{\mu*}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \psi^\mu(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\tau = (1/N_\mu) \cdot \\ & \left\{ \mathbf{v}^{\mu+}(\mathbf{k}) \alpha \mathbf{v}^\mu(\mathbf{k}) + \sum_l \sum_p \mathbf{v}^{\mu+}(\mathbf{k}) \gamma_{pl} \mathbf{v}^\mu(\mathbf{k}) \right. \\ & \left. \cdot \sum_m x_{pm} \int_0^{R_p} \frac{u_{lpm}^2(r)}{u_{lpm}^2(R_p)} dr \right\} = 1. \quad (19) \end{aligned}$$

$\mathbf{v}^\mu(\mathbf{k})$ sind die Eigenvektoren einer Hamilton-Matrix, die für die Kohlenstoffgitterplätze gemittelte logarithmische Ableitungen enthält. Die Elemente der Matrizen α und γ sind dieselben wie für die stöchiometrische Verbindung und gleich den mit dem Faktor $(n_\mu/G_k)\Omega^2$ (n_μ : Entartungsgrad des Energiezustandes E_μ , G_k : Ordnung der Gruppe des Wellenvektors \mathbf{k} , r : Abstand vom Mittelpunkt der jeweiligen Atomsphäre) multiplizierten Elementen A_{ij}^μ bzw. C_{ijl}^μ in Ref.²⁸.

Zur Abkürzung werden die Größen

$$Q_0^\mu = e_0^- P_0^\mu = \frac{e_0^-}{N_\mu} \mathbf{v}^{\mu+}(\mathbf{k}) \alpha \mathbf{v}^\mu(\mathbf{k}), \quad (20)$$

$$\begin{aligned} Q_{pm}^\mu = e_0^- P_{pm}^\mu = \sum_l q_{lmp}^\mu = \frac{e_0^-}{N_\mu} x_{pm} \\ \cdot \sum_l \mathbf{v}^{\mu+}(\mathbf{k}) \gamma_{pl} \mathbf{v}^\mu(\mathbf{k}) \int_0^{R_p} \frac{u_{lpm}^2(r)}{u_{lpm}^2(R_p)} dr \quad (21) \end{aligned}$$

eingeführt, in denen e_0^- die Ladung des Elektrons bedeutet. Im Falle einer stöchiometrischen Verbindung, bei der jeder Kristallzustand mit einem Elektron pro Spinorientierung besetzt wird, gibt Q_0^μ den Beitrag dieses Zustandes zur Ladung zwischen den Atomsphären und Q_p^μ den Beitrag zur Ladung in der p -ten Atomsphäre an. Für nichtstöchiometrische VC_x-Phasen sollte jeder Kristallzustand, der sich von t_V atomaren Vanadium- und t_C atomaren Kohlenstoffzuständen ableitet, mit $(t_V + x_{C,C} t_C)$ Elektronen besetzt werden ($t_V + x_{C,C} t_C < 1$). Während sich die Größen t_V und t_C im LCAO-Bild ermitteln lassen, ist dies im APW-VCA-Formalismus nicht möglich, da die Ladung innerhalb einer Atomsphäre Beiträge der Nachbaratome enthält und überdies ein Ladungstransfer stattgefunden hat. Ebenso ist die Herkunft der Ladung zwischen den Atomsphären unbekannt. Diese Umstände verhindern auch die Durchführung einer selbstkonsistenten APW-VCA-Rechnung. Da nun näherungsweise angenommen werden soll, daß nur $x_{C,C} P_{C,C}^\mu$ atomare Kohlenstoffzustände und $(1 - x_{C,C}) P_{C,\square}^\mu$ „atomare Fehlstellenzustände“ am Zustandekommen eines Kristallzustandes beteiligt sind, ergeben sich folgende Beiträge zur Ladung des Kristallzustandes E_μ :

$x_{C,C} Q_{C,C}^\mu$: besetzte Kohlenstoffosphäre,
 $(1 - x_{C,C}) Q_{C,\square}^\mu$: unbesetzte Kohlenstoffosphäre,
 $Q_{V,V}^\mu$: Vanadiumosphäre,
 Q_0^μ : Bereich zwischen den Atomsphären.

Der Beitrag des Zustandes E_μ zur Ladung im Kristall ist daher:

$$Q_0^\mu + Q_{V,V}^\mu + x_{C,C} Q_{C,C}^\mu + (1 - x_{C,C}) Q_{C,\square}^\mu \leq e_0^-, \quad (x_{C,C} < 1). \quad (22)$$

Für einen Kohlenstoffrumpfzustand

$$(Q_0^\mu \rightarrow 0, Q_{V,V}^\mu \rightarrow 0, Q_{C,\square}^\mu \rightarrow 0, Q_{C,C}^\mu \rightarrow e_0^-)$$

erhält man die erwartete Ladung $x_{C,C} e_0^-$.

Summation der Ladungsbeiträge der Kristallzustände (beide Spinrichtungen) bis zum Erreichen der Gesamtladung der Elektronen im Kristall liefert die Fermi-Energie.

In der Tab. 2 findet man neben den LCAO- und APW-Fermi-Energien (berechnet nach der beschriebenen Näherung) auch die Fermi-Energien der stöchiometrischen Verbindungen mit der gleichen Gitterkonstante a sowie die APW-Fermi-Energien, die man bei Besetzung jedes Zustands mit einem Elektron pro Spinorientierung erhält.

Tab. 2. Fermi-Energien der VC_x -Phasen in Rydberg.

Phase	LCAO	APW (Nähe- rung)	Berechnungsart	
			APW (stöchiometrische Verbindung mit gleichem a)	APW (jeder Zu- stand mit 2 Elektronen besetzt)
VC	0,750	0,7503	0,7503	0,7503
$\text{VC}_{0.87}$	0,779	0,7682	0,7708	0,7195
$\text{VC}_{0.75}$	0,805	0,7878	0,7891	0,6679

Die Größen $Q_{p,m}^{\mu}$ [Gl. (21)] stellen eine Summe von Beiträgen $q_{l,p,m}^{\mu}$ dar, die verschiedenen Drehimpulsquantenzahlen l entsprechen. Die Summierung von $Q_{p,m}^{\mu}$ bzw. $q_{l,p,m}^{\mu}$ über alle besetzten Zustände ergibt die Gesamtladung bzw. die Partialladung mit einem bestimmten l -Charakter innerhalb der p -ten Atomsphäre, die durch ein Teilchen der Sorte m besetzt ist. Eine zur Bestimmung der Zustandsdichte analoge Summierung²⁶ der $q_{l,p,m}^{\mu}$ innerhalb der Energieintervalle ΔE liefert die Charakterdichte $\chi_{l,p,m}^{\mu}(E)$. $\chi_{l,p,m}^{\mu}(E)$ gibt die Ladung mit einem bestimmten l -Charakter innerhalb der p -ten Atomsphäre, die mit einem Teilchen der Sorte m besetzt ist, im Einheitsintervall der Energie an.

Die wesentlichen Unterschiede zwischen der partiellen LCAO-Zustandsdichte und der APW-Charak-

terdichte sind bereits diskutiert worden^{1, 29}. Für stöchiometrisches VC sind die APW-Charakterdichten mit den partiellen LCAO-Zustandsdichten verglichen worden¹.

Ergebnisse und Diskussion

Energieeigenwerte und Bandstrukturen

Die APW-VCA-Rechnungen werden für 256 \mathbf{k} -Punkte (19 nichtäquivalente Punkte) in der 1. B.Z. durchgeführt. In der Entwicklung der Wellenfunktion wird als obere Schranke für den Wellenvektor $|\mathbf{k}| = (\pi/a)\sqrt{80}$ und in der Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen $l = 12$ verwendet. In Tab. 1 sind die Atomsphärenradien R_p angegeben, die nach der in Ref.¹ angegebenen Art bestimmt wurden.

In Tab. 3 findet man einige ausgewählte Energieeigenwerte für $\text{VC}_{0.75}$.

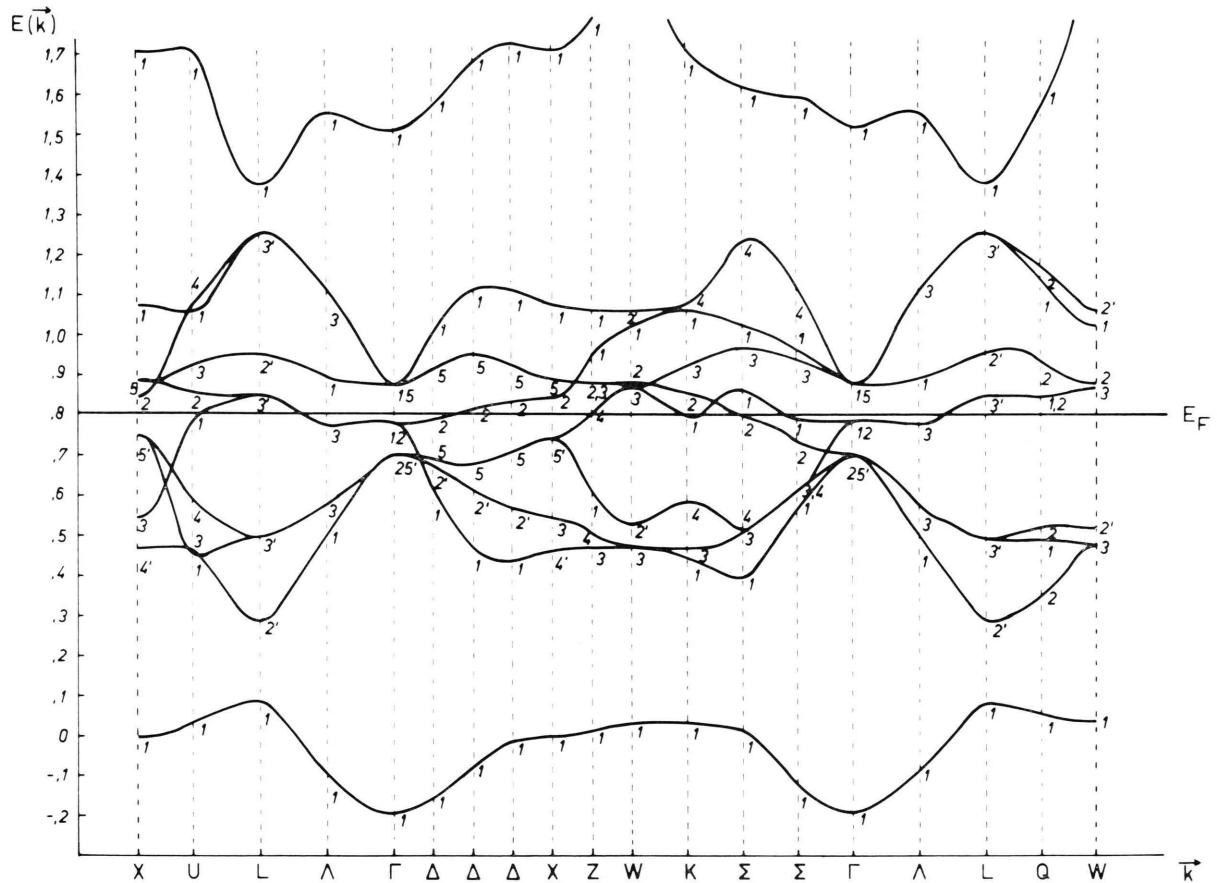
Die Bandstruktur für $\text{VC}_{0.75}$ ist in Abb. 2 gezeigt³⁰.

Eine Betrachtung der Energieeigenwerte zeigt, daß die Zustände mit hohem Kohlenstoff s- oder p-Charakter mit zunehmender Fehlstellenkonzentration relativ zu den Zuständen mit hohem d-Charak-

\mathbf{k}	μ	$E_{\mu}(\mathbf{k})$	\mathbf{k}	μ	$E_{\mu}(\mathbf{k})$	\mathbf{k}	μ	$E_{\mu}(\mathbf{k})$
000	Γ_1	− 3,90115	040	X_2	0,84532	240	W_1	− 2,06044
		− 0,19367	040	X_3	0,54297			0,03813
		1,51696	040	X_5	0,88228			1,02112
000	Γ_{12}	0,78150	040	X_4'	− 2,07765			2,16711
	Γ_{25}'	0,70304			0,46839	240	W_2	0,88124
000	Γ_{15}	− 2,04977			1,82908	240	W_2'	− 3,89409
		0,87501	040	X_5'	− 2,06010			0,52367
020					0,74735			1,06123
	A_1	− 3,89775						1,89152
		− 2,06384	110	Σ_1	− 3,89596	240	W_3	− 2,06920
		− 0,07746			− 2,07148			0,47357
		0,46565			0,01910			0,87520
		1,11932			0,39419			
		1,68319			0,86854	222	L_1	− 2,08057
	A_2	0,81330			1,02609			0,08136
	A_2'	0,61681			1,61445			1,37329
020	A_5	− 2,05452	110	Σ_2	0,79785	222	L_3	− 2,05255
		0,67768	110	Σ_3	− 2,06181	222	L_2'	− 3,89595
		0,95449			0,50100			0,28006
					0,97001			0,95694
040	X_1	− 3,89410	110	Σ_4	− 2,05256	222	L_3'	0,49292
		− 0,00681			0,52103			0,84757
		1,07023			1,24258			1,25947
		1,70892						

Tab. 3. Einige Energieeigenwerte $E_{\mu}(\mathbf{k})$ in Ryd für $\text{VC}_{0.75}$. (Der Wellenvektor \mathbf{k} ist in Einheiten von $\pi/2a$ angegeben, μ charakterisiert die irreduzible Darstellung, das konstante Potential zwischen den Atomsphären $V_0 = 0,00890 \text{ Ryd}$ *.)

* Energieeigenwerte für weitere \mathbf{k} -Punkte und für die anderen in dieser Arbeit berechneten Phasen sind auf Anforderung erhältlich.

Abb. 2. Bandstruktur von $VC_{0.75}$.

Tab. 4. Verschiebung der Zustände mit hohem Kohlenstoff s- und p-Charakter gegenüber den Zuständen mit hohem d-Charakter mit abnehmender Kohlenstoffkonzentration (in Ryd).

Energiedifferenz	$VC_{1.0}$	$VC_{0.87}$	$VC_{0.833}$	$VC_{0.79}$	$VC_{0.75}$
$E_{\Gamma_{15}} - E_{\Gamma_{12}}$	0,06513	0,07522	0,08046	0,08156	0,09351
$E_{X'5'} - E_{\Gamma_{12}}$	-0,07120	-0,05635	-0,04990	-0,04691	-0,03415
$E_{\Gamma_1} - E_{\Gamma_{12}}$	-1,00940	-0,99304	-0,98731	-0,98494	-0,97517
$E_{L_1} - E_{\Gamma_{12}}$	-0,73833	-0,72294	-0,71636	-0,71296	-0,70014

ter zu höheren Energien verschoben werden (vgl. Tabelle 4). Der hier auftretende Effekt von etwa 0,03 Ryd besitzt zwar die gleiche Richtung, ist jedoch wesentlich geringer als die von Schoen und Denker¹⁰ für TiO_x beobachteten Verschiebungen. Auch der L_1 -Punkt des hochliegenden s-p-Bandes wird mit abnehmender Kohlenstoffkonzentration nach höheren Energiewerten verschoben, so daß sich die Bandlücke vergrößert.

Bezieht man die Bandstrukturen der verschiedenen VC_x -Phasen auf gleiche Fermi-Energie, so zeigen sie relativ zueinander nur geringe Verschiebun-

gen. Man kann daher in grober Näherung von einer „starren Bandstruktur“ sprechen³¹.

In Tab. 5 sind die LCAO-Parameter angegeben. Die Güte der Anpassung läßt sich anhand der Daten der Tab. 6 beurteilen, in der die Standardabweichung, die maximale Abweichung der berechneten LCAO-Energien von den APW-Energieeigenwerten im Bereich der neun tiefsten Valenzbänder sowie im besetzten Energiebereich zu finden sind. (Auf Grund der verwendeten Basisfunktionen ist eine gute Wiedergabe des hochliegenden s-p-Bandes nicht zu erwarten.)

Tab. 5. Angepaßte LCAO-Wechselwirkungsintegrale in Rydberg (Bezeichnungsweise nach Slater und Koster²³, Koordinaten in Vielfachen von $a/2$).

Parameter	VC _{1.0}	VC _{0.87}	VC _{0.833}	VC _{0.79}	VC _{0.75}
$E_{xy,xy}(000)$	0,70291	0,72214	0,72929	0,73882	0,73764
$E_{xy,xy}(110)$	-0,03288	-0,03256	-0,03253	-0,03277	-0,03285
$E_{xy,xy}(011)$	0,01014	0,01005	0,01005	0,01012	0,01014
$E_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}(000)$	0,93033	0,94668	0,95309	0,96340	0,96272
$E_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}(110)$	0,00240	0,00279	0,00236	0,00270	0,00263
$E_{x^2-y^2,x^2-y^2}(110)$	-0,02097	-0,02220	-0,02091	-0,02214	-0,02204
$E_{x,x}(000)$	0,65604	0,68233	0,69442	0,70497	0,71390
$E_{x,x}(011)$	-0,00801	-0,00833	-0,00847	-0,00859	-0,00877
$E_{x,x}(110)$	0,02598	0,02554	0,02550	0,02532	0,02537
$E_{x,xy}(010)$	0,08506	0,08329	0,08283	0,08270	0,08222
$E_{z,3z^2-r^2}(001)$	0,12807	0,12666	0,12573	0,12606	0,12676
$E_{xy,xz}(011)$	0,01615	0,01512	0,01514	0,01488	0,01476
$E_{xy,3z^2-r^2}(110)$	-0,00807	-0,00729	-0,00722	-0,00705	-0,00699
$E_{x,y}(110)$	0,01311	0,01353	0,01310	0,01334	0,01328
$E_{x,xy}(111)$	-0,00426	-0,00422	-0,00424	-0,00424	-0,00427
$E_{x,x^2-y^2}(111)$	0,00307	0,00269	0,00259	0,00251	0,00239
$E_{x,yz}(111)$	-0,00180	-0,00174	-0,00177	-0,00177	-0,00182
$E_{s,s}(000)$	-0,03815	-0,01312	0,00533	0,01207	0,02322
$E_{s,s}(110)$	-0,01540	-0,01409	-0,01491	-0,01403	-0,01423
$E_{s,3z^2-r^2}(001)$	-0,04831	-0,03670	-0,04490	-0,03621	-0,03928
$E_{s,x}(110)$	0,01857	0,01650	0,01748	0,01618	0,01644
$E_{s,xy}(111)$	0,00106	0,00112	0,00109	0,00142	0,00133
$E_{s,s}(200)$	-0,00721	-0,00848	-0,00773	-0,00872	-0,00876
$E_{x,x}(200)$	0,02088	0,02093	0,02169	0,02153	0,02207
$E_{y,y}(200)$	-0,01545	-0,01414	-0,01408	-0,01365	-0,01338
$E_{xy,xy}(200)$	0,00472	0,00386	0,00385	0,00355	0,00334
$E_{xy,xy}(002)$	-0,00077	-0,00072	-0,00069	-0,00070	-0,00067
$E_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}(002)$	-0,02139	-0,01952	-0,02077	-0,01942	-0,01972
$E_{x^2-y^2,x^2-y^2}(002)$	-0,00218	-0,00225	-0,00221	-0,00222	-0,00219
$E_{s,x}(200)$	-0,00362	0,00838	-0,00264	0,00040	0,00064
$E_{s,xy}(120)$	0,00512	0,00509	0,00531	0,00509	0,00508
$E_{s,3z^2-r^2}(012)$	-0,00287	-0,00263	-0,00262	-0,00260	-0,00238
$E_{s,3z^2-r^2}(021)$	0,00388	0,00350	0,00361	0,00360	0,00337
$E_{x,xy}(210)$	-0,00087	-0,00084	-0,00089	-0,00087	-0,00087
$E_{x,xy}(120)$	-0,00349	-0,00318	-0,00319	-0,00310	-0,00303
$E_{z,3z^2-r^2}(012)$	0,00128	0,00138	0,00156	0,00148	0,00161
$E_{z,3z^2-r^2}(201)$	-0,00148	-0,00128	-0,00130	-0,00119	-0,00119
$E_{z,x^2-y^2}(201)$	0,00164	0,00131	0,00139	0,00125	0,00123
$E_{z,x^2-y^2}(012)$	0,00402	0,00377	0,00378	0,00362	0,00357
$E_{x,xy}(012)$	0,00080	0,00073	0,00073	0,00072	0,00068
$E_{x,xy}(021)$	0,00158	0,00141	0,00143	0,00139	0,00136

Phase	VC	VC _{0.870}	VC _{0.833}	VC _{0.790}	VC _{0.750}
Standard-abweichung	0,0047	0,0044	0,0044	0,0043	0,0043
maximaler Fehler	0,022	0,020	0,020	0,020	0,019
maximaler Fehler für $E \leq E_F$	0,017	0,014	0,014	0,013	0,013

Zustandsdichten, partielle Zustandsdichten, Fermi-Energien

Die Zustandsdichten werden, wie bereits besprochen, auf Grund der LCAO-Energieeigenwerte und der Energiegradienten mit Hilfe der Gilat-Rauben-

Tab. 6. Anpassung der LCAO-Energien an die APW-Energieeigenwerte (in Ryd.).

heimer-Methode²⁵ unter Verwendung eines Energierintervall von $\Delta E = 0,002$ Ryd berechnet. In Abb. 3 sind die Zustandsdichten für VC_{0.87} und VC_{0.75} dargestellt. Dieser Vergleich läßt die Verminderung der Zustandsdichte im Bereich des 2 s- und 2 p-Bandes erkennen. Die partiellen 2 s-, 2 p- und 3 d-Zustands-

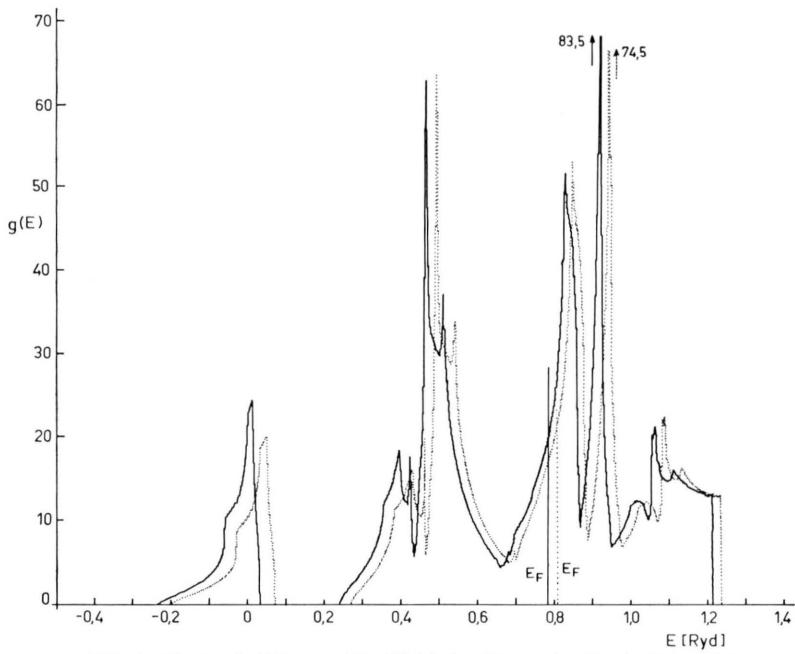


Abb. 3. Zustandsdichten $g(E)$ [Zahl der Zustände (beide Spinrichtungen) pro primitiver Elementarzelle \times Rydberg] für $\text{VC}_{0,87}$ (—) und $\text{VC}_{0,75}$ (....).

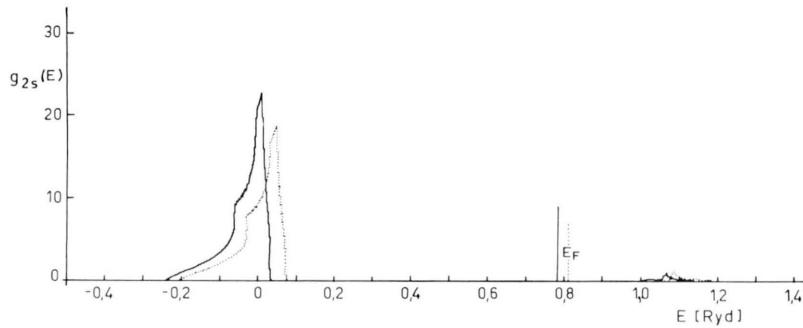


Abb. 4. Partielle 2s-Zustandsdichte $g_{2s}(E)$ [Zahl der Zustände (beide Spinrichtungen) mit 2s-Charakter pro primitiver Elementarzelle \times Rydberg] für $\text{VC}_{0,87}$ (—) und $\text{VC}_{0,75}$ (....).

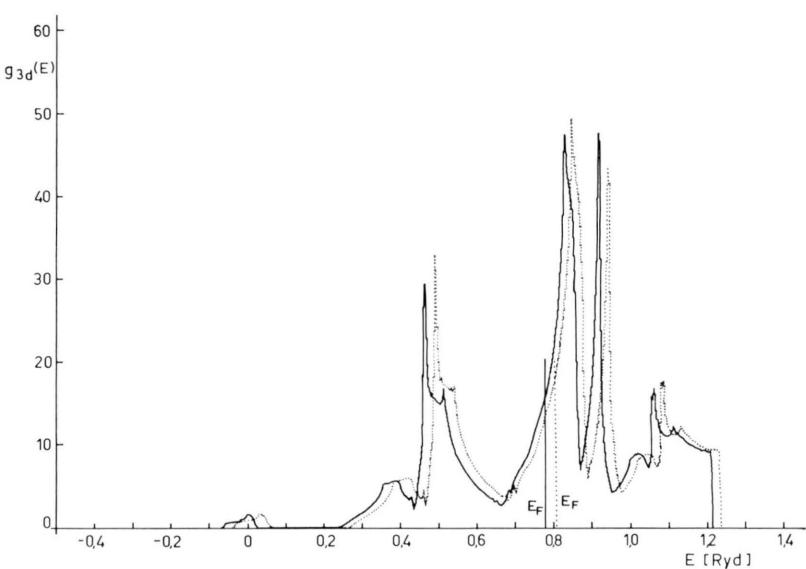


Abb. 6. Partielle 3d-Zustandsdichte $g_{3d}(E)$ [Zahl der Zustände (beide Spinrichtungen) mit 3d-Charakter pro primitiver Elementarzelle \times Rydberg] für $\text{VC}_{0,87}$ (—) und $\text{VC}_{0,75}$ (....).

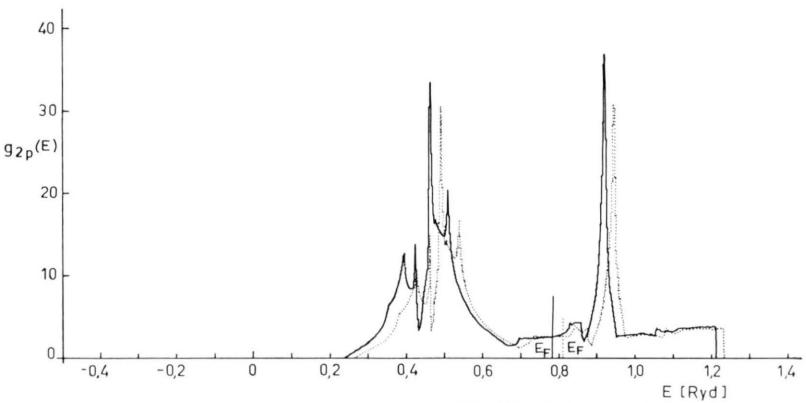


Abb. 5. Partielle 2p-Zustandsdichte $g_{2p}(E)$ [Zahl der Zustände (beide Spinrichtungen) mit 2p-Charakter pro primitiver Elementarzelle \times Rydberg] für $\text{VC}_{0,87}$ (—) und $\text{VC}_{0,75}$ (....).

dichten $g_{n,l}(E)$ für $VC_{0.87}$ und $VC_{0.75}$ werden einander in den Abb. 4, 5 und 6 gegenübergestellt. Abbildung 7 zeigt für $VC_{0.87}$ die Aufspaltung der 3d-Zustandsdichte in den t_{2g} - und den e_g -Anteil.

Bleiben, wie im vorliegenden Fall, die Energiebänder, bezogen auf gleiche Fermi-Energie, bei einer Änderung der Fehlstellenkonzentration weitgehend ungeändert („starre Bandstruktur“), so kann man sich zur Berechnung der Zustandsdichte einer einfachen Näherung bedienen. Man erhält die Werte für die partiellen Zustandsdichten der nichtstöchiometrischen Phasen durch Multiplikation der entsprechenden Werte $g_{hl}^{(s)}$ für die stöchiometrische Phase mit dem jeweiligen Atombruch $x_{p,m}$. Die Summe der partiellen Zustandsdichten liefert die Zustandsdichte

$$g(E) = x_{V,V} g_{3d}^{(s)}(E) + x_{C,C} g_{2s}^{(s)}(E) + x_{C,C} g_{2p}^{(s)}(E), \quad (x_{V,V} = 1). \quad (23)$$

Die durch Integration der Zustandsdichte über den besetzten Bereich erhaltenen Fermi-Energien E_F und die Zustandsdichten bei der Fermi-Energie $g(E_F)$ sind in Tab. 7 wiedergegeben.

Tab. 7. Fermi-Energien E_F [Ryd] und Zustandsdichten $g(E_F)$ [Zahl der Zustände (Spin inbegriﬀen) pro Formeleinheit $VC_x \times eV$].

Phase	VC	$VC_{0.870}$	$VC_{0.833}$	$VC_{0.790}$	$VC_{0.750}$
E_F	0,750	0,779	0,791	0,803	0,805
$g(E_F)$	1,172	1,334	1,394	1,444	1,520

Mit zunehmender Fehlstellenkonzentration nehmen sowohl die Fermi-Energie E_F (Abb. 8) als auch die Zustandsdichte $g(E_F)$ zu (Abbildung 14). Die Zu-

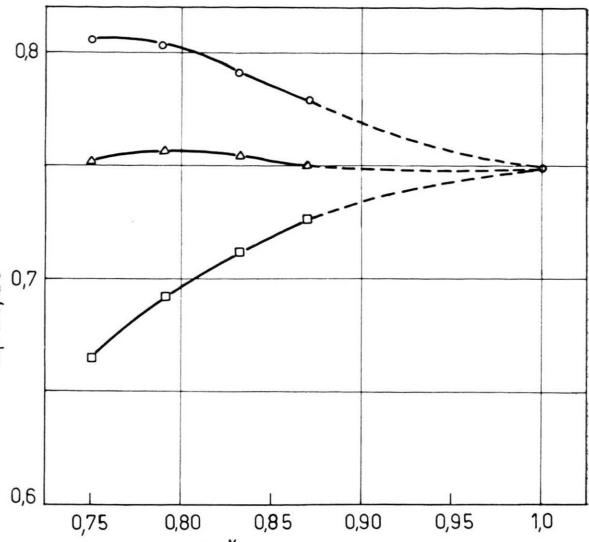


Abb. 8. Abhängigkeit der LCAO-Fermi-Energie E_F vom Kohlenstoffgehalt x der Phasen VC_x . Obere Kurve: Besetzung der Bänder nach der in dieser Arbeit verwendeten Näherung. Mittlere Kurve: Besetzung der Bänder nach Schoen und Denker¹⁰. Untere Kurve: Besetzung der Bänder nach dem „starren Bandmodell“.

nahme der Fermi-Energie mit abnehmender Kohlenstoffkonzentration kann unter Annahme einer „starren Bandstruktur“ in folgender Weise verstanden werden: In der Verbindung VC_x gibt es pro Formel-

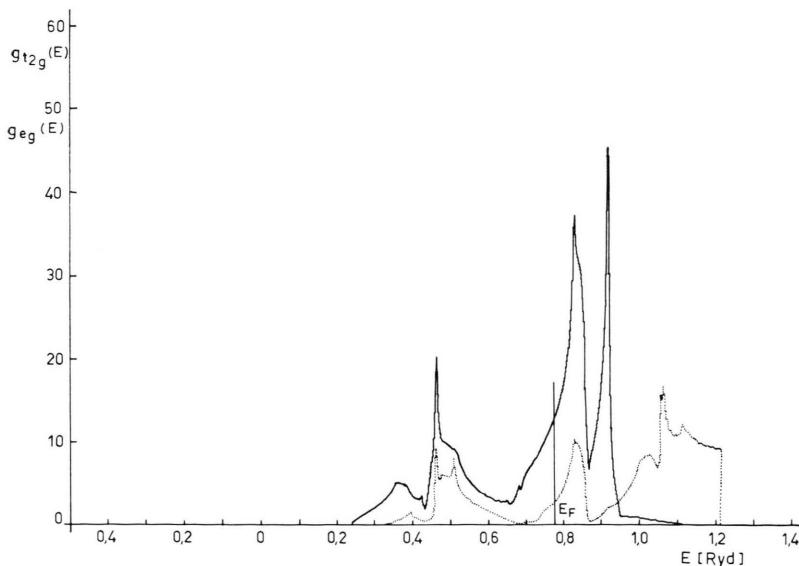


Abb. 7. Aufspaltung der partiellen 3d-Zustandsdichte $g_{3d}(E)$ in den t_{2g} - (ausgezogene Kurve) und den e_g -Anteil (punktuierte Kurve) für $VC_{0,87}$.

einheit $(23 + 6x)$ Elektronen, wovon $(5 + 4x)$ Valenzelektronen sind. Beim Übergang von der stöchiometrischen zu einer nichtstöchiometrischen Phase VC_x verringern sich die partiellen Zustandsdichten $g_{2s}(E)$ und $g_{2p}(E)$ um den Faktor x . Nun werden jedoch im Kristall pro C-Atom wesentlich mehr Zu-

Tab. 8. Ladungsverteilung in VC_x (Angaben in Elektronenladungen).

Zustand	$\text{VC}_{0.75}$	$\text{VC}_{0.87}$	$\text{VC}_{1.0}$
V-Sphäre			
Semirumpf: 3s	1,9796	1,9807	1,9820
3p	5,8167	5,8227	5,8521
Valenz:			
4s	0,1316	0,1357	0,1434
4p	0,2327	0,2395	0,2540
3d	2,8658	2,7801	2,6603
höhere nl	0,0285	0,0307	0,0328
Summe	11,0549	10,9894	10,9246
atomar	11,1235	11,1883	11,2426
Differenz	-0,0686	-0,1989	-0,3180
besetzte C-Sphäre			
Valenz:			
2s	1,2105	1,2593	1,2884
2p	2,0541	2,2042	2,2960
3d	0,0487	0,0542	0,0568
höhere nl	0,0122	0,0138	0,0132
Summe	3,3255	3,5315	3,6544
atomar	3,1643	3,1874	3,1927
Differenz	0,1612	0,3441	0,4627
unbesetzte C-Sphäre			
Summe	0,2582	0,1356	
atomar	0,6417	0,6410	
Differenz	-0,3835	-0,5054	
Ladung zwischen den Atomsphären			
	2,3705	2,3942	2,4210

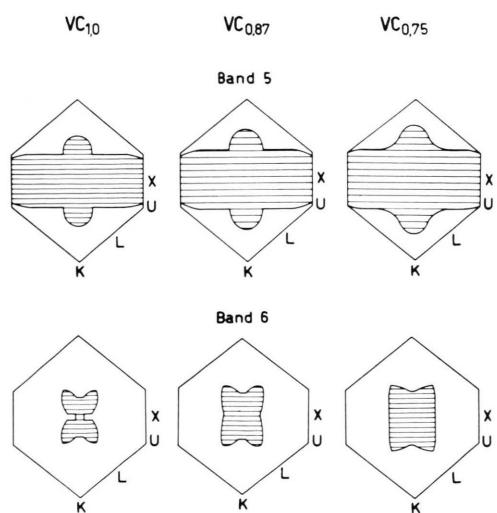


Abb. 9 a. Schnitte der Fermi-Oberfläche der VC_x -Phasen mit der Ebene $k_x=k_y$.

stände mit p-Charakter besetzt als im freien Atom (vgl. Abschnitt „Ladungsverteilung“).

Mit wachsender Fehlstellenkonzentration nimmt daher die Zustandsdichte unterhalb der Fermi-Energie stärker ab als die Zahl der Valenzelektronen.

In einem „starren Bandmodell“, in dem jedes Band mit zwei Elektronen pro primitiver Elementarzelle besetzt wird, nimmt die Fermi-Energie mit abnehmendem Kohlenstoffgehalt ab (vgl. Tabelle 2).

Besetzt man nach der Vorgangsweise von Schoen und Denker¹⁰ das 2 s-Band mit $2x$ Elektronen und alle höher liegenden Bänder mit zwei Elektronen, so bleibt E_F nahezu konstant, während $g(E_F)$ eine schwache Abnahme mit der Fehlstellenkonzentration zeigt.

Schnitte der Fermi-Oberfläche mit den Ebenen $k_x = k_y$ und $k_z = 0$ sind in den Abb. 9 a und 9 b dargestellt. Diese Schnitte wurden unter Verwendung der LCAO-Energien von 3281 nichtäquivalenten \mathbf{k} -Punkten in der 1. B.Z. berechnet.

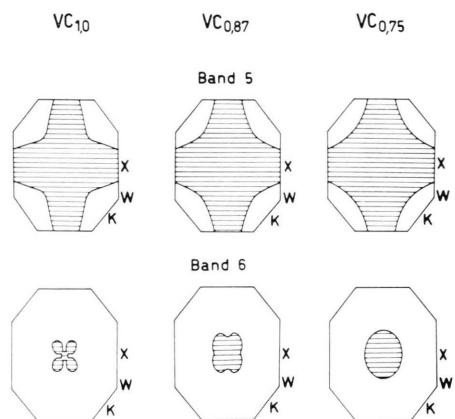


Abb. 9 b. Schnitte der Fermi-Oberfläche der VC_x -Phasen mit der Ebene $k_x=k_y$.

Ladungsverteilung

Wie bereits im Abschnitt „APW-Ladungen, Charakterdichten“ beschrieben, können für nichtstöchiometrische Phasen sowohl die Gesamtladung als auch die Partialladungen mit einem bestimmten l -Charakter innerhalb einer Atomsphäre nur näherungsweise berechnet werden. Tabelle 8 gibt die nach der besprochenen Näherung erhaltenen Ergebnisse wieder. (Den Berechnungen sind die APW-Fermi-Energien der Tab. 2 zugrunde gelegt.) Zum Vergleich sind in der Tabelle unter der Bezeichnung „atomar“ auch die Ladungen innerhalb der Atomsphäre angegeben,

die sich bei der Überlagerung der Ladungsdichten neutraler Atome unter Berücksichtigung der unbesetzten Kohlenstoffplätze ergeben.

Aus Tab. 8 ist zu ersehen, daß in der V-Sphäre die 3 d-artige Ladung und die Gesamtladung mit abnehmendem Kohlenstoffgehalt zunehmen, während in der C-Sphäre die Gesamtladung abnimmt. Sieht man die Differenz zwischen der Ladung innerhalb einer Atomsphäre im Kristall und der Ladung, die in der gleichen Atomsphäre durch Überlagerung der atomaren Ladungsdichten erhalten wird, als ein Maß für die Ladungsüberführung und damit für die Ionizität im Kristall an, so zeigen die Angaben der Tab. 8, daß die Ionizität mit abnehmendem Kohlenstoffgehalt abnimmt. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit der von Ramqvist et al.³² beobachteten Verschiebung der ESCA-Bindungsenergie des $V\ 2\ p_{3/2}$ -Niveaus, aus der die Autoren auf eine Abnahme der positiven Ladung am V-Atom mit abnehmendem Kohlenstoffgehalt schließen.

Einige der berechneten Charakterdichten sind im Zusammenhang mit der Diskussion der Röntgen-Emissionsspektren in den Abb. 10 bis 13 dargestellt. Es wurde ein Energieintervall ΔE von 0,35 eV verwendet.

Ein anders geartetes Maß für die Ionizität eines Kristalls erhält man nach Schwarz und Conklin²⁹ durch die Bestimmung der Partialladungen auf Grund der LCAO-Wellenfunktionen. Die LCAO-Partialladungen werden einem bestimmten Atom zugeschrieben, unabhängig von ihrer räumlichen Lage. Die einem C- bzw. V-Atom in den Phasen VC_x zukommenden Partialladungen sind aus Tab. 9 zu ersehen.

Tab. 9. l -artige LCAO-Ladungen am C- bzw. V-Atom (Angaben in Elektronenladungen).

Phase	C-2s	C-2p	V-3d	V- t_{2g}	V- e_g
$VC_{0.750}$	1,977	3,575	3,836	2,967	0,869
$VC_{0.790}$	1,980	3,631	3,729	2,894	0,835
$VC_{0.833}$	1,981	3,629	3,657	2,834	0,823
$VC_{0.870}$	1,980	3,641	3,590	2,785	0,805
$VC_{1.000}$	1,963	3,669	3,368	2,608	0,760

Man erkennt aus Tab. 9, daß im Kristall die C-2p-Wellenfunktionen mit 1,67 bis 1,58 Elektronen, die V-3d-Funktionen mit 0,37 bis 0,84 Elektronen mehr besetzt sind als im freien Atom. Die V-4s-Funktion hingegen ist, bedingt durch die Verwendung des vorliegenden Basissatzes, vollkommen

unbesetzt. Dieses Ergebnis zeigt, daß der Übergang zum Kristall mit einer beträchtlichen Änderung der Symmetrie der Wellenfunktionen der besetzten Zustände verbunden ist. Die räumliche Ladungsüberführung hingegen ist wesentlich geringer. Auch aus den LCAO-Ladungen geht deutlich hervor, daß mit abnehmendem Kohlenstoffgehalt die dem Vanadium zugeordnete Ladung anwächst und die Ionizität sich somit verringert.

Vergleich mit experimentellen Ergebnissen

Im folgenden sollen die erhaltenen Ergebnisse an Hand einiger experimentell ermittelter physikalischer Eigenschaften überprüft werden.

Röntgen-Emissionsspektren

Die Intensitäten $I(E)$ der Röntgen K- und $L_{II,III}$ -Emissionsspektren sind unter Berücksichtigung atomarer Auswahlregeln durch die Beziehungen³³

$$I_K(E) \propto \nu^3 \{F_{p \rightarrow s}(E) N_p(E)\}, \quad (24)$$

$$I_L(E) \propto \nu^3 \{F_{s \rightarrow p}(E) N_s(E) + F_{d \rightarrow p}(E) N_d(E)\} \quad (25)$$

gegeben.

ν : Frequenz,

$F_{p \rightarrow s}(E)$, $F_{s \rightarrow p}(E)$, $F_{d \rightarrow p}(E)$:

Übergangswahrscheinlichkeiten,

$N_s(E)$, $N_p(E)$, $N_d(E)$: partielle Zustandsdichten.

Röntgen-Emissionsspektren geben daher Aufschluß über die partiellen Zustandsdichten der besetzten Valenzbänder.

Die im Übergangsmoment $\langle \Psi_{ck} | \mathbf{r} | \Psi_k \rangle$ auftretende Wellenfunktion Ψ_{ck} des Rumpfzustandes besitzt praktisch nur innerhalb der Atomsphäre von Null verschiedene Werte. Daher liefert auch nur der innerhalb der Atomsphäre liegende Anteil der Wellenfunktion Ψ_k des Valenzzustandes einen Beitrag zum Übergangsmoment³⁴. Auf Grund dieser Überlegungen ist es naheliegend, die partiellen Zustandsdichten $N_l(E)$ in den Gln. (24) und (25) mit den APW-Charakterdichten $\chi_l^p(E)$ zu identifizieren, da die Größen $\chi_l^p(E)$ den im Bereich der p -ten Atomsphäre liegenden Anteil der l -artigen Zustandsdichte wiedergeben. Vernachlässigt man in den Gln. (24) und (25) die Energieabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeiten und sieht man den Faktor ν^3

als konstant an, so sollte in grober Näherung $I_K(E)$ ein Abbild der p -artigen Charakterdichte liefern

$$I_K(E) \propto \chi_p^p(E). \quad (26)$$

Unter den gleichen Annahmen ist zu erwarten, daß die Intensität des Vanadium L-Spektrums nähe-

rungsweise einer Überlagerung von $\chi_s^V(E)$ und $\chi_d^V(E)$ proportional ist

$$I_L(E) \propto [F_{s \rightarrow p} \chi_s^V(E) + F_{d \rightarrow p} \chi_d^V(E)]. \quad (27)$$

Wegen der Auswahlregel $\Delta m = 0, \pm 1$ tragen im Mittel nur $2/5$ von $\chi_d^V(E)$ zur Intensität bei.³⁵

Kurmayev et al.³⁶ haben die Vanadium K-Spektren von fünf Phasen im Bereich VC_{0.884} bis VC_{0.698} gemessen. In den Abb. 10 und 11 sind die Spektren für die Phasen VC_{0.884} und VC_{0.760} wiedergegeben.

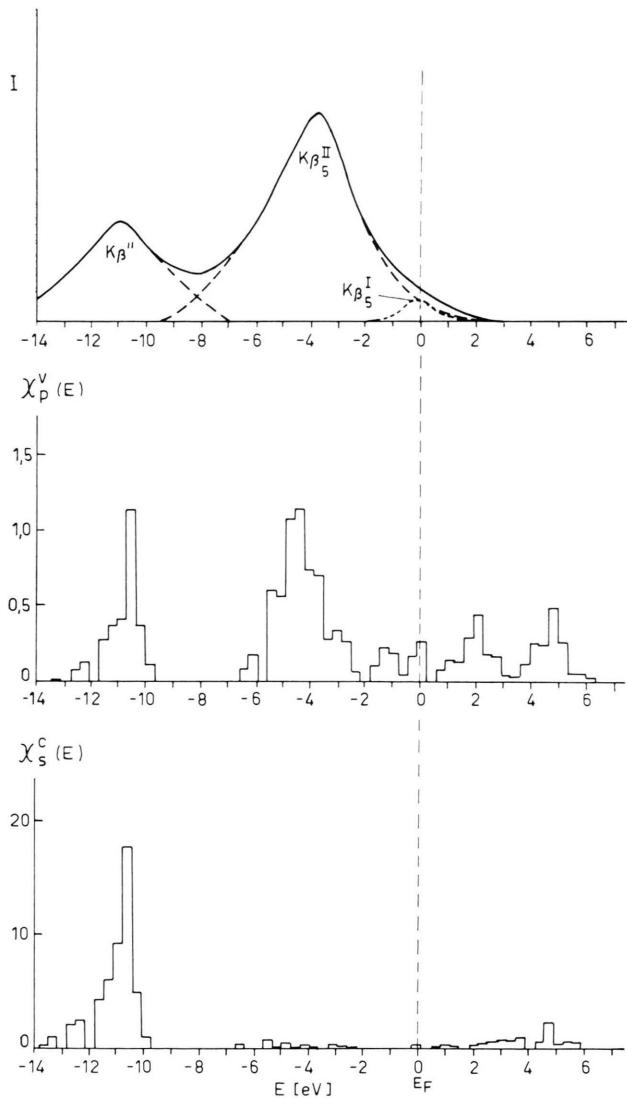


Abb. 10. Oben: Vanadium K-Emissionsspektrum von VC_{0,884} nach Kurmayev et al.³⁶

Mitte: APW p-Charakterdichte $\chi_p^V(E)$ in der Vanadiumsphäre [Zahl der Elektronen (beide Spinrichtungen) mit p -Charakter in der V-Sphäre pro primitiver Elementarzelle \times Rydberg] für VC_{0,87}.

Unten: APW s-Charakterdichte $\chi_s^C(E)$ in der Kohlenstoffosphäre [Zahl der Elektronen (beide Spinrichtungen) mit s-Charakter in der C-Sphäre pro primitiver Elementarzelle \times Rydberg] für VC_{0,87}.

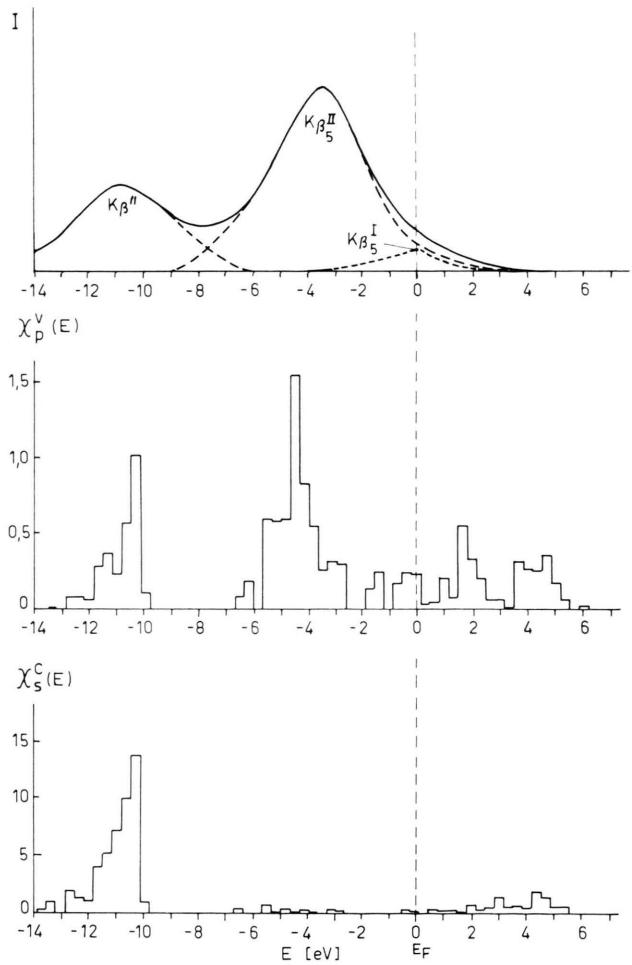


Abb. 11. Oben: Vanadium K-Emissionsspektrum von VC_{0,760} nach Kurmayev et al.³⁶

Mitte: APW p-Charakterdichte $\chi_p^V(E)$ in der Vanadiumsphäre [Zahl der Elektronen (beide Spinrichtungen) mit p -Charakter in der V-Sphäre pro primitiver Elementarzelle \times Rydberg] für VC_{0,75}.

Unten: APW s-Charakterdichte $\chi_s^C(E)$ in der Kohlenstoffosphäre [Zahl der Elektronen (beide Spinrichtungen) mit s-Charakter in der C-Sphäre pro primitiver Elementarzelle \times Rydberg] für VC_{0,75}.

Die Untersuchungen von Kurmayev et al. zeigen, daß sowohl die Lage der $K_{\beta\beta}^{II}$ -Bande gegenüber der Fermi-Energie als auch der energetische Abstand $\Delta(K_{\beta\beta}^{II} - K_{\beta''})$ von $7,0 \pm 0,3$ eV unabhängig von der Kohlenstoffkonzentration sind. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den vorliegenden Rechnungen, wonach die Bandstrukturen, soferne man sie auf gleiche Fermi-Energie bezieht, nur geringfügige Verschiebungen bei Variation der Kohlenstoffkonzentration zeigen. Nemnonov et al.³⁷ führen die Bänder des Vanadium K-Spektrums auf Grund der Bandstrukturrechnungen von Ern und Switendick²⁷ an TiC, TiN und TiO auf den 4p-artigen Anteil der Zustandsdichte zurück. Zum Vergleich ist daher in den Abb. 10 und 11 $\chi_p^V(E)$ für die Zusammensetzungen $VC_{0,87}$ und $VC_{0,75}$ dargestellt. Die Intensitätsmaxima des V K-Spektrums stimmen in ihrer energetischen Lage weitgehend mit den Maxima von $\chi_p^V(E)$ überein. Die maximale Abweichung beträgt etwa 0,7 eV.

Das Vanadium K-Emissionsspektrum wurde auch von Ramqvist et al.³⁸ untersucht. Das von diesen Autoren erhaltene Spektrum stimmt mit jenem von Kurmayev et al.³⁶ weitgehend überein. Die Tatsache, daß die relative Intensität der $K_{\beta''}$ -Bande (bei Ramqvist mit C bezeichnet) mit abnehmendem Kohlenstoffgehalt abnimmt, veranlaßt Ramqvist et al.³⁸ anzunehmen, daß die $K_{\beta''}$ -Bande durch einen Kreuzübergang vom C 2s-Niveau zum V 1s-Niveau zu stande kommt. Um diese Annahme zu überprüfen, ist in den Abb. 10 und 11 (unten) $\chi_s^C(E)$ dargestellt. Da die Lage der $K_{\beta''}$ -Bande auch mit dem Maximum von $\chi_s^C(E)$ übereinstimmt, kann man auf Grund der Charakterdichten allein keine Entscheidung zwischen den beiden Annahmen treffen. Es dürfte jedoch keine zwingende Notwendigkeit für die Annahme eines Kreuzüberganges bestehen, da nach den vorliegenden Bandstrukturrechnungen auch das Verhältnis der Maxima der p-Charakterdichten bei etwa -10,5 eV und 4,5 eV [$\chi_p^V(-10,5$ eV)/ $\chi_p^V(4,5$ eV)] mit dem Kohlenstoffgehalt abnimmt.

Das Kohlenstoff K-Emissionsspektrum wurde von Holliday³⁹ gemessen, der allerdings keinen genauen Kohlenstoffgehalt der untersuchten Phase angibt. Abbildung 12 zeigt dieses Spektrum mit der von Ramqvist et al.³⁸ ermittelten Lage der Fermi-Energie. Zum Vergleich ist $\chi_p^C(E)$ für die kohlenstoffreichste Phase ($VC_{0,87}$) in Abb. 12 unten angegeben. Man erkennt den annähernd parallelen Verlauf der Intensität mit $\chi_p^C(E)$.

Das Vanadium L_{III,III}-Emissions- und Absorptionsspektrum von „VC“ (Kohlenstoffgehalt nicht spezifiziert) wurde von Fischer^{40, 41} untersucht. In Abb. 13, in der die ausgezogene Kurve das Vanadium L_{III,III}-Spektrum nach Fischer zeigt, werden die mit A, B, C, D, F bezeichneten Bänder dem L_{III}-Spektrum zugeordnet. Die strichpunktiierte Kurve in Abb. 13 stellt das L_{III}-Spektrum von $VC_{0,88}$ im Bereich der Photonenenergie 505–515 eV nach Brytov et al.⁴² dar. In beiden Spektren dürfte die Lage der Fermi-Energie mit einer Unsicherheit von etwa ± 1 eV behaftet sein. Die in Abb. 13 eingezeichnete Lage der Fermi-Energie für das L_{III}-Spektrum von Fischer entspricht einer Photonenenergie von

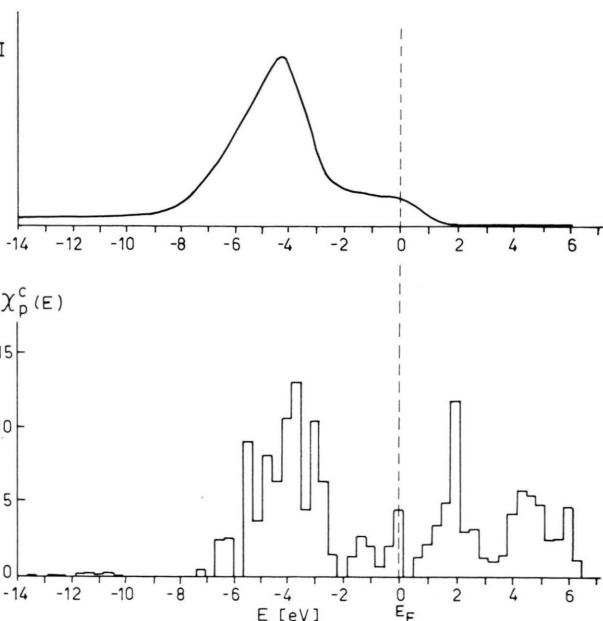


Abb. 12. Oben: Kohlenstoff K-Emissionsspektrum nach Holliday³⁹. Unten: APW p-Charakterdichte $\chi_p^C(E)$ in der Kohlenstoffosphäre [Zahl der Elektronen (beide Spinrichtungen) mit p-Charakter in der C-Sphäre pro primitiver Elementarzelle \times Rydberg] für $VC_{0,87}$.

512,5 eV. Da $\chi_s^V(E)$ – außer im Bereich des 2s-Bandes – stets wesentlich kleiner als $\chi_d^V(E)$ ist, kann angenommen werden, daß das L_{III}-Spektrum im Bereich der p- und d-Bänder hauptsächlich durch die d-artige Charakterdichte $\chi_d^V(E)$ bestimmt ist. Zum Vergleich sind daher in Abb. 13 $\chi_d^V(E)$ und $\chi_s^V(E)$ für $VC_{0,87}$ wiedergegeben. Man erkennt, daß die Lage der Röntgen-Banden im wesentlichen mit den Maxima von $\chi_d^V(E)$ und $\chi_s^V(E)$ übereinstimmt. Die Bande C ist durch die Anteile an s- und d-Cha-

rakter im 2 s-Band bedingt. Über den Ursprung der Bande D können auf Grund der Charakterdichten keine Aussagen getroffen werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die wesentlichen Merkmale der Röntgen-Emissionspektren auf Grund der Charakterdichten interpretiert werden können und daß eine befriedigende Übereinstimmung zwischen der Lage der Röntgen-Banden und den Maxima der Charakterdichten besteht.

Elektronenbeitrag zur Molwärme

Der bei tiefen Temperaturen meßbare Elektronenbeitrag C_e zur Molwärme zeigt eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur

$$C_e = \gamma T. \quad (27)$$

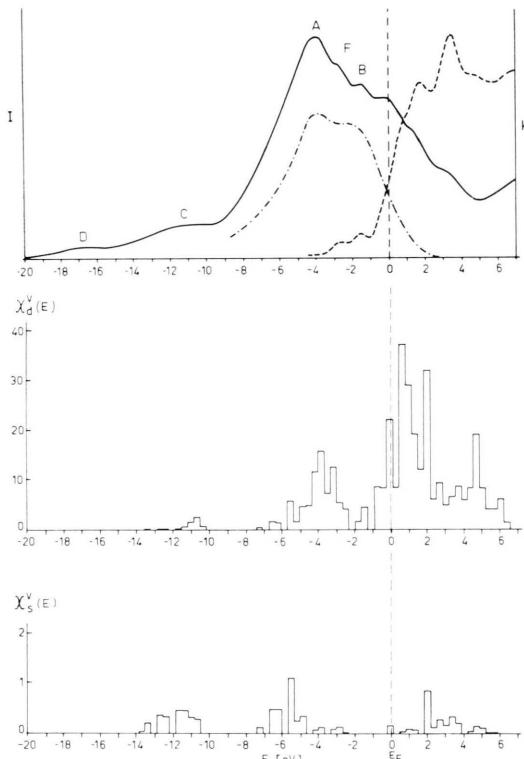


Abb. 13. Oben: Vanadium L_{II,III}-Emissionsspektrum nach Fischer^{40, 41} (ausgezogene Kurve), Vanadium L_{II,III}-Emissionspektrum nach Brytov et al.³⁸ (strichpunktierter Kurve) und Vanadium L_{II,III}-Absorptionsspektrum (strichlierte Kurve) nach Fischer^{40, 41}.

Mitte: APW d-Charakterdichte $\chi_d^V(E)$ in der Vanadiumsphäre [Zahl der Elektronen (beide Spinrichtungen) mit d-Charakter in der V-Sphäre pro primitiver Elementarzelle \times Rydberg] für $VC_{0,87}$.

Unten: APW s-Charakterdichte $\chi_s^V(E)$ in der Vanadiumsphäre [Zahl der Elektronen (beide Spinrichtungen) mit s-Charakter in der V-Sphäre pro primitiver Elementarzelle \times Rydberg] für $VC_{0,87}$.

Der Koeffizient γ ist durch die Beziehung

$$g(E_F) = 3 \gamma / \pi^2 k_B^2 (1 + \lambda) \quad (28)$$

mit der Zustandsdichte $g(E_F)$ am Fermi-Niveau verknüpft. Für supraleitende Substanzen kann die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante λ aus der Sprungtemperatur T_c ermittelt werden⁴³.

Lowndes et al.⁴⁴ und Ishikawa und Toth⁴⁵ haben die Molwärmen einer Reihe von VC_x -Phasen bei tiefen Temperaturen gemessen. Pessall et al.⁴⁶ konnten für $VC_{0,88}$ oberhalb 0,05 °K keine Supraleitung beobachten. Da nach diesen Messungen $T_c < 0,05$ °K sein muß, haben Lowndes et al. und Ishikawa und Toth bei der Auswertung ihrer Messungen zur Bestimmung von $g(E_F)$ die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante λ vernachlässigt. Die unter dieser Annahme berechneten Werte für $g(E_F)$ sind in Abb. 14 dargestellt. Die experimentellen Werte von $g(E_F)$ zeigen ein oder mehrere Maxima, die teils durch das Auftreten von Ordnungsstrukturen der Fehlstellen, teils durch Sauerstoffverunreinigungen hervorgerufen sein könnten. Würde man für λ den

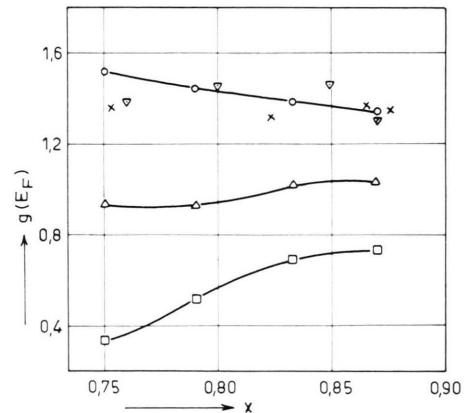


Abb. 14. Zustandsdichten $g(E_F)$ [Zahl der Zustände (beide Spinrichtungen) pro Formeleinheit \times eV] am Fermi-Niveau in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt x der Phasen VC_x . Oberste Kurve: Besetzung der Bänder nach der in dieser Arbeit verwendeten Näherung.

Mittlere Kurve: Besetzung der Bänder nach Schoen und Denker¹⁰.

Untere Kurve: Besetzung der Bänder nach dem „starren Bandmodell“.

Experimentelle Werte von Ishikawa und Toth⁴⁵: \times und Lowndes et al.⁴⁴: ∇ , berechnet unter Vernachlässigung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung.

Wert 0,31 wählen, wie er sich auch für die Verbindungen TiC, ZrC, HfC unter der Annahme einer Sprungtemperatur von 0,05 °K ergibt⁴⁷, so würden

sich die experimentellen Werte für $g(E_F)$ um 24% erniedrigen. (Auch bei diesen Verbindungen dürfte allerdings die Sprungtemperatur kleiner als 0,05 °K sein, so daß der Wert 0,31 eine obere Grenze für λ darstellt.)

Messungen des Knight-Shifts⁴ von VC_x weisen in Übereinstimmung mit den vorliegenden Rechnungen auf eine p-d-Wechselwirkung im bindenden Valenzband hin. Über die Ergebnisse der Berechnung der magnetischen Suszeptibilitäten der VC_x -Phasen auf Grund der APW-VCA-Bandstrukturrechnungen wird an anderer Stelle⁴⁸ berichtet werden. Nach Abschluß dieser Arbeiten haben wir Kenntnis von der Dissertation von Zbasnik^{49, 49a} erlangt, der ebenfalls Bandstrukturrechnungen nach der APW-VCA-Methode an VC_x -Phasen durchgeführt hat⁵⁰.

Anhang: Konstruktion des Kristallpotentials

Für das Coulomb-Potential $V_{p,m}^C(r)$ innerhalb einer mit dem Atom m besetzten Atomsphäre der Sorte p erhält man durch Integration der Poisson-schen Differentialgleichung

$$V_{p,m}^C(r) = -\frac{2Z_{p,m}}{r} + \frac{2}{r} \int_0^r \sigma_{p,m,x}(r') dr' + 2 \int_r^{R_p} \frac{\sigma_{p,m,x}(r')}{r'} dr' + C_{p,m}, \quad (\text{A}, 1)$$

wobei $Z_{p,m}$ die Kernladungszahl, $\sigma_{p,m,x}(r)$ die durch Gl. (3) gegebene radiale Ladungsdichte und $C_{p,m}$ eine zu bestimmende Integrationskonstante sind.

Die durch das Muffin-tin-Modell festgelegte Ladungsverteilung bedingt das Auftreten eines elektrostatischen Potentials zwischen den Atomsphären, das gleich ist dem Potential eines Systems fiktiver Punktladungen $Q_{p,m}$ an den Gitterpunkten und einer sich durch den gesamten Kristall erstreckenden konstanten Ladungsdichte ϱ_0 . Die fiktiven Ladungen $Q_{p,m}$ sind durch

$$Q_{p,m} = Z_{p,m} - q_{p,m} + \frac{4\pi}{3} R_p^3 \varrho_0 \quad (\text{A}, 2)$$

bestimmt, wobei $q_{p,m}$ durch Gl. (4) gegeben ist. Diese Ladungsverteilung erlaubt unter Annahme der im folgenden zu besprechenden Näherungen die Anwendung der Ewaldschen Methode⁵¹ zur Berechnung des elektrostatischen Potentials zwischen den Atomsphären.

Der sphärische Mittelwert des elektrostatischen Potentials im Abstand r vom Mittelpunkt der p -ten Atomsphäre setzt sich im Falle eines Kristalls mit NaCl-Struktur aus drei Beiträgen zusammen:

1. Dem Potential $2Q_{p,m}/r$, hervorgerufen durch die Punktladung $Q_{p,m}$ am Mittelpunkt (Ursprung) der betrachteten p -ten Atomsphäre.

2. Dem Potential der Ladungen des p -ten primitiven Teilstitters, dem die betrachtete Atomsphäre angehört, vermindert um das Potential der Ladung $Q_{p,m}$ im Ursprung ($r=0$). Für die Berechnung dieses Potentialbeitrags wird näherungsweise angenommen, daß alle fiktiven Punktladungen, die das p -te Teilstitter bilden, den gleichen Wert, nämlich den Mittelwert Q_p

$$Q_p = \sum_m x_{p,m} Q_{p,m} \quad (\text{A}, 3)$$

besitzen.

3. Dem Potential des Teilstitters p' , dem die betrachtete Atomsphäre nicht angehört, entwickelt um den Ursprung $r=0$. Auch für diesen Beitrag wird angenommen, daß alle Punktladungen den gleichen Wert (Mittelwert) $Q_{p'}$ besitzen. Der sphärische Mittelwert der potentiellen Energie eines Elektrons („Ewald-Potential“) $V_{p,m}^E(r)$ im Abstand r vom Mittelpunkt der p -ten Atomsphäre ist somit durch

$$V_{p,m}^E(r) = -\frac{2Q_{p,m}}{r} + Q_p \varphi_1(r) + Q_{p'} \varphi_2(r) \quad (\text{A}, 4)$$

gegeben, wobei $\varphi_1(r)$ und $\varphi_2(r)$ die sphärischen Mittelwerte

$$\varphi_1(r) = -2 \left(\frac{8\pi}{3a^3} r^2 - \frac{4,584\,850}{a} \right), \quad (\text{A}, 5)$$

$$\varphi_2(r) = -2 \left(\frac{8\pi}{3a^3} r^2 - \frac{1,089\,730}{a} \right) \quad (\text{A}, 6)$$

bedeuten⁵².

Die Integrationskonstante $C_{p,m}$ (A, 1) wird durch Gleichsetzen des Coulomb-Potentials $V_{p,m}^C(R_p)$ und des Ewald-Potentials $V_{p,m}^E(R_p)$ am Atomsphärenrand R_p bestimmt.

$$C_{p,m} = Q_p \varphi_1(R_p) + Q_{p'} \varphi_2(R_p) - (2/R_p) (Q_{p,m} - Z_{p,m} + q_{p,m}). \quad (\text{A}, 7)$$

Mit (A, 2) erhält man

$$C_{p,m} = Q_p \varphi_1(R_p) + Q_{p'} \varphi_2(R_p) - (8\pi/3) R_p^2 \varrho_0. \quad (\text{A}, 8)$$

Für das vorliegende Modell ergibt sich die Integrationskonstante $C_{p,m}$ als unabhängig von der Komponente m .

Da in der Ewald-Methode der Mittelwert des Potentials in der Elementarzelle Null gesetzt wird, liefert die Bedingung

$$4\pi \sum_p \sum_m x_{p,m} \int_0^{R_p} V_{p,m}^E(r) r^2 dr + V_0^E Q_0 = 0 \quad (\text{A}, 9)$$

den Mittelwert des Ewald-Potentials V_0^E zwischen den Atomsphären. Am Atomsphärenrand tritt daher

eine Diskontinuität [$V_0^E - V_{p,m}^E(R_p)$] im Coulomb-Potential auf.

Für das Gesamtpotential $V_{p,m}(r)$ innerhalb einer Atomsphäre, bezogen auf das konstante Potential zwischen den Atomsphären als Nullpunkt, erhält man

$$\begin{aligned} V_{p,m}(r) &= V_{p,m}^C(r) + V_{p,m}^X(r) - V_0^E - V_0^X \\ &= -\frac{2Z_{p,m}}{r} + \frac{2}{r} \int_0^r \sigma_{p,m,x}(r') dr + 2 \int_r^{R_p} \frac{\sigma_{p,m,x}(r')}{r'} dr' \\ &\quad + Q_p \varphi_1(r) + Q_{p'} \varphi_2(r) - (8\pi/3) R_p^2 \varrho_0 \\ &\quad + V_{p,m}^X(r) - V_0^E - V_0^X. \end{aligned} \quad (\text{A}, 10)$$

- ¹ A. Neckel, P. Rastl, P. Weinberger u. R. Mechtler, Theoret. Chim. Acta **24**, 170 [1972].
- ² R. K. Storms, The Refractory Carbides, Acad. Press, New York 1967.
- ³ J. D. Venables, D. Kahn u. R. G. Lye, Phil. Mag. **18**, 177 [1968].
- ⁴ C. Froidevaux u. D. Rossier, J. Phys. Chem. Sol. **28**, 1197 [1967].
- ⁵ C. H. Novion, R. Lorenzelli u. P. Costa, C. R. Akad. Sci. Paris **B 263**, 775 [1966].
- ⁶ D. Kordes, Phys. Sol. **26**, K 103 [1968].
- ⁷ J. M. Schoen, Phys. Rev. **184**, 858 [1969].
- ⁸ L. Nordheim, Ann. Physik **9**, 607, 641 [1931].
- ⁹ R. H. Parmenter, Phys. Rev. **97**, 587 [1955].
- ¹⁰ J. M. Schoen u. S. P. Denker, Phys. Rev. **184**, 864 [1969].
- ¹¹ P. O. Löwdin, J. Chem. Phys. **18**, 365 [1950].
- ¹² L. F. Mattheiss, Phys. Rev. B **5**, 315 [1972].
- ¹³ L. F. Mattheiss, Phys. Rev. B **6**, 4718 [1972].
- ¹⁴ K. Schwarz, Mh. Chem. **102**, 1400 [1971].
- ¹⁵ $p = V, C; m = V, C, \square$ (Fehlstelle).
- ¹⁶ J. C. Slater u. P. D. Decicco, Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. III., App. 4, p. 310, McGraw-Hill, New York 1967.
- ¹⁷ L. F. Mattheiss, J. H. Wood u. A. C. Switendick, Methods in Computational Physics, Vol. 8, p. 63, Acad. Press, New York 1968.
- ¹⁸ P. Weinberger, K. Schwarz u. A. Neckel, J. Phys. Chem. Sol. **32**, 2063 [1971].
- ¹⁹ K. Schwarz, Phys. Rev. B **5**, 2466 [1972].
- ²⁰ P. Lloyd, Proc. Phys. Soc. London **86**, 825 [1965].
- ²¹ J. M. Ziman, Proc. Phys. Soc. London **86**, 337 [1965].
- ²² K. H. Johnson, Phys. Rev. **150**, 429 [1966].
- ²³ J. C. Slater u. G. F. Koster, Phys. Rev. **94**, 1498 [1954].
- ²⁴ In Ref.¹ wurde der Parameter $E_{s,x}(200)$ aus rechentechnischen Gründen vernachlässigt.
- ²⁵ G. Gilat u. L. J. Raubenheimer, Phys. Rev. **144**, 390 [1966].
- ²⁶ K. Schwarz, P. Weinberger u. A. Neckel, Theor. Chim. Acta **15**, 149 [1969].
- ²⁷ V. Ern u. A. C. Switendick, Phys. Rev. **137 A**, 1927 [1965].
- ²⁸ L. F. Mattheiss, J. H. Wood u. A. C. Switendick, Methods in Computational Physics, Vol. 8, p. 84, Gln. (35), (36) und (38), Acad. Press, New York 1968.
- ²⁹ K. Schwarz u. J. B. Conklin, Jr., Univ. of Florida, Quantum Theory Project, Preprint No 213 [1971], wird veröffentlicht.
- ³⁰ Mit dieser Abbildung soll auch ein Fehler in der Darstellung der Bandstruktur (Abb. 1) von VC¹ korrigiert werden.
- ³¹ Der Ausdruck „starre Bandstruktur“ soll im Gegensatz zu dem Begriff „starres Bandmodell“ verwendet werden, bei dem die Zustandsdichte als starr angenommen und nur das Fermi-Niveau verändert wird.
- ³² L. Ramqvist, H. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius u. C. Nordling, J. Phys. Chem. Sol. **31**, 2669 [1970].
- ³³ D. J. Fabian, L. M. Watson u. C. A. W. Marshall, Reports Progr. Phys. **34**, 615 [1971].
- ³⁴ L. Smrká, Czech. J. Phys. B **21**, 683 [1971].
- ³⁵ vgl. z. B. S. Flügge, Rechenmethoden der Quantentheorie, S. 186, Springer-Verlag, Berlin 1965.
- ³⁶ E. Z. Kurmayev, S. A. Nemnonov, A. Z. Menshikov u. G. P. Shveikin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. **31**, 996 [1967].
- ³⁷ S. A. Nemnonov, A. Z. Menshikov, K. M. Kolobova, E. Z. Kurmayev u. V. A. Trapeznikov, Trans. Metallurg. Soc. AIME **245**, 1191 [1969].
- ³⁸ L. Ramqvist, B. Ekstig, E. Källne, E. Noreland u. R. Manne, J. Phys. Chem. Sol. **32**, 149 [1971].
- ³⁹ J. E. Holliday, J. Appl. Phys. **38**, 4720 [1967].
- ⁴⁰ D. W. Fischer, J. Appl. Phys. **40**, 4151 [1969].
- ⁴¹ D. W. Fischer, J. Appl. Phys. **41**, 3561 [1970].
- ⁴² I. A. Brytov, E. Z. Kurmayev u. S. A. Nemnonov, Fiz. Metal. Metalloved. **26**, 366 [1968].
- ⁴³ W. L. McMillan, Phys. Rev. **167**, 331 [1968].
- ⁴⁴ D. H. Lowndes, Jr., L. Finegold u. R. G. Lye, Phil. Mag. **21**, 245 [1970].
- ⁴⁵ M. Ishikawa u. L. E. Toth, Mh. Chem. **103**, 492 [1972].
- ⁴⁶ N. Pessall, J. K. Hulm u. M. S. Walker, Westinghouse Research Laboratories, Final Rep. AF **33** (615), 2729 [1967].
- ⁴⁷ W. Weber, Dissertation, Technische Universität München 1972.
- ⁴⁸ R. Eibler-Mechtler u. A. Neckel, in Vorbereitung.
- ⁴⁹ J. P. Zbasnik, Thesis, Univ. of Minnesota, 1972.
- ^{49a} J. Zbasnik u. L. E. Toth, Phys. Rev. B **8**, 452 [1973].
- ⁵⁰ Wir danken Herrn Dr. J. Zbasnik für die freundliche Überlassung eines Exemplares seiner Dissertation.
- ⁵¹ P. P. Ewald, Ann. Phys. **64**, 253 [1921].
- ⁵² Um die potentielle Energie des Elektrons zu erhalten, sind in Ref.¹⁸ die Ausdrücke für $\Phi_1(r)$ und $\Phi_2(r)$ [Gl. (4)] noch mit (-1) zu multiplizieren.