

KfK 3001  
August 1980

# Supraleitung in den Metall-Hexaboriden

G. Schell  
Institut für Angewandte Kernphysik

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE  
Institut für Angewandte Kernphysik

KfK 3001

Supraleitung in den Metall-Hexaboriden\*

G. Schell

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

---

\* von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe genehmigte  
Dissertation

Als Manuskript vervielfältigt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH

ISSN 0303-4003

## A b s t r a c t

SCHELL, GERMAN:

### SUPRALEITUNG IN DEN METALL-HEXABORIDEN

Die Hexaboride  $MeB_6$  sind harte, hochschmelzende Materialien mit kubischer Symmetrie. Die geometrische Anordnung der Atome ist einer Cäsiumchloridstruktur äquivalent mit Me auf den Cs-Plätzen und Boroktaedern auf den Cl-Plätzen. Zur Bestimmung von Supraleitungseigenschaften für  $LaB_6$  und  $YB_6$  werden das Elektronen- und das Phononensystem berechnet sowie daraus die Eliashberg-Funktion bestimmt.

Phononenfrequenzen und -eigenvektoren werden durch Anpassen eines Federmodells mit 4 Wechselwirkungen an experimentelle Daten gewonnen. Die Phononen lassen sich in 2 Gruppen einteilen: 12 Moden bei hohen Frequenzen, welche Deformationen der Boroktaeder umfassen, sowie 9 Moden bei tiefen Frequenzen, in denen undeformierte Boroktaeder schwingen.

Die Greensche Funktion der Elektronen wird mikroskopisch mit einer selbstkonsistenten Vielfachstremethode in Clusternäherung berechnet und erlaubt die Klassifizierung nach Semicorezuständen, intra- und inter-Oktaeder-bindenden Zuständen sowie antibindenden Zuständen über der Fermienergie. Die selbstkonsistente Rechnung ist notwendig, da ein Ladungstransfer auftritt von den Metallatomen zu den Boroktaedern. Die Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit anderen Bandstrukturrechnungen und Experimenten.

Die Eliashberg-Funktion wird in rigid-muffin-tin-Näherung bestimmt, wobei die simultane Streuung der beiden Elektronen eines Cooperpaars an verschiedenen Atomen zugelassen wird. Diese nichtlokale Rechnung reduziert die Eliashbergfunktion erheblich gegenüber der lokalen Näherung im Bereich der niederfrequenten Phononen undeformierter Boroktaeder. Die nichtlokalen Korrekturen stammen beinahe ausschließlich von der Streuung an Boratomen desselben Oktaeders. Der McMillan-Parameter wird in beiden Fällen zum größten Teil von den Moden der undeformierten Oktaeder bestimmt. Die höhere kritische Temperatur von  $YB_6$  gegenüber  $LaB_6$  erklärt sich sowohl aus der Elektronenstruktur (höhere Streukräfte in  $YB_6$ ) als auch aus dem Phononensystem (weichereres Spektrum in  $YB_6$ ).

Die Ergebnisse für die Hexaboride können als Modellrechnung dienen für kompliziertere Substanzen (z.B. die Chevrelphasen), die ebenfalls aus starren Atomgruppen aufgebaut sind.

## SUPERCONDUCTIVITY IN METAL-HEXABORIDES

The hexaborides  $\text{MeB}_6$  are hard, refractory compounds with cubic symmetry. The arrangement of the atoms equals a Cesium-chloride structure with Me occupying Cs-places and boron-octahedra occupying Cl-places. In order to evaluate the superconducting properties of  $\text{LaB}_6$  and  $\text{YB}_6$ , we calculated electronic and phononic data and from these the Eliashberg function.

Phonon-frequencies and -eigenvectors have been obtained by fitting a Born-von-Kármán model with 4 interactions to experiments. The phonons can be divided into 2 groups: 12 high-frequency-modes comprising deformed octahedra and 9 low-frequency-modes comprising rigidly moving octahedra.

The Green's function of the electrons is calculated self-consistently on a microscopic level using a multiple-scattering-approach in cluster-approximation; it allows to distinguish semicore-states, intra- and inter-octahedron-bonding states and antibonding states above the Fermi energy. Self-consistency is necessary in order to account for the charge transferred from the metal-atoms to the boron-octahedra. The results are in accord with other bandstructure-work and experiments.

The Eliashberg-function is calculated in rigid-muffin-tin-approximation allowing for simultaneous scattering of the two electrons of a Cooper-pair by different atoms. This non-local-calculation reduces the Eliashberg-function considerably in the frequency-range of the rigidly moving octahedra as compared to the local approximation. The nonlocal corrections arise nearly entirely from scattering by boron-atoms of the same octahedron. In both cases, the McMillan parameter is mainly determined by the modes of the rigidly moving octahedra. The higher critical temperature in  $\text{YB}_6$  as compared to  $\text{LaB}_6$  is due to the electrons (higher scattering powers in  $\text{YB}_6$ ) as well as to the phonons (lower frequencies in  $\text{YB}_6$ ).

These results may serve as a model for more complicated compounds (e.g., the Chevrel-phases), being built up, too, from rigid subunits consisting of several atoms.

## INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung.....	1
1.1	Problemstellung.....	1
1.2	Die Hexaboride.....	2
1.3	Supraleitung in den Hexaboriden.....	3
2	Elektronenstruktur der Hexaboride.....	5
2.1	Klassifizierung der Elektronenzustände mit einer tight-binding-Rechnung.....	5
2.2	Die Clustermethode.....	9
2.3	Elektronenstruktur von Lanthanhexaborid.....	13
2.4	Elektronenstruktur von Yttriumhexaborid.....	29
2.5	Elektronenstruktur von Calciumhexaborid.....	35
3	Phononen in Hexaboriden.....	41
3.1	Bestimmung der Eigenschwingungen.....	41
3.2	Federmodelle mit Zentralkräften für $\text{LaB}_6$ .....	44
3.3	Federmodell für $\text{LaB}_6$ mit Winkelkräften.....	50
3.4	Federmodell für $\text{YB}_6$ .....	56
4	Berechnung der Eliashbergfunktion von Hexaboriden.....	59
4.1	Formulierung.....	59
4.2	Die Eliashbergfunktion von Lanthanhexaborid.....	61
4.3	Die Eliashbergfunktion von Yttriumhexaborid.....	65
5	Zusammenfassung.....	67
Anhang I:	Winkelkräfte und Drehimpulserhaltung.....	69
Anhang II:	Translationsinvarianz.....	71
Anhang III:	Wigner-Seitz-Zellen-Integration.....	76
Anhang IV:	Übergangswahrscheinlichkeiten für Röntgenemissions- und Photoelektronenspektroskopie.....	77
	Literaturverzeichnis.....	79
	Danksagung.....	83

## 1 EINLEITUNG

### 1.1 PROBLEMSTELLUNG

In letzter Zeit haben in erhöhtem Maße die sogenannten Clustersubstanzen das Interesse der Fachwelt auf sich gezogen. Es sind dies chemische Verbindungen, die aus dicht gepackten Atomgruppen aufgebaut sind. Bekannte Vertreter dieser Stoffklasse sind die Chevrel-Phasen, die z.B. aus  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ -Einheiten bestehen, evt. mit dazwischen eingelagerten Metallatomen. Viele Chevrel-Phasen sind supraleitend mit relativ hohen kritischen Temperaturen  $T_c$  (bis 15 K) und den höchsten gegenwärtig bekannten kritischen Magnetfeldern (bis 70 T).

Erst in den letzten Jahren sind brauchbare Bandstrukturrechnungen für einige Chevrel-Phasen sowie Messungen ihrer phononischen Daten durchgeführt worden. Strittig ist dagegen nach wie vor die Frage nach dem Beitrag einzelner Phononenmoden zur Eliashbergfunktion  $\alpha^2F(\omega)$  und damit auch zur Supraleitung. Sehr wahrscheinlich führt aber die Beantwortung dieser Frage für die gesamte Stoffklasse der supraleitenden Clustersubstanzen zu ähnlichen Ergebnissen. Es ist daher gerechtfertigt, wenn zunächst Phononen, Elektronenstruktur sowie Elektron-Phonon-Wechselwirkung für eine verhältnismäßig einfache Modellsubstanz berechnet werden, und dann die Relevanz dieser Ergebnisse für die anderen Clustersubstanzen diskutiert wird.

Dies wird in der vorliegenden Arbeit geschehen. Als Modellsubstanz wurden die Hexaboride gewählt, da sie die für Clustersubstanzen geringe Anzahl von 7 Atomen in der Einheitszelle haben sowie eine hohe Symmetrie besitzen (kubisch). Kristallaufbau sowie Eigenschaften der Hexaboride werden im 2. Teil dieses 1. Kapitels beschrieben, im 3. Teil folgt eine Diskussion ihrer supraleitenden Eigenschaften.



## 1.2 DIE HEXABORIDE

Die Hexaboride /1,2/ sind binäre Borverbindungen mit der Summenformel  $\text{MeB}_6$ . Dabei ist Me ein Metall, und zwar entweder ein Alkali- oder Erdalkalimetall, ein Lanthanid, ein Actinid oder Yttrium. Die 6 Boratome sind in Form eines Oktaeders angeordnet, an dessen Eckpunkten sie sitzen. Die dichte Packung dieser Boratome macht die Hexaboride zu einer Clustersubstanz.

Der Kristallaufbau ist aus Bild 1 und Tabelle 1 zu entnehmen. Er ist einer Cäsiumchloridstruktur äquivalent mit Me auf den Cs-Plätzen und Boroktaedern auf den Cl-Plätzen. Die Symmetrie ist  $P_{m3m}$  bzw.  $O_h^1$  (kubisch). Es gibt zwei Orte mit kubischer Symmetrie in der Einheitszelle: der Me-Platz und die Mitte der Boroktaeder.

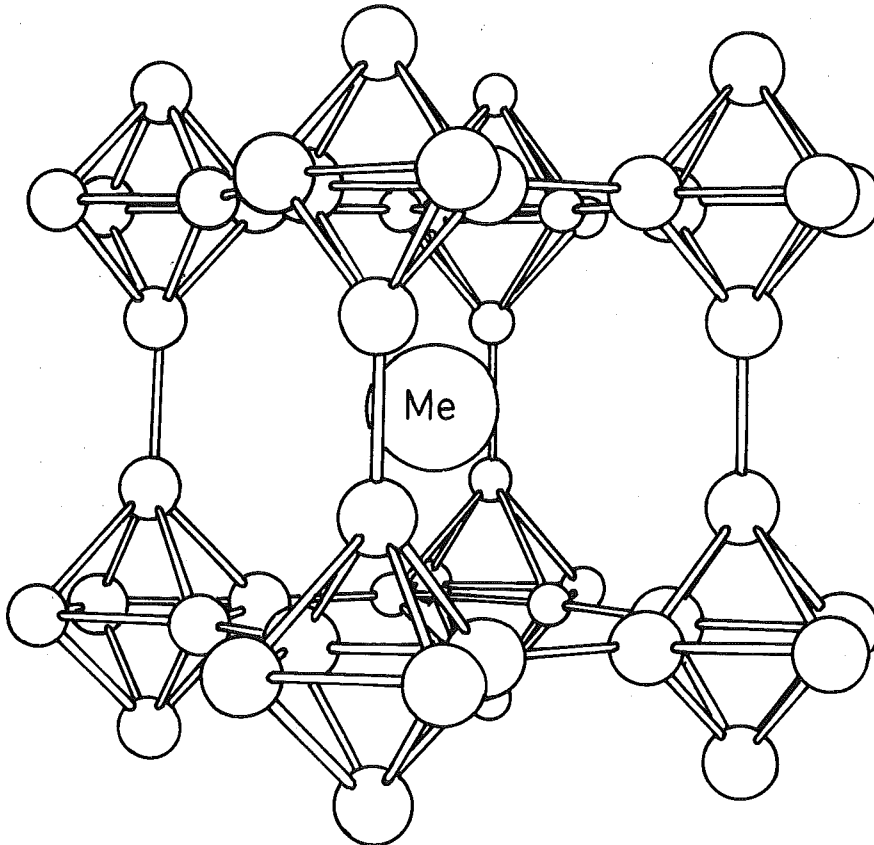


Bild 1 Kristallstruktur der Hexaboride  $\text{MeB}_6$  (nach /1/)

Tabelle 1 Daten zur Kristallstruktur einiger Hexaboride (nach /1/)

Hexaborid	Gitterkonstante (Å)	Me-B (Å)	B-B <sub>inter</sub> (Å)	B-B <sub>intra</sub> (Å)
CaB <sub>6</sub>	4,146	3,04	1,667	1,752
LaB <sub>6</sub>	4,154	3,05	1,659	1,764
YB <sub>6</sub>	4,113			

Sehr viele physikalische Eigenschaften zeigen nur geringe Variationen in der Klasse der Hexaboride. So ändert sich z.B. der Gitterparameter nur um 4% vom HoB<sub>6</sub> (4,096Å) zum BaB<sub>6</sub> (4,269Å), und sämtliche Schmelzpunkte liegen (soweit bekannt) über 2100 °C. Dies deutet darauf hin, daß im wesentlichen das Boruntergitter am Zustandekommen der einheitlichen Eigenschaften beteiligt ist, während die Metallatome zur Stabilisierung der Bor-Struktur erforderlich sind ("Hexaborid" ohne Metallatom ist nicht herstellbar).

Schließlich soll noch erwähnt werden, daß bereits ein Hexaborid in der Technik Anwendung findet: LaB<sub>6</sub> wird als Kathodenmaterial verwendet, das sich durch niedere Austrittsarbeit (2,66 eV), hohe Emissionsstromdichten und lange Lebensdauer auszeichnet /4/.

### 1.3 SUPRALEITUNG IN DEN HEXABORIDEN

Supraleitend werden zwei Hexaboride /3/: LaB<sub>6</sub> (T<sub>c</sub> = 0,45 K) und YB<sub>6</sub> (7,1 K). Daß die anderen Hexaboride nicht supraleitend werden liegt daran, daß sie entweder Halbleiter sind (Me = Erdalkalimetall) oder daß ihr Metallatom ein endliches magnetisches Moment besitzt, welches die Supraleitung unterdrückt (Me = Lanthaniden). Erstaunlich ist der große Unterschied der beiden kritischen Temperaturen von LaB<sub>6</sub> und YB<sub>6</sub>, da einerseits aufgrund der hohen Anzahl von Boratomen pro Einheitszelle die

Streuung der Elektronen an den Boratomen dominiert, andererseits aber das Boruntergitter für die einheitlichen Eigenschaften der Hexaboride verantwortlich ist.

In /31/ wird mit der Mc-Millan-Formel die kritische Temperatur von  $\text{LaB}_6$  abgeschätzt zu  $T_c = 27 \dots 61$  K. Diese Überschätzung wird zum Teil dadurch verursacht, daß die Berechnung von  $T_c$  auf einer Formel beruht, in welche die Phononen nur über die Debyetemperatur eingehen. Besonders bei komplizierten Substanzen reicht aber die Debyetemperatur nicht aus, um die Phononenmoden zu charakterisieren. Außerdem ist eine pauschale  $T_c$ -Formel nicht in der Lage, die unterschiedlich starke Ankopplung der Elektronen an die verschiedenen Schwingungsmoden zu berücksichtigen (z.B. Rotationen und Translationen der Boroktaeder sowie Schwingungen deformierter Boroktaeder). Ferner haben Lanthan und Bor unterschiedliche Streukräfte.

Zur Bestimmung von  $T_c$  ist folglich eine detaillierte Berücksichtigung von Phononenspektrum und Elektronenstruktur erforderlich. Deshalb wird im 2. Kapitel mikroskopisch im Rahmen der Vielfachstreuungstheorie die selbstkonsistente Elektronenstruktur der Hexaboride berechnet und mit anderen Rechnungen sowie Messungen verglichen.

Im 3. Kapitel wird ein phänomenologisches Born - von Kármán - Federmodell für die Hexaboride entwickelt, welches realistische Phononenenergien und -eigenvektoren liefert.

Im 4. Kapitel schließlich werden die Ergebnisse des 2. und 3. Kapitels verwendet, um mit Hilfe der rigid-muffin-tin-Näherung die Eliashbergfunktion und daraus  $T_c$  zu berechnen.

Im 5. Kapitel werden die Ergebnisse zusammengefasst und diskutiert, auch in Hinblick auf ihre Übertragbarkeit auf andere Clustersubstanzen.

## 2 ELEKTRONENSTRUKTUR DER HEXABORIDE

Die elektronischen Zustände und Energiebänder der Hexaboride werden zunächst in Kapitel 2.1 anhand einer seit längerem bekannten tight-binding-Rechnung illustriert. Es folgt eine kurze Zusammenfassung der Clustermethode in 2.2, mit deren Hilfe dann in 2.3 bis 2.5 die Elektronenstruktur von  $\text{LaB}_6$ ,  $\text{YB}_6$  und  $\text{CaB}_6$  bestimmt wird.

### 2.1 KLASSIFIZIERUNG DER ELEKTRONENZUSTÄNDE MIT EINER TIGHT-BINDING-RECHNUNG

Die atomaren Elektronenkonfigurationen von Bor, Yttrium und Lanthan sind in Tabelle 2 zusammen mit den einzelnen Energiebeiträgen angegeben. Diese wurden mit Hilfe des Rechenprogramms /19/ bestimmt, welches selbstkonsistent die Dirac-Gleichung löst. Man sieht, daß Bor 3 Valenzelektronen besitzt. Ihre Energien liegen zwischen den Energiebereichen von Valenz- und Coreelektronen der Metallatome Ca, Y und La.

Aufgrund dieser Tatsache wird die erste Näherung in der tight-binding-Rechnung von /18/ plausibel: die elektronischen Zustände der Valenzelektronen in den Hexaboriden haben nur Borcharakter, aber keinen Metallcharakter. Als Basiszustände werden also atomare 2s- und 2p-Borwellenfunktionen verwendet. Daraus lassen sich symmetrieadaptierte Orbitale wie in Kapitel 3.1 herausprojizieren; die Ergebnisse für den  $\Gamma$ -Punkt sind in Bild 2 zu sehen. Die  $A_{1g}$ -,  $T_{1u}$ - und  $T_{2g}$ -Orbitale stellen bindende Zustände dar, die den einzelnen Bor-Oktaeder zusammenhalten (intra-Bindungen). Die  $A'_{1g}$ -,  $E'_g$ - und ein Teil der  $T''_{1u}$ -Orbitale sind bindende Zustände, welche die Oktaeder untereinander zusammenhalten (inter-Bindungen). Die restlichen Orbitale sind antibindend.

Die Energien der verschiedenen Zustände im Festkörper werden über die bekannte tight-binding-Säkulargleichung berechnet. Die Autoren von /18/ benutzen dabei Näherungen sowohl für die Matrixelemente des Hamil-

Tabelle 2 Atomare Elektronenkonfigurationen und relativistische, selbstkonsistente Elektronenenergien (in Rydberg) von Bor, Calcium, Yttrium und Lanthan. Sind für einen Zustand zwei Energien angegeben, so bezieht sich die erste auf Elektronenspin down und die zweite auf Spin up bezüglich des Bahndrehimpulses. Nicht berücksichtigt wurde die Spin-Bahn-Kopplung.

Bor	Calcium	Yttrium	Lanthan
$1s^2$ -13,502	$1s^2$ -289,88	$1s^2$ -1238,1	$1s^2$ -2844,1
$2s^2$ -0,80580	$2s^2$ -30,477	$2s^2$ -169,78	$2s^2$ -452,85
$2p^1$ -0,40907	$2p^2$ -24,889	$2p^2$ -155,15	$2p^2$ -427,32
	$2p^4$ -24,617	$2p^4$ -149,50	$2p^4$ -396,96
	$3s^2$ -3,4769	$3s^2$ -27,106	$3s^2$ -96,889
	$3p^2$ -2,1075	$3p^2$ -21,711	$3p^2$ -86,097
	$3p^4$ -2,0786	$3p^4$ -20,827	$3p^4$ -80,179
	$4s^2$ -0,34421	$3d^4$ -11,289	$3d^4$ -61,202
		$3d^6$ -11,130	$3d^6$ -59,933
		$4s^2$ -3,5649	$4s^2$ -19,566
		$4p^2$ -2,1629	$4p^2$ -15,592
		$4p^4$ -2,0535	$4p^4$ -14,323
		$4d^1$ -0,23079	$4d^4$ -7,7958
		$5s^2$ -0,35896	$4d^6$ -7,5755
			$5s^2$ -2,8917
			$5p^2$ -1,8038
			$5p^4$ -1,6144
			$5d^1$ -0,26400
			$6s^2$ -0,32166

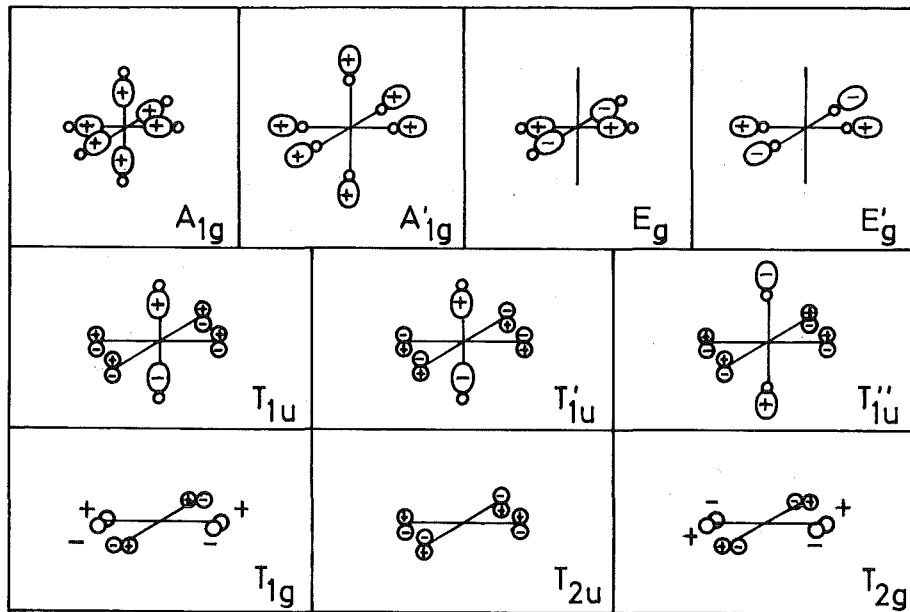


Bild 2 Zustände der Bor-s- und -p-Elektronen in den Hexaboriden am  $\Gamma$ -Punkt. Gezeichnet sind die Flächen gleichen Betrags der Wellenfunktionen und deren Vorzeichen; bei entarteten Zuständen wird nur eine Wellenfunktion gezeigt (nach /18/).

tonoperators, als auch für die Überlappmatrixelemente. Als Ergebnis sind in Bild 3 Energien für das Molekül " $B_6$ " eingezeichnet zusammen mit den Energiebändern des Festkörpers, die sich daraus ableiten. Die "Molekülzustände"  $E'_g$ ,  $T''_{1u}$  und  $A'_{1g}$  sind beinahe miteinander entartet, spalten aber im Festkörper auf in zwei Teile: einen antibindenden und einen bindenden, der die inter-Bindung bewirkt.

Damit hat man in den Hexaboriden die Situation, daß die bindenden Zustände bei tiefen Energien von den antibindenden Zuständen bei hohen Energien durch ein Gap getrennt sind. Die bindenden Zustände können mit insgesamt 20 Elektronen besetzt werden (14 für die intra-Bindungen und 6 für die inter-Bindungen). Davon stammen 18 von den  $6 \times 3$  Valenzelektronen der Boratome, die restlichen 2 Elektronen müssen vom Metallatom geliefert werden. In Hexaboriden mit zweivalenten Metallatomen (z.B.  $CaB_6$ ) sind dann sämtliche Zustände bis zum Gap besetzt: diese Stoffe sind Halbleiter. In Hexaboriden mit drei- und höhervalenten Metallatomen (z.B.  $YB_6$ ,  $LaB_6$ ) sind die restlichen Metallvalenzelektronen im Leitungsband: diese Stoffe sind Metalle. Eine solche Klassifizierung wird vom Experiment /20/ bestätigt.

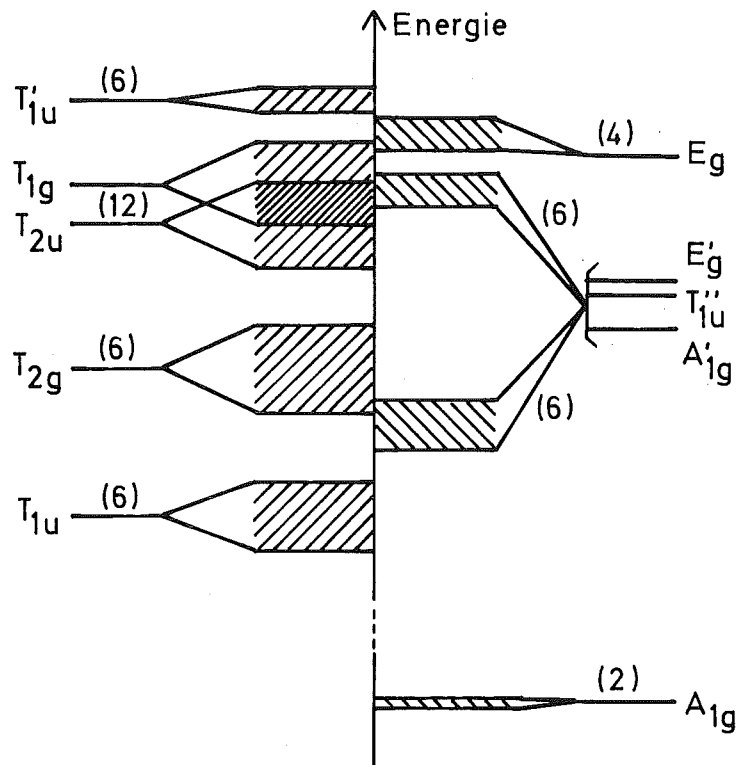


Bild 3 Energien des Moleküls "B<sub>6</sub>" (ganz links und ganz rechts) sowie Aufspaltung dieser Energieniveaux in den Hexaboriden. Die Energieskala ist in einem nichtlinearen Maßstab gezeichnet; die Zahlen in Klammern geben die Kapazität der Bänder pro Einheitszelle an (nach /18/).

Die Approximationen von /18/ werden zum Teil von anderen Autoren fallengelassen: /21/ berücksichtigt Metall-s-Zustände in CaB<sub>6</sub>; /22/ erweitert den Satz der Basisfunktionen auf Bor-3s, -3p und -3d; /23/ rechnet für CaB<sub>6</sub>, SrB<sub>6</sub>, BaB<sub>6</sub> und LaB<sub>6</sub> mit dem Funktionensatz von /21/ und /24/ macht das gleiche für die Substanzen KB<sub>6</sub> und NaB<sub>6</sub>. Die Ergebnisse unterscheiden sich zwar quantitativ, sind jedoch qualitativ ähnlich:

- Das energetisch tiefste (A<sub>1g</sub>-) Valenzband ist von den anderen Bändern separiert und hat hauptsächlich Bor-Charakter.
- Die Fermikante fällt in die Nähe einer Bandlücke bzw. eines Gebietes mit niedriger Zustandsdichte.
- Zur Stabilisierung des Borgerüsts ist ein Ladungstransfer nötig vom Metallatom zum Boroktaeder; die Folge ist eine teilweise ionische Bindung zwischen Metall und Borgerüst.

## 2.2 DIE CLUSTERMETHODE

Zur genaueren Berechnung der Elektronenstruktur in den Hexaboriden wird in dieser Arbeit die Clustermethode verwendet. Sie ist eine Ortsraummethode und hat den Vorteil, daß die elektronischen Größen, die in die Elektron-Phonon-Kopplung eingehen, ohne zusätzlichen Aufwand berechnet werden können.

Der Formalismus der Clustermethode wurde in /25/ ausführlich beschrieben. Im Folgenden wird deshalb nur eine kurze Zusammenfassung davon gegeben. Die Nomenklatur entspricht derjenigen von /25/; es werden atomare Einheiten verwendet (Energie in Rydberg = 13,6 eV und Längen in Bohr-Einheiten = 0,529 Å).

Ausgangspunkt ist das muffin-tin-Potential des Festkörpers (Bild 4a). Es wird im Inneren eines muffin-tins konstruiert durch sphärische Überlagerung der Kristallpotentiale der einzelnen Atome; außerhalb der muffin-tins wird es als konstant angenommen mit einem Wert, der durch Mittelung in diesem Raumbereich festgelegt und dann als Energienullpunkt gewählt wird (muffin-tin zero). Vielteilcheneffekte (Austausch und Korrelation) werden durch eine lokale Näherung /26/ berücksichtigt. Ziel ist es nun, die Greensche Funktion der Elektronen in diesem Potential zu bestimmen.

Dazu werden als erster Schritt elektronische Größen für einen isolierten muffin-tin-Potentialtopf berechnet. Durch numerische Integration des Radialteils der Schrödingergleichung erhält man die Wellenfunktionen  $R_l^i(\vec{r}, \mathcal{E})$ , die zur Drehimpulsquantenzahl  $l$  und zur Atomsorte  $i$  gehören; sie hängen implizit von der Energie  $\mathcal{E}$  ab. Werden diese Wellenfunktionen am muffin-tin-Rand stetig und differenzierbar mit den entsprechenden Wellenfunktionen freier Teilchen im Außenraum zusammengesetzt, dann kann man in der üblichen Weise die Phasenverschiebungen  $\delta_l^i$  definieren.

Die Greensche Funktion  $g(\vec{r}, \vec{r}')$  für das isolierte Potential  $v^i$  eines Atoms der Sorte  $i$  ist durch die Dyson-Gleichung gegeben:

$$g^i(\vec{r}, \vec{r}') = g_0(\vec{r}, \vec{r}') + \int g_0(\vec{r}, \vec{r}'' ) v^i(\vec{r}'') g^i(\vec{r}'', \vec{r}') d\vec{r}'' \quad (1)$$

mit dem freien Propagator  $g_0(\vec{r}, \vec{r}')$ , beziehungsweise



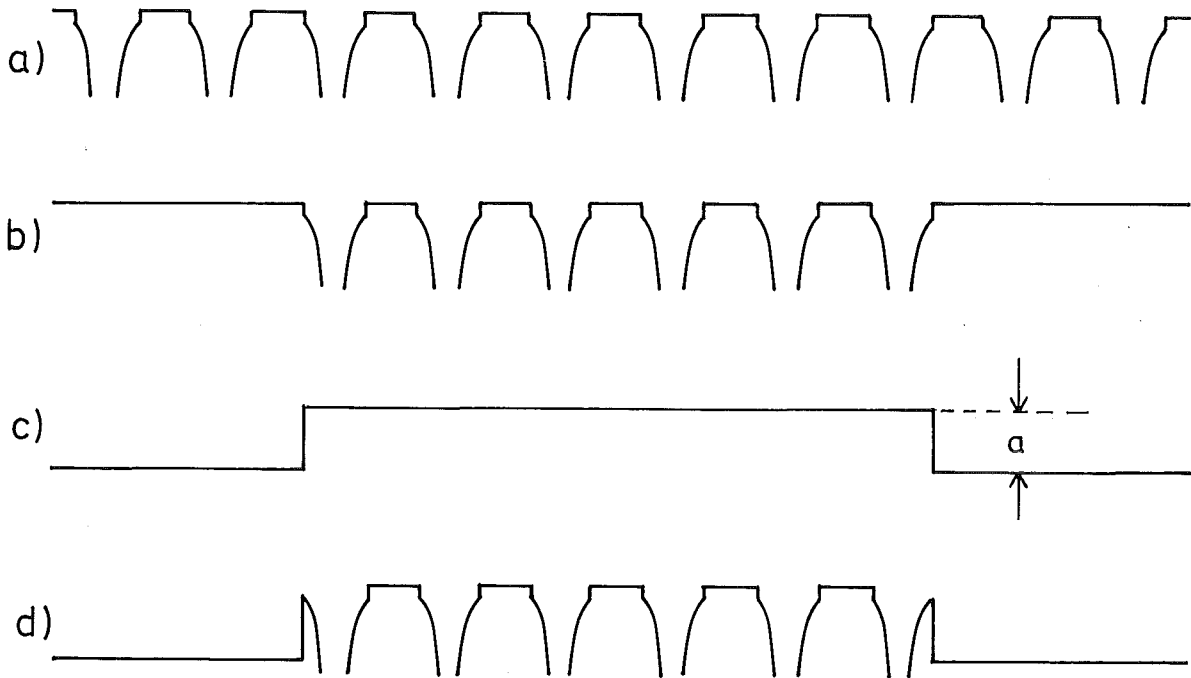


Bild 4 Muffin-tin-Potentiale a) im ausgedehnten Festkörper, b) in der Cluster-Näherung; c) Potential der Stufe, d) Clusterpotential mit Stufe. Abszisse ist eine Ortskoordinate.

$$g^i(\vec{r}, \vec{r}') = g_0(\vec{r}, \vec{r}') + \int g_0(\vec{r}, \vec{r}'') t^i(\vec{r}'', \vec{r}''') g_0(\vec{r}''', \vec{r}') d\vec{r}'' d\vec{r}''' \quad (2)$$

womit der Streuwegoperator  $t^i$  definiert ist. Zweckmäßig ist nun eine Drehimpulsentwicklung um jeden Atomplatz als Zentrum; der  $t$ -Operator als Beispiel wird dadurch zu ( $\mathcal{E} > 0$ ):

$$t_{\ell\ell'}^i(\mathcal{E}) = \int Y_{\ell}^{*m}(\hat{r}) j_{\ell}(\sqrt{\mathcal{E}}r) t^i(\vec{r}, \vec{r}', \mathcal{E}) j_{\ell'}(\sqrt{\mathcal{E}}r') Y_{\ell'}^{m'}(\hat{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3)$$

mit  $Y_{\ell}^m$  = Kugelflächenfunktion zu Drehimpuls  $\ell$  und magnetischer Quantenzahl  $m$ , und  $j_{\ell}$  = sphärische Besselfunktion zum Drehimpuls  $\ell$ . Für sphärische Potentiale wird  $t$  sowohl in  $r, r'$  als auch in  $\ell, \ell'$  und  $m, m'$  diagonal und kann durch die Phasenverschiebungen  $\delta_{\ell}^i$  ausgedrückt werden ( $\mathcal{E} > 0$ ):

$$t_{\ell}^i = -\frac{1}{\sqrt{\mathcal{E}}} \sin \delta_{\ell}^i e^{i\delta_{\ell}^i} \quad (4)$$

Im zweiten Schritt der Rechnung wird die Propagation der Elektronen von einem Potentialtopf zum anderen berücksichtigt. Die Dyson-Gleichung für den Festkörper lautet dann

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = g_0(\vec{r}, \vec{r}') + \int g_0(\vec{r}, \vec{r}'') \sum_i v^i(\vec{r}'') G(\vec{r}'', \vec{r}') d\vec{r}'' \quad (5)$$

Der Streuwegoperator T des Festkörpers wird analog zu (2) eingeführt:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = g_0(\vec{r}, \vec{r}') + \int g_0(\vec{r}, \vec{r}'') T(\vec{r}'', \vec{r}''') g_0(\vec{r}''', \vec{r}') d\vec{r}'' d\vec{r}''' \quad (6)$$

In der Drehimpulsbasis gehorcht T der Matrixgleichung /27/:

$$T_{\ell \ell'}^{ij} = t_\ell^i \delta_{ij} \delta_{\ell \ell'} \delta_{mm'} + \sum_{\substack{\bar{\ell} \neq i \\ \bar{\ell}, \bar{m}}} t_\ell^i g_0 \frac{i \bar{\ell}}{\ell} T_{\bar{\ell} \bar{\ell}'}^{\bar{m} \bar{m}'} \quad (7)$$

mit den Matrixelementen des freien Propagators  $g_0$  ( $\epsilon > 0$ ):

$$g_0 \frac{ij}{\ell \ell'} = -4\pi \sqrt{\epsilon} (-1)^{m'} \sum_{\bar{\ell}} c_{\ell \ell'}^m \frac{-m' m' - m}{\bar{\ell}} Y_{\bar{\ell}}^{m' - m}(\hat{R}_{ij}) \cdot \bar{\ell} - \ell' h_{\bar{\ell}}^+ (\sqrt{\epsilon} R_{ij}) \quad (8)$$

Die  $c$ 's sind Gaunt-Koeffizienten (/5/, /28/) und  $h^+$  ist eine Hankelfunktion.

Aus (7) läßt sich T durch Matrixinversion berechnen:

$$(T^{-1})_{\ell \ell'}^{ij} = (t_\ell^i)^{-1} \delta_{\ell \ell'} \delta_{mm'} \delta_{ji} - g_0 \frac{ij}{\ell \ell'} \quad (9)$$

Diese Inversion ist in der Praxis allerdings nur möglich, wenn die T-Matrix von endlicher Dimension ist. Festkörper müssen folglich durch einen "Cluster" von Atomen angenähert werden (Bild 4b).

Mit T ist nach (6) auch die Greensche Funktion G bekannt:

$$G(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{\substack{\ell, m \\ \ell', m'}} \frac{\sqrt{\epsilon}}{\sin \delta_\ell^i} Y_\ell^m(\hat{r}) R_\ell^i(r) T_{\ell \ell'}^{ij} R_{\ell'}^j(r') Y_{\ell'}^{*m'}(\hat{r}') \frac{\sqrt{\epsilon}}{\sin \delta_{\ell'}^j} + \delta_{ij} \left[ g^i(\vec{r}, \vec{r}') - \sum_{\ell, m} \frac{\epsilon}{\sin^2 \delta_\ell^i} Y_\ell^i(\hat{r}) R_\ell^i(r) t_\ell^i Y_\ell^{*m}(\hat{r}') R_\ell^i(r') \right] \quad (10)$$

Die partiellen Zustandsdichten  $n_l^i$  lassen sich über  $G$  und somit über  $T$  bestimmen:

$$n_l^i = \frac{\sum_m \text{Im} T_{\ell\ell}^{ii}}{\text{Im} t_\ell^i} \frac{n_\ell^{(0)i}}{2\ell+1} \quad (11)$$

Dabei ist  $n_l^{(0)i}$  die partielle Zustandsdichte des Einzelstreuers  $i$ :

$$n_l^{(0)i} = \frac{2}{\pi} \sqrt{\mathcal{E}} (2\ell+1) \int_0^{R_i} r^2 \mathcal{R}_\ell^{2i}(r) dr \quad (12)$$

Die Wigner-Seitz-Zelle des Atoms  $i$  ist in (12) durch eine Kugel mit Radius  $R_i$  ersetzt worden.

Die elektronischen Größen lassen sich selbstkonsistent bestimmen, indem eine neue Ladungsdichte bestimmt wird aus den Gleichungen (11) und (12), wobei nur die besetzten Zustände ( $\mathcal{E} < \mathcal{E}_{\text{Fermi}}$ ) berücksichtigt werden. Durch Lösen der Poisson-Gleichung ergibt sich ein neues Potential, welches im nächsten Iterationsschritt als Kristallpotential verwendet wird. Die Selbstkonsistenz ist erreicht, wenn sich die Potentiale bzw. die Phasenverschiebungen zweier aufeinanderfolgender Iterationen nicht mehr voneinander unterscheiden.

Im Selbstkonsistenzzyklus der Hexaboride müssen Zustände in einem weiten Energiebereich berücksichtigt werden: Semicorezustände der Metallatome bei negativen Energien, intra- und inter-Oktaeder-bindende Borzustände von unterhalb muffin-tin-zero bis zur Fermienergie sowie die Metallzustände bei positiven Energien. Um auch bei negativen Energien propagierende Zustände zu erhalten, muß das Potential der Atome außerhalb des Clusters berücksichtigt werden. Dies geschieht durch Einführung einer Potentialstufe der Höhe  $-a$  außerhalb des Clusters (Bild 4c); das gesamte Clusterpotential mit Stufe ist in Bild 4d zu sehen. Die Potentialstufe entspricht einem mittleren Potential der Atome außerhalb des Clusters, jedoch hängen die Ergebnisse nicht von der Höhe  $-a$  ab, sofern die energetisch tiefsten Zustände, die berechnet werden sollen, bei der Energie  $-a/2$  oder darüber liegen. Der Einbau dieser Potentialstufe in den T-Matrix-Formalismus geschieht über einen Extrastreuer im Clustermittelpunkt mit eigener  $t$ -Matrix, welche die Stufenstreueigenschaften enthält (siehe /25/).

Die schnelle selbstkonsistente Berechnung großer Cluster ist nur möglich, wenn die Symmetrieeigenschaften des Systems ausgenutzt werden. Durch Wahl von Clustern mit der vollen Punktsymmetrie des Festkörpers erreicht man, daß auch  $G$ ,  $T$  und  $T^{-1}$  diese Symmetrie besitzen. Mit der unitären Transformation auf den Funktionensatz symmetrieadaptierter Orbitale zerfällt die Matrix  $T^{-1}$  in (9) in Blöcke, die separat invertiert werden können (siehe /25/); damit erhöht sich die Geschwindigkeit der Rechnung erheblich.

### 2.3 ELEKTRONENSTRUKTUR VON LANTHANHEXABORID

Ausgangspunkt sind selbstkonsistente, atomare Ladungsdichten und Potentiale, die mit dem Programm von /19/ berechnet wurden (die Energieeigenwerte sind in Tabelle 2 notiert). Austausch und Korrelation sind in  $X\alpha$ -Näherung /29/ behandelt mit  $\alpha = 0,69$  für Lanthan und  $\alpha = 0,75$  für Bor. Diese Zahlen entsprechen etwa den in /30/ tabellierten  $\alpha$ -Werten.

Das Kristallpotential der einzelnen Atomsorten wird konstruiert durch zusätzliche sphärische Überlagerung von Potentialausläufern der Nachbaratome (Mattheiss-Konstruktion), in unserem Fall sind das die nächstbenachbarten 32 Lanthan- und 144 Bor-Atome (geometrische Anordnung der Atome und Gitterkonstante: siehe Kapitel 1.2). Austausch- und Korrelationseffekte werden durch das materialparameterfreie Funktional von /26/ berücksichtigt, das nur von der lokalen Elektronendichte abhängt.

Die muffin-tin-Radien sind so gewählt, daß die muffin-tin-Kugeln nicht überlappen, aber einen möglichst großen Raumbereich ausfüllen. Dies wird erreicht durch die muffin-tin-Radien 0,5 für Lanthan und 0,2 für Bor (in Einheiten der Gitterkonstanten). Dann berühren sich sowohl je zwei Lanthan-Kugeln benachbarter Einheitszellen, als auch je zwei Bor-Kugeln in Richtung der inter-Oktaeder-Bindung, und der Raum ist zu 72,5% mit muffin-tin-Kugeln ausgefüllt. Die Radien  $R_i$  von Gleichung (12) werden so gewählt, daß sie im gleichen Verhältnis zueinander stehen wie die muffin-tin-Radien und daß der Raumbereich, den sie umschließen, identisch ist mit dem Volumen des Festkörpers:  $R_{La} = 0,55666$  und  $R_B =$

Tabelle 3 Eigenschaften der Atomschalen in den Hexaboriden für einen Boroktaeder in der Clustermitte. Die Abstände vom Symmetriezentrum werden in Einheiten der Gitterkonstanten angegeben.

Schale	Sorte	Anzahl der Atome	Abstand zum Symmetriezentrum	Oktaederschale
1	B	6	0,29989	1
2	B	6	0,70011	2
3	Me	8	0,86603	-
4	B	24	1,04400	2
5	B	24	1,22072	3
6	B	6	1,29989	2
7	B	24	1,44566	3
8	B	24	1,57802	4
9	B	24	1,64004	3
10	Me	24	1,65831	-
11	B	6	1,70011	5
12	B	24	1,92086	4
13	B	24	1,97240	6
14	B	24	2,02236	5
15	B	24	2,11900	6
16	Me	24	2,17945	-
17	B	24	2,21142	7
18	B	48	2,25609	6
19	B	6	2,29989	5
20	B	48	2,34311	7
21	B	24	2,38531	6
22	B	24	2,50789	6

= 0,22266. Muffin-tin-zero ergibt sich durch räumliche Mittelung der Potentiale im Außenbereich der muffin-tin-Kugeln und innerhalb einer Einheitszelle auf einem Punktenetz von insgesamt 1976 Punkten.

Der Cluster umfaßt 50 Atome (8 Lanthan- und 42 Bor-Atome), die in 5 Schalen angeordnet sind. Als Schale wird die Gesamtheit aller Atome bezeichnet, die gleich weit vom Clustermittelpunkt entfernt sind und durch Punktsymmetrieoperationen ineinander übergehen. Die Daten der ersten Schalen in den Hexaboriden stehen in Tabelle 3 für den Fall eines Boroktaeders in der Clustermitte. Für diese Anordnung wird auch die Rechnung ausgeführt; die symmetrisierten Orbitale der ersten Borschale entsprechen dann den in Bild 2 gezeigten Wellenfunktionen. In der letzten Spalte von Tabelle 3 ist für Borschalen die Nummer der "Oktaederschale" angegeben, zu der die betreffenden Boratome gehören. Je höher die Nummer der Oktaederschale, umso weiter sind die betreffenden Oktaedermittelpunkte vom Clusterursprung entfernt. In Kapitel 2.1 wurde gezeigt, daß die Elektronenstruktur der Hexaboride von den Zuständen der Boroktaeder dominiert wird; aus diesem Grunde wird der Cluster nur aus solchen Borschalen aufgebaut, die zusammen vollständige Boroktaeder bilden: Schale 1 (Oktaederschale 1 mit 1 Oktaeder) und Schale 2, 4 und 6 (Oktaederschale 2 mit 6 Oktaedern).

Aus Gleichung (7) ist zu ersehen, daß zur Matrix T nur solche Drehimpulse  $l$  beitragen, für die  $\delta_l^i$  und damit  $t_l^i$  von 0 verschieden sind. Im Energiebereich der Valenzelektronen, der im Folgenden betrachtet wird, genügt also der maximale Drehimpuls  $f$  ( $l=3$ ) für Lanthan und  $p$  ( $l=1$ ) für Bor. Um  $d$ -Zustandsdichten am Boratom zu berechnen, ist der maximale Drehimpuls für die (Bor-)Schale 1 auf  $d$  ( $l=2$ ) heraufgesetzt worden (dadurch wird die Punktsymmetrie nicht verletzt). In der  $t$ -Matrix der Potentialstufe wird  $s$ - bis  $g$ -Streuung ( $l=4$ ) berücksichtigt.

Die atomaren Größen folgen aus der numerischen Integration der Dirac-Gleichung für das Kristallpotential von Bor und Lanthan. Die Phasenverschiebungen  $\delta_l^i$  und die atomaren Zustandsdichten  $n_l^{(0)i}$  ergeben sich nach einer Mittelung über die beiden Elektronenspininstellungen. Mit diesen Daten wird nach Gleichung (4) und (9) die inverse  $T$ -Matrix gebildet und invertiert. Ihre Dimension ist in der unsymmetrisierten Darstellung 351, in der symmetrisierten Darstellung zerfällt sie in 20 Blöcke mit den in Tabelle 4 angegebenen Dimensionen.

Tabelle 4 Dimensionen der T-Matrizen für verschiedene Größen des Clusters (Drehimpulse: Potentialstufe bis g, Metallatome bis f, Boratome bis p und Boratome in der 1. Schale bis d)

Anzahl der Schalen	Nummern der Schalen	Anzahl der Atome	Dimensionen der T-Matrizen unsymmetrisiert	Dimensionen der T-Matrizen									
				A <sub>1g</sub>	A <sub>1u</sub>	A <sub>2g</sub>	A <sub>2u</sub>	E <sub>g</sub>	E <sub>u</sub>	T <sub>1g</sub>	T <sub>1u</sub>	T <sub>2g</sub>	T <sub>2u</sub>
5	1-4, 6	50	351	17	2	5	8	21	8	16	30	22	19
9	1-7, 9, 10	146	1023	36	11	18	23	53	32	53	77	65	60
11	1-10, 12	194	1215	42	13	20	29	61	40	63	91	79	70

Partielle Kristallzustandsdichten werden nun mit Gleichung (11) bestimmt für ein Boratom in Schale 1 und ein Lanthanatom in Schale 3, da in der Clustermitte Randeffekte des Clusters am geringsten sind und die Zustandsdichten am ehesten denen des ausgedehnten Festkörpers entsprechen. Durch Auffüllen der Gesamtzustandsdichte mit den 27 Valenzelektronen pro Einheitszelle (La:  $5p^6, 5d^1, 6s^2$ ; B:  $2s^2, 2p^1$ ) ergibt sich die Fermienergie  $\mathcal{E}_F$ . Wird Gleichung (12) nicht über den Raum integriert, so ist mit (11) die ortsabhängige Zustandsdichte definiert. Integration über die Energie bis zur Fermienergie liefert die Ladungsdichte der Valenzelektronen. Aus ihr läßt sich durch Lösen der Poissongleichung ein neues Potential ermitteln.

Mit diesem Potential als Eingabe können neue Zustandsdichten, Ladungsdichten und Potentiale berechnet werden, und nach einigen derartigen Iterationen sollten die Ergebnisse selbstkonsistent werden. In der Praxis führt ein solches Vorgehen jedoch zu numerischen Instabilitäten. Sie lassen sich vermeiden, wenn jeweils mit einer Linearkombination von neuem und altem Potential weitergerechnet wird. Der Beimischungsfaktor des neuen Potentials liegt bei 0,05 bis 0,2, wobei der größere Wert bei den letzten Iterationen gewählt werden kann. Nach ca. 30 Iterationen ist die Selbstkonsistenz erreicht. Dieses schlechte Konvergenzverhalten tritt nur beim Lanthanhexaborid auf; die Ursachen werden später diskutiert. Für die Potentiale und Ladungsdichten der Coreelektronen werden während der gesamten Iterationen die unveränderten atomaren Daten verwendet (frozen core).

Die selbstkonsistenten Phasenverschiebungen  $\delta_e^i$  und atomaren Zustandsdichten  $n_i^{(0)}$  sind in Bild 5 bzw. 6 zu sehen, die selbstkonsistenten Kristallzustandsdichten für einen Cluster aus 5 Schalen in Bild 7 (gepunktet gezeichnet). Größere Cluster mit mehr Atomen führen zu keiner dramatischen Änderung der Zustandsdichte (Clustereffekt), die hauptsächlich Modifikation besteht in einer weiteren Aufspaltung der einzelnen Peaks. Dies ist auch aus Bild 7 (ausgezogene Linie) für einen Cluster aus 9 Schalen zu entnehmen. Der Clustereffekt ist wesentlich größer, wenn der Cluster nicht aus vollständigen Boroktaedern besteht. In diesem Fall gibt es an der Clusteroberfläche mehr gebrochene Bindungen zum umgebenden Festkörper, und der Cluster kann nicht mehr als iso-



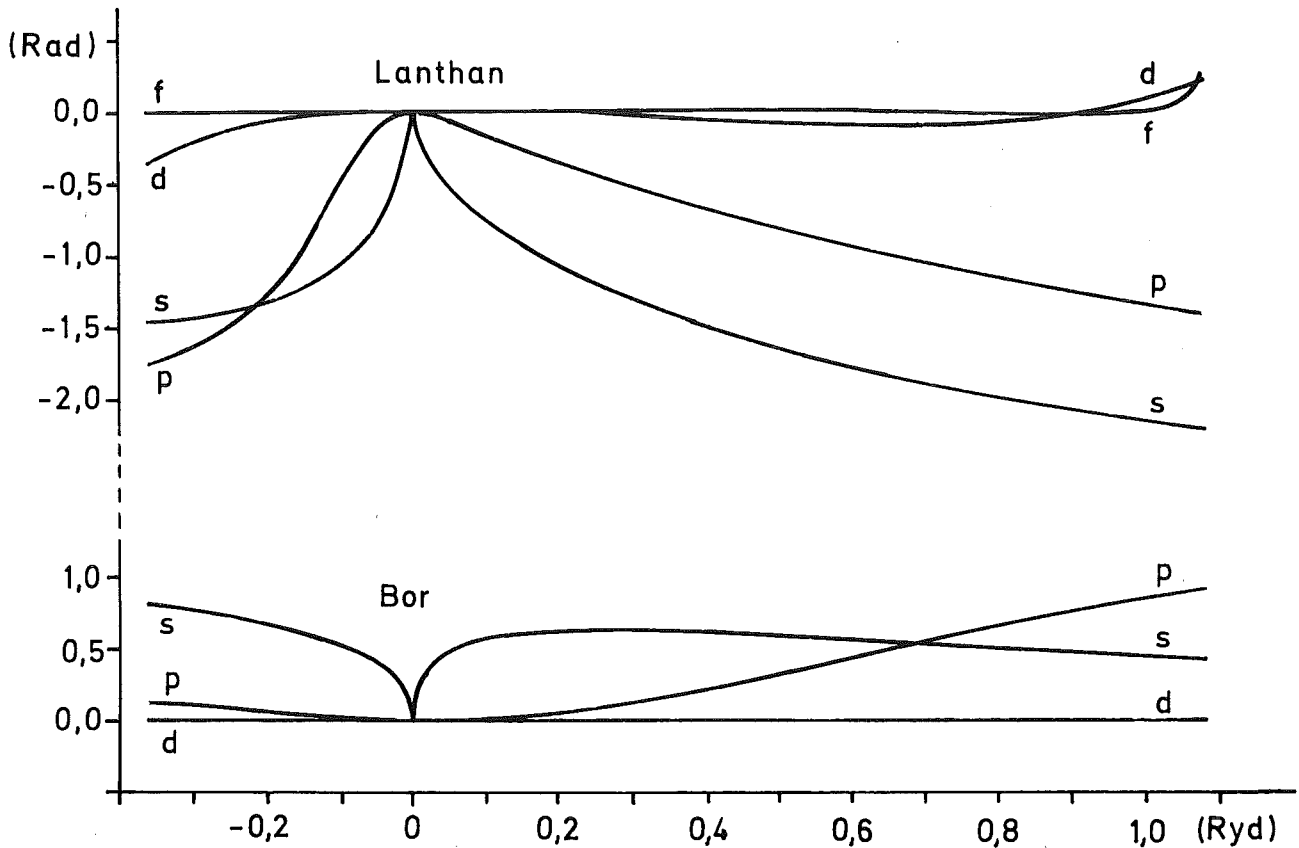


Bild 5 Selbstkonsistente Phasenverschiebungen in  $\text{LaB}_6$

liertes System behandelt werden. Kaum einen Clustereffekt findet man für Größen, die man nach einer Energieintegration erhält, also z.B. für die Fermienergie (0,03 Rydberg Unterschied zwischen 5- und 9-schaliger Rechnung) und für die Ladungsdichten (deshalb kann mit den selbstkonsistenten Potentialen eines 5-schaligen Clusters der Clustereffekt studiert werden). Vollständig beseitigen ließe sich der Clustereffekt durch passende Randbedingungen für die Greensche Funktion  $G$ . Ein solches Vorgehen ist im Anhang II beschrieben.

Bild 8 zeigt die partiellen Kristallzustandsdichten (9-schalige Ergebnisse). Bei -0,3 Ryd liegt ein Semicorezustand, der sich aus atomaren Lanthan-5p-Zuständen zusammensetzt. Infolgedessen dominiert hier der Lanthan-p-Beitrag zur Zustandsdichte. Bei -0,05 Ryd liegt ein Zustand mit hauptsächlich Bor-s- und -p-Charakter; er entspricht der  $A_{1g}$ -Wellenfunktion von Bild 2 und 3. Auch er hat nur eine geringe Breite auf der Energieskala, nämlich 0,05 Ryd.

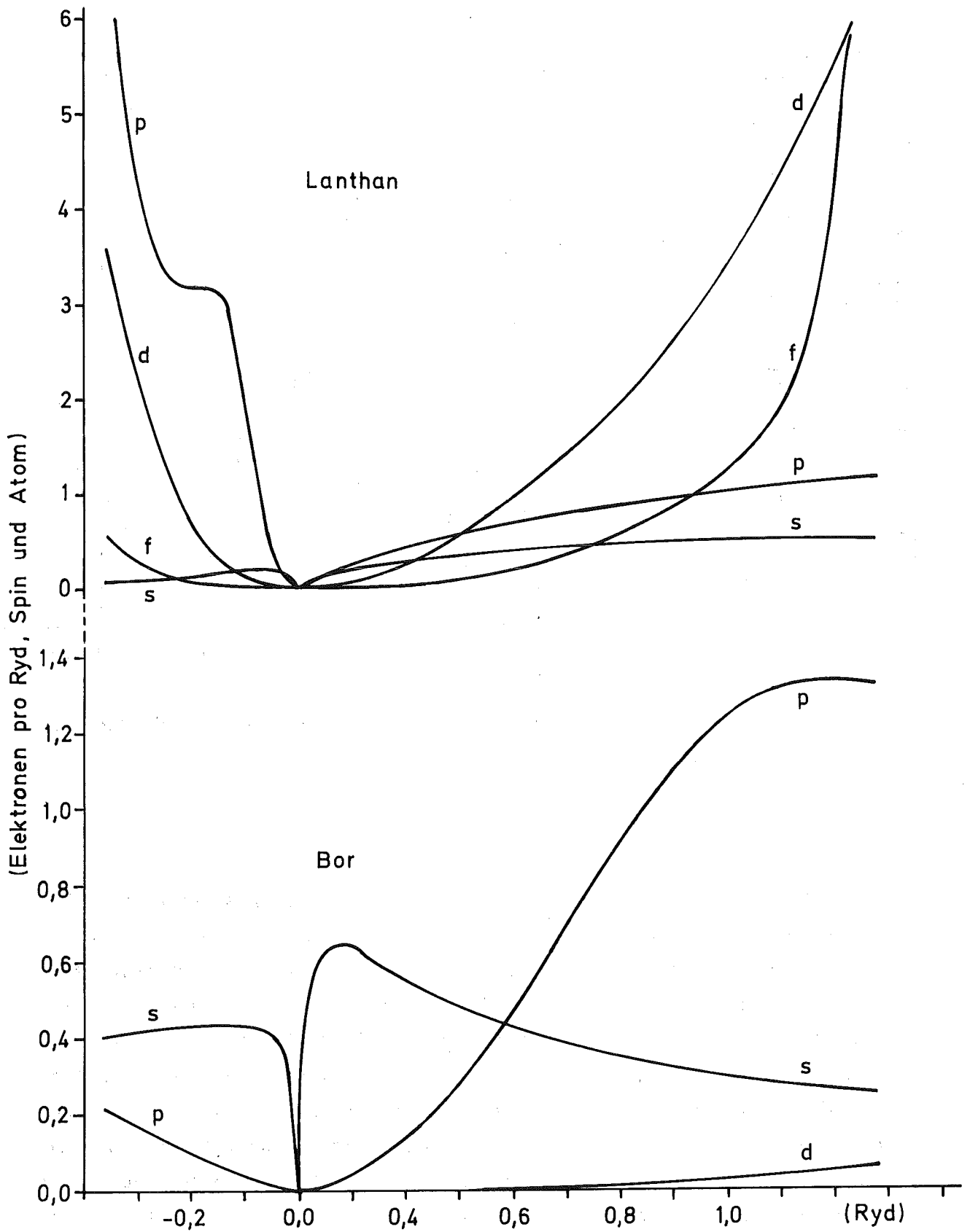


Bild 6 Selbstkonsistente atomare Zustandsdichten in  $\text{LaB}_6$

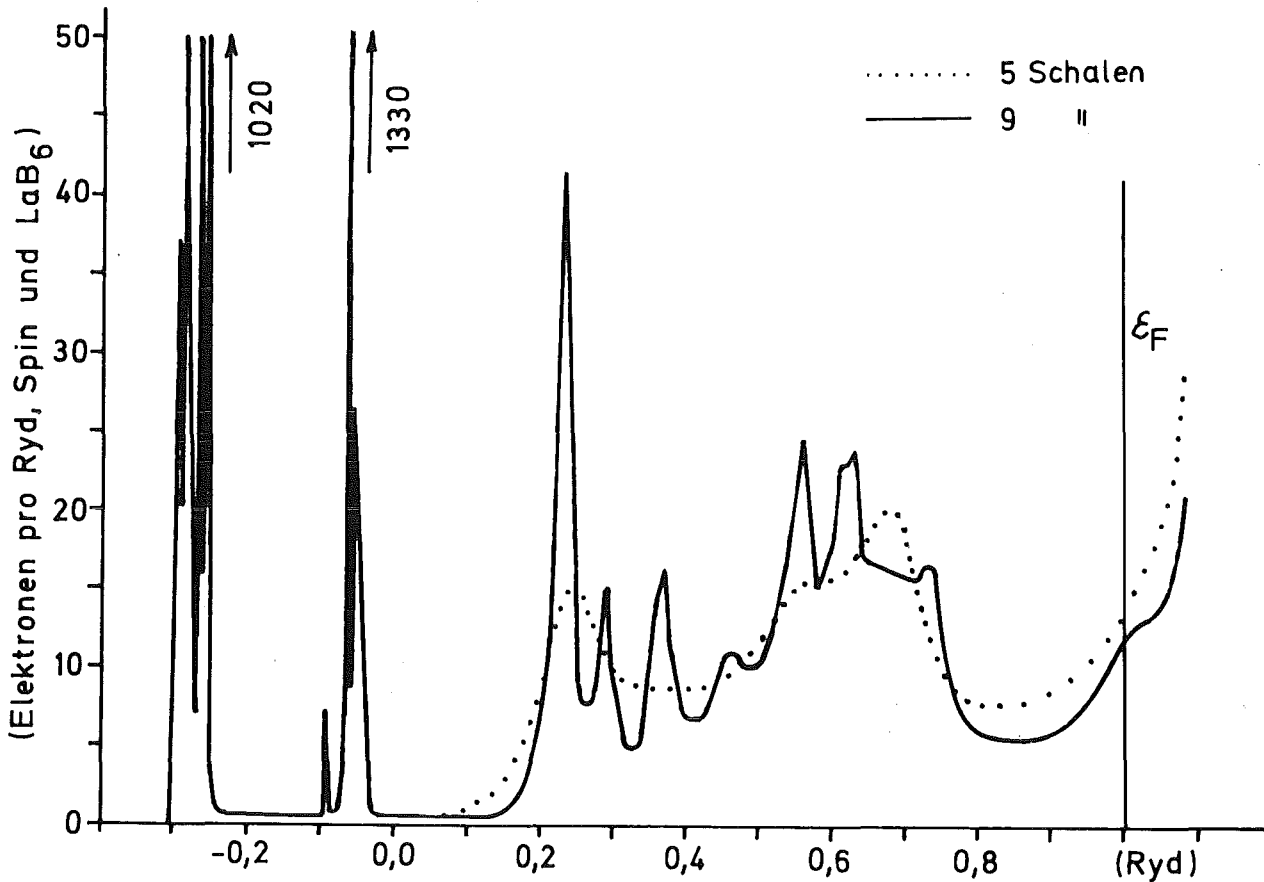


Bild 7 Selbstkonsistente Gesamtzustandsdichte in  $\text{LaB}_6$  für Cluster aus 5 und 9 Schalen

Solche schmalen, hohen und stark zerklüfteten Zustandsdichten bereiten Schwierigkeiten bei der numerischen Integration über die Energie (z.B. zur Bestimmung der Fermienergie oder der neuen Ladungsdichten). Abhilfe schafft die Berechnung der Zustandsdichte auf einem dichten Energieraster im Bereich der kritischen Stellen (maximal 200 Energiepunkte pro Iteration). Zusätzliche Fehler kommen von der Approximation der Wigner-Seitz-Zelle durch eine Kugel in Gleichung (12), diese können durch die exakte Wigner-Seitz-Zellen-Integration beseitigt werden (Anhang III). Die vom Restspektrum abseparierten Peaks werden von einem oder mehreren Bändern erzeugt, sie können deshalb eine gerade Anzahl von Elektronen aufnehmen. Für den Lanthan-p-Peak bei  $-0,3$  Ryd sind dies 6

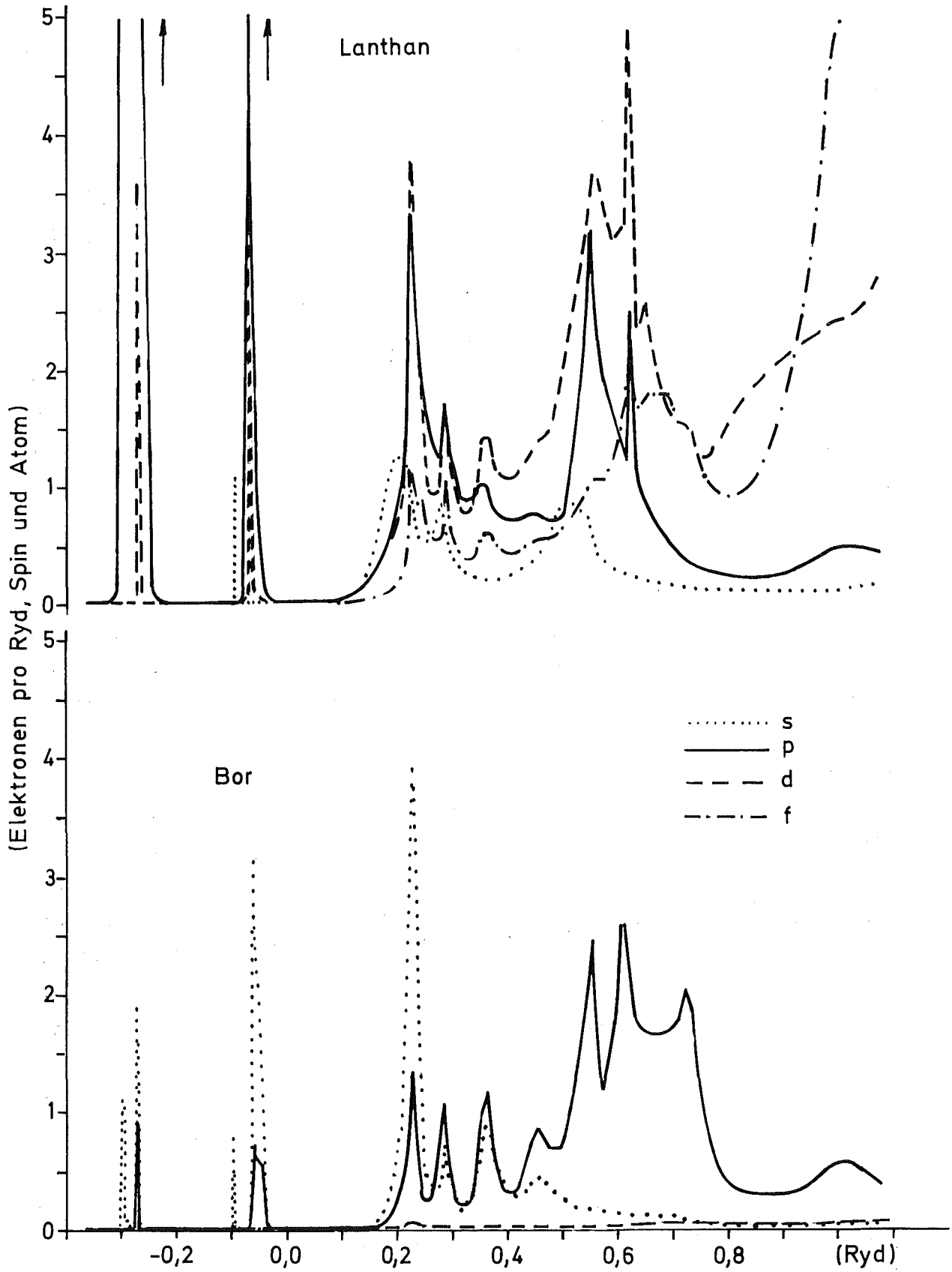


Bild 8 Selbstkonsistente partielle Kristallzustandsdichten in  $\text{LaB}_6$  für einen Cluster aus 9 Schalen

Elektronen (weil die zugehörigen 3 Bänder sich aus dem atomaren, dreifach entarteten Lanthan-5p-Niveau bilden) und für den Bor-Peak bei  $-0,05$  Ryd 2 Elektronen (weil das zugehörige Band am  $\sqrt{}$ -Punkt  $A_{1g}$ -Symmetrie hat).

Die Reihenfolge der Bor-Zustände auf der Energieskala ist in Übereinstimmung mit der tight-binding-Rechnung von /18/:  $A_{1g}$  bei  $-0,05$  Ryd,  $T_{1u}$  von  $0,15$  bis  $0,40$  Ryd,  $A'_{1g}$ ,  $T''_{1u}$  und  $E'_g$  von  $0,26$  bis  $0,58$  Ryd,  $T_{2g}$  von  $0,48$  bis  $0,84$  Ryd und  $T_{2u}$  daran anschließend bis  $1,9$  Ryd. Die bindenden Zustände liegen also tatsächlich bei tieferen Energien als die antibindenden. Zwischen  $T_{2g}$ - und  $T_{2u}$ -Bändern ist zwar keine Energielücke, aber sie sind im größten Teil der Brillouinzone energetisch voneinander getrennt und verursachen dadurch das Minimum in der Zustandsdichte bei  $0,85$  Rydberg. Die Fermikante liegt etwas über diesem Minimum im  $T_{2u}$ -Band bei  $1,003$  Ryd, wie es für das dreivalente Metallatom Lanthan nach /18/ zu erwarten ist.

In den Lanthan-Zuständen herrscht im größten Teil des Energiebereichs der Valenzelektronen der d-Charakter vor; ab  $0,9$  Rydberg nehmen die f-Zustände überhand, die bei  $1,14$  Rydberg (also über der Fermikante) ein Maximum in der Zustandsdichte verursachen. Die Zustandsdichte an der Fermikante beträgt (für einen 11-schaligen Cluster)  $10,97$  Elektronen pro Spin und Einheitszelle, davon stammen  $4,57$ , also  $42\%$ , von Lanthan-f-Zuständen.

Im Laufe der Selbstkonsistenzprozedur tritt in Übereinstimmung mit /18/ ein Ladungstransfer ein vom Lanthanatom zu den Boratomen. Dies macht sich dadurch bemerkbar, daß sich die Lanthanzustände aufgrund ihrer kleiner werdenden Coulombenergie zu tieferen Energien verschieben, so z.B. der La-5p-Semicorezustand von  $0,1$  Ryd (Mattheiss-Konstruktion) nach  $-0,3$  Ryd (selbstkonsistentes Ergebnis), er wandert also erst im Laufe der Iterationen unter den Bor- $A_{1g}$ -Zustand. Die Bor-Zustände dagegen verschieben sich zu höheren Energien, z.B.  $A_{1g}$  von  $-0,1$  Ryd nach  $-0,05$  Ryd aufgrund der zusätzlichen Elektronen am Boratom. Dies zeigt, daß für die Hexaboride eine selbstkonsistente Behandlung des Elektronensystems unbedingt erforderlich ist.

Aus Phasenverschiebungen und partiellen Zustandsdichten an der Fermikante können die Streukräfte  $\eta_i$  berechnet werden, welche die Elektron-Phonon-Kopplung bestimmen (siehe Kapitel 4.1). Die dafür relevanten Größen sind in Tabelle 5 zu finden.

Die Ergebnisse hängen von der Form des verwendeten Austausch- und Korrelationspotentials ab. Getestet wurde die  $X\alpha$ -Näherung /29/ ( $\alpha$ -Werte wie bei der Berechnung der atomaren Daten) sowie das Funktional von /26/. Die Unterschiede, die dadurch in den Zustandsdichten hervorgerufen werden, sind am größten nach der Mattheiss-Konstruktion, während sich die selbstkonsistenten Ergebnisse kaum noch unterscheiden. Daraus kann geschlossen werden, daß die genaue analytische Form des Austausch- und Korrelationspotentials kaum einen Einfluß auf die Ergebnisse hat, sofern diese nur selbstkonsistent bestimmt werden.

Zum Vergleich mit den hier berechneten Zustandsdichten bieten sich zwei neuere Bandstrukturrechnungen an. Die erste /33/ ist eine selbstkonsistente APW-Rechnung. Die damit berechnete Zustandsdichte (Bild 9) ist in befriedigender Übereinstimmung mit den Clusterergebnissen. Größere Unterschiede ergeben sich erst in der Nähe der Fermikante ( $\mathcal{E}_F = 1,05$  Ryd,  $n(\mathcal{E}_F) = 4,4 \dots 4,8$  Elektronen pro Rydberg, Spin und Einheitszelle), wo Lanthan-f-Zustände eine Rolle spielen, die in /33/ nicht berücksichtigt wurden. Eine Korrektur dieses Mangels über die Hybridisierung von Lanthan-f-Zuständen mit Bor-p-Zuständen wird von den gleichen Autoren in in /34/ beschrieben und liefert  $n(\mathcal{E}_F) = 6,7$  Elektronen pro Ryd, Spin und  $\text{LaB}_6$ . Dieser Wert stimmt mit den Clusterergebnissen ohne Lanthan-f-Zustände überein (6,4). Die Bandstruktur von /33/ und /34/ wird im Bereich 0,15 bis 0,82 Ryd unterhalb der Fermikante bestätigt durch winkelaufgelöste Messung der Photoelektronen an  $\text{LaB}_6$ -Einkristallen /35/.

Die zweite Bandstrukturrechnung (/31/ und /32/) ist nicht selbstkonsistent und benützt die LCAO-Methode. Die Ergebnisse stimmen nicht mit /33/ und /34/ überein: beispielsweise fehlt das schmale, isolierte  $A_{1g}$ -Band, und auch die Zustandsdichte an der Fermikante ist mit 3,35 Elektronen pro Rydberg, Spin und Einheitszelle zu klein.

Aussagen über die Zustandsdichte lassen sich experimentell mit Hilfe von XPS-Messungen gewinnen. Dazu erzeugt man mit Röntgenstrahlen Photoelektronen und mißt deren Energie- und Intensitätsverteilung. Unter Vernachlässigung von Übergangsmatrixelementen (Anhang IV) lassen sich daraus Bindungsenergien und relative Größe der Zustandsdichte bestimmen. Dies wurde in /36/ und /37/ für  $\text{LaB}_6$  gemacht. Im Energiebereich der Valenzelektronen können aufgrund der schlechten Auflösung nur zwei breite Maxima der Zustandsdichte gesehen werden, und zwar etwa 5 und 10 eV unter-

Tabelle 5 Elektronische Größen von  $\text{LaB}_6$  und  $\text{YB}_6$ , die in Gleichung (31) eingehen.

Verbindung	Sorte	$\delta_0$	$\delta_1$	$\delta_2$	$\delta_3$	$\frac{n_0}{n_0^{(0)}}$	$\frac{n_1}{n_1^{(0)}}$	$\frac{n_2}{n_2^{(0)}}$	$\frac{n_3}{n_3^{(0)}}$	$\eta$ (eV/Å <sup>2</sup> )
$\text{LaB}_6$ 11 Schalen $\mathcal{E}_F = 1,003 \text{ Ryd}$ $n(\mathcal{E}_F) = 10,86 \text{ Ryd}^{-1}$	La	0,915	-1,387	0,078	-0,024	0,109	0,347	0,361	1,056	0,255
	B	-2,701	0,889	0,019		0,173	0,397	1,382		0,594
$\text{YB}_6$ 11 Schalen $\mathcal{E}_F = 1,061 \text{ Ryd}$ $n(\mathcal{E}_F) = 8,87 \text{ Ryd}^{-1}$	Y	-2,021	1,892	3,148	-0,165	0,168	0,283	0,415	1,190	0,328
	B	-2,768	0,853	0,018		0,232	0,412	1,287		0,709

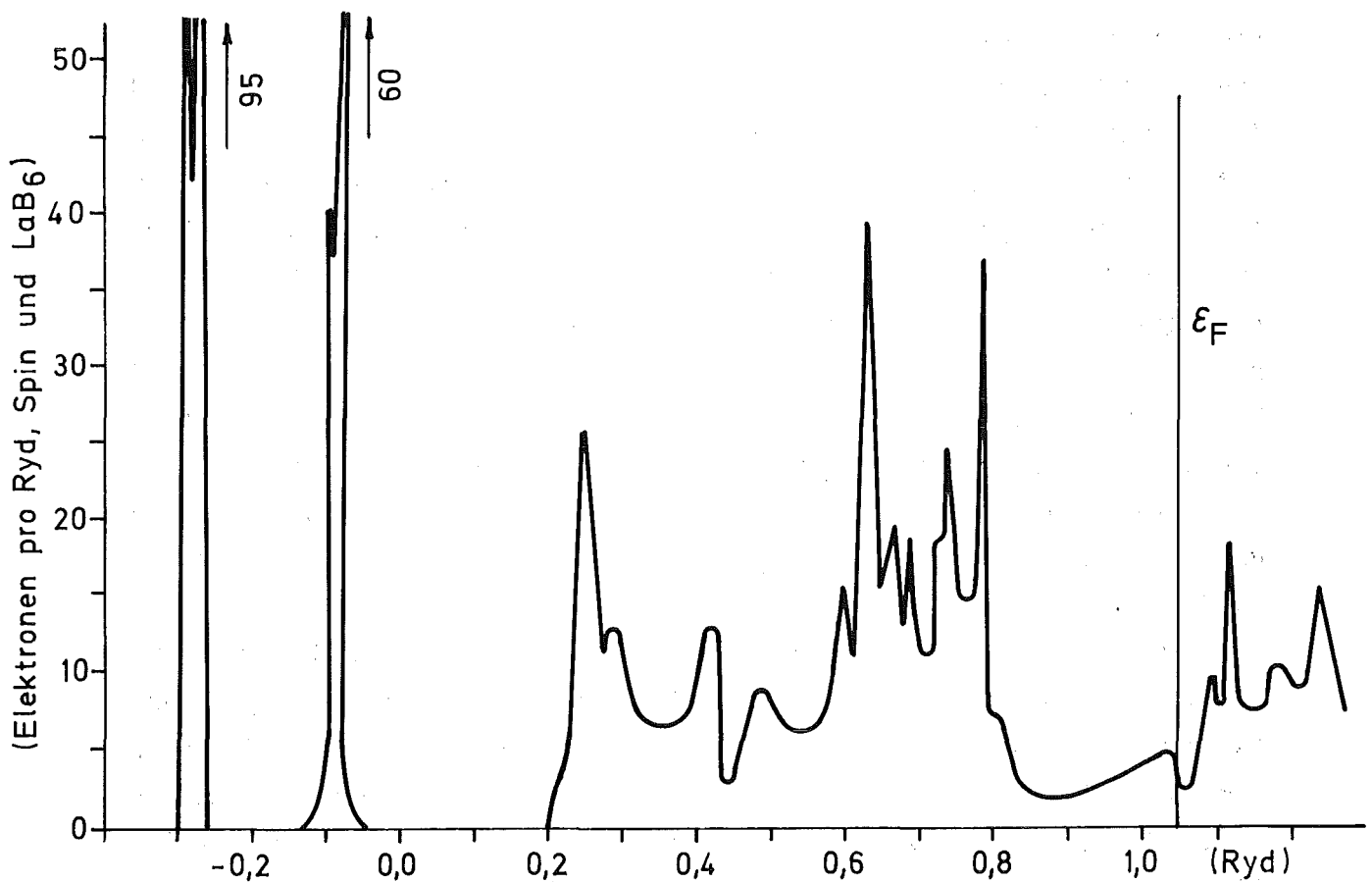


Bild 9 Gesamtzustandsdichte in LaB<sub>6</sub> nach /33/

halb der Fermienergie. Dies entspricht den Energien 0,27 und 0,63 Ryd in Bild 7, wo tatsächlich die Schwerpunkte zweier mehrfach aufgespaltener Maxima der Zustandsdichte liegen. Aus /37/ läßt sich auch die Lage des La-5p-Semiconeniveaus entnehmen, das durch relativistische Effekte aufgespalten ist:  $5p_{1/2}$  bei -0,48 und  $5p_{3/2}$  bei -0,32 Ryd auf der Skala von Bild 7, während der berechnete Wert etwa -0,3 Ryd ist. Der Unterschied zur Clusterrechnung rührt davon her, daß in dieser solche relativistischen Effekte nicht berücksichtigt wurden.

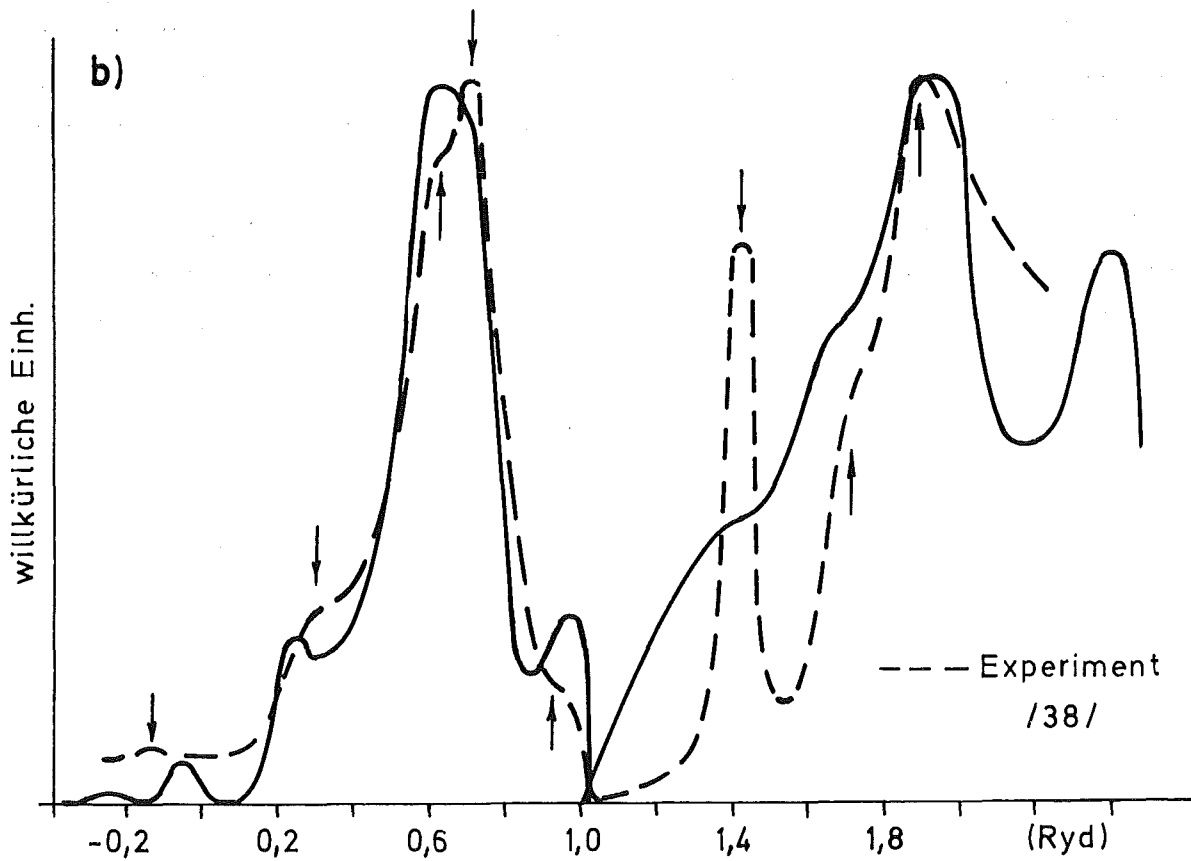
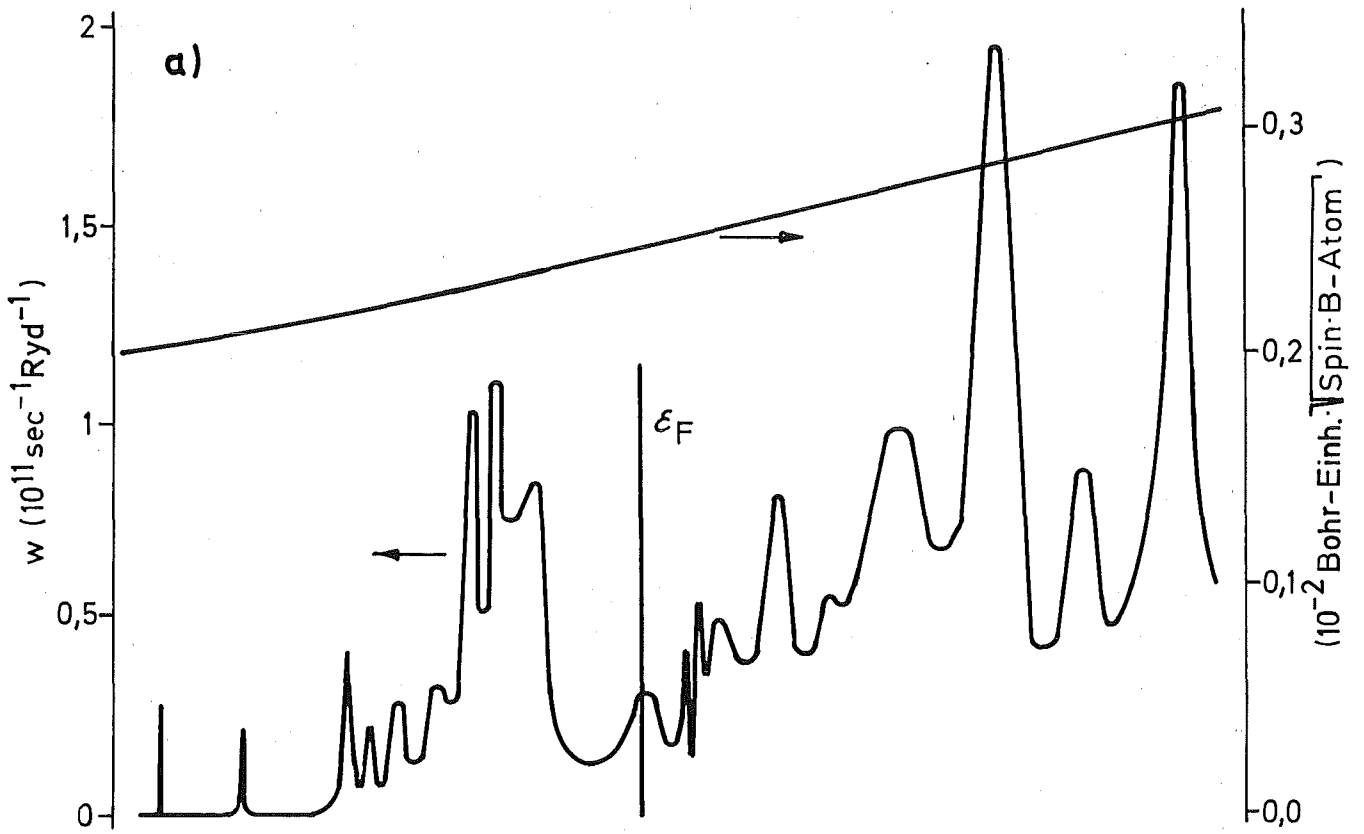
Genauere Informationen über die Bor-p-Zustände erhält man durch Bremsstrahlungsexperimente, bei denen der Festkörper mit Elektronen so hoher Energie angeregt wird, daß ein Elektron aus der Bor-K-Schale he-



rausgeschlagen werden kann. Die Bor-p-Valenzelektronen machen danach einen strahlenden Übergang in diesen Corezustand, und aus Energie- und Intensitätsverteilung der emittierten Photonen lassen sich Rückschlüsse auf die partielle Bor-p-Zustandsdichte ziehen. Die mathematische Herleitung der Übergangsrate im Rahmen der Clustermethode geschieht im Anhang IV, die damit berechneten Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit dem Experiment /38/, wenn eine Gauss'sche Auflösungskurve der Halbwertsbreite 1,2 eV (volle Breite bei halber Höhe) berücksichtigt wird (Bild 10). Die Abweichungen der gemessenen Werte (Tabelle in /38/, in Bild 10 durch Pfeile markiert) von den gerechneten betragen weniger als 0,5 eV, nur beim Maximum, das vom  $A_{1g}$ -Zustand verursacht wird, ist es 1 eV. Die Halbwertsbreite des Emissionsmaximums bei 0,65 Ryd ist 3,7 eV, gemessen wurden 3,5 eV.

Es fällt auf, daß die durch Rechnung ermittelte Auflösungs-Halbwertsbreite von 1,2 eV wesentlich größer ist als die von den Experimentatoren /38/ angegebene (0,2 eV, und 0,18 eV Breite des Bor-K-Niveaus). Der Unterschied könnte von der kurzen Lebensdauer des Lochs in der K-Schale herrühren. Allerdings ergibt sich aus der Übergangswahrscheinlichkeit von Bor-p-Valenzelektronen in die unbesetzte K-Schale nur eine Energieverbreiterung von ca. 0,73 meV. Die größte Übergangswahrscheinlichkeit hat möglicherweise das angeregte, ehemalige Bor-1s-Elektron, welches in einem Zustand oberhalb der Fermienergie sitzen kann ("Röntgenexciton"), der eine Halbwertsbreite von 1 eV hat /38/; die gleiche kurze Lebensdauer bzw. die gleiche Energieverbreiterung wird folglich dem Loch in der K-Schale aufgezwungen.

Bild 10 a) Übergangsmatrixelemente (Skala rechts) nach Gl.(IV.4) und nach Gl.(IV.3) berechnete Übergangswahrscheinlichkeiten für Röntgenstrahlenemissions- sowie Photoelektronenspektren in  $LaB_6$  (Skala links). b) Durchgezogene Kurve: Berechnete Intensität der Spektren aus Bild 10a nach Faltung mit den im Text erwähnten Auflösungsfunktionen. Gestrichelte Kurve: Experimentelle Spektren /38/. Pfeile: Markante Stellen in den gemessenen Spektren (Tabelle in /38/)



Mit den eben beschriebenen Röntgenstrahlen-Emissionsmessungen kann die Zustandsdichte unterhalb der Fermikante bestimmt werden. Zustände oberhalb der Fermikante lassen sich durch Photoelektronenexperimente bestimmen, wenn die Energie der einfallenden Photonen groß genug ist, um Coreelektronen anzuregen. Die Übergangswahrscheinlichkeit wird genauso berechnet wie für die Röntgenstrahlen-Emission, die Ergebnisse sind ebenfalls in Bild 10 eingezeichnet. Die Abweichungen von den gemessenen Werten (Tabelle in /38/) betragen weniger als 0,5 eV, wenn für die experimentelle Auflösung eine Halbwertsbreite von 2,8 eV angenommen wird. Das experimentelle Maximum bei 1,4 Ryd wird von dem oben erwähnten Excitonenzustand verursacht und kommt in dem berechneten Einteilchenspektrum nicht vor.

Die Zustandsdichte an der Fermikante (in Elektronen pro Rydberg, Spin und  $\text{LaB}_6$ ) wurde von mehreren Autoren über die Messung der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen bestimmt /40/: 7,47 und 9,77 von /39/, 13,64 von Referenz 20 in /31/ und 9,77 von /46/. Diese Zahlen können allerdings nicht direkt mit den Bandstrukturwerten verglichen werden, da sie durch die Elektron-Phonon-Kopplung um den Faktor  $(1+\lambda)$  größer sind als letztere. Wie in Kapitel 4.2 gezeigt wird, ist für  $\text{LaB}_6$  der McMillan-Parameter  $\lambda = 0,38$ . Aufgrund tiefliegender Phononenmoden in  $\text{LaB}_6$  (bei 13 meV, siehe Kapitel 3.2) ist die rechnerische Trennung der gemessenen spezifischen Wärmen in den elektronischen und den phononischen Teil schwierig und führt zu einer Unterschätzung der Zustandsdichte an der Fermikante (siehe Kapitel 3.4). Als beste Messung wird daher der größte Meßwert betrachtet (13,64), der zu einer Bandstruktur-Zustandsdichte von 9,88 Anlaß gibt; die 11-schalige Clusterrechnung liefert 10,97.

## 2.4 ELEKTRONENSTRUKTUR VON YTTRIUMHEXABORID

Die Clusterrechnung für  $YB_6$  wird wie bei  $LaB_6$  durchgeführt. Unterschiedlich sind die Gitterkonstante (Tabelle 1), die Valenzelektronen des Metallatoms ( $Y4d^1$  und  $5s^2$ ), sowie Coreladungsdichte und -Potential des Metallatoms. Selbstkonsistenz wird erreicht nach etwa 10 Iterationen mit Beimischungsfaktoren zwischen 0,2 und 0,3. Schwierigkeiten wie beim  $LaB_6$  wegen der schmalen 5p-Semicorezustände und der f-Zustände an der Fermikante gibt es beim  $YB_6$  nicht. Die selbstkonsistenten Ergebnisse sind in Bild 11 (Phasenverschiebungen) und 12 (atomare Zustandsdichten) zu sehen.

Die partiellen Zustandsdichten (Bild 14) und die Gesamtzustandsdichte (Bild 13) wurden mit einem 9-schaligen Cluster berechnet. Die Reihenfolge der Bor-Zustände auf der Energieskala stimmt auch für  $YB_6$  mit /18/

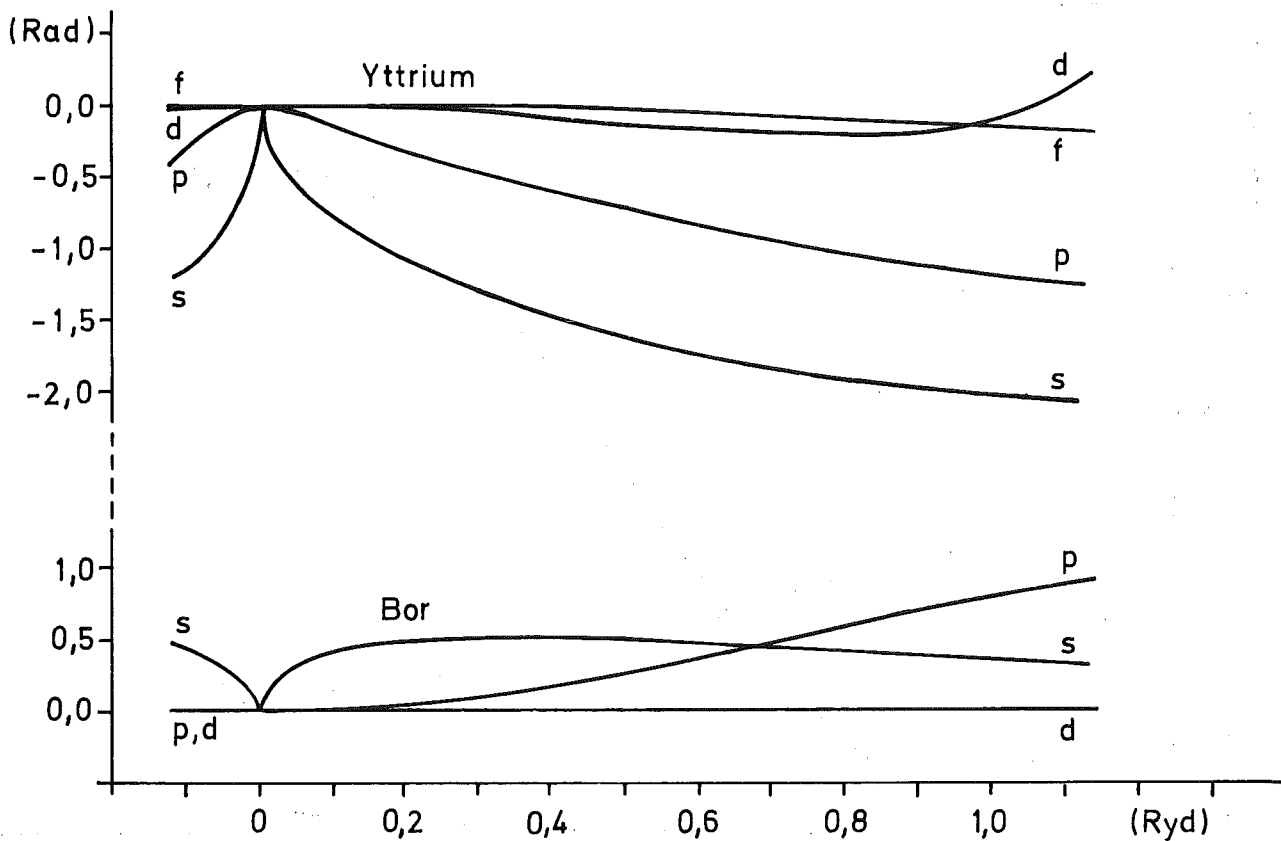


Bild 11 Selbstkonsistente Phasenverschiebungen in  $YB_6$

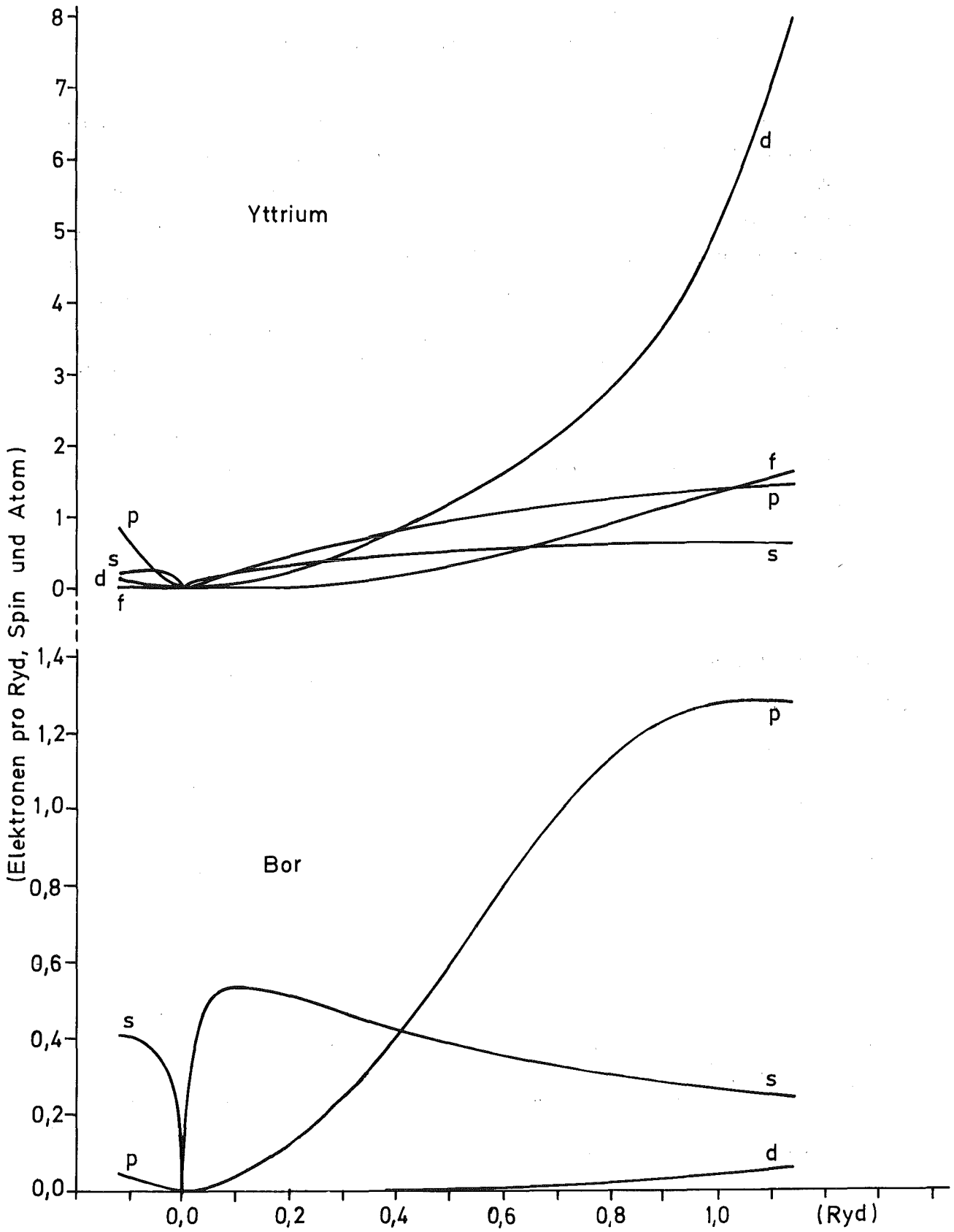


Bild 12 Selbstkonsistente atomare Zustandsdichten in YB<sub>6</sub>

überein:  $A_{1g}$  bei 0,01 Ryd,  $T_{1u}$  von 0,20 bis 0,45 Ryd,  $A_{1g}^I$ ,  $T_{1u}^I$  und  $E_g^I$  von 0,3 bis 0,68 Ryd,  $T_{2g}$  von 0,5 bis 0,9 Ryd und  $T_{2u}$  oberhalb von 0,90 Ryd. Die Fermikante liegt bei 1,061 Ryd, also im  $T_{2u}$ -Bereich.

Die Yttrium-Zustände haben hauptsächlich d-Charakter mit f-Beimischung oberhalb 0,6 Ryd. Die Zustandsdichte an der Fermikante beträgt 8,87 Elektronen pro Rydberg, Spin und  $YB_6$  (für einen 11-schaligen Cluster), davon stammen 55% vom Yttrium-Atom.

Zwischen der Zustandsdichte von  $LaB_6$  und  $YB_6$  besteht wenig Unterschied. Dies rührt daher, daß die Bor-Zustände aufgrund der hohen Bor-dichte (6 Atome pro Einheitszelle) die Metallzustände dominieren. Abweichungen treten unterhalb muffin-tin-zero auf (Yttrium hat keine 5p-Elektronen) sowie in der Nähe der Fermikante, wo in  $LaB_6$  Lanthan-f-Zu-

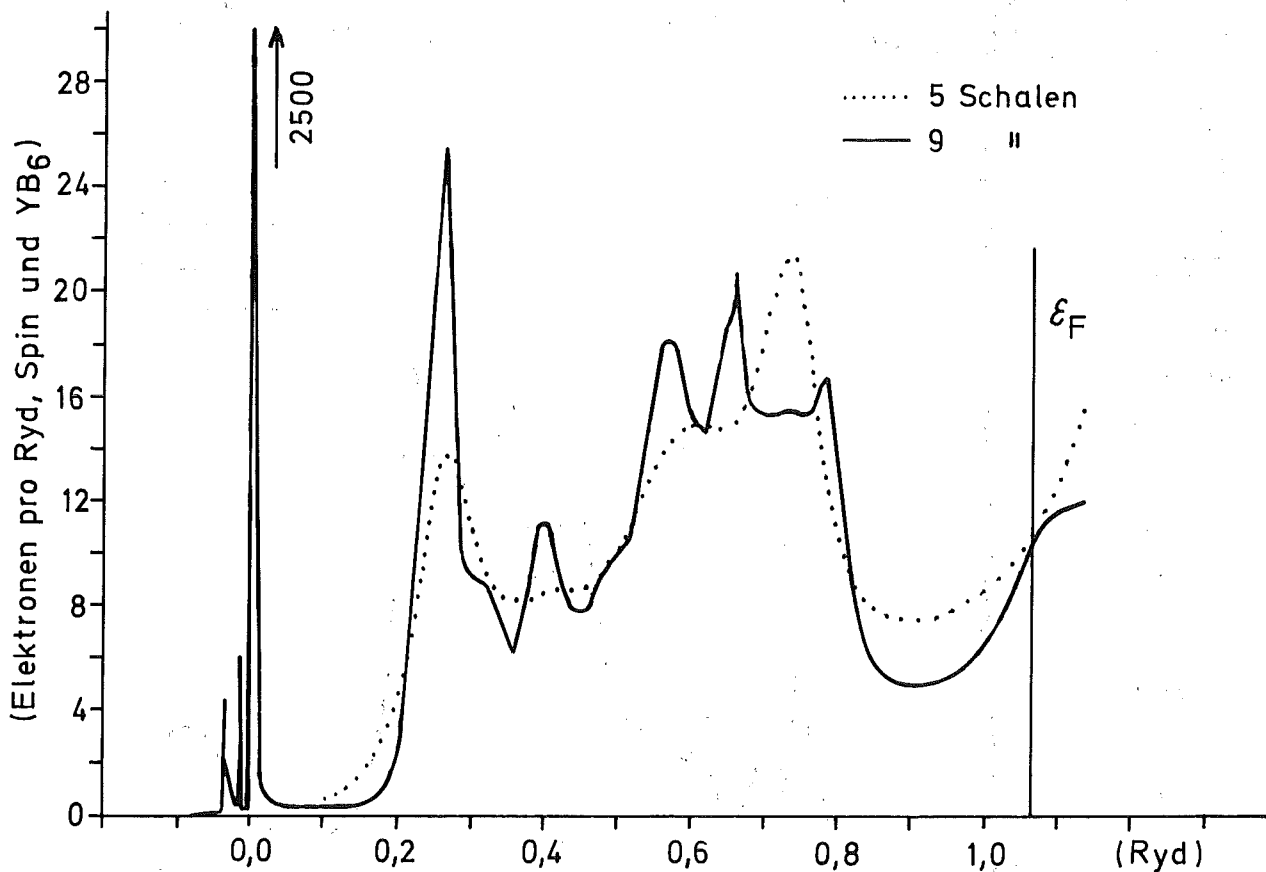


Bild 13 Selbstkonsistente Gesamtzustandsdichte in  $YB_6$  für Cluster aus 5 und 9 Schalen

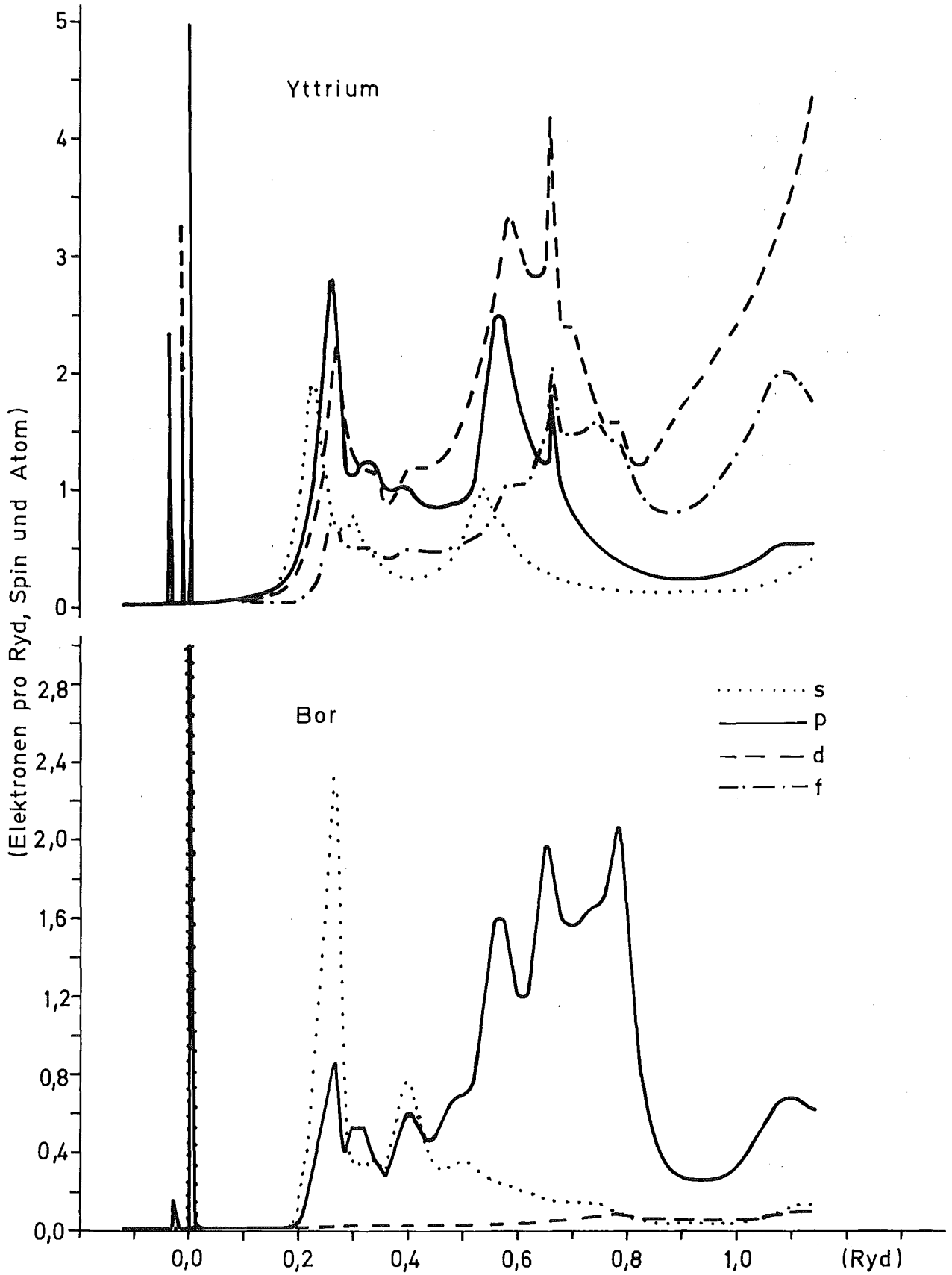


Bild 14 Selbstkonsistente partielle Kristallzustandsdichten in  $YB_6$  für einen Cluster aus 9 Schalen

stände vorherrschen. Diesen Lanthan-f-Zuständen mit ihrer hohen partiellen Zustandsdichte ist es auch zu verdanken, daß  $\text{LaB}_6$  eine etwas niedrigere Fermienergie hat als  $\text{YB}_6$ , trotz der gleichen Valenzelektronenzahl in beiden Substanzen.

Nur eine andere Bandstrukturrechnung für Yttriumhexaborid existiert (/31/ und /32/). Diese eignet sich nicht zum Vergleich, da sie nicht selbstkonsistent ist.

An Experimenten ist eine XPS-Messung für  $\text{YB}_6$  bekannt /43/. Diese liefert aufgrund schlechter Auflösung nur zwei Maxima in der Zustandsdichte 7,5 und 14,0 eV unterhalb der Fermikante, dies entspricht 0,51 und 0,03 Ryd auf der Skala von Bild 13. Laut Bild 13 sollten die Meßwerte etwa bei 0,70 und 0,25 Ryd liegen. Die Diskrepanz wird wahrscheinlich verursacht von der schwierigen experimentellen Bestimmung der Fermienergie; ist diese um 2,7 eV zu hoch festgelegt worden, dann sind Experiment und Rechnung in Übereinstimmung.

Die Zustandsdichte an der Fermikante kann bestimmt werden über die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen. /44/ mißt 8,14 Elektronen pro Rydberg, Spin und Einheitszelle. Mit einem McMillan-Parameter von 0,56 (Kapitel 4.3) sollte deshalb der Bandstrukturwert 5,22 sein, berechnet wurde 8,87 (11-schaliger Cluster).

Um diesen Unterschied zu erklären ist es nützlich, die experimentelle Auswertungsmethode zu untersuchen. Die spezifische Wärme des Festkörpers hat bei tiefen Temperaturen T die Form /40/

$$c = c_{el} + c_{ph} = \gamma T + \beta T^3 \quad (13)$$

Der erste Term rührt vom Elektronensystem her, und die Konstante  $\gamma$  ist proportional zur Zustandsdichte an der Fermikante. Der zweite Term stammt vom Phononensystem unter der Annahme eines Debye-Spektrums für die Phononenzustandsdichte. Um  $\gamma$  zu bestimmen ist es üblich,  $c/T$  über  $T^2$  aufzutragen;  $\gamma$  ergibt sich dann als Ordinatenabschnitt bei  $T=0$ . Die Genauigkeit dieser Extrapolation hängt davon ab, ob der Phononenterm in Gleichung (13) wirklich  $\sim T^3$  ist. Ungenauigkeiten sind zu erwarten, falls im Phononenspektrum energetisch tiefliegende Moden auftreten wie im  $\text{YB}_6$  (bei 10 meV, siehe Kapitel 3.4).



Die Abweichungen des phononischen Teils der spezifischen Wärme von  $T^3$  können abgeschätzt werden. Dazu wird ein vereinfachtes Phononenspektrum verwendet, das aus einem Debye-Teil besteht sowie einem Einstein-Peak bei 10 meV mit dem Gewicht 3 (Translations-)Moden. Höhere Phononenenergien tragen kaum zur spezifischen Wärme bei Temperaturen  $< 15\text{K}$  bei und werden deshalb vernachlässigt. Der Debye-Teil des Spektrums liefert den bekannten  $T^3$ -Term von Gleichung (13), der zur richtigen Extrapolation von  $\gamma$  führt. Zur Fehlerabschätzung von  $\gamma$  genügt es also, den Bei-

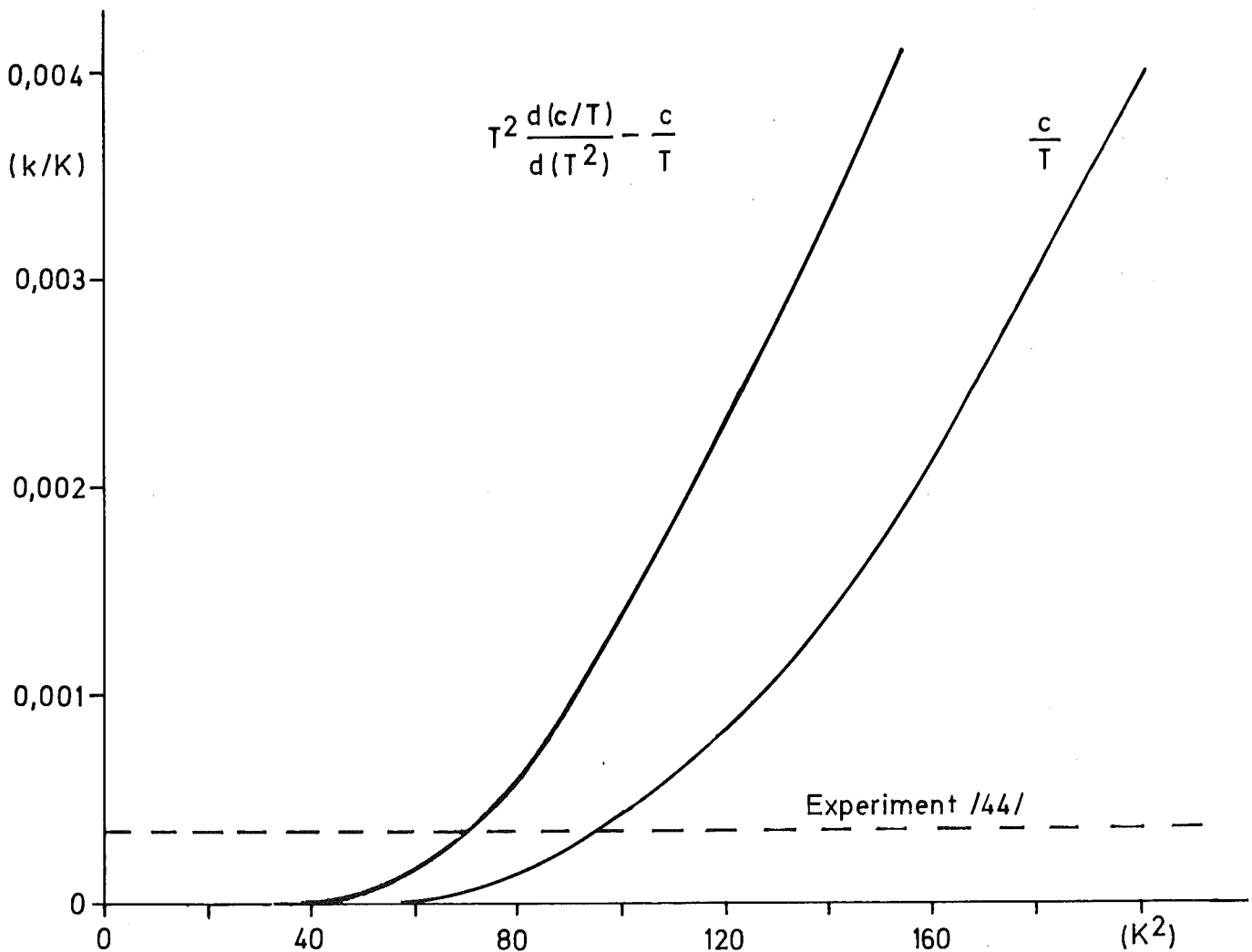


Bild 15 Spezifische Wärme, die durch die Einsteinmoden bei 10 meV in  $\text{YB}_6$  verursacht wird (Kurve rechts), sowie Fehler von  $\gamma$  aufgrund linearer Extrapolation dieser Kurve auf  $T = 0$  (Kurve links). Gestrichelt ist der von /44/ gemessene  $\gamma$ -Wert eingezeichnet.

trag des Einstein-Peaks zur spezifischen Wärme zu betrachten. Dieser ist nach /8/

$$\frac{c}{T} = \frac{3k}{T} \left( \frac{10 \text{ meV}}{kT} \right)^2 e^{-\frac{10 \text{ meV}}{kT}} \quad \text{für } kT \ll 10 \text{ meV} \quad (14)$$

mit  $k$  = Boltzmann-Konstante. Der Verlauf von  $c/T$  nach Gleichung (14) mit  $T^2$  ist in Bild 15 aufgezeichnet. Durch die lineare Extrapolation wird  $\gamma$  unterschätzt, und zwar um

$$\left| \frac{c}{T} - T^2 \frac{d(c/T)}{dT^2} \right| = \frac{c}{2T} \left( \frac{10 \text{ meV}}{kT} - 5 \right) \quad (15)$$

Auch dieser Fehler ist in Bild 15 eingetragen, ebenso die Größe des gemessenen  $\gamma$ -Werts (gestrichelte Gerade).

Die spezifische Wärme des normalleitenden Metalls wurde von /44/ bis zu 7,1 K herunter gemessen, wo Supraleitung einsetzt. Wenn man annimmt, daß die lineare Extrapolation auf  $T=0$  aufgrund der Daten zwischen 7 und 9 K vorgenommen wurde, dann entnimmt man Bild 15, daß dadurch ein Fehler entstand, der etwa die gleiche Größe hat wie das gemessene  $\gamma$ . Der berechnete Wert der Zustandsdichte an der Fermikante (8,87 Elektronen pro Rydberg, Spin und  $YB_6$ ) ist deshalb verträglich mit dem gemessenen Wert (5,22 + 100%).

## 2.5 ELEKTRONENSTRUKTUR VON CALCIUMHEXABORID

Die Clusterrechnung für  $CaB_6$  verläuft wie bei  $LaB_6$  und  $YB_6$ . Die 2 Valenzelektronen des Metallatoms haben im atomaren Calcium die Quantenzahlen  $4s^2$ . Selbstkonsistenz wird nach 8 Iterationen mit Beimischungsfaktoren zwischen 0,2 und 0,5 erreicht. Selbstkonsistente Ergebnisse sind in Bild 16 (Phasenverschiebungen) und 17 (atomare Zustandsdichten) zu sehen.

Partielle Kristallzustandsdichten (Bild 19) und die Gesamtzustandsdichte (Bild 18) wurden für einen 9-schaligen Cluster bestimmt. Wieder stimmt die energetische Lage der Bor-Zustände mit /18/ überein:  $A_{1g}$  bei

-0,2 Ryd,  $T_{1u}$  von 0,18 bis 0,46 Ryd,  $A_{1g}'$ ,  $T_{1u}''$  und  $E_g'$  von 0,26 bis 0,62 Ryd,  $T_{2g}$  von 0,50 bis 0,86 Ryd und  $T_{2u}$  daran anschließend. Die Calciumzustände haben im Energiebereich der Valenzelektronen hauptsächlich d-Charakter.

Die Fermienergie liegt bei 1,026 Ryd, die Zustandsdichte an der Fermikante beträgt 8,59 Elektronen pro Rydberg, Spin und Einheitszelle. Es wurde also nicht das nach Kapitel 2.1 erwartete Gap des Halbleiters  $CaB_6$  gefunden. Dies rührt daher, daß die Clusterrechnung als Ortsraum-methode nicht in der Lage ist, Bandlücken zu erzeugen, welche von der Translationssymmetrie des unendlich ausgedehnten Kristalls verursacht werden. Tatsächlich zeigen die Clusterergebnisse für größere Schalen-zahlen den Trend zum Halbleiter: das Minimum in der Zustandsdichte bei

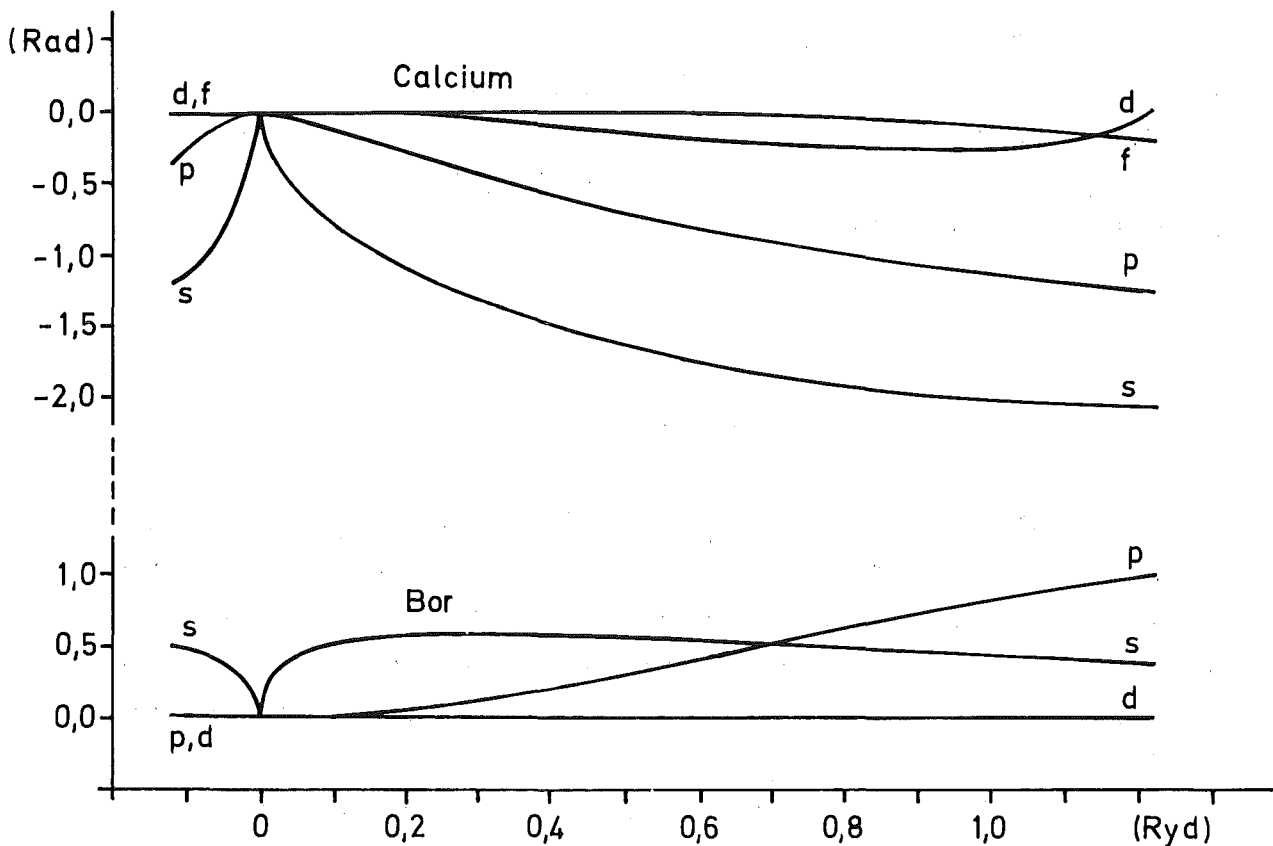


Bild 16 Selbstkonsistente Phasenverschiebungen in  $CaB_6$

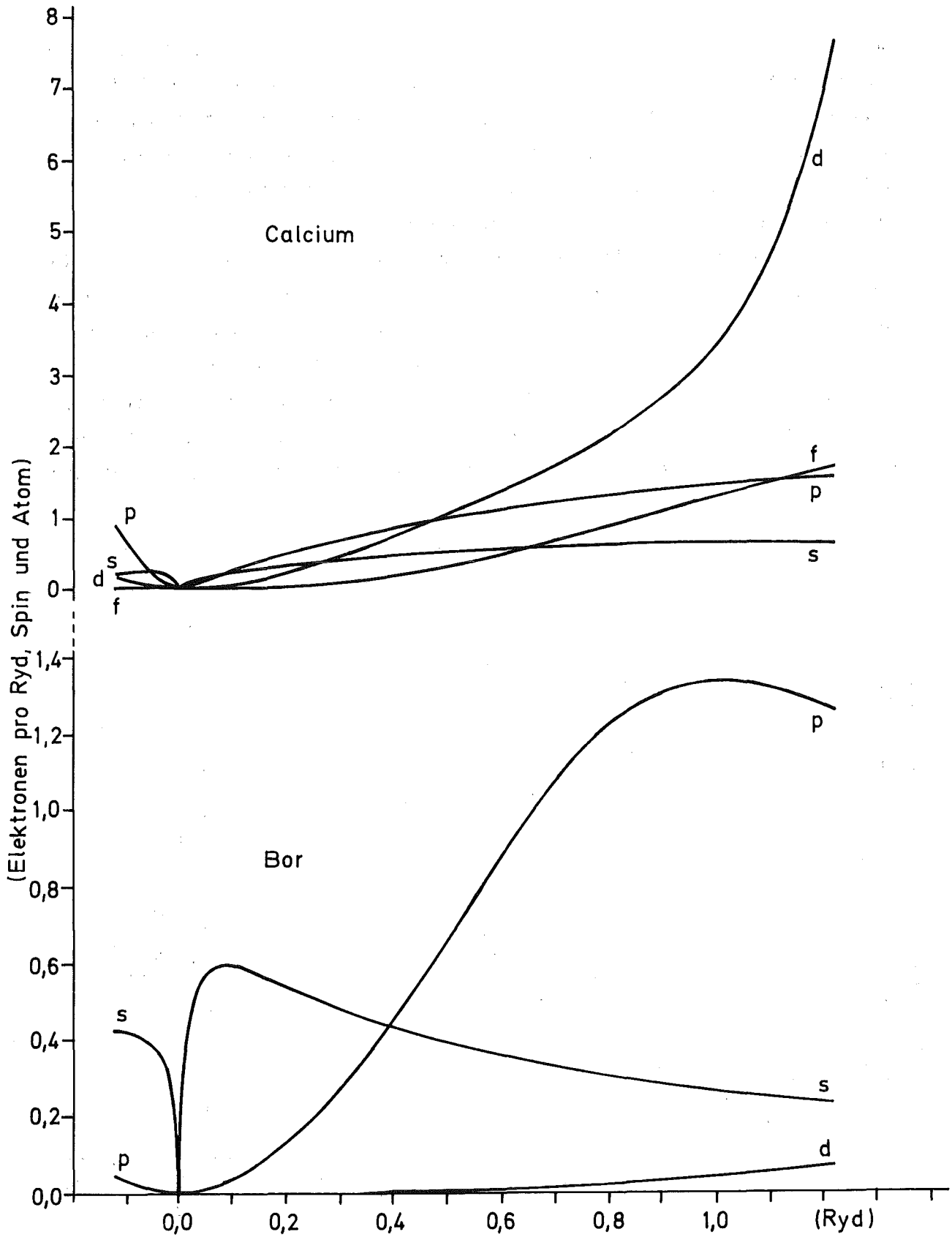


Bild 17 Selbstkonsistente atomare Zustandsdichten in  $\text{CaB}_6$

der Fermikante wird kleiner, und zwar (in Elektronen pro Rydberg, Spin und Einheitszelle) 5,96 (5 Schalen), 3,41 (9 Schalen) und 2,95 (11 Schalen); der Verlauf der Zustandsdichte in diesem Energiebereich für 5, 9 und 11 Schalen wurde ebenfalls in Bild 18 eingezeichnet. Daß die Fermikante nicht genau durch das Minimum der Zustandsdichte geht liegt an der sphärischen Approximation von Gleichung (12).

Eine der wenigen quantitativen Bandstrukturrechnungen, in denen die Calcium-d-Zustände berücksichtigt werden, ist /45/. Dort wird eine selbstkonsistente APW-Rechnung ausgeführt unter Einschluß relativistischer Effekte (außer Spin-Bahn-Kopplung). Die Übereinstimmung der Zustandsdichte mit der von Bild 18 ist befriedigend, bis auf den Energiebereich um die Fermikante (Bild 20). In /45/ wird ferner gezeigt, daß erst der Einfluß von nichtsphärischen Potentialanteilen außerhalb der

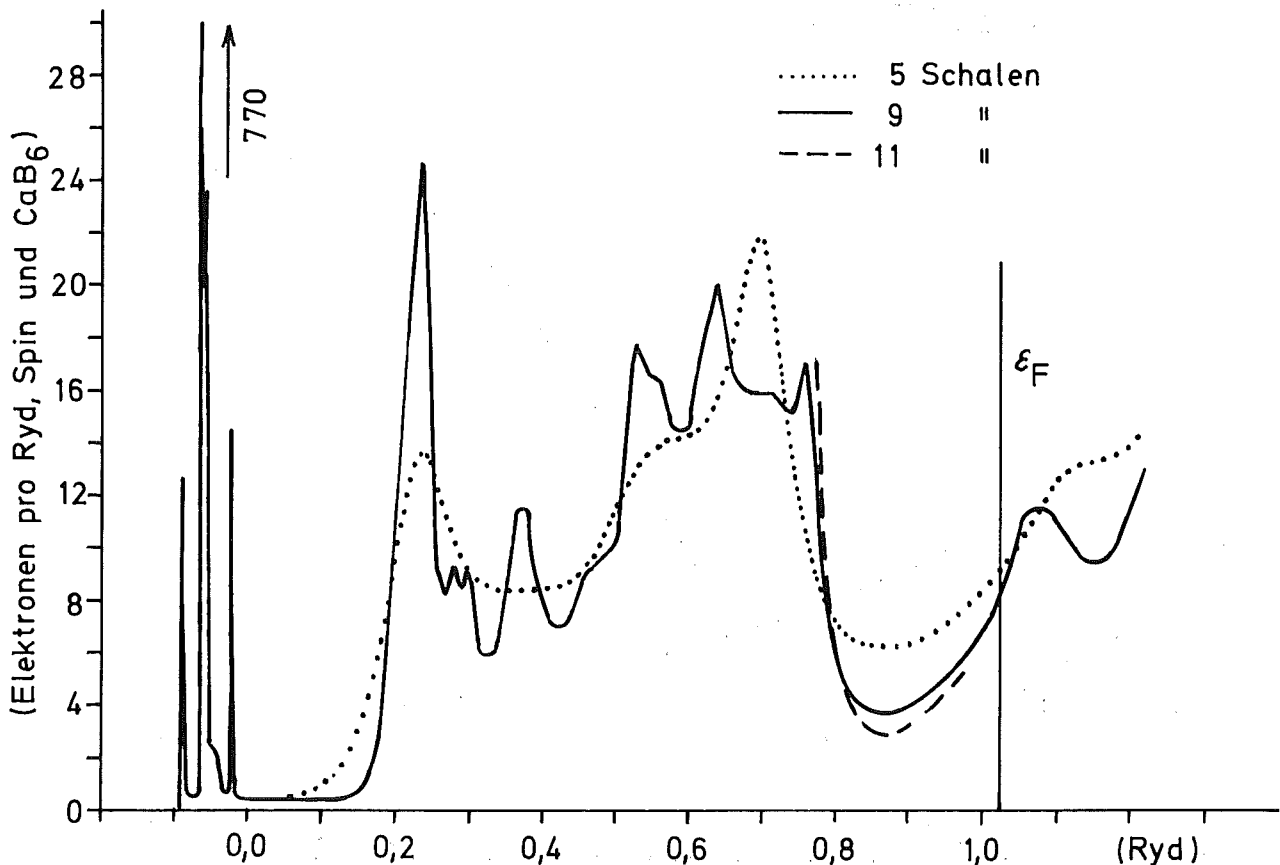


Bild 18 Selbstkonsistente Gesamtzustandsdichte in  $\text{CaB}_6$  für Cluster aus 5, 9 und 11 Schalen

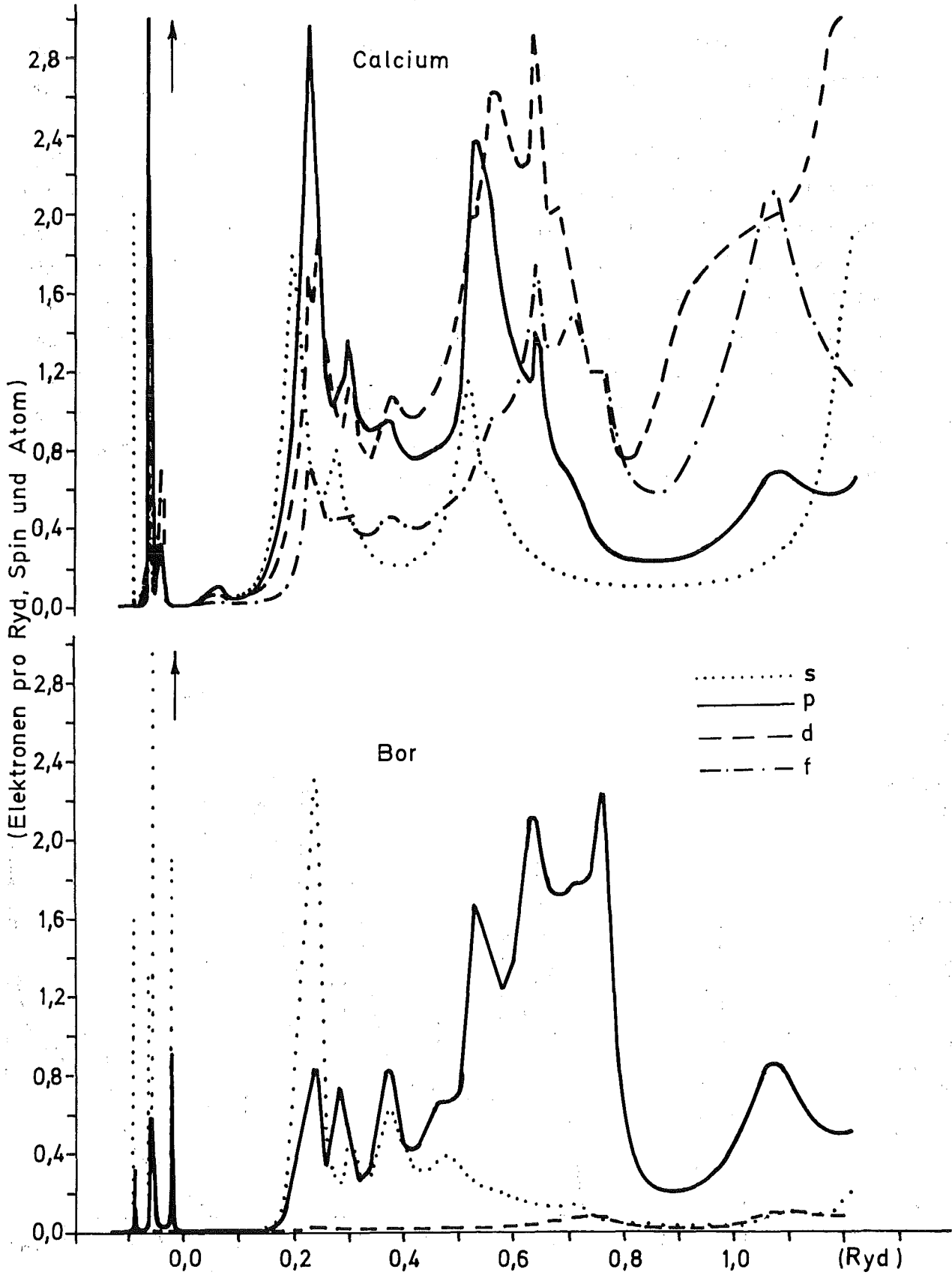


Bild 19 Selbstkonsistente partielle Kristallzustandsdichten in  $\text{CaB}_6$  für einen Cluster aus 9 Schalen

muffin-tin-Kugeln ("warped muffin-tin") eine Bandlücke bei der Fermienergie erzeugt. Nicht berücksichtigt wurden dabei die unterschiedlichen Bor-Bor-Bindungsängen (inter und intra).

Experimentelle Informationen über die Elektronenstruktur in  $\text{CaB}_6$  enthält die XPS-Messung /43/: Maxima in der Zustandsdichte sollten 6,7 und 13,6 eV unterhalb der Fermienergie liegen, also bei 0,03 und 0,53 Ryd auf der Skala von Bild 18. Aus Bild 18 entnimmt man aber, daß die berechneten Maxima ca. 0,2 Ryd höher liegen. Dieselbe Verschiebung von 0,2 Ryd gegenüber ihren Rechnungen finden die Autoren von /45/, und schon in Kapitel 2.4 war eine solche Verschiebung erforderlich, um Experiment und Clusterrechnung für  $\text{YB}_6$  in Einklang zu bringen. Dies deutet darauf hin, daß in /43/ die experimentelle Festlegung der Fermienergie ungenau war: sie liegt ca. 0,2 Ryd zu hoch.

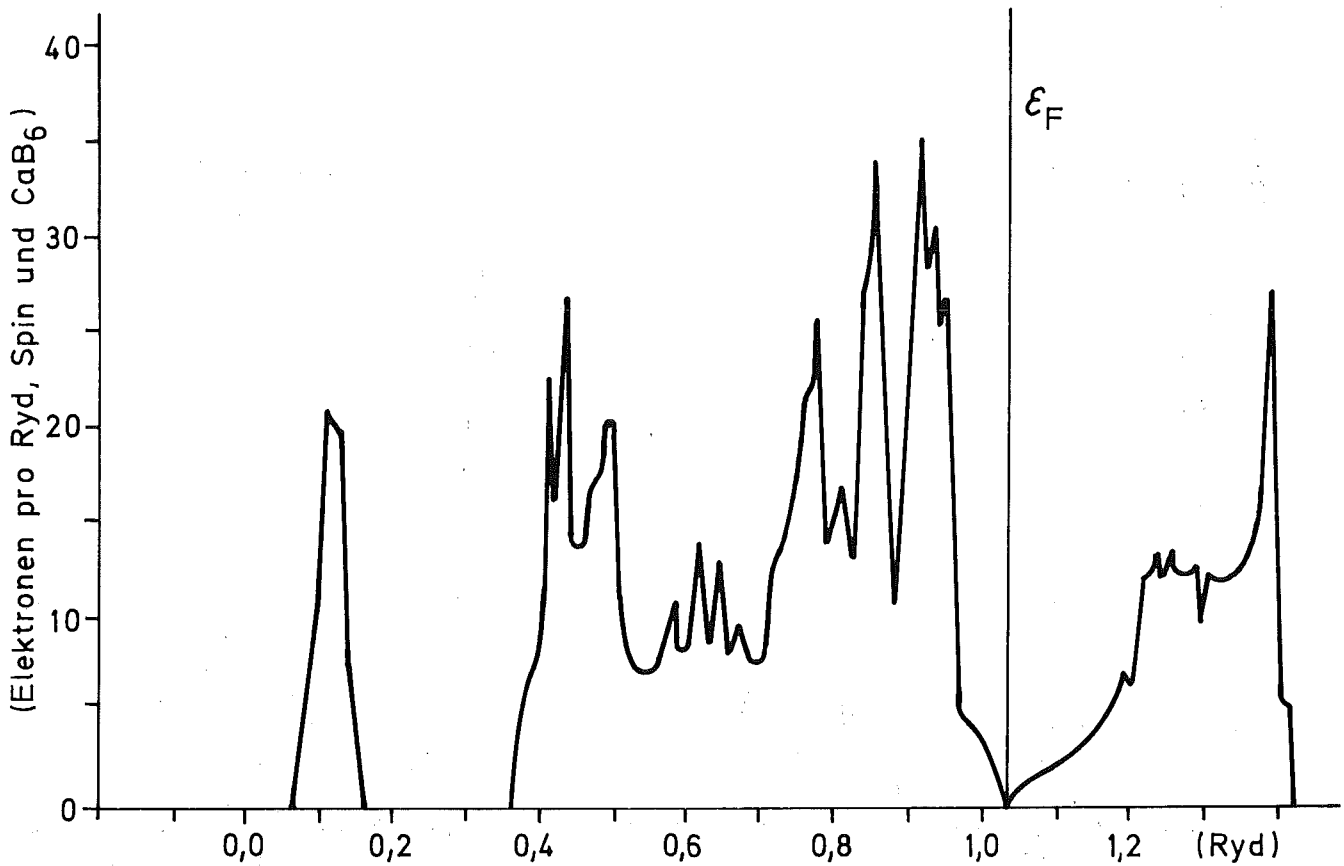


Bild 20 Gesamtzustandsdichte in  $\text{CaB}_6$  nach /45/

### 3 PHONONEN IN HEXABORIDEN

#### 3.1 BESTIMMUNG DER EIGENSCHWINGUNGEN

Zur phänomenologischen Berechnung von Phononenfrequenzen ist es nötig, Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Atomen durch geeignete Federkonstanten zu beschreiben, mit Hilfe dieser Federkonstanten die dynamische Matrix aufzustellen und das Eigenwertproblem für die Matrix zu lösen. Das ganze Verfahren muß für jeden Wellenzahlvektor in der Brillouinzone wiederholt werden und liefert Phononenfrequenzen sowie Phononeneigenvektoren.

Solche Rechnungen sind in den nächsten zwei Unterkapiteln beschrieben; im Folgenden jedoch werden ohne irgendwelche Annahmen über Wechselwirkungen und nur mit Hilfe von Symmetriebetrachtungen die Eigenvektoren bestimmt.

Zunächst berechnen wir die Eigenvektoren eines Boroktaeders am  $\Gamma$ -Punkt (Wellenzahlvektor  $q = 0$ ). Wir erhalten sie durch Anwenden von Projektionsoperatoren der Gruppentheorie /5/ auf die Auslenkung  $u$  eines beliebigen Boratoms  $i_0$  aus seiner Ruhelage um den Betrag 1 in  $k$ -Richtung

$$Q_{i\ell}^{M\nu} = \sum_{O_j(i_0 \rightarrow i)} D_{\nu\nu'}^{*M}(O_j) [O_j \vec{u}^{i_0}]_{\ell} = \sum_{O_j(i_0 \rightarrow i)} D_{\nu\nu'}^{*M}(O_j) D_{\ell k}^{T_{1u}}(O_j) \quad (16)$$

Dabei ist  $D_{\nu\nu'}^M(O_j)$  ein Darstellungsmatrixelement der irreduziblen Darstellung  $M$  für die Symmetrieoperation  $O_j$ ; die Symmetriegruppe ist die des Oktaeders (kubisch).  $Q_{i\ell}^{M\nu}$  ist die Auslenkung des Atoms  $i$  aus seiner Ruhelage in  $\ell$ -Richtung; die Gesamtheit der  $Q^{M\nu}$  transformiert sich unter Symmetrieoperationen gemäß der  $\nu$ -ten Spalte der Darstellung  $M$ .  $T_{1u}$  ist die Benennung einer Darstellung der kubischen Gruppe, mit der sich Ortsvektoren transformieren; sie wurde verwendet, um explizit die Wirkung der Symmetrieoperation  $O_j$  auf  $\vec{u}$  niederschreiben zu können. Die Summation erstreckt sich über alle Symmetrieoperationen, die Teilchen  $i_0$  in Teilchen  $i$  überführen.

$k$  und  $\nu'$  in Formel 1 sind Dummy-Indices. Ändert man ihren Wert, dann ergibt sich ein Satz von  $Q$ 's (bei festem  $M$  und  $\nu$ ), der evt Null-



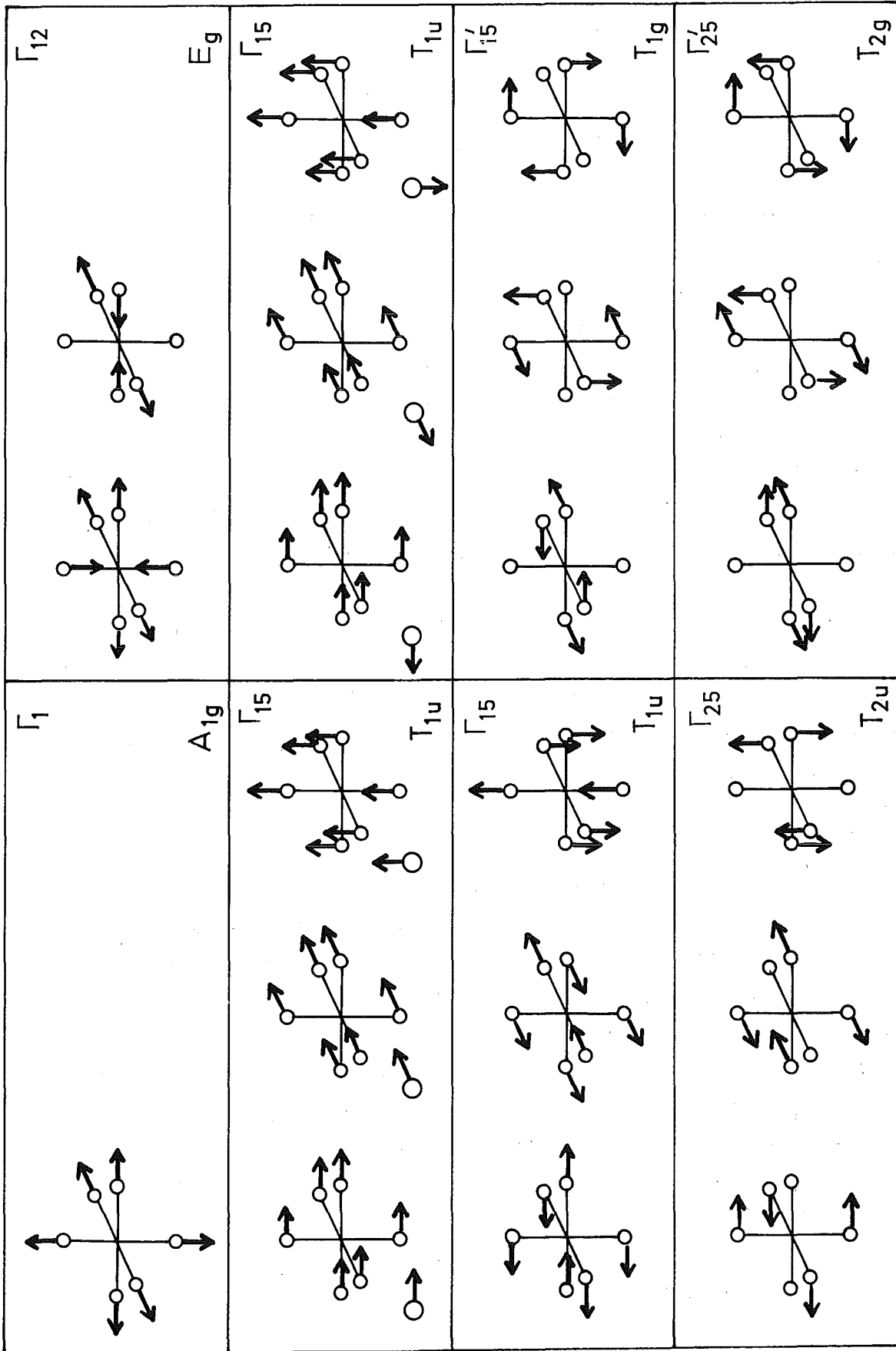


Bild 21 Eigenvektoren der Phononen am  $\Gamma$ -Punkt in den Hexaboriden

vektoren enthält und linear abhängig sein kann. Mit einer Gram-Schmidt'schen Orthogonalisierungsprozedur werden die linear unabhängigen, von Null verschiedenen Vektoren ausgewählt; nach ihrer Normierung auf 1 hat man die gesuchten Eigenvektoren.

Damit erhält man Schwingungen des Boroktaeders am  $\Gamma$ -Punkt mit den folgenden Symmetrien:  $A_{1g}$ ,  $E_g$ ,  $T_{1g}$ ,  $2 T_{1u}$ ,  $T_{2g}$  und  $T_{2u}$ ; die zugehörigen Phononenenergien sind nicht, zweifach und 5-mal je dreifach entartet (siehe auch /6/). Die entsprechenden Angaben in /7/ sind fehlerhaft, diese Autoren finden einen  $T_{2u}$ -Zustand zu viel und einen  $T_{1g}$ -Zustand zu wenig:

Berechnet man die Schwingungen des Metallatoms auf die gleiche Weise, dann erhält man einen weiteren dreifach entarteten  $T_{1u}$ -Zustand. Die insgesamt drei  $T_{1u}$ -Zustände sind nun so miteinander zu mischen, daß sich ein dreifach entarteter Translationsmode ergibt. Die übrigen beiden  $T_{1u}$ -Zustände sind aber i.a. keine Eigenvektoren mehr zur dynamischen Matrix und werden dazu erst durch zwei passende Linearkombinationen, die von der dynamischen Matrix abhängen.

Die Eigenvektoren am  $\Gamma$ -Punkt sind in Bild 21 zu sehen. Der erste  $T_{1u}$ -Zustand beschreibt die Translation des gesamten Kristalls ("Translationsmode"). Der zweite  $T_{1u}$ -Zustand beschreibt ein gegenphasiges Schwingen von Metallatom und starrem Boroktaeder ("optischer Mode"). Der  $T_{1g}$ -Zustand entspricht Rotationen des undeformierten Boroktaeders ohne Bewegung des Metallatoms ("Rotationsmode"). In den restlichen Zuständen bleibt das Metallatom ebenfalls in Ruhe und der Boroktaeder deformiert sich ("Deformationsmoden"). Einer dieser Zustände ist der total-symmetrische  $A_{1g}$ -Mode, der ein Aufblähen und Zusammenfallen des Boroktaeders bewirkt ("breathing mode").

Die gleiche Eigenvektoranalyse ist möglich für endliche Werte des Wellenzahlvektors  $q$ . Als Symmetriegruppe ist dann allerdings die (meist kleine) Gruppe des  $q$ -Vektors zu wählen. Ferner ist zu beachten, daß alle Metallatome in den Hexaboriden äquivalent sind: Ergibt sich in Formel 1 durch Anwenden der Symmetrieeoperationen auf Teilchen  $i_0$  ein Teilchen  $i$  außerhalb der betrachteten Einheitszelle, so ist es durch Multiplikation mit geeigneten Phasenfaktoren auf Teilchen in dieser Einheitszelle zurückzuführen.

Aufgrund der meist kleinen Gruppe des endlichen q-Vektors ist diese Analyse aber wenig interessant, und wir gehen gleich über zur Berechnung von Phononenenergien.

### 3.2 FEDERMODELLE MIT ZENTRAKRÄFTEN FÜR LAB<sub>6</sub>

In diesem Unterkapitel werden die Wechselwirkungen zwischen zwei Atomen durch eine Zentralkraft angenähert, die durch eine Feder mit Längs-, aber ohne Quersteifigkeit veranschaulicht werden kann. Die zugehörige Kraftkonstantenmatrix  $\phi_{n'i'k}^{nik}$  gibt die Kraft an, die auf das i-te Teilchen in der Einheitszelle n in k-Richtung wirkt, wenn das i'-te Teilchen in der Einheitszelle n' in k'-Richtung um den Betrag 1 ausgelenkt wird; sie hat die Form /8/:

$$\phi_{n'i'k}^{nik} = -f \frac{(R_k^{ni} - R_k^{n'i'}) (R_{k'}^{ni} - R_{k'}^{n'i'})}{|\vec{R}^{ni} - \vec{R}^{n'i'}|^2} \quad (17)$$

f ist die Federkonstante und R die Gleichgewichtskoordinate der Teilchen. Die Diagonalelemente der Kraftkonstantenmatrix (bezüglich n, n' und i, i') erhält man durch die Bedingungen, welche die Translationsinvarianz der Matrix auferlegt:

$$\phi_{nik}^{nik} = - \sum_{\substack{n'i' \\ (\neq n, i)}} \phi_{n'i'k'}^{n'i'k'} \quad (18)$$

Aus der Kraftkonstantenmatrix läßt sich die dynamische Matrix t berechnen:

$$t_{kk'}^{ii'} = \frac{1}{\sqrt{M_i M_{i'}}} \sum_n \phi_{n'i'k'}^{nik} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}^n - \vec{R}^0)} \quad (19)$$

Dabei ist  $M_i$  die Masse des Teilchens i. Phononenfrequenzen  $\omega$  und -eigenvektoren Q ergeben sich durch Lösen des Eigenwertproblems:

$$\sum_{i'k'} t_{kk'}^{ii'} Q_{i'k'}^{M\nu} = \omega_M^2 Q_{ik}^{M\nu} \quad (20)$$

Falls die Eigenvektoren bekannt sind (z.B. am  $\Gamma$ -Punkt aus Kapitel 3.1), läßt sich  $\omega_M$  einfacher berechnen:

$$\omega_M^2 = \sum_{\substack{ik \\ i'k'}} Q_{ik}^{*M\nu} t_{kk'}^{ii'} Q_{i'k'}^{M\nu} \quad (21)$$

bzw. für irgend ein  $Q_{ik}^{M\nu} \neq 0$  ( $i, k, \nu$  sonst beliebig):

$$\omega_M^2 = \frac{1}{Q_{ik}^{M\nu}} \sum_{i'k'} t_{kk'}^{ii'} Q_{i'k'}^{M\nu} \quad (22)$$

Für einige Wechselwirkungen zwischen Nachbaratomen niedriger Ordnung in  $\text{LaB}_6$  sind die so berechneten Phononenfrequenzen am  $\Gamma$ -Punkt in Tabelle 6 notiert ( $f = 16 \cdot 10^4$  dyn/cm).

Um zu entscheiden, welche dieser Wechselwirkungen in  $\text{LaB}_6$  wichtig sind, ist der Vergleich mit Experimenten nötig. In Tabelle 7 stehen

Tabelle 6 Phononenfrequenzen (in meV) von  $\text{LaB}_6$  für einige Zentralwechselwirkungen am  $\Gamma$ -Punkt ( $f = 16 \cdot 10^4$  dyn/cm)

Mode	1	2	3	4	5
$A_{1g}$	124,2	87,8	36,5	65,3	70,0
$E_g$	62,1	87,8	36,5	32,7	143,9
$T_{1u}$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
$T_{1u}$	0,0	0,0	96,5	0,0	0,0
$T_{1u}$	107,6	0,0	38,5	56,5	152,2
$T_{1g}$	0,0	0,0	84,0	115,4	114,0
$T_{2u}$	62,1	0,0	84,0	166,4	87,9
$T_{2g}$	87,8	0,0	84,0	124,3	49,5



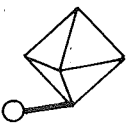








Tabelle 7 Gemessene Ramanfrequenzen (in meV) für einige Hexaboride

Mode	BaB <sub>6</sub>	CaB <sub>6</sub>	CaB <sub>6</sub>	CeB <sub>6</sub>	EuB <sub>6</sub>	GdB <sub>6</sub>	GdB <sub>6</sub>	LaB <sub>6</sub>	LaB <sub>6</sub>	LaB <sub>6</sub>
A <sub>1g</sub>	144	162	159,2	157,5	153,5	162,7		159	156,0	154,4
E <sub>g</sub>	126	144	141,5	141,6	136,5	147,6		141	138,9	138,3
T <sub>2g</sub>	94	97		84,3	95,1	86,8	86,1	85	84,6	83,7
Referenz	/9/	/9/	/10/	/11/	/9/	/9/	/12/	/9/	/10/	/7/

Mode	NdB <sub>6</sub>	NdB <sub>6</sub>	PrB <sub>6</sub>	SmB <sub>6</sub>	SmB <sub>6</sub>	SrB <sub>6</sub>	SrB <sub>6</sub>	YB <sub>6</sub>	YbB <sub>6</sub>
A <sub>1g</sub>	163		162	161		156	153,0		162
E <sub>g</sub>	146		145	144		137	134,8		144
T <sub>2g</sub>	86	85,6	86	90	89,9	96		86,3	97
Referenz	/9/	/12/	/9/	/9/	/12/	/9/	/10/	/12/	/9/

gemessene Ramanfrequenzen (= Frequenzen der Moden  $A_{1g}$ ,  $E_g$  und  $T_{2g}$  am  $\Gamma$ -Punkt) für einige Hexaboride. Man sieht, daß die Zahlenwerte nicht sonderlich stark von der Metallsorte abhängen. Die Annahme liegt deshalb nahe, daß für die Frequenzen dieser Moden hauptsächlich Wechselwirkungen zwischen Boratomen verantwortlich sind.

Im ersten Federmodell von  $LaB_6$  werden deshalb Wechselwirkungen zwischen nächsten und übernächsten Boratomen zugelassen (Spalte 1 und 2 von Tabelle 6); sie entsprechen genau den "Verbindungsstreben" von Bild 1. Die zugehörigen Federkonstanten werden gleich groß gewählt, da auch die entsprechenden Bindungslängen beinahe identisch sind. Durch Anpassen an die gemessene  $A_{1g}$ -Ramanfrequenz (die hauptsächlich von Zentralkräften bestimmt ist) ergibt sich  $f = 16,5 \cdot 10^4$  dyn/cm. Die damit berechneten anderen Ramanfrequenzen sind in brauchbarer Übereinstimmung mit den Messungen ( $A_{1g}$ : 155meV / gemessen: 155meV,  $E_g$ : 110meV/139meV,  $T_{2g}$ : 90meV/84meV). Dieses Ein-Parameter-Modell wurde schon in /7/ benutzt; dort sind jedoch die Frequenzen der  $A_{1g}$ - und  $E_g$ -Moden falsch berechnet worden.

Dieses Modell hat zwei Schwächen. Erstens liegen die Schwingungen, die Metall-Auslenkungen umfassen, in der gesamten Brillouinzone bei  $\omega = 0$ , weil die Metallatome weder untereinander, noch an das Borgerüst gekoppelt sind. Zweitens liegen die Rotationsmoden in der gesamten Brillouinzone bei  $\omega = 0$ , weil sie die Federn nur senkrecht zu deren Längsausdehnung beanspruchen, also in erster Ordnung in der Auslenkung weder eine Längenänderung, noch eine rückstellende Kraft der Federn bewirken. In beiden Fällen wäre die Phononenzustandsdichte bei  $\omega = 0$  sehr groß, was sie nach den inelastischen Neutronenstreuexperimenten von /13/ nicht ist; vielmehr liegen die ersten Spitzen in der Phononenzustandsdichte bei 13 und bei 36meV.

Abhilfe schafft die Einführung einer zusätzlichen Kopplung zwischen Lanthan und den 24 nächstbenachbarten Boratomen (Spalte 3 von Tabelle 6) deren Federkonstante so gewählt wird, daß die Spitze in der Zustandsdichte bei 13meV richtig wiedergegeben wird ( $f = 1,41 \cdot 10^4$  dyn/cm). Dieses zweite Federmodell mit zwei freien Parametern liefert die Zustandsdichte von Bild 22, wenn man die Eigenwertgleichung 5 numerisch löst für 1000 q-Werte, die in der Brillouinzone gleichverteilt sind. Ge-

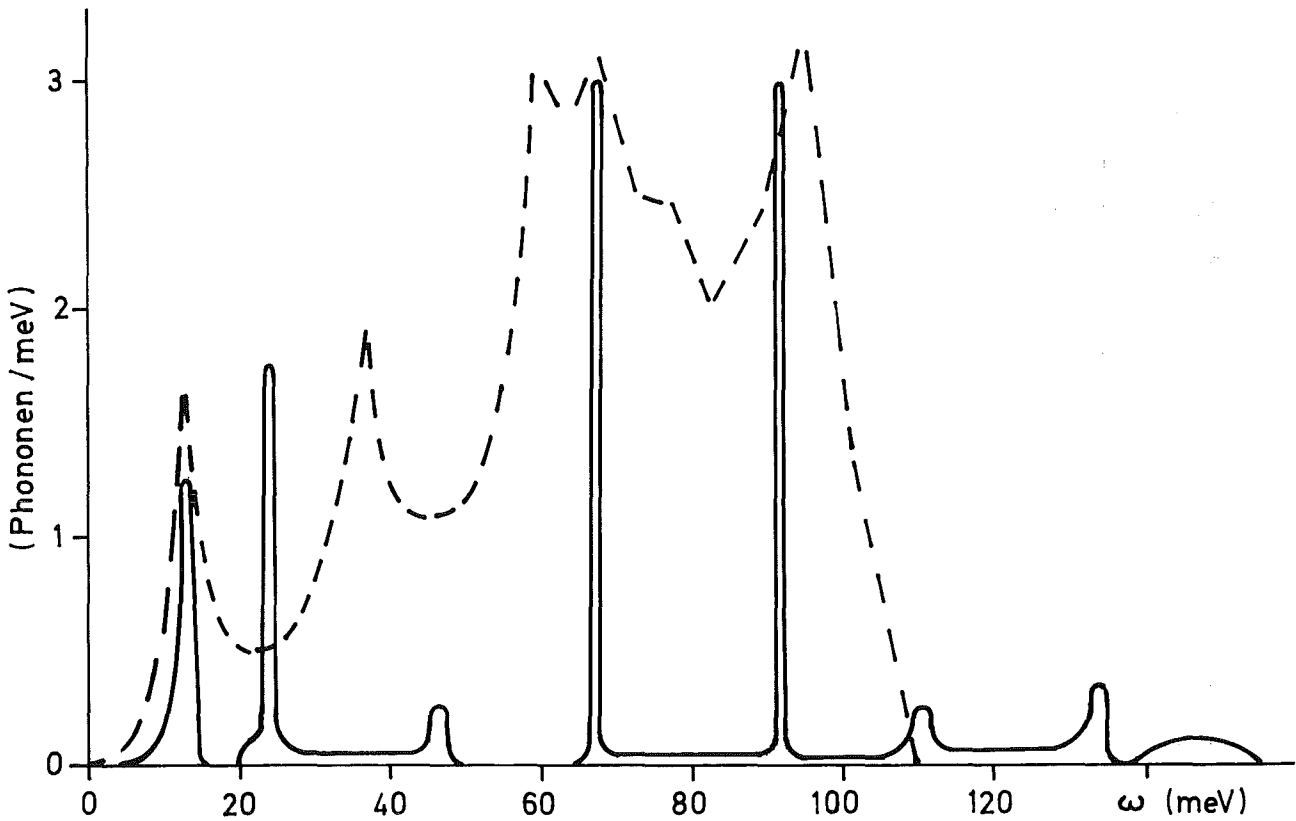


Bild 22 Phononenzustandsdichte in  $\text{LaB}_6$  für das 2. Federmodell  
(gestrichelt: Experiment von /13/)

strichelt ist die Messung von /13/ bis 100meV eingetragen. Beim Vergleich der beiden Kurven ist zu beachten, daß die Meßfehler relativ groß sind, da Bor ein Neutronenabsorber ist und deshalb die Zählraten klein hält; die Energieauflösung nimmt mit höherer Energie ab und beträgt bei 100meV ca. 5meV.

Die zugehörigen Phononendispersionskurven entlang Hauptsymmetrie-richtungen der Brillouinzone sind in Bild 23 zu sehen, die einzelnen Zweige sind mit der Nomenklatur von /14/ benannt. Damit ist die Klassifizierung der Spitzen in der Zustandsdichte von Bild 22 möglich. Zwei  $T_{1u}$ -Zustände, deren Phononenzweige sich sonst geschnitten hätten, hybridisieren miteinander und bilden zwei energetisch getrennte Teile: einen zwischen 0 und 13meV, der am Zonenrand flach verläuft und dadurch den Zustandsdichtepeak bei 13meV verursacht (Translationsmode), und einen zweiten zwischen 20 und 50 meV (optischer Mode). Bei 23meV ver-

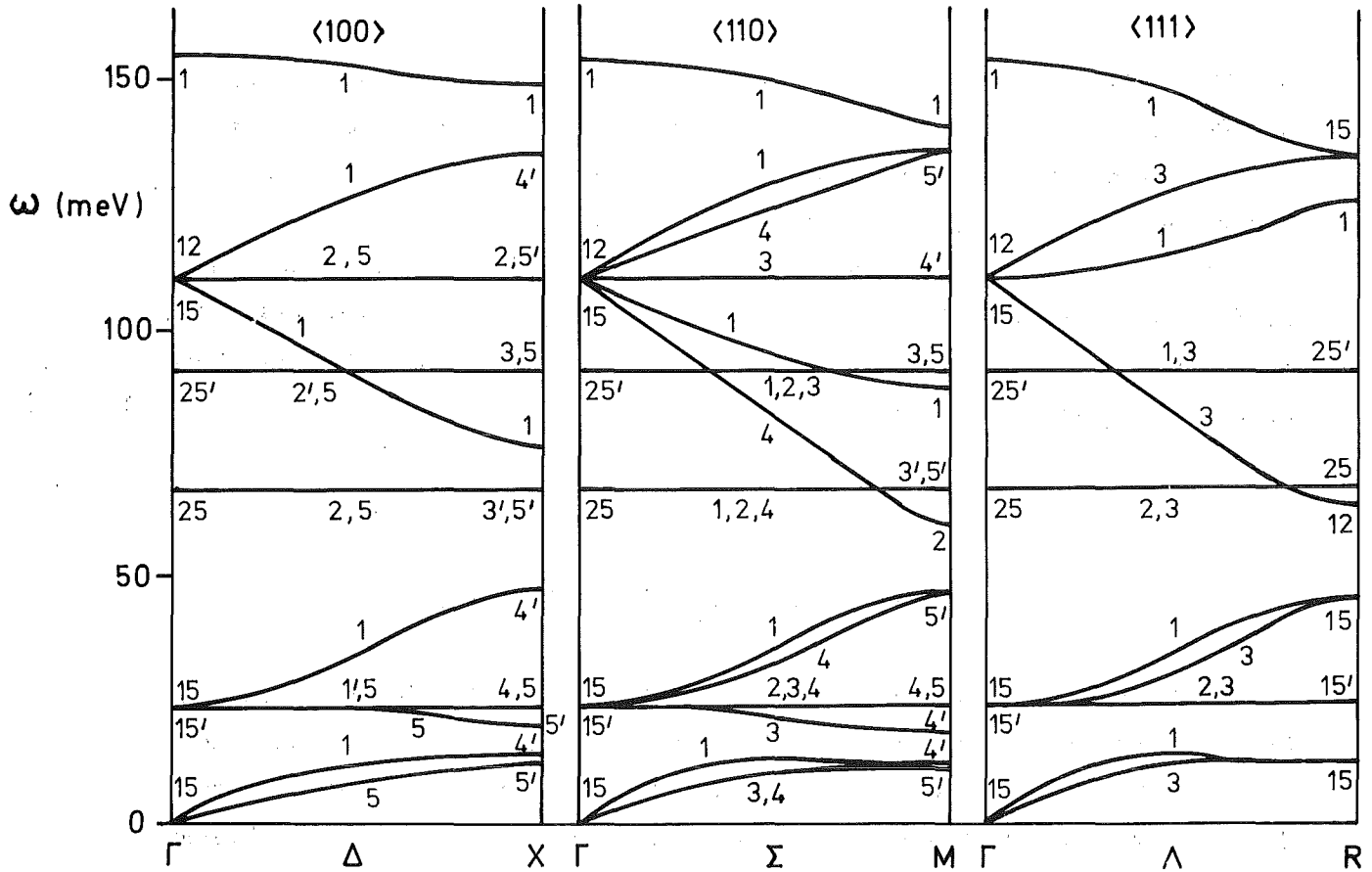


Bild 23 Phononendispersionskurven in  $\text{LaB}_6$  für das 2. Federmodell

laufen die flachen Zweige des  $T_{1g}$ -Zustandes (Rotationsmode), welche den zweiten Zustandsdichtepeak verursachen. Die Deformationsmoden sind von den Moden mit undeforziertem Boroktaeder auf der Energieskala getrennt:  $T_{2u}$ - und  $T_{2g}$ -Zustände liegen bei 68 und 93meV; die zugehörigen Phononenzweige zeigen keine Dispersion, da die inter-Oktaeder-Federn senkrecht zu ihrer Längsausdehnung beansprucht werden und die Bor-Lanthan-Federn zu schwach sind, um die Phononenzweige bei so hohen Energien zu modifizieren. Zwei Zustandsdichtepeaks bei 68 und 93meV sind die Folge. Die restlichen Moden zeigen starke Dispersion:  $T_{1u}$  von 60 bis 125meV,  $E_g$  von 110 bis 135meV und  $A_{1g}$  von 135 bis 155meV.

Auch dieses zweite Federmodell hat einen Nachteil: der Rotationsmode liegt bei 23meV, laut /13/ sollte er bei 36 liegen. Diesem Mangel ist durch Einführen weiterer zentraler Wechselwirkungen nicht abzuhelpfen:



die Wechselwirkungen Nr. 4 und 5 aus Tabelle 6 beispielsweise verhelfen den Rotationsmoden zu starker Dispersion, so daß sich in der Zustandsdichte keine Spitze mehr ausbildet, sondern ein Gebiet gleichmäßig hoher Zustandsdichte zwischen 20 und 50 meV ergibt.

Eine weitere Verbesserung des 2. Federmodells erscheint nur durch Einführen von Winkelkräften möglich, da der Rotationsmode hauptsächlich Bindungswinkel und weniger Bindungslängen ändert. Diese Winkelkräfte werden im folgenden Unterkapitel untersucht.

### 3.3 FEDERMODELL FÜR $LAB_6$ MIT WINKELKRÄFTEN

Reine Winkelkräfte werden in der Literatur /8/ üblicherweise so eingeführt, daß je zwei Atome durch eine Feder mit Quer-, aber ohne Längssteifigkeit verbunden werden. Jede Auslenkung senkrecht zur Verbindungsgeraden der Teilchen bewirkt dann eine rückstellende Kraft. Dieses Konzept ist aus folgendem Grunde physikalisch fragwürdig: Wenn sich die beiden Teilchen, die über Winkelkräfte wechselwirken sollen, allein im freien Raum befinden, dann darf ihre Gesamtenergie nur von ihrem gegenseitigen Abstand abhängen und nicht vom Winkel, den ihr Abstandsvektor mit einem festen Koordinatensystem bildet (Isotropie des Raumes). Beim oben eingeführten Winkelkraftansatz sollen aber gerade solche Winkeländerungen rückstellende Kräfte und somit eine Energieänderung bewirken. Die Folge ist eine Verletzung der Isotropie des Raumes bzw. eine Verletzung des Drehimpulserhaltungssatzes.

Etwas anders sieht die Situation im Festkörper aus. Hier sind verschiedene Translations- und Rotationssymmetrien vorhanden, die den Federkonstanten gewisse Einschränkungen auferlegen. Möglicherweise wird aufgrund solcher Einschränkungen der Drehimpulserhaltungssatz nicht mehr verletzt, jedoch steht ein Beweis (bzw. Gegenbeweis) für diese Behauptung noch aus.

Um der angesprochenen Schwierigkeit zu entgehen, leiten wir unsere Winkelkräfte aus einem Potential  $V$  ab, das Isotropie und Homogenität des Raumes explizit enthält (/15/, "Keating-Potential"), d.h., es hängt nur

ab vom Betrag der Abstandsvektoren zwischen zwei Teilchen und von Winkeln, die je drei Teilchen miteinander bilden:

$$V = \sum_{i,0,j} f_{i0j} \frac{(\vec{x}_{0i} \cdot \vec{x}_{0j} - \vec{r}_{0i} \cdot \vec{r}_{0j})^2}{8 |\vec{r}_{0i}| |\vec{r}_{0j}|} \quad (23)$$

$f_{i0j}$  ist die Federkonstante für die Wechselwirkung zwischen den Teilchen Nr.  $i$ ,  $0$  und  $j$ ;

$$\vec{x}_{0i} = \vec{R}^0 + \vec{u}^0 - \vec{R}^i - \vec{u}^i \quad (24)$$

ist der Abstandsvektor zwischen den Teilchen  $0$  und  $i$  im ausgelenkten Zustand und  $\vec{r}_{0i}$  ist die gleiche Größe im Gleichgewichtsfall (alle  $\vec{u}=0$ ).

Die Kraftkonstanten erhält man durch zweimaliges Ableiten des Potentials (8) nach den Auslenkungen  $u$ :

$$\phi_{n'i'l'}^{nik} = \frac{\partial^2 V}{\partial \mu_k^{ni} \partial \mu_{l'}^{n'i'}} \Big|_{\text{alle } \vec{u}=0} \quad (25)$$



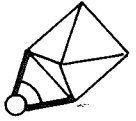
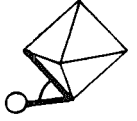






Die explizite Form der Kraftkonstanten wird in Anhang I angegeben; dort wird auch gezeigt, daß sie die Drehimpulserhaltung nicht verletzen.

Die Keatingsche Winkelkraft ist eine Dreikörperkraft und trägt damit der Tatsache Rechnung, daß Winkel (und Winkeländerungen) zwischen Teilchen erst durch die Koordinaten von mindestens 3 Teilchen definiert werden können. I.a. enthält diese Winkelkraft noch Zentralkraftanteile, nur so kann die Drehimpulserhaltung garantiert werden.

Analog zu Tabelle 6 werden in Tabelle 8 für einige Winkelkraft-Wechselwirkungen die berechneten Frequenzen am  $\Gamma$ -Punkt angegeben. Um das Federmodell 2 vom letzten Unterkapitel zu verbessern ist eine Winkelkraft erforderlich, welche die Frequenzen der Rotationsmoden in in der ganzen Brillouinzone gleichmäßig anhebt und die Frequenzen der restlichen Zweige beinahe unbeeinflusst läßt. Dazu ist nur die Wechselwirkung Nr. 10 von Tabelle 8 instande.

Läßt man zusätzlich die Annahme fallen, daß die beiden Bor-Bor-Zentralkräfte gleich große Federkonstanten haben, dann erhält man als Ergebnis des 3. Federmodells:

Tabelle 8 Phononenfrequenzen (in meV) am  $\Gamma$ -Punkt von  $\text{LaB}_6$  für einige Winkelkräfte ( $f = 16 \cdot 10^4$  dyn/cm)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$A_{1g}$	0,0	19,6	84,0	91,4	25,8	95,2	147,8	87,9	200,6	140,0
$E_g$	304,5	19,6	42,0	76,0	25,8	95,2	147,8	87,9	200,6	140,0
$T_{1u}$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
$T_{1u}$	0,0	0,0	83,8	29,2	68,0	51,2	0,0	0,0	0,0	0,0
$T_{1u}$	152,2	79,3	51,0	122,7	0,0	0,0	90,5	107,6	57,1	170,2
$T_{1g}$	0,0	105,4	42,0	139,9	0,0	109,6	0,0	0,0	75,9	98,3
$T_{2u}$	87,9	45,8	18,2	147,2	59,4	0,0	52,3	87,9	33,0	98,3
$T_{2g}$	0,0	13,9	49,3	103,5	0,0	109,6	104,5	107,6	10,0	98,3
										

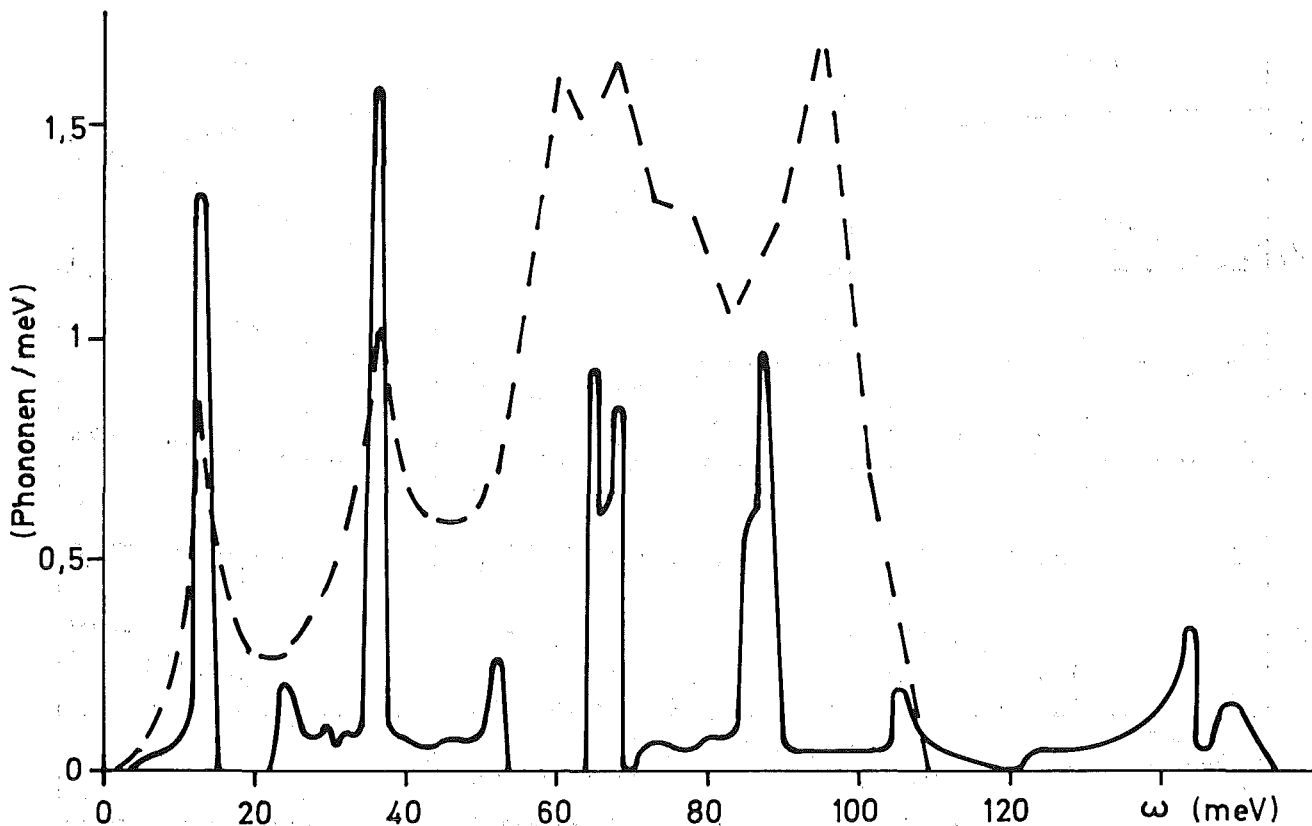


Bild 24

Phononenzustandsdichte in  $\text{LaB}_6$  für das 3.Federmodell.  
(gestrichelt: Experiment von /13/)

$f_{\text{B-La}} = 1,41 \cdot 10^4$  dyn/cm wie im 2.Federmodell (damit liegt die 1. Spitze in der Zustandsdichte bei 13meV)

$f_{\text{Winkelkraft}} = 1,0 \cdot 10^4$  dyn/cm (damit liegt die 2. Spitze in der Zustandsdichte bei 36meV)

$f_{\text{B-B intra}} = 12,38 \cdot 10^4$  dyn/cm (damit liegt die  $T_{2g}$ -Ramanfrequenz bei 84meV)

$f_{\text{B-B inter}} = 22,31 \cdot 10^4$  dyn/cm (damit liegt die  $A_{1g}$ -Ramanfrequenz bei 155meV).

Dieses 3. Federmodell liefert die Phononenzustandsdichte von Bild 24, welche wie im Kapitel 3.2 berechnet wurde. Die Dispersionskurven dazu sind in Bild 25 zu sehen. Die Unterschiede zum 2. Federmodell sind:

- die Rotationsmoden liegen jetzt bei 36meV,
- die  $\Gamma_{12^-}$  und  $\Gamma_{15^-}$ -Zustände sind nicht mehr miteinander entartet,
- die  $\Gamma_{25^-}$  und  $\Gamma_{25'^-}$ -Zustände zeigen stärkere Dispersion und
- der höchstfrequente  $M_5'$ -Zustand entsteht u.a. aus einem  $\Sigma_1$ -Zustand, der sich jetzt aus dem  $\Gamma_1$ -Zustand ableitet.

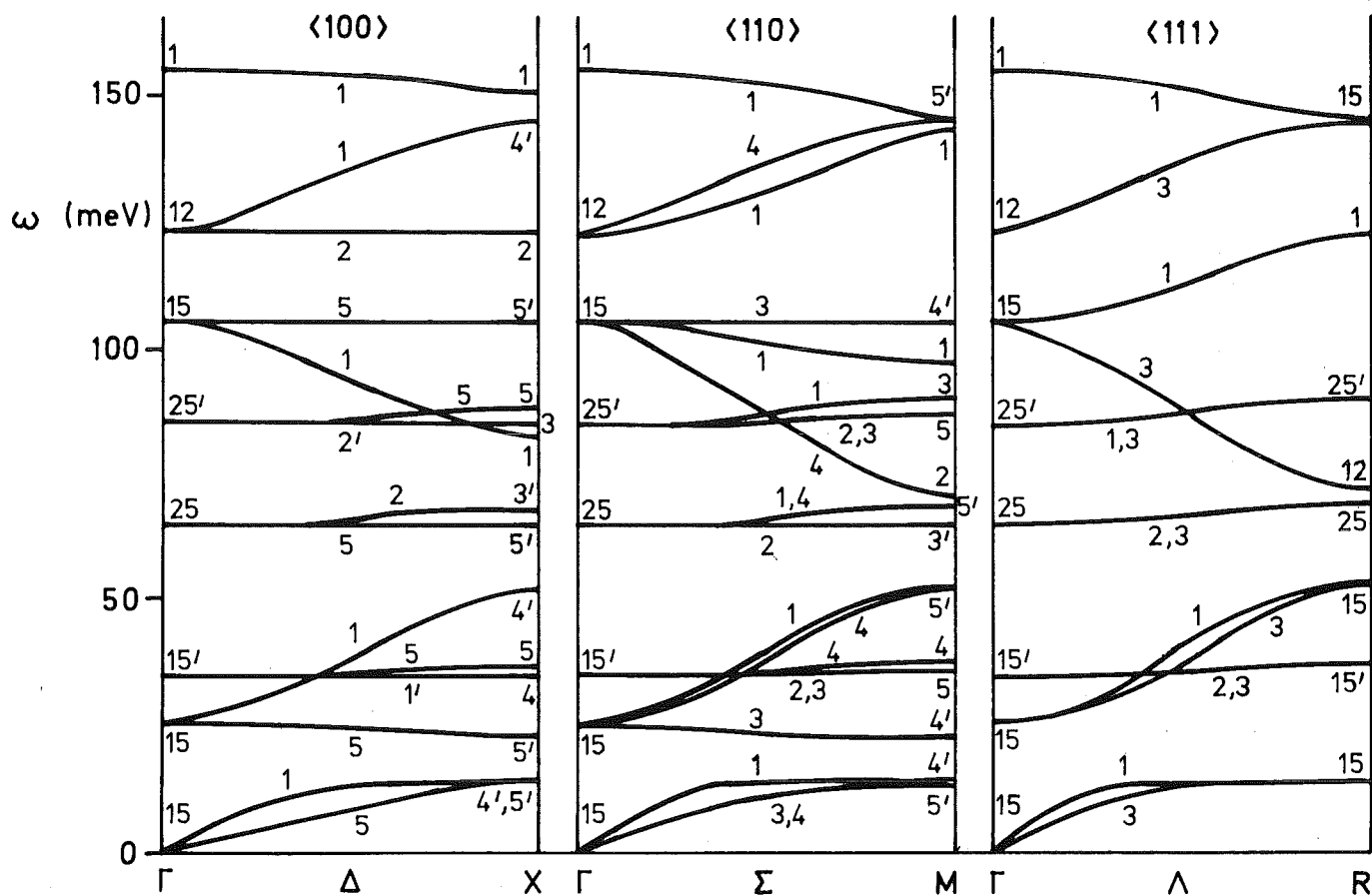


Bild 25 Phononendispersionskurven in  $\text{LaB}_6$  für das 3. Federmodell

Die berechnete  $E_g$ -Ramanfrequenz liegt bei 122,8meV, die gemessene bei 139meV. Durch Berücksichtigung der Wechselwirkung Nr.1 aus Tabelle 8 könnten experimenteller und gemessener Wert in Übereinstimmung gebracht werden, ohne die anderen Frequenzen wesentlich zu ändern. Dies soll jedoch nicht mehr gezeigt werden, da einerseits die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment schon befriedigend ist, und andererseits bessere Federmodelle mit weiteren Wechselwirkungen erst dann sinnvoll berechnet werden können, wenn zusätzliche und genauere experimentelle Informationen vorliegen.

Die in /10/ angegebenen Ramanfrequenzen 2. Ordnung lassen sich mit dem 3. Federmodell im Rahmen seiner Genauigkeit folgendermaßen erklären:

- 25,4meV: Erzeugung von zwei Translationsphononen oder Vernichtung eines thermisch angeregten Translationsphonons und Erzeugung eines Rotationsphonons.

143,8meV: Erzeugung von zwei Phononen, die am  $\Gamma$ -Punkt  $T_{2g}^-$  und  $T_{2u}^-$ -Symmetrie haben.

171,7meV: Erzeugung von zwei Phononen, die am  $\Gamma$ -Punkt  $T_{2g}^-$ -Symmetrie haben.

Aus den Steigungen der akustischen Phononenzweige am  $\Gamma$ -Punkt lassen sich die elastischen Konstanten berechnen /8/:

$$c_{11} = 31,0 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2 \text{ (gemessen /47/: } 45,3 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2)$$

$$c_{12} = 7,77 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2 \text{ (} 1,82 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2)$$

$$c_{44} = 6,40 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2 \text{ (} 9,01 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2)$$

Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist noch nicht befriedigend (insbesondere für  $c_{12}$ ), sie läßt sich aber mit weiteren Wechselwirkungen noch verbessern. So bringt beispielsweise der Zusatz von Winkelkraft 1 (Tabelle 8) mit  $f = 5,9 \cdot 10^4 \text{ dyn/cm}$  sowohl die  $E_g$ -Ramanfrequenz auf den gemessenen Wert von 139meV, als auch die elastischen Konstanten näher an die experimentellen Ergebnisse, ohne die anderen Phononenzweige wesentlich zu ändern ( $c_{11} = 35,27 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ ;  $c_{12} = 5,66 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ ;  $c_{44} = 6,37 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ ).

Man sieht, daß von den Winkelkräften hauptsächlich die Wechselwirkung Nr. 1 eine Rolle spielt, welche Deformationen der einzelnen Oktaeder erschwert. Ihr Einfluß zeigt sich dementsprechend hauptsächlich in den Frequenzen der Deformationsmoden.

Die Wechselwirkung Nr. 10 wirkt zwischen 2., 5. und 6. Bor-Nachbarn, und ihre Einführung ins Federmodell ist deshalb physikalisch nicht befriedigend. Allerdings ist ihre Federkonstante klein, und ein Blick auf Tabelle 8 zeigt, daß sie möglicherweise durch mehrere Wechselwirkungen nahe benachbarter Atome ersetzt werden kann. Sie bewirkt eine Versteifung der Bindungen zwischen benachbarten Oktaedern und hebt hauptsächlich die Frequenzen der Rotationsmoden an.

Die Stärke der zentralen Bor-Bor-Wechselwirkungen läßt sich mit anderen Rechnungen vergleichen. So findet /17/ für das Molekül  $B_{12}H_{12}$  eine B-B-Federkonstante von  $14 \cdot 10^4 \text{ dyn/cm}$  (Modell I, II und V) bei einer Bindungslänge von  $1,75 \text{ \AA}$ . Nach Umrechnung mit einem  $r^{-8}$ -Gesetz für die Federkonstanten auf die Verhältnisse in den Hexaboriden (Tabelle 1) folgt daraus  $f_{\text{inter}} = 21,46 \cdot 10^4 \text{ dyn/cm}$  und  $f_{\text{intra}} = 13,13 \cdot 10^4 \text{ dyn/cm}$ , was auf 6% mit den Werten von Seite 53 übereinstimmt.

Die Stärke der Bor-Lanthan-Feder läßt sich auf einfache Weise abschätzen. Nimmt man mit /18/ an, daß jedes La-Atom zwei Elektronen zum Boroktaeder transferiert, dann ergibt sich die Federkonstante über die Coulomb-Wechselwirkung des 2-fach positiv geladenen La-Atoms mit einem  $-1/3$ -fach geladenen Boratom nach Formel (25) zu  $1,08 \cdot 10^4$  dyn/cm, also rund 25% kleiner als auf Seite 53.

Die Zuordnung der Deformationsmoden zu den gemessenen Zustandsdichtepicks erscheint aufgrund der Ramanmessungen gesichert. Dagegen hat sich die Reihenfolge von Translationspeak und Rotationspeak auf der Energieskala aus dem 2. Federmodell ergeben und ist im Laufe der Verbesserung der Federmodelle beibehalten worden. Für die jetzige Reihenfolge sprechen zwei Argumente: erstens gibt es nur wenige und physikalisch un gerechtfertigte Wechselwirkungen, welche die beiden Zustandsdichtespitzen vertauschen könnten, und zweitens würde ein solcher Austausch den Mc-Millan -Parameter  $\lambda$  (siehe Kapitel 4) auf das 2- bis 3-fache anwachsen lassen. Dies hätte sowohl eine hohe supraleitende Sprungtemperatur als auch eine kleine Bandstruktur-Zustandsdichte der Elektronen an der Fermikante zur Folge; beides wurde nicht beobachtet.

Unklar ist dagegen, ob die Hexaboride ein soft-mode-Verhalten zeigen, d.h., ob die akustischen Zweige über ihren Frequenzwert am Zonenrand überschwingen und diesen dann von hohen Frequenzen her erreichen. Ein solches Verhalten ist mit dem vorliegenden Modell nicht zu erfassen.

### 3.4 FEDERMODELL FÜR $YB_6$

Ein Federmodell für  $YB_6$  kann nur von vorläufiger Natur sein, da bisher kaum experimentelle Ergebnisse bekannt sind, an welche die Federkonstanten angepasst werden können.

Die Autoren von /9/ haben an verschiedenen Hexaboriden Ramanfrequenzen gemessen und über der Gitterkonstanten aufgetragen. Sie finden einen linearen Verlauf der Kurven für jeden Mode, wenn sie zwischen zwei- und dreivalenten Metallatomen unterscheiden. Eine Extrapolation der drei-

valenten Ergebnisse auf die Gitterkonstante von  $YB_6$  ( $4,113 \text{ \AA}$ ) ergibt die Ramanfrequenzen  $163,7 \text{ meV}$  ( $A_{1g}$ ),  $149,4 \text{ meV}$  ( $E_g$ ) und  $86,8 \text{ meV}$  ( $T_{2g}$ ). Der Vergleich mit der als einzigen gemessenen  $T_{2g}$ -Frequenz /12/ bestätigt diese Extrapolation ( $86,3 \text{ meV}$ ). Weiterhin ist aus inelastischen Neutronenstreuexperimenten /16/ bekannt, daß die erste Spitze in der Zustandsdichte (Translationsmode) bei  $10 \text{ meV}$  liegt.

Mit diesen Daten ist es möglich, für  $YB_6$  ein Modell mit den gleichen Wechselwirkungen wie für  $LaB_6$  anzugeben:

$$f_{Y-B} = 0,52 \cdot 10^4 \text{ dyn/cm}$$

$$f_{B-B \text{ Winkelkraft}} = 1,1 \cdot 10^4 \text{ dyn/cm}$$

$$f_{B-B \text{ intra}} = 13,7 \cdot 10^4 \text{ dyn/cm}$$

$$f_{B-B \text{ inter}} = 25,49 \cdot 10^4 \text{ dyn/cm}$$

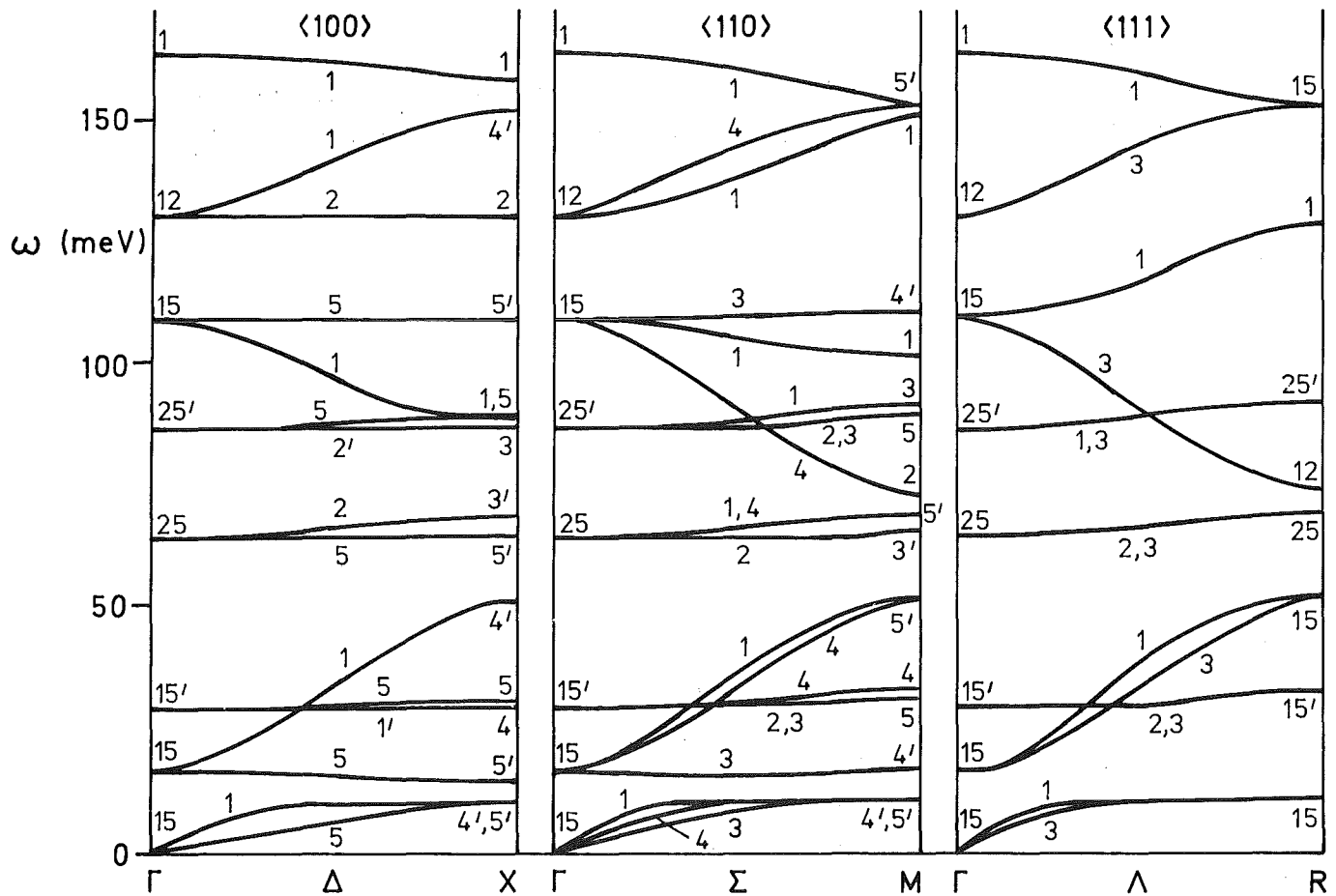


Bild 26 Phononendispersionskurven in  $YB_6$  (3. Federmodell)



Dabei ist die Winkelfeder um den gleichen Prozentsatz (ca 10%) versteift worden wie die anderen beiden B-B-Federn, da die Position des Rotationspeaks zum Anpassen nicht zur Verfügung stand.

Die B-B-Federn sind etwas steifer als in  $\text{LaB}_6$ , da die Ramanfrequenzen in  $\text{YB}_6$  höher liegen. Die Me-B-Feder ist wesentlich weicher als in  $\text{LaB}_6$ , da der Translationsmode in  $\text{YB}_6$  tiefer liegt. Bei gleich starken Me-B-Federn wäre der Translationsmode in  $\text{LaB}_6$  niederfrequenter als in  $\text{YB}_6$ , weil La schwerer ist als Y, aber die sehr weiche Y-B-Feder überkompensiert diesen Masseneffekt.

Die Phononendispersionskurven und die Phononenzustandsdichte für  $\text{YB}_6$  sind in Bild 26 und 27 zu sehen. Der einzige Unterschied zu den  $\text{LaB}_6$ -Ergebnissen besteht in den eben angesprochenen Frequenzverschiebungen.

Für die elastischen Konstanten erhält man (ohne intra-Oktaeder-Winkelkraft Nr. 1):

$$c_{11} = 37,52 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$$

$$c_{12} = 6,88 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$$

$$c_{44} = 3,52 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$$

Der Vergleich mit den entsprechenden Ergebnissen von  $\text{LaB}_6$  zeigt, daß in  $\text{YB}_6$   $c_{11}$  größer und  $c_{12}$  sowie  $c_{44}$  möglicherweise kleiner sind als in  $\text{LaB}_6$ .

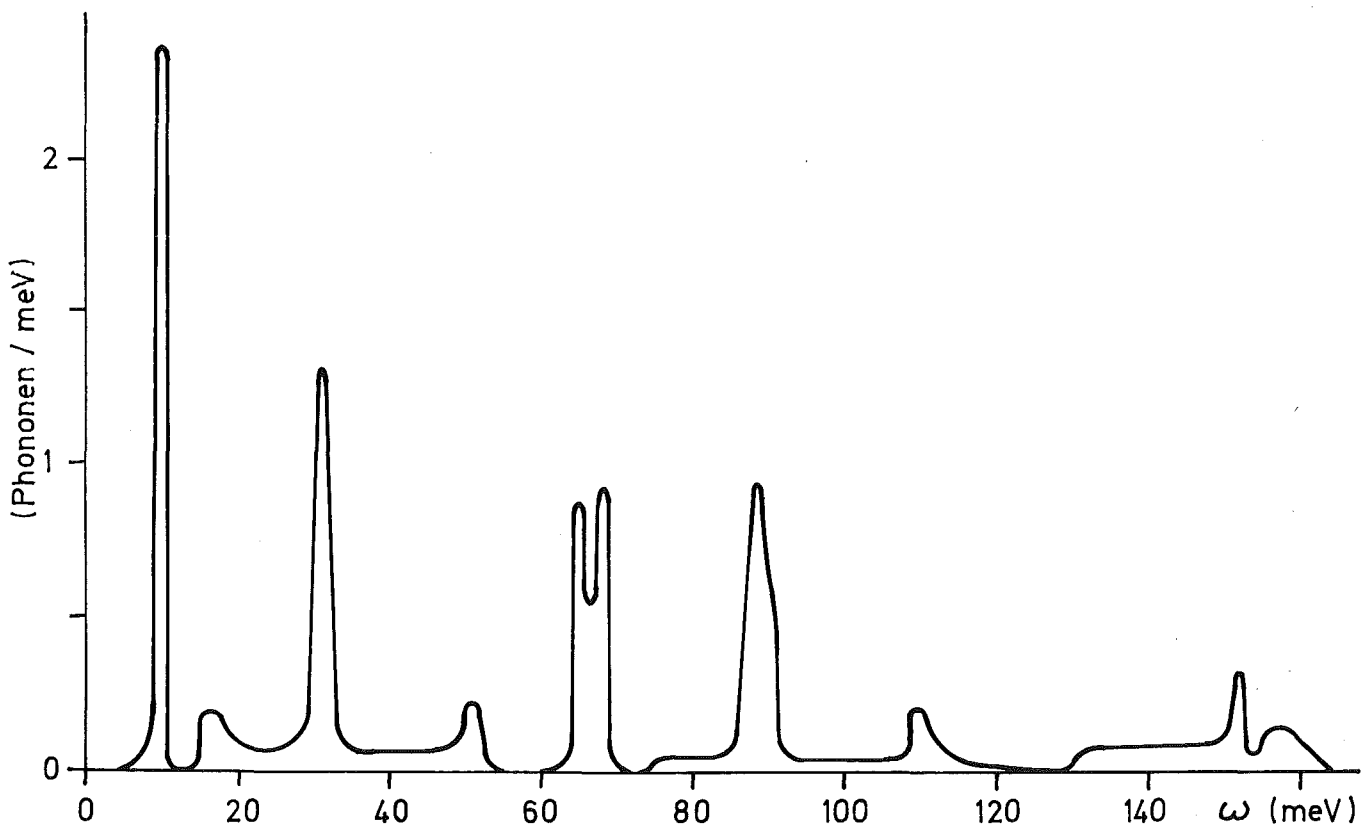


Bild 27 Phononenzustandsdichte in  $\text{YB}_6$  (3. Federmodell)

#### 4 BERECHNUNG DER ELIASHBERGFUNKTION VON HEXABORIDEN

##### 4.1 FORMULIERUNG

Mit den Größen von Kapitel 3 (Phononenenergien und -eigenvektoren) sowie Kapitel 2 (Greensche Funktion der Elektronen) kann die Eliashberg-Funktion  $\alpha^2 F(\omega)$  bestimmt werden, welche es als Kern der Eliashberg-Gleichungen gestattet, die Gapfunktion und die Übergangstemperatur  $T_c$  zur Supraleitung zu berechnen /49/. In rigid-muffin-tin-Näherung läßt sich  $\alpha^2 F$  darstellen als (/50/,/51/):

$$\alpha^2 F(\omega) = \sum_{i,j} \alpha^2 F(\omega)_{i,j} = \frac{1}{2\pi^2 n(\epsilon_F)} \sum_{i,j,\lambda} \int d\vec{q} d\vec{p} d\vec{p}' \frac{\delta(\omega - \omega_{\vec{q},\lambda})}{\sqrt{M_i M_j} \omega} \times$$

$$\text{Re} \left[ e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}^i - \vec{R}^j)} \left( e_{\vec{q},\lambda}^{-i} \cdot \hat{p} \right) \left( e_{\vec{q},\lambda}^{*j} \cdot \hat{p}' \right) \right] \frac{dV^i}{d\vec{p}} \frac{dV^j}{d\vec{p}'} \text{Im}^2 g^{ij}(\vec{p}, \vec{p}', \epsilon_F) \quad (26)$$

mit  $F$  = Zustandsdichte der Phononen und  $V^i(r)$  = selbstkonsistentes Potential der Teilchensorte  $i$ . Die Summation erstreckt sich über alle Teilchen  $j$  des Kristalls und die Teilchen  $i$  in einer Einheitszelle. Die rigid-muffin-tin-Näherung besagt, daß ausgelenkte Ionen ihr Potential starr mit sich führen; die Potentialänderung aufgrund eines Phonons ist dann in niedrigster Ordnung in den Phononeneigenvektoren  $\vec{e} \cdot \hat{p} dV/d\vec{p}$ . Gleichung (26) kann umgeformt werden, wenn für  $g^{ij}$  die Cluster-Greens-Funktion  $G$  von Gleichung (10) eingesetzt wird:

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{2\pi^2 n(\epsilon_F)} \sum_{i,j,\nu,\nu'} \left\{ \sum_{\lambda} \int d\vec{q} \frac{\delta(\omega - \omega_{\vec{q},\lambda})}{\sqrt{M_i M_j} \omega} \text{Re} \left[ e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}^i - \vec{R}^j)} e_{\vec{q},\lambda}^{i\nu} e_{\vec{q},\lambda}^{*j\nu'} \right] \right\} \times$$

$$\left\{ \sum_{\substack{\lambda\lambda' \bar{\lambda}\bar{\lambda}' \\ \mu\mu' \bar{\mu}\bar{\mu}'}} \tilde{c}^{\nu\mu\bar{\mu}} \tilde{c}^{\nu'\mu'\bar{\mu}'} \text{Im} T_{\mu\mu'}^{ij} \text{Im} T_{\bar{\mu}\bar{\mu}'}^{ij} \frac{\epsilon^2 \sin(\delta_{\lambda\epsilon}^i - \delta_{\lambda'}^i) \sin(\delta_{\lambda\epsilon}^j - \delta_{\lambda'}^j)}{\sin \delta_{\lambda\epsilon}^i \sin \delta_{\lambda'}^i \sin \delta_{\lambda\epsilon}^j \sin \delta_{\lambda'}^j} \right\} \quad (27)$$

Als Basisfunktionen wurden hier solche gewählt, die sich gemäß der  $\mu$ -ten Spalte einer irreduziblen Darstellung  $\lambda$  der kubischen Gruppe transformieren. Die reellen Größen  $\tilde{c}$  sind die Gaunt-Zahlen für diese Wellenfunktionen  $W_{\lambda}^{\mu}$ :

$$\tilde{c}^{\nu\mu\bar{\mu}}_{\lambda\bar{\lambda}} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int W_{15}^{\nu}(\hat{p}) W_{\lambda}^{\mu}(\hat{p}) W_{\bar{\lambda}}^{\bar{\mu}}(\hat{p}) d\hat{p} \quad (28)$$

und  $\sin(\delta_{\lambda_1} - \delta_{\lambda_2})$  ist das Ergebnis der Integration über den Radius  $p$  in (26), wobei z.B.  $\delta_{\lambda_1}$  die Phasenverschiebung für den kleineren Drehimpuls von den beiden Partialwellen  $W_{\lambda}$  und  $W_{\bar{\lambda}}$  ist /52/.

Bei der Berechnung von  $\alpha^2 F$  ist die Tatsache hilfreich, daß die rechte Seite von (27) in zwei Teile aufgespalten werden kann, die jeweils von  $i, j, \nu$  und  $\nu'$  abhängen: ein Term, der nur von elektronischen Größen bestimmt wird (zweite geschweifte Klammer) und ein frequenzabhängiger Term, der nur von phononischen Größen bestimmt wird (erste geschweifte Klammer). Ferner müssen nicht sämtliche Kombinationen von  $i$  und  $j$  berücksichtigt werden, da

$$\alpha^2 F(\omega)_{i,j} = \alpha^2 F(\omega)_{0i,0j} \quad (29)$$

wobei 0 eine Punktsymmetrioperation des Clusters ist. Gleichung (29) folgt aus (26) durch geeignete Transformation der drei Integrationsbereiche.

In Gleichung (27) sind sämtliche nichtlokale Anteile ( $j \neq i$ ) enthalten. In der lokalen Näherung (/50/ bis /52/) werden nur die Terme  $j = i$  berücksichtigt. Für T-Matrizen, die in den Drehimpulsquantenzahlen  $l$  diagonal sind sowie nicht von den magnetischen Quantenzahlen  $m$  abhängen gilt dann

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{6} \sum_i \eta_i \sum_{\lambda} \int d\vec{q} |e_{\vec{q},\lambda}^i|^2 \frac{\delta(\omega - \omega_{\vec{q},\lambda})}{M_i \cdot \omega} \quad (30)$$

mit der Streukraft  $\eta$ , die nur von den elektronischen Größen an der Fermikante bestimmt ist

$$\eta_i = \frac{2 m_{el} \epsilon_F}{\pi^2 \hbar^2 n(\epsilon_F)} \sum_{\ell} 2(\ell+1) \sin^2(\delta_{\ell}^i - \delta_{\ell+1}^i) \frac{n_{\ell}^i n_{\ell+1}^i}{n_{\ell}^{\omega_i} n_{\ell+1}^{\omega_i}} \quad (31)$$

Die lokale Näherung entspricht dem Fall, daß die attraktive Wechselwirkung zwischen den zwei Elektronen eines Cooperpaars vermittelt wird durch Streuung beider Elektronen am selben ausgelenkten Atom.

Die supraleitende Übergangstemperatur  $T_c$  wird berechnet über die Eliashberg-Gleichungen bei endlichen Temperaturen mit dem Programm von /53/, wobei ein Coulomb-Wechselwirkungsparameter  $\mu^* = 0,13$  verwendet wird (bei einem cutoff von 5-mal maximale Phononenfrequenz). Der Mc-Millan-Parameter  $\lambda$  ist definiert über

$$\lambda = 2 \int_0^{\infty} \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega \quad (32)$$

Mit ihm läßt sich  $T_c$  grob abschätzen /54/

$$T_c \sim e^{-\frac{1+\lambda}{\lambda-\mu^*}} \quad (33)$$

#### 4.2 DIE ELIASHBERGFUNKTION VON LANTHANHEXABORID

Die elektronischen Größen, die in Gleichung (31) eingehen, stehen in Tabelle 5 (Seite 24) für einen 11-schaligen Cluster. Sowohl für das Lanthan- als auch für das Boratom stammt der Hauptbeitrag zur Streukraft  $\eta$  von der p-d-Streuung. Zur Bestimmung von  $\eta$  ist die Rechnung mit großen Clustern nötig, um Aussagen über die Elektron-Phonon-Kopplung im Festkörper machen zu können.

In Bild 28 ist die Kopplungsfunktion  $\alpha^2(\omega)$  nach Gleichung (27) eingezeichnet (ausgezogene Kurve) sowie die gleiche Funktion in lokaler Näherung ( $j = i$  in Gleichung (27), gestrichelte Kurve). Dabei wurden nicht die weitergehenden Näherungen gemacht, die zu Gleichung (30) führen (diese unterschätzen das lokale  $\lambda$  in den Hexaboriden um etwa 5%). Die lokale Näherung hat eine starke Überschätzung von  $\alpha^2$  zur Folge, besonders bei kleinen Frequenzen, also für die Moden der undeformierten Boroktaeder. Die Reduktion durch nichtlokale Beiträge wird beinahe ausschließlich durch Streuung an den Boratomen des gleichen Oktaeders verursacht, wie die Aufschlüsselung nach den  $\lambda$ -Beiträgen verschiedener Paare von Streuzentren in Tabelle 9 zeigt. Die lokale Näherung ist also nicht in der Lage, die Kopplung der Elektronen an kollektive Schwingungen ganzer Atomgruppen richtig zu beschreiben; erst die Interferenzterme  $j \neq i$  führen zur richtigen (verminderten) Kopplungsfunktion  $\alpha^2$ .

Tabelle 9 Beiträge einzelner Teilchenpaare zu  $\lambda$

Teilchen i aus Schale	Teilchen j aus Schale	Beitrag zu $\lambda$			
		nichtlokal LaB <sub>6</sub>	lokal LaB <sub>6</sub>	nichtlokal YB <sub>6</sub>	lokal YB <sub>6</sub>
1 B	1 B	0,3373	0,6270	0,4982	0,9746
	2 B	0,0007		0,0004	
	3 Me	0,0017		0,0001	
	4 B	0,0020		0,0027	
	5 B	-0,0004		0,0006	
	6 B	0,0012		0,0021	
	7 B	0,0001		-0,0001	
	8 B	0,0000		0,0004	
	9 B	0,0003		-0,0002	
	10 Me	0,0002		0,0000	
	11 B	0,0001		0,0001	
3 Me	1 B	0,0002	0,0378	0,0001	0,0508
	2 B	0,0001		0,0001	
	3 Me	0,0371		0,0500	
	4 B	0,0001		0,0001	
	5 B	0,0001		0,0001	
	6 B	0,0000		0,0000	
	7 B	0,0004		0,0007	
	8 B	0,0001		0,0002	
	9 B	0,0003		0,0006	
	10 Me	-0,0011		-0,0012	
	11 B	0,0003		0,0005	
		0,380	0,665	0,555	1,025

Den Beitrag einzelner Moden zu  $\lambda$  zeigt Tabelle 10, die Hauptbeiträge stammen von den niederfrequenten Moden undeformierter Boroktaeder. Insgesamt ergibt sich  $\lambda = 0,67$  (lokal) und  $\lambda = 0,38$  (nichtlokal); die Übergangstemperatur für die nichtlokale Rechnung beträgt 1,5 K. In /55/ werden nichtlokale Korrekturen ähnlich wie in Gleichung (26) behandelt, jedoch wird eine sphärische Approximation verwendet zur Bestimmung der Außerdiagonalelemente der T-Matrix in  $i, j$ . Mit diesem Verfahren ergibt sich  $\lambda = 0,52$  und  $T_c = 4,7$  K. Die Differenz zu den oben beschriebenen Ergebnissen wird wahrscheinlich von den Außerdiagonalelementen der T-Matrix in  $l, l'$  und  $m, m'$  verursacht, die in /55/ nicht berücksichtigt werden. Solche Außerdiagonalelemente sind in den Hexaboriden z.T. von 0 verschieden, da die Bor-Atome eine stark asphärische Umgebung haben.

Die berechnete Übergangstemperatur (1,5 K) ist etwas höher als der neueste Meßwert: 0,1K /56/. Der Unterschied kann von den Approximationen der Rechnung stammen. Die Güte der rigid-muffin-tin-Näherung läßt sich zur Zeit nicht abschätzen, hier ist eine Verbesserung (durch Abschirmung der starr ausgelenkten Potentiale) numerisch sehr aufwendig und erst für einkomponentige Stoffe durchgeführt worden /57/. Möglicherweise bewirkt

Tabelle 10 Beiträge einzelner Moden zu  $\lambda$

Mode	LaB <sub>6</sub> nichtlokal	LaB <sub>6</sub> lokal	YB <sub>6</sub> nichtlokal	YB <sub>6</sub> lokal
T <sub>1u</sub> (Transl.)	0,067	0,156	0,102	0,252
T <sub>1u</sub> (Opt.)	0,072	0,178	0,105	0,243
T <sub>1g</sub> (Rot.)	0,078	0,203	0,151	0,372
T <sub>2u</sub>	0,057	0,053	0,068	0,069
T <sub>2g</sub>	0,065	0,035	0,079	0,041
T <sub>1u</sub>	0,025	0,026	0,030	0,034
E <sub>g</sub>	0,011	0,010	0,014	0,012
A <sub>1g</sub>	0,006	0,004	0,005	0,003
	0,38	0,66	0,56	1,03

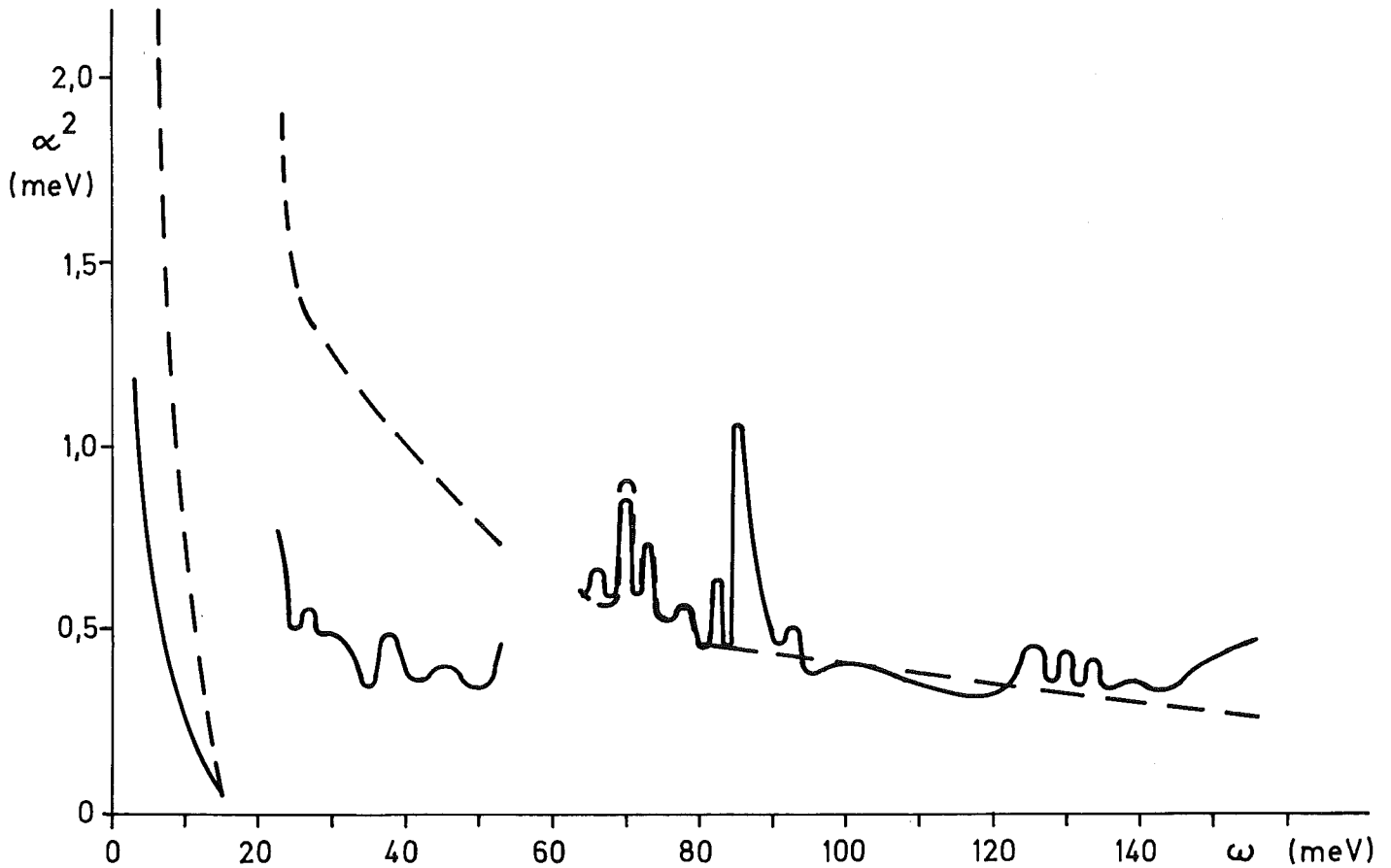


Bild 28 Kopplungsfunktion  $\alpha^2(\omega)$  in  $\text{LaB}_6$ . Ausgezogene Kurve: nicht lokales Ergebnis, gestrichelte Kurve: lokale Näherung.

der Clustereffekt eine Überschätzung der Elektron-Phonon-Kopplung, was bei dem kleinen  $\lambda$ -Wert von 0,38 in  $\text{LaB}_6$  nach Gleichung (33) starke Auswirkungen auf  $T_c$  hätte. Allerdings wird in  $\text{LaB}_6$   $\lambda$  hauptsächlich durch Streuung an Bor-Atomen bestimmt (Tabelle 9), und gerade deren Streukraft  $\gamma_B$  zeigt wenig Abhängigkeit von der Clustergröße. Höchstwahrscheinlich verursachen permanente magnetische Momente der Lanthanatome /56/ die Differenzen. Deren Einfluß auf  $\alpha^2_F$  ist in Gleichung (26) nicht berücksichtigt, und ihre paarbrechende Wirkung reduziert  $T_c$ .

#### 4.3 DIE ELIASHBERGFUNKTION VON YTTRIUMHEXABORID

Die elektronischen Daten an der Fermikante von  $YB_6$  zeigen ein ähnliches Verhalten wie die von  $LaB_6$ :  $\eta$  wird sowohl für Yttrium als auch für Bor hauptsächlich von der p-d-Streuung bestimmt (Tabelle 5, Seite 24).

Mit den 11-schaligen elektronischen Daten errechnet sich die Kopplungsfunktion  $\alpha^2(\omega)$  nach Gleichung (27) (Bild 29; ausgezogene Kurve: nichtlokales Ergebnis, gestrichelte Kurve: lokale Näherung). Wieder überschätzt die lokale Näherung die Kopplung an die kollektiven Moden erheblich, während im Bereich der Deformationsmoden eine geringe Unterschätzung eintritt.

Die Aufschlüsselung nach dem Beitrag einzelner Teilchenpaare zu  $\lambda$  steht in Tabelle 9. Nichtlokale Korrekturen stammen hauptsächlich von der intra-Oktaeder-Streuung (i und j von Gleichung (26) bezeichnen Atome

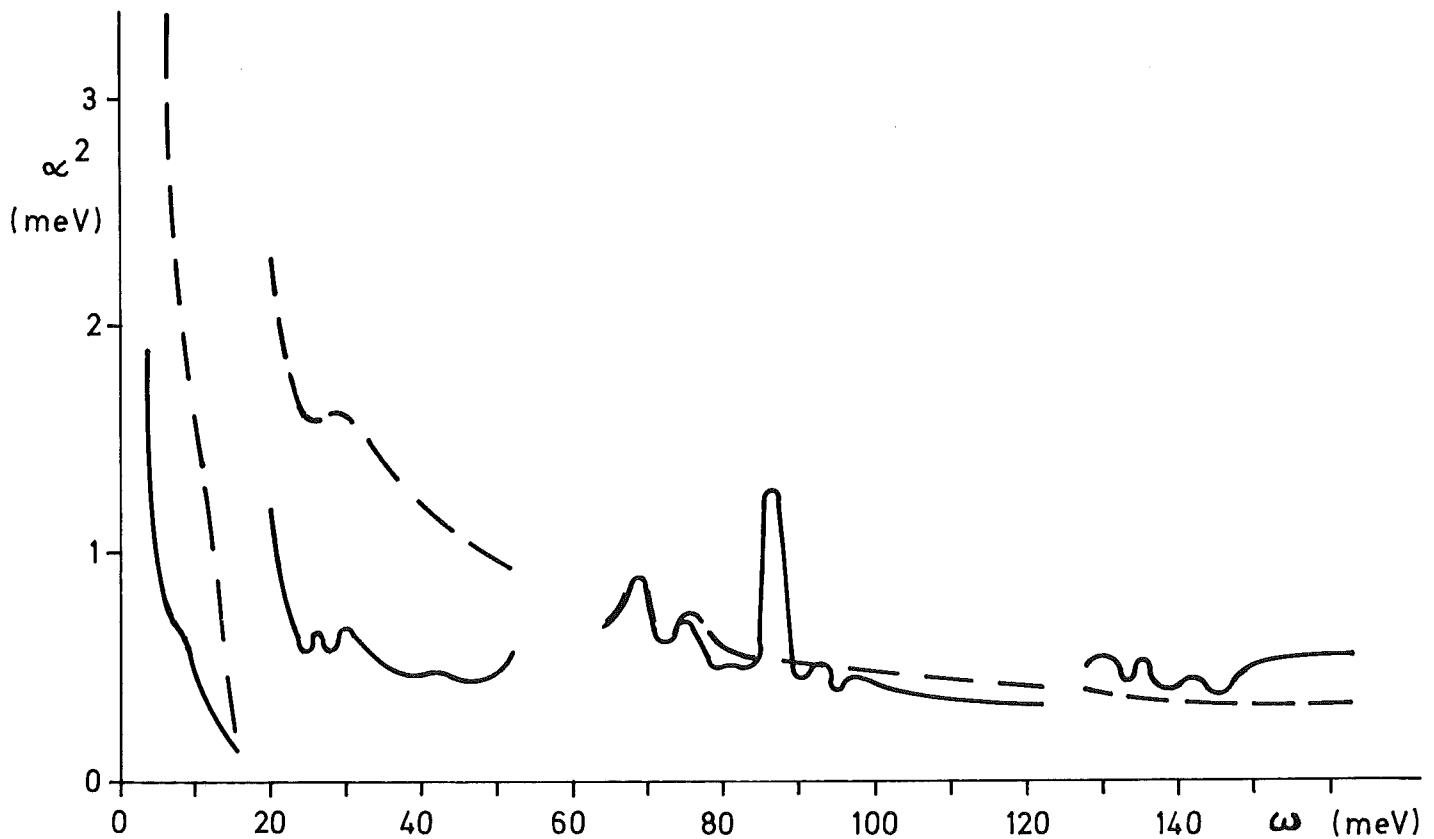


Bild 29 Kopplungsfunktion  $\alpha^2(\omega)$  in  $YB_6$ . Ausgezogene Kurve: nichtlokales Ergebnis, gestrichelte Kurve: lokale Näherung.



des gleichen Boroktaeders).  $\lambda$  wird zum größten Teil von den niederfrequenten Phononenmoden der undeformierten Boroktaeder bestimmt, sein Wert ist 1,03 (lokale Näherung) bzw. 0,56 (nichtlokal). Für den nichtlokalen Fall ergibt sich  $T_c = 7,1$  K, was mit dem gemessenen Wert von 7,1 K zu vergleichen ist. Diese Übereinstimmung ist sicherlich nur Zufall; im Rahmen der Approximationen der Rechnung, die in Kapitel 4.2 besprochen wurden, ist ein Fehler von 10 bis 20% für  $\lambda$  zu erwarten. Der Fehler hat allerdings nach Gleichung (33) geringere Auswirkungen auf  $T_c$  als in  $\text{LaB}_6$ , da bei letzterem  $\lambda$  kleiner ist. Die Methode von /55/ ergibt für  $\text{YB}_6$   $\lambda = 0,88$  und  $T_c = 15,1$  K; die nichtlokalen Korrekturen werden folglich wie im  $\text{LaB}_6$  unterschätzt.

Die über Gleichung (27) berechneten  $T_c$ -Werte sind in befriedigender Übereinstimmung mit den experimentellen Werten für die beiden supraleitenden Hexaboride. Das höhere  $T_c$  in  $\text{YB}_6$  gegenüber  $\text{LaB}_6$  ist sowohl auf die Elektronenstruktur zurückzuführen (höhere Streukräfte, Tabelle 5) als auch auf die phononischen Größen (weichereres Spektrum, Kapitel 3).

## 5 ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurden drei Aspekte der Hexaboride behandelt: ihr Phononsystem, ihr Elektronensystem und die Elektron-Phonon-Wechselwirkung.

Die Phononen werden phänomenologisch im Rahmen eines Born-von-Kármán Federmodells berechnet. Nach Anpassung der Federkonstanten an experimentelle Daten stellt sich heraus, daß zwischen den Boratomen starke Bindungskräfte bestehen, und zwar sowohl innerhalb der Boroktaeder als auch von Oktaeder zu Oktaeder. Phononen, welche die Oktaeder deformieren, haben deshalb hohe Frequenzen. Im Gegensatz dazu ist die Metall-Bor-Bindung schwach, und aus diesem Grunde liegen die Phononenmoden mit undeformierten Boroktaedern bei tiefen Frequenzen. Die Metall-Bor-Bindung ist schwächer in  $\text{YB}_6$  als in  $\text{LaB}_6$ . Dies ist einsichtig, da in ersterem das Störpotential eines ausgelenkten Yttrium-Atoms stärker abgeschirmt wird wegen des höheren Mc-Millan-Parameters.

Die Elektronenstruktur der Hexaboride wird bestimmt mit einer selbstkonsistenten Vielfachstremethode in Clusternäherung. Die Selbstkonsistenz ist notwendig, da ein Ladungstransfer von den Metallatomen zu den Boroktaedern auftritt, der entsprechende Energieverschiebungen der einzelnen Zustände zur Folge hat. Cluster mit einer Größe von 100 bis 200 Atomen genügen, um befriedigende Übereinstimmung sowohl mit seriösen Bandstrukturrechnungen zu erzielen, als auch mit Experimenten.

Zur Bestimmung der Elektron-Phonon-Kopplung wird die Eliashberg-Funktion in rigid-muffin-tin-Näherung berechnet. Es stellt sich heraus, daß die lokale Näherung, die bisher meistens verwendet wurde, eine Überschätzung von  $\lambda$  und  $T_c$  bewirkt. Nichtlokale Korrekturen (durch Streuung der zwei Cooperpaarelektronen an verschiedenen Atomen) führen in  $\text{LaB}_6$  zu  $T_c = 1,5$  K (gemessen: 0,1 K) und in  $\text{YB}_6$  zu  $T_c = 7,1$  K (7,1 K). Permanente magnetische Momente in  $\text{LaB}_6$  dürften zu einer weiteren Absenkung von  $T_c$  in dieser Substanz führen. Der Hauptbeitrag zu  $\lambda$  stammt von den niederfrequenten Phononenmoden mit undeformierten Boroktaedern.

Die an den Hexaboriden gewonnenen Erkenntnisse lassen sich auf andere Substanzen ausdehnen, die aus mehratomigen Bausteinen zusammengesetzt sind. Auch in diesen gibt es hochfrequente Phononenmoden, die Deforma-

tionen der Grundbausteine entsprechen und niederfrequente Moden ohne solche Deformationen. Bei letzteren führt die stark korrelierte Bewegung der Atome innerhalb eines Bausteins zur Reduktion der Kopplung (die in lokaler Näherung  $\sim \omega^{-1}$  ist) über die nichtlokalen Beiträge zur Eliashberg-Funktion. Dabei sind nur solche Beiträge wichtig, die von der Streuung der Elektronen an zwei Atomen der selben Einheit stammen. Trotz der Reduktion ist die Kopplung an die niederfrequenten Moden nicht vernachlässigbar.

Ein Beispiel dafür sind die Chevrel-Phasen. Aus der theoretischen Interpretation gemessener partieller Isotopeneffektexponenten von  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  wurde geschlossen, daß die Rotationsmoden der  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ -Cluster nicht zur Supraleitung beitragen /58/. Dies steht im Gegensatz zu den Rechnungen für die Hexaboride, wo nichtlokale Korrekturen in keinem Fall die Kopplungsfunktion zu Null machen. Tatsächlich zeigt die direkte Messung der Kopplungsfunktion durch Tunnelexperimente an einer anderen Chevrelphase ( $\text{Cu}_{1,8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ) /59/, daß sowohl Translations- als auch Rotationsmoden an das Elektronensystem koppeln. Auch die Beiträge der Cluster-Deformationsmoden zu  $\alpha^2$  dürften erheblich sein, da es 36 Deformationsmoden gibt, diese bei niedrigeren Frequenzen liegen als in den Hexaboriden und nichtlokale Korrekturen für diese Deformationsmoden zu einer leichten Erhöhung der Kopplung führen.

ANHANG I: WINKELKRÄFTE UND DREHIMPULSERHALTUNG

Die Kraftkonstantenmatrix des Keating-Potentials (23) wird nach Gleichung (25) berechnet. Für die symmetrischen Federkonstanten  $f_{i0i}$  ( $i=j$ ) erhält man damit die Kraftkonstantenmatrix (17), also Zentralkräfte.

Die wirklichen Winkelkräfte werden durch die unsymmetrischen  $f_{i0j}$  ( $i \neq j$ ) beschrieben. Wir beschränken uns im Folgenden auf diesen Fall. Mit (25) erhält man dafür ( $i \neq i'$ ):

$$\begin{aligned} \Phi_{i'l}^{ik} = \frac{1}{4} \sum_j \left[ - \frac{f_{i'i'j} + f_{j'i'i}}{|\vec{r}_{i'i'}| |\vec{r}_{i'j}|} (\tau_{i'i'}^{k'} + \tau_{i'j}^{k'}) \tau_{i'j}^k + \right. \\ \left. + \frac{f_{i'ji} + f_{ji'i'}}{|\vec{r}_{ji'i'}| |\vec{r}_{ji}|} \tau_{ji}^{k'} \tau_{ji'}^k - \frac{f_{i'ij} + f_{jii'}}{|\vec{r}_{i'i'}| |\vec{r}_{ij}|} \tau_{ij}^{k'} (\tau_{i'i'}^k + \tau_{ij}^k) \right] \end{aligned} \quad (I.1)$$

Die in Kapitel 3 angegebenen numerischen Werte für die Federkonstanten  $f$  beziehen sich auf die in (I.1) ausschließlich auftretenden, in  $i$  und  $j$  symmetrischen Kombinationen  $f_{i0j} + f_{j0i}$ .

Damit die Drehimpulserhaltung erfüllt ist, muß unter einer beliebigen Drehung des gesamten Kristalls das Potential  $V$  unverändert bleiben. Daraus leiten sich die notwendigen und hinreichenden Forderungen an die Kraftkonstantenmatrizen ab /8/:

$$\sum_{i'} \Phi_{i'l}^{ik} R_{k''}^i = \sum_{i'} \Phi_{i'l}^{ik} R_{k'}^{i'} \quad (I.2)$$

Mit der Translationsinvarianzforderung (18) läßt sich (I.2) umschreiben auf Relativkoordinaten  $r$ :

$$\sum_{i' \neq i} \Phi_{i'l}^{ik} \tau_{ii'}^{k''} = \sum_{i' \neq i} \Phi_{i'l}^{ik} \tau_{ii'}^{k'} \quad (I.3)$$

Anwendung auf (I.1) ergibt die Forderung

$$\sum_{j, i' \neq i} \left[ - \frac{f_{i'i'j} + f_{j'i'i}}{|\vec{r}_{i'i'}| |\vec{r}_{i'j}|} (\tau_{i'i'}^{k'} + \tau_{i'j}^{k'}) \tau_{i'j}^k \tau_{ii'}^{k''} + \right.$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{f_{i'j} + f_{ji'}}{|\vec{r}_{j'i'}| |\vec{r}_{j'i}|} \tau_{ji}^{k'} \tau_{j'i}^k \tau_{i'i}^{k''} - \frac{f_{i'j} + f_{ji'}}{|\vec{r}_{i'i'}| |\vec{r}_{i'j}|} \tau_{ij}^{k'} (\tau_{i'i}^k + \tau_{ij}^k) \tau_{i'i}^{k''} \Big] \stackrel{\nabla}{=} \\
 & \stackrel{\nabla}{=} \sum_{i'j \neq i} \left[ - \frac{f_{i'i'} + f_{i'i}}{|\vec{r}_{i'i'}| |\vec{r}_{i'j}|} (\tau_{i'i}^{k''} + \tau_{i'j}^{k''}) \tau_{ij}^k \tau_{i'i}^{k'} + \right. \\
 & \left. + \frac{f_{i'j} + f_{ji'}}{|\vec{r}_{j'i'}| |\vec{r}_{j'i}|} \tau_{ji}^{k''} \tau_{j'i}^k \tau_{i'i}^{k'} - \frac{f_{i'j} + f_{ji'}}{|\vec{r}_{i'i'}| |\vec{r}_{i'j}|} \tau_{ij}^{k''} (\tau_{i'i}^k + \tau_{ij}^k) \tau_{i'i}^{k'} \right] \quad (I.4)
 \end{aligned}$$

Man sieht leicht, daß die dritten Terme auf den beiden Seiten von (I.4) übereinstimmen (Vertauschen der Summationsindices  $j$  und  $i'$ ). Die ersten beiden Terme auf jeder Seite von (I.6) können zusammengefasst werden, wenn jeweils im 2. Term die Summationsindices  $j$  und  $i'$  vertauscht werden:

$$\begin{aligned}
 & \sum_{j, i' \neq i} \frac{f_{i'i'} + f_{i'i}}{|\vec{r}_{i'i'}| |\vec{r}_{i'j}|} \left[ - (\tau_{i'i}^{k'} + \tau_{i'j}^{k'}) \tau_{ij}^k \tau_{i'i}^{k''} + \tau_{i'i}^{k'} \tau_{i'j}^k \tau_{ij}^{k''} \right] \stackrel{\nabla}{=} \\
 & \stackrel{\nabla}{=} \sum_{j, i' \neq i} \frac{f_{i'i'} + f_{ji'}}{|\vec{r}_{i'i'}| |\vec{r}_{i'j}|} \left[ - (\tau_{i'i}^{k''} + \tau_{i'j}^{k''}) \tau_{ij}^k \tau_{i'i}^{k'} + \tau_{i'i}^{k''} \tau_{i'j}^k \tau_{ij}^{k'} \right] \quad (I.5)
 \end{aligned}$$

Die Gültigkeit von (I.5) kann nun gezeigt werden durch Einsetzen von (24) und Ausmultiplizieren der Klammern.

Damit ist (I.2) für die Keating-Winkelkraft (23) bewiesen, die folglich die Drehimpulserhaltung nicht verletzt.

## ANHANG II: TRANSLATIONSINVARIANZ

Die Clustermethode hat den Nachteil, daß sie bei der Behandlung kristalliner Stoffe nur die Eigenschaften eines aus dem Festkörper herausgeschnittenen "Clusters" bestimmt, wobei im Unterschied zum unendlich ausgedehnten Kristall keine Translationssymmetrie mehr vorhanden ist. In diesem Kapitel wird untersucht, wie die Translationssymmetrie bei der Clusterrechnung durch Einführen von Randbedingungen für die Greensche Funktion berücksichtigt werden kann.

Das muffin-tin-Kristallpotential  $v$  des Kristalls wird aufgeteilt in das Potential  $v_i$  der Atome innerhalb des Clusters und das Potential  $v_e$  der Atome außerhalb des Clusters

$$v = v_i + v_e \quad (\text{II.1})$$

Die Greensche Funktion  $g$  der Elektronen im Kristallpotential  $v$  genügt der Dyson-Gleichung

$$g = g_0 + g_0 (v_i + v_e) g \quad (\text{II.2})$$

Diese Gleichung (und die folgenden in diesem Kapitel) ist eine Kurzschreibweise für

$$g(\vec{r}, \vec{r}') = g_0(\vec{r}, \vec{r}') + \int g_0(\vec{r}, \vec{r}'') [v_i(\vec{r}'') + v_e(\vec{r}'')] \delta(\vec{r}'' - \vec{r}''') g(\vec{r}''', \vec{r}') d\vec{r}'' d\vec{r}''' \quad (\text{II.2a})$$

Es wird nun eine Greensche Funktion  $\tilde{g}$  definiert für das Potential  $v_e$  außerhalb des Clusters und 0 innerhalb

$$\tilde{g} = g_0 + g_0 v_e \tilde{g} \quad (\text{II.3})$$

Aus (II.2) und (II.3) folgt

$$g = \tilde{g} + \tilde{g} v_i g \quad (\text{II.4})$$

Wie in Kapitel 2.2 werden die Streuwegoperatoren  $T$  und  $\tilde{T}$  definiert

$$g = g_0 + g_0 T g_0 \quad (II.5)$$

$$g = \tilde{g} + \tilde{g} \tilde{T} \tilde{g} \quad (II.6)$$

Die Streuwegoperatoren gehorchen den Gleichungen

$$T = v + v g_0 T \quad (II.7)$$

$$\tilde{T} = v_i + v_i g_0 \tilde{T} \quad (II.8)$$

Durch Iteration von (II.8) sieht man, daß  $\tilde{T} = 0$  ist, wenn mindestens eine seiner beiden Koordinaten außerhalb des Clusters liegt. Für beide Koordinaten im Cluster gilt

$$\tilde{T} = T + T \Delta g \tilde{T} \quad (II.9)$$

wobei

$$\tilde{g} = g_0 + \Delta g \quad (II.10)$$

gesetzt wurde. (II.9) lautet in Matrixschreibweise bezüglich der lokalen Drehimpulsdarstellung

$$\tilde{T}_{mm'}^{ii'} = T_{mm'}^{ii'} + \sum_{\substack{\bar{i}\bar{i}' \\ \bar{m}\bar{m}'}} T_{m\bar{m}}^{i\bar{i}} (\Delta g)_{\bar{m}\bar{m}'}^{\bar{i}\bar{i}'} \tilde{T}_{\bar{m}\bar{m}'}^{\bar{i}\bar{i}'} \quad (II.11)$$

mit der Definition von  $\Delta g_{\bar{m}\bar{m}'}^{\bar{i}\bar{i}'}$  aus

$$\Delta g(\vec{p}_i, \vec{p}_{i'}) = \sum_{\substack{\bar{i}\bar{i}' \\ \bar{m}\bar{m}'}} j_{\bar{e}}(\sqrt{\epsilon} p) Y_{\bar{e}}^{\bar{m}}(\hat{p}) (\Delta g)_{\bar{m}\bar{m}'}^{\bar{i}\bar{i}'} Y_{\bar{e}}^{*\bar{m}}(\hat{p}') j_{\bar{e}}(\sqrt{\epsilon} p') \quad (II.12)$$

Die Form von Gleichung (II.12) (mit den am Ursprung regulären Funktionen  $j_1$ ) wird in den Gleichung (II.15) bis (II.17) gerechtfertigt. (II.9) läßt sich umschreiben in

$$\tilde{T}^{-1} = T^{-1} - \Delta g \quad (\text{II.13})$$

Dies ist die Ausgangsgleichung zur Einführung der Translationssymmetrie. Dazu geht man so vor, daß man sich zunächst  $T^{-1}$  im Rahmen einer Näherung beschafft (z.B. mit der Clustermethode von Kapitel 2). Falls  $\Delta g$  bekannt ist, läßt sich dann mit (II.13)  $\tilde{T}$  berechnen. Damit ist  $g$  (II.6) bekannt, also auch  $T$  (II.5). Dieser Vorgang wird iterativ so lange wiederholt, bis  $T$  (oder  $\tilde{T}$ ) selbstkonsistent bestimmt ist.

Es muß jetzt noch gezeigt werden, wie  $\Delta g$  berechnet werden kann. Zunächst ist klar, daß (für beide Koordinaten außerhalb des Clusters)  $g$  und  $\tilde{g}$  übereinstimmen (in diesem Bereich gehorchen beide Green-Funktionen der gleichen Dyson-Gleichung, ferner sind die Randbedingungen im Unendlichen identisch). Im Außenbereich ist also

$$\Delta g = \tilde{g} - g_0 = g - g_0 \quad (\text{II.14})$$

Im Rahmen des oben beschriebenen Selbstkonsistenzverfahrens wird  $g$  in Gleichung (II.14) durch die Cluster-Greens-Funktion  $G$  (10) ersetzt. Dabei wird ausgenutzt, daß  $g$  die volle Translationsinvarianz des Kristalls hat, d.h.,  $G$  wird um Symmetrievektoren so verschoben, daß der Clustermittelpunkt möglichst nahe an den Bereich der Koordinaten von  $\Delta g$  rückt. Dies ist in Bild II.1 illustriert, wo  $i$  und  $r$  zwei äquivalente Atome bezeichnen. Gesucht ist  $\Delta g$  mit beiden Koordinaten in der Wigner-Seitz-Zelle eines Atoms  $r$ , welches ein nächster Nachbar der äußersten Schale des Clusters ist. Die Greensche Funktion  $G$  wird also um  $R_r - R_i = R_{r_i}$  verschoben und liefert für  $\Delta g$

$$\Delta g(\vec{\rho}_r, \vec{\rho}_r) = G(\vec{\rho}_i, \vec{\rho}_i) - g_0 = \sum_{\substack{\ell, \tilde{m} \\ \ell, \tilde{m}}} R_{\vec{\rho}}^{\ell} Y_{\ell}^{\tilde{m}}(\hat{\rho}) S_{\ell, \tilde{m}}^{i, i'} Y_{\ell}^{* \tilde{m}}(\hat{\rho}') R_{\vec{\rho}'}^{\ell} \quad (\text{II.15})$$

Der wesentliche Teil der Matrix  $S$  aus (II.15) geht aus Gleichung (10) hervor.

Damit ist  $\Delta g$  im Außenbereich des Clusters bekannt. Im Innenbereich (und nur für diesen gilt (II.13)) besteht  $\tilde{g}$  und damit  $\Delta g$  aus freien Wellenfunktionen. Deren Entwicklungskoeffizienten folgen aus der Stetig-



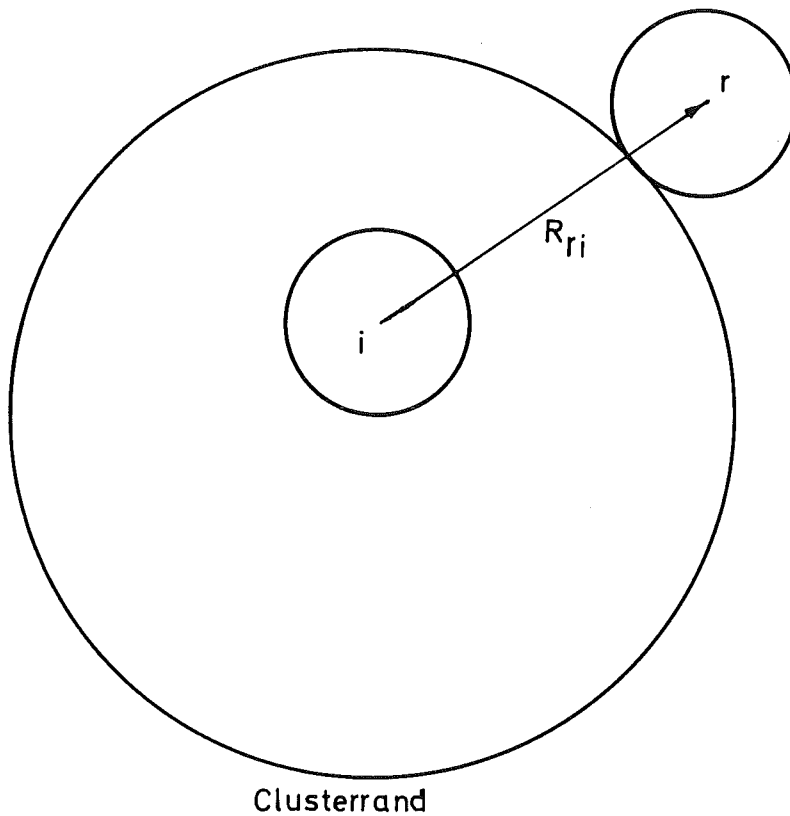


Bild II.1 Lage der Atome r und i im Raum (zu Gleichung II.15)

keitsbedingung für die Greensche Funktion am Clusterrand. Es wird also gefordert, daß  $\Delta g$  im Innern (II.12) stetig übergeht in  $\Delta g$  von (II.15). Gleichung (II.15) kann in die Form von (II.12) gebracht werden (mit  $i=i^l$  Clusterursprung=0) durch Umentwickeln der Wellenfunktionen in (II.15) um den Clusterursprung als neues Zentrum. Dazu werden zunächst die Wellenfunktionen  $R_l^r$  außerhalb des muffin-tins r geschrieben als Linearkombinationen einer sphärischen Besselfunktion  $j_l$  und einer sphärischen Neumannfunktion  $n_l$ . Allgemein gilt für diese (bzw. für die in /25/ definierten Funktionen  $f_l$ ) /48/:

$$f_l^{(2)}(\sqrt{E}|\vec{r}-\vec{R}|) Y_l^m(\hat{\vec{r}}-\vec{R}) = \sum_{l_1 m_1} A_{ll_1}^{mm_1}(\vec{R}) f_{l_1}^{(1)}(\sqrt{E}r) Y_{l_1}^{m_1}(\hat{r}) \theta(R-r)$$

$$A_{ll_1}^{mm_1} = 4\pi \sum_{l_2} i^{l_1-l_2-l} \begin{matrix} l_1 & l_2 & l \\ c & l & l_1 \end{matrix} \begin{matrix} m & -m_1 & m_1-m \\ l & l_1 & l_2 \end{matrix} (-)^{m_1} Y_{l_2}^{*m_1-m}(\hat{R}) f_{l_2}^{(2)}(\sqrt{E}R) \quad (II.16)$$

für  $\mathcal{E} > 0$ ; für  $\mathcal{E} < 0$  ist  $i^{l_1 - l_2 - 1}$  zu ersetzen durch  $(-1)^{l_1 - l_2}$ .

$$f_{\ell}^{(2)}(\sqrt{\mathcal{E}}|\vec{r}-R|) Y_{\ell}^m(\hat{r}-R) = \sum_{\ell_1 m_1} B_{\ell \ell_1}^{m m_1}(\vec{R}) f_{\ell_1}^{(1)}(\sqrt{\mathcal{E}}r) Y_{\ell_1}^{m_1}(\hat{r}) \Theta(R-r)$$

$$B_{\ell \ell_1}^{m m_1} = 4\pi \sum_{\ell_2} i^{l_1 - l_2 - l} c_{\ell \ell_1 \ell_2}^{m - m_1 \ m_1 - m} (-)^{m_1} Y_{\ell_2}^{m_1 - m}(\hat{R}) f_{\ell_2}^{(1)}(\sqrt{\mathcal{E}}R) \quad (\text{II.17})$$

für  $\mathcal{E} > 0$ ; für  $\mathcal{E} < 0$  ist  $i^{l_1 - l_2 - 1}$  zu ersetzen durch  $(-1)^{l_1 - l_2}$ .

Anwendung von (II.16) und (II.17) auf (II.15) liefert die Matrixelemente von (II.12), welche in (II.13) benötigt werden. Das Rechenverfahren besteht also aus den Schritten:

- Berechnung der Cluster-T-Matrix (Kapitel 2.2)
- Berechnung von  $\Delta g$  ((II.15), (II.16) und (II.17))
- Berechnung von  $\tilde{T}$  (II.13)
- Berechnung von T ((II.5) und (II.6))
- Iteration der Schritte 2-4 bis zur Selbstkonsistenz von T oder  $\tilde{T}$ .

Man findet, daß dieses Verfahren scheitert an der schlechten Konvergenz der A-, B- und evt. S-Matrizen bezüglich der Drehimpulsquantenzahlen. Allerdings ist in großen Clustern die Translationsinvarianz für die Atome der innersten Schalen auch ohne Randbedingung schon realisiert, d. h., die Zustandsdichten dieser Atome unterscheiden sich nur wenig von einander.

ANHANG III: WIGNER-SEITZ-ZELLEN-INTEGRATION

Die Zustandsdichte am Atom  $i$  ergibt sich mit Gleichung (10) zu

$$n^i = \frac{2}{\pi} \sum_{\substack{ll' \\ mm'}} \sqrt{E'} \frac{\text{Im} T_{ll'}^{mm'}{}^i}{\sin \delta_l^i \sin \delta_{l'}^i} \sqrt{E'} \int_{\text{WSZ}} d\tau^3 Y_l^m(\hat{\tau}) Y_{l'}^{*m'}(\hat{\tau}) R_l^i(\tau) R_{l'}^i(\tau) \quad (\text{III.1})$$

wobei sich das Integrationsgebiet über die Wigner-Seitz-Zelle des Atoms  $i$  erstreckt. Falls diese durch eine Kugel mit Radius  $R_i$  angenähert werden kann, dann folgen aufgrund der Orthonormalität der sphärischen Kugelflächenfunktionen aus (III.1) sofort Gleichung (11) und (12). Wenn diese Näherung schlecht ist (wie in den Hexaboriden für die Boratome), dann muß zwischen muffin-tin-Rand und äußerster Ecke der Wigner-Seitz-Zelle das in (III.1) stehende Integral numerisch berechnet werden. Dieses Verfahren ist zeitintensiv, vor allem auch wegen der Rücktransformation der symmetrisierten T-Matrix in die unsymmetrisierte Form, die in Gleichung (III.1) gebraucht wird. Um das Selbstkonsistenzverfahren nicht zu stark zu verlangsamen, wird deshalb Gleichung (III.1) nur für  $l = l'$  ausgewertet, es werden also nur Außerdiagonalelemente von  $T$  in  $m, m'$  berücksichtigt.

Dieses Verfahren wurde getestet an  $\text{LaB}_6$ ,  $\text{YB}_6$  und  $\text{CaB}_6$  und verglichen mit den Ergebnissen von Kapitel 3. Es zeigt sich, daß die partiellen Metall-Zustandsdichten kaum voneinander abweichen. Dies ist nicht verwunderlich, da die Metall-Wigner-Seitz-Zelle in guter Näherung durch eine Kugel approximiert werden kann. Für die partiellen Bor-Zustandsdichten sind die nach Gleichung (III.1) berechneten Werte zu groß. Dies ändert sich auch nicht wesentlich, wenn die Größe der Wigner-Seitz-Zellen so verändert wird, daß ihr Volumenverhältnis dem der muffin-tin-Kugeln entspricht. Offenbar entsteht die Überschätzung der partiellen Bor-Zustandsdichten durch die Vernachlässigung der Außerdiagonalelemente der T-Matrix in  $l, l'$ .

ANHANG IV: ÜBERGANGSWAHRSCHEINLICHKEITEN FÜR RÖNTGENEMISSIONS- UND PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE

Wir betrachten zunächst die Röntgenemission. Mit der "goldenen Regel" von Fermi und in Dipolnäherung erhält man für die Gesamtemissionsrate  $w$  (Gleichung 22.34 in /41/)

$$w = \frac{4\alpha}{3c^2} \omega^3 |\langle \psi_c | \vec{r} | \psi_v \rangle|^2 \quad (\text{IV.1})$$

mit  $\alpha$  = Feinstrukturkonstante,  $c$  = Lichtgeschwindigkeit und  $\omega$  = Frequenz des emittierten Photons = Energieunterschied zwischen Valenzzustand  $\psi_v$  und Corezustand  $\psi_c$ .

Gleichung (IV.1) wird nach /27/ und /42/ in ein Doppelintegral umgewandelt, gleichzeitig erfolgt Summation über alle Valenzzustände  $i$ , die Anlaß geben zu Photonen mit der gleichen Frequenz  $\omega$

$$\begin{aligned} w(\omega) &= \frac{4\alpha}{3c^2} \omega^3 \sum_i \iint d\vec{r} d\vec{r}' \psi_c^*(\vec{r}) \psi_c(\vec{r}') \vec{r} \cdot \vec{r}' \psi_{v,i}(\vec{r}) \psi_{v,i}^*(\vec{r}') \delta(\epsilon_{v,i} - \epsilon_c - \hbar\omega) = \\ &= -\frac{2}{\pi} \frac{4\alpha}{3c^2} \omega^3 \iint d\vec{r} d\vec{r}' \psi_c^*(\vec{r}) \psi_c(\vec{r}') \vec{r} \cdot \vec{r}' \text{Im } G(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon_v) \end{aligned} \quad (\text{IV.2})$$

wobei  $\epsilon_v = \hbar\omega + \epsilon_c$  die Energie der Valenzelektronen ist. Einsetzen von Gleichung (10) bis (12) in (IV.2) liefert unter Berücksichtigung des s-Charakters des Bor-K-Corezustands

$$\begin{aligned} w(\omega) &= \frac{8\alpha}{9\pi c^2} \omega^3 \sum_m \frac{\text{Im } T_{11}^{mB}}{\text{Im } t_1^B} \sqrt{|\epsilon|} \left[ \int_0^{R_B} \psi_c(r) r^3 \mathcal{R}_1^B(r) dr \right]^2 = \\ &= \frac{8\alpha}{3\pi c^2} \omega^3 \sqrt{|\epsilon|} \frac{n_1^B}{n_1^{(0)B}} \left[ \int_0^{R_B} \psi_c(r) r^3 \mathcal{R}_1^B(r) dr \right]^2 \end{aligned} \quad (\text{IV.3})$$

Die Übergangsrates hängt für die experimentellen Bedingungen von /38/ also nur ab von der partiellen Bor-p-Zustandsdichte (wegen der Auswahlregel  $\Delta l = 1$  für Dipolstrahlung) und einem Übergangsmatrixelement, das in bisherigen Rechnungen meist als Konstante im Energiebereich der Valenzelektronen angenommen wurde. Hier wird das Übergangsmatrixelement

explizit berechnet mit einer Bor-1s-Wellenfunktion, die für atomares Bor bestimmt wurde; es variiert um 25% im Energiebereich der Valenzelektronen. Der genaue Verlauf ist aus Bild 10a zu entnehmen, dort wurde die

Größe

$$\sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon'}}{n_1^{(0)B}}} \left| \int_0^{R_B} \underbrace{\psi_c(r)}_{\text{Radialteil}} r^3 R_1^B(r) dr \right| \quad (\text{IV.4})$$

eingezeichnet. Die gesamte Übergangsrate  $W$  ergibt sich aus

$$W = \int_{\epsilon_c}^{\epsilon_F} w(\epsilon) d\epsilon \quad (\text{IV.5})$$

in  $\text{LaB}_6$  zu  $W = 1,11 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}$  mit einer daraus resultierenden Energieverbreiterung von  $\Delta E = \hbar \cdot W = 0,73 \text{ meV}$ .

Für die Übergangsrate der Photoelektronen gilt ebenfalls die Formel (IV.1), wobei  $\psi_v$  allerdings jetzt einen Elektronenzustand oberhalb der Fermienergie bezeichnet. Das Endergebnis (IV.3) gilt folglich auch hier.

Abweichungen von Gleichung (IV.3) können sich ergeben durch Vielteilcheneffekte (Wechselwirkung Elektron/Loch bzw. Loch/Loch), durch Augerübergänge und Mehrphotonenprozesse. Ferner sind die gemessenen Spektren energieverbreitert aufgrund der endlichen Lebensdauer von Loch und angeregten Elektronen.

LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ Muetterties, E.L.: The chemistry of Boron and its compounds. New York: J. Wiley & Sons (1967)
- /2/ Samsonov, G.V.: High temperature compounds of Rare Earth Metals with nonmetals. New York: Consultants Bureau (1965)  
Matkovich, V.I.: Boron and Refractory Borides. Berlin: Springer Verlag (1977)
- /3/ Vandenberg, J.M., Matthias, B.T., Corenzwit, E., Barz, H.: Mat. Res. Bull. 10, 889 (1975)
- /4/ Lafferty, J.M.: J. Appl. Phys. 22, 299 (1951)  
Ahmed, H., Broers, A.N.: J. Appl. Phys. 43, 2185 (1972)
- /5/ Tinkham, M.: Group theory and quantum mechanics. New York: McGraw-Hill Book Company (1964)
- /6/ Yost, D.M., Steffens, C.C, Gross, T.: J. Chem.Phys. 2, 311 (1934)  
Wilson jr, E.B.: J. Chem. Phys. 2, 432 (1934)
- /7/ Scholz, H., Bauhofer W., Ploog, K.: Solid St. Commun. 18, 1539 (1976)
- /8/ Ludwig, W.: Festkörperphysik I. Frankfurt: Akademische Verlagsgesellschaft (1970)
- /9/ Ishii, M., Aono, M., Muranaka, S., Kawai, S.: Solid St. Commun. 20, 437 (1976)
- /10/ Ishii, M., Tanaka, T., Bannai, E., Kawai, S.: J. Phys. Soc. Japan 41, 1075 (1976)
- /11/ Kojima, K., Ohbayashi, K., Hihara, T., Kunii, S, Komatsubara T., Kasuya, T.: Phys. Lett. 72A, 51 (1979)
- /12/ Güntherodt, G., Merlin, R., Frey A., Cardona, M.: Solid St. Commun. 27, 551 (1978)
- /13/ Gompf, F., Schell, G., Winter, H. In: Bohnen, K.-P., Kobbelt, M. (Hrsg.): Progress Report Nukleare Festkörperphysik, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, KfK 2670, 336 (1979)
- /14/ Bouckaert, L.P., Smoluchowski, R., Wigner, E.: Phys. Rev. 50, 58 (1936)
- /15/ Keating, P.N.: Phys. Rev. 145, 637 (1966)

- /16/ Gompf, F. In: Käfer, K. (Hrsg.): Progress Report Teilinstitut Nukleare Festkörperphysik, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, KfK 2670, 17 (1978)
- /17/ Weber, W., Thorpe, M.F.: J. Phys. Chem. Solids 36, 967 (1975)
- /18/ Longuet-Higgins, H.C., Roberts, M. de V.: Proc. Roy. Soc. (London) A224, 336 (1954)
- /19/ Liberman, D.A., Cromer, D.T., Waber, J.T.: Comput. Phys. Commun. 2, 107 (1971)  
Liberman, D.A., Waber J.T., Cromer, D.T.: Phys. Rev. 137A, 27 (1965)
- /20/ Johnson, R.W, Daane, A.H.: J. Chem. Phys. 38, 425 (1963)  
Tanaka, T., Akahane, T., Bannai, E., Kawai, S., Tsuda, N., Ishizawa, Y.: J. Phys. C 9, 1235 (1976)
- /21/ Yamazaki, M.: J. Phys. Soc. Japan 12, 1 (1957)
- /22/ Flodmark, S.: Ark. Fys. 14, 513 (1959)
- /23/ Perkins, P.G., Armstrong D.R, Breeze, A.: J. Phys. C 8, 35 (1975)
- /24/ Perkins, P.G, Sweeney, A.V.J.: J. Less Comm. Met. 47, 165 (1976)
- /25/ Ries, G., Winter, H.: J. Phys. F 9, 1589 (1979)
- /26/ Hedin, L., Lundqvist, B.I.: J. Phys. C 4, 2064 (1971)  
Gunnarsson, O., Lundqvist, B.I.: Phys. Rev. B13, 4274 (1976)
- /27/ Gyorffy, B.L., Stott, M.J. In: Fabian, D.J., Watson, L.M. (Hrsg.): Bandstructure Spectroscopy of Metals and Alloys. London: Academic Press (1973)
- /28/ Gaunt, J.A.: Trans. Roy. Soc. (London) A228, 195 (1928)
- /29/ Slater, J.C.: Phys. Rev, 81, 385 (1951)  
Slater, J.C., Johnson, K.H.: Phys. Rev. B5, 844 (1972)
- /30/ Schwarz, K.: Phys.Rev. B5, 2466 (1972)
- /31/ Arko, A.J., Crabtree, G., Ketterson, J.B, Mueller, F.M., Walch,P. F., Windmiller, L.R., Fisk, Z., Hoyt, R.F., Mota, A.C., Viswanathan, R., Ellis, D.E, Freeman A.J., Rath, J.: Int. J. Quant. Chem. 9,569 (1975)
- /32/ Walch, P.F., Ellis, D.E., Mueller, F.M.: Phys. Rev. B15, 18 (1977)
- /33/ Hasegawa A., Yanase, A.: J. Phys. F 7, 1245 (1977)
- /34/ Hasegawa A., Yanase, A.: Proceedings of the Int. Conf. on Magnetism (1979)

- /35/ Aono, M., Chiang, T.-C., Knapp, J.A., Tanaka, T., Eastman, D.E.:  
Solid St. Commun. 32, 271 (1979)
- /36/ Chazalviel, J.-N., Campagna, M., Wertheim G.K., Schmidt, P.H.:  
Solid St. Commun. 19, 725 (1976)
- /37/ Aono, M., Chiang, T.-C., Knapp, J.A., Tanaka T., Eastman, D.E.:  
Phys. Rev. B21, 2661 (1980)
- /38/ Lyakhovskaya, I.I., Zimkina T.M., Fomichev, V.A.: Sov. Phys.- So-  
lid St. 12, 138 (1970)
- /39/ Etourneau, J., Mercurio, J.-P., Naslin R., Hagenmuller, P.: J.  
Solid St. Chem. 2, 332 (1970)
- /40/ Ludwig, W.: Festkörperphysik II. Frankfurt: Akademische Verlags-  
gesellschaft (1976)
- /41/ Merzbacher, E.: Quantum Mechanics. New York: John Wiley & Sons  
(1970)
- /42/ Gyorffy, B.L, Stott, M.J.: Solid St. Commun. 9, 613 (1971)
- /43/ Aono, M., Kawai, S., Kono, S., Okusawa, M., Sagawa, T., Takehana,  
Y.: J. Phys. Chem. Solids 37, 215 (1976)
- /44/ Matthias, B.I., Geballe, T.H., Andres, K., Corenzwit, E., Hull,  
G.W., Maita, J.P.: Science 159, 530 (1968)
- /45/ Hasegawa A., Yanase, A.: J. Phys. C 12, 5431 (1979)
- /46/ Kasuya, T., Takegahara, K., Fujita, T., Tanaka, T., Bannai, E.: J.  
de Phys. Coll. 40, C5-308 (1979)
- /47/ Tanaka, T., Yoshimoto, J., Ishii, M., Bannai E., Kawai, S.: Solid  
St. Commun. 22, 203 (1977)
- /48/ Kohn, W., Rostoker, N.: Phys. Rev. 94, 1111 (1954)
- /49/ Eliashberg, G.M.: Sov. Phys. JETP 11, 696 (1960)  
Eliashberg, G.M.: Sov. Phys. JETP 12, 1000 (1961)  
Scalapino, D.J. In: Parks, R.D., Superconductivity, Band 1. New  
York: Marcel Dekker (1969)
- /50/ Gomersall I.R., Gyorffy, B.L.: J. Phys. F 4, 1204 (1974)
- /51/ Gyorffy, B.L. In: Douglass, D.H.(Hrsg.): Proceedings of the Second  
Rochester Conference on Superconductivity in d- and f-Band Metals,  
New York: Plenum Press (1976)
- /52/ Gaspari G.D., Gyorffy, B.L.: Phys. Rev. Lett. 28, 801 (1972)
- /53/ Bergmann G., Rainer, D.: Z. Phys. 263, 59 (1973)
- /54/ McMillan, W.L.: Phys. Rev. 167, 331 (1968)



- /55/ Rietschel, H.: Z. Phys. B30, 271 (1978)
- /56/ Sobczak R.J., Sienko, M.J.: J. Less Comm. Metals 67, 167 (1979)
- /57/ Winter, H.: Verhdlg. DPG 1, 407 (1979)
- /58/ Culetto F.J., Pobell, F.: Phys. Rev. Lett. 40, 1104 (1978)
- /59/ Poppe U., Wühl, H.: J. de. Phys. Coll. 39, C6-361 (1978)

### DANKSAGUNG

Diese Arbeit wurde von Herrn Dr. H. Winter betreut. Er führte mich in das Themengebiet ein und stellte mir seine Clusterprogramme zur Verfügung. Dafür, für sein dauerndes engagiertes Interesse und die vielen hilfreichen Diskussionen danke ich ihm herzlich.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Prof. Dr. H. Rietschel. Er ermöglichte mir die Durchführung der Arbeit am Institut für Angewandte Kernphysik, ferner förderte er den Fortgang der Arbeit durch Diskussionen und durch Berechnung von nichtlokalen Korrekturen zur Eliashbergfunktion mit einem von ihm entwickelten Programm.