

Bandstruktur

Von der Quantenmechanik zum Materialdesign

VOLKER EYERT UND ULRICH ECKERN

Die enormen Fortschritte der theoretischen Festkörperphysik im 20. Jahrhundert sind eng verknüpft mit der Entdeckung der Quantenmechanik und der Entwicklung von schnellen Verfahren zur Berechnung der elektronischen Struktur kondensierter Materie. Letztere bilden heute die Basis sowohl für ein vertieftes Verständnis grundlegender physikalischer Fragestellungen als auch die Herstellung neuer Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften.

Methoden zur Berechnung der elektronischen Eigenschaften haben sich in den letzten Jahrzehnten als ein wichtiges Instrument der Festkörperphysik etabliert. Damit wurde erstmalig eine genaue und systematische Untersuchung der elektronischen, magnetischen, optischen

und strukturellen Eigenschaften möglich. Hand in Hand mit der rasant steigenden Leistungsfähigkeit moderner Computer finden derartige Verfahren zunehmend Anwendung auf komplexe Materialien. Bandstrukturverfahren haben damit das Reich einiger, weniger Spezialisten verlassen und sind zu einem weit verbreiteten Werkzeug der Materialforschung erwachsen, dessen Anwendung bis in die Forschungslabors der Industrie reicht. Gekrönt wurde diese Entwicklung durch die Verleihung des Nobelpreises 1998 für Chemie an W. Kohn und John A. Pople „für die Entwicklung der Dichtefunktionaltheorie“ beziehungsweise „für die

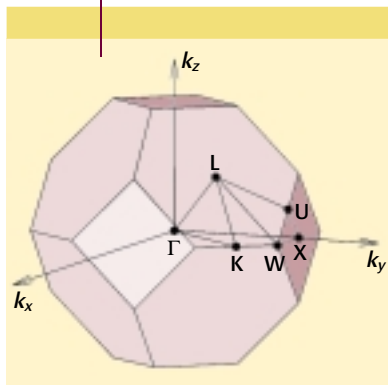
Entwicklung von Computerverfahren in der Quantenchemie“ [1].

Die Anwendungen reichen von einfachen Metallen wie Natrium oder Kalium, die jeweils nur ein, nahezu gleichförmig im Kristall ausgedehntes, zur elektrischen Leitfähigkeit beitragendes Valenzelektron pro Atom besitzen, über die klassischen Halbleiter wie Silizium, Germanium

oder Galliumarsenid, in denen sich jedes Atom im Zentrum eines von seinen Nachbarn gebildeten Tetraeders befindet und die gerichtete, kovalente Bindungen formen, bis hin zu metallischen Legierungen und magnetischen Materialien [2, 3, 4]. Bei all diesen Substanzklassen stand und steht zunehmend das technologische Interesse im Vordergrund und motivierte für die Halbleiter Rechnungen für komplexe Geometrien wie Oberflächen und Grenzflächen. Großes Anwendungspotenzial besitzen auch magnetische Vielfachschichten aus Übergangsmetallatomen, deren „kolossale“ Änderung des Widerstands in einem äußeren Magnetfeld sie für magnetische Speichermedien prädestiniert.

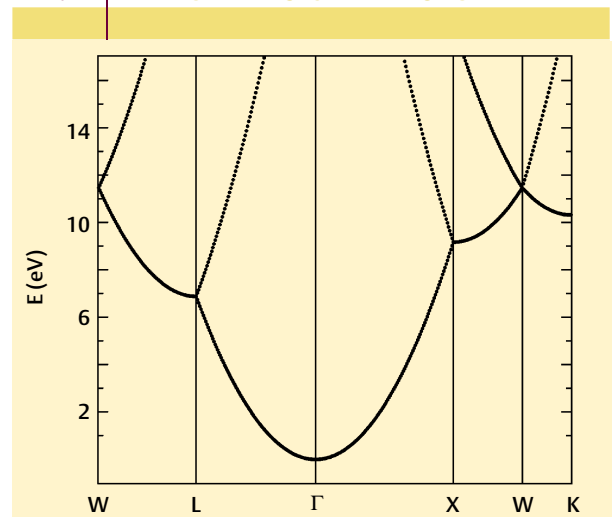
In den Mittelpunkt der Grundlagenforschung sind in den letzten Jahren eher exotische Substanzen gerückt wie Schwere-Fermionen-Systeme [5], Hochtemperatursupraleiter [6] und andere Verbindungen der Übergangsmetalle. Die zahlreichen Oxide der frühen Übergangsmetalle wie Titan oder Vanadium wurden bereits in den sechziger und siebziger Jahren des 20. Jahrhunderts intensiv untersucht, da die dort auftretende, teilweise extrem starke Änderung der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur oder vom Druck ein großes technologisches Potenzial verspricht.

ABB. 1 BRILLOUIN-ZONE



Erste Brillouin-Zone des kubisch flächenzentrierten Gitters.

ABB. 2 ENERGIE-IMPULS-BEZIEHUNG



Auch wenn es manchmal den Anschein hat, als lägen die Erfolge der Bandstrukturtheorie allein in den nach wie vor rasant steigenden Rechenkapazitäten begründet, ist doch ihre Ursache vielmehr in den zugrundeliegenden theoretischen Vorstellungen zu suchen. Diese reduzieren das volle Festkörperproblem der Ionen und Elektronen durch Konzentration auf die wesentlichen Phänomene auf genäherte, aber sehr viel leichter zu lösende Gleichungen.

Ausgangspunkt ist der Aufbau des Festkörpers aus negativ geladenen Valenzelektronen und positiv geladenen Ionen, wobei letztere aus Atomkernen und den eng an sie gebundenen Rumpfelektronen bestehen. Elektronen und Ionen besitzen aufgrund ihrer Bewegung kinetische Energie und verspüren die Coulomb-Wechselwirkung untereinander und mit den entgegengesetzt geladenen Ionen. Angesichts von etwa 10^{24} Teilchen in einem makroskopischen Festkörper übersteigt die exakte Bestimmung der elektronischen Zustände natürlich unsere Möglichkeiten, ist aber wegen der damit verbundenen ungeheuren Informationsflut auch nicht wünschenswert.

Schon 1927 wurde von Born und Oppenheimer die adiabatische Näherung vorgeschlagen. Hintergrund und Rechtfertigung bildet die Tatsache, dass die Atomkerne eine um das etwa 2000-fach größere Masse und damit Trägheit besitzen als die Elektronen. Letztere bewegen sich also wesentlich schneller und folgen der langsamen Bewegung der schweren Teilchen instantan oder adiabatisch. Während die Elektronen den trägen Atomkernen mit großer Geschwindigkeit folgen, ist deren Bewegung für die leichten Teilchen kaum merklich und die Elektronen „sehen“ quasi ruhende Atomkerne. Die Born-Oppenheimer-Näherung erlaubt es also, die Ionen als in ihren Gleichgewichtslagen ruhend zu betrachten und die Bearbeitung der Elektronen in den Mittelpunkt zu stellen. Die Dynamik der Elektronen wird somit durch ihre kinetische Energie, das feste Potenzial der Ionen und ihre Wechselwirkung untereinander bestimmt.

IDEALE KRISTALLE

In einem idealen Kristall bilden die Atome ein regelmäßiges, unendlich ausgedehntes Gitter, welches bei Verschiebung um einen sogenannten Gittervektor in sich selbst übergeht. Diese Gittervektoren \mathbf{R}_μ lassen sich als Linearkombinationen dreier primitiver Gittervektoren \mathbf{a}_i ($i = 1, 2, 3$) gemäß

$$\mathbf{R}_\mu = \sum_{i=1}^3 n_{\mu i} \mathbf{a}_i \quad n_{\mu i} \text{ ganzzahlig} \quad (3)$$

eindeutig darstellen. Die primitiven Vektoren spannen ein Parallelepipid auf, die primitive Einheitszelle. Ein Beispiel ist das einfach kubische Gitter, bei dem die \mathbf{a}_i parallel zu den kartesischen Achsen gewählt werden und dessen Einheitszelle, ein Würfel, in der Abbildung gezeigt ist. In der Natur lassen sich 14 verschiedene solcher Bravais-Gitter unterscheiden. In komplizierteren Kristallstrukturen ist jeder Gitterpunkt mit einem Molekül anstelle eines einzelnen Atoms besetzt.

Eine alternative Betrachtungsweise erwächst aus der Tatsache, dass die Gitterpunkte Netzebenen aufspannen. Alle Gitterpunkte des Kristalls lassen sich ausnahmslos einer Ebene einer Schar zuordnen. Die unendlich vielen Scharen wiederum werden anhand des Abstands d_v zwischen den Ebenen und des auf ihnen senkrecht stehenden Einheitsvektors $\hat{\mathbf{n}}_v$ klassifiziert. Mathematisch beschreiben wir

eine solche Ebenenschar durch die Gleichung

$$\mathbf{n}_v \cdot \mathbf{r} - N d_v = 0 \quad N = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (4)$$

wobei \mathbf{r} einen beliebigen Vektor, insbesondere einen Gittervektor \mathbf{R}_μ bezeichnet. Mit

$$\mathbf{K}_v = \frac{2\pi}{d_v} \hat{\mathbf{n}}_v \quad (5)$$

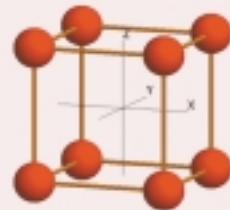
können wir (4) in die Form

$$\mathbf{K}_v \cdot \mathbf{R}_\mu = 2\pi N \quad (6)$$

bringen. Die Vektoren \mathbf{K}_v spannen ebenfalls ein Gitter auf,

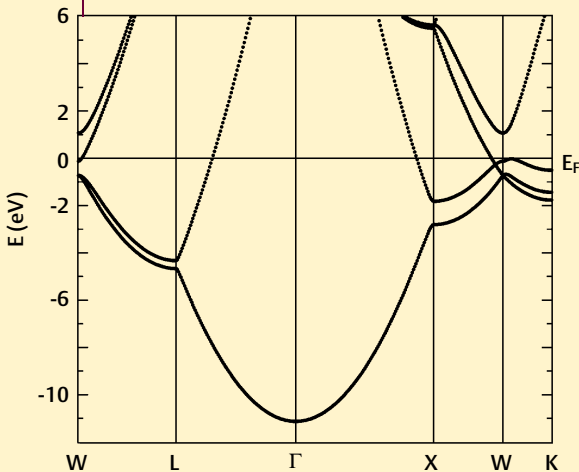
$$\mathbf{K}_v = \sum_{i=1}^3 m_{vi} \mathbf{b}_i \quad (7)$$

das reziproke Gitter genannt wird, da die Längen dieser Vektoren umgekehrt proportional zu den Netzebenenabständen sind. Die Einheitszelle des reziproken Gitters wird von primitiven Vektoren \mathbf{b}_i aufgespannt, die so durch die \mathbf{a}_i gegeben sind, dass (6) erfüllt ist.



Einheitszelle des einfach kubischen Bravais-Gitters.

ABB. 3 ENERGIE-IMPULS-BEZIEHUNG



<< Abb. 2 Energie-Impuls-Beziehung freier Elektronen entlang ausgewählter Richtungen innerhalb der ersten Brillouin-Zone des kubisch flächenzentrierten Gitters.

< Abb. 3 Berechnete Energie-Impuls-Beziehung für Aluminium entlang ausgewählter Richtungen innerhalb der ersten Brillouin-Zone des kubisch flächenzentrierten Gitters (Abbildung 1). Die Fermi-Energie, E_F , wurde als Energienullpunkt gewählt.

DAS BLOCH-THEOREM

Die Periodizität der Anordnung der Atomkerne in einem idealen Kristall überträgt sich auf das elektrostatische Potential, in dem sich die Elektronen bewegen. Nach der Quantenmechanik werden die Zustände durch eine (komplexwertige) Wellenfunktion $\psi_n(\mathbf{r})$ beschrieben, deren Betragsquadrat $|\psi_n(\mathbf{r})|^2$ ein Maß für die Wahrscheinlichkeit darstellt, ein Elektron im Zustand n am Ort \mathbf{r} zu finden. In einem idealen Kristall ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ebenfalls periodisch, es muss also gelten

$$|\psi_n(\mathbf{r} + \mathbf{R}_\mu)|^2 = |\psi_n(\mathbf{r})|^2 \quad (8)$$

Die Wellenfunktionen selbst ändern sich daher bei Verschiebung um einen Gittervektor \mathbf{R}_μ lediglich um einen komplexen Phasenfaktor; dies führt zum Bloch-Theorem, welches die Wellenfunktion am Ort $\mathbf{r} + \mathbf{R}_\mu$ auf einfache Weise mit der am Ort \mathbf{r} verknüpft

$$\psi_n(\mathbf{r} + \mathbf{R}_\mu) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_\mu} \psi_n(\mathbf{r}) \quad (9)$$

Als Ergebnis erhält man die Darstellung

$$\psi_n(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (10)$$

wobei $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ eine gitterperiodische Funktion ist, $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_\mu) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Zur vollständigen Angabe der Wellenfunktion reicht also ihre Kenntnis in einer Elementarzelle, durch Anfügen von Phasenfaktoren lässt sich daraus ihr Wert im ganzen Kristall gewinnen. Die nötige Information steckt in dem Vektor \mathbf{k} , den wir als weiteren Index der Wellenfunktion aufnehmen. Dieser Vektor ist von der Dimension einer reziproken Länge und lässt sich als Linearkombination der reziproken primitiven Gittervektoren \mathbf{b}_j darstellen. Die Wellenfunktion ist periodisch in \mathbf{k} ,

$$\psi_{n\mathbf{k}+\mathbf{K}_\nu}(\mathbf{r}) = \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (11)$$

sie ist durch Angabe der \mathbf{k} -Vektoren innerhalb einer reziproken Elementarzelle vollständig festgelegt. Die Abhängigkeit von \mathbf{r} ergibt sich aus der Schrödingergleichung, welche zusätzlich das mit jedem Zustand verbundene Energieniveau $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$ festlegt. Auch diese Niveaus sind periodisch in \mathbf{k} ,

$$\varepsilon_{n\mathbf{k}+\mathbf{K}_\nu} = \varepsilon_{n\mathbf{k}} \quad (12)$$

Die Gesamtheit aller $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$ bezeichnen wir als Bandstruktur, n als Bandindex.

Fast freie Elektronen

Wohl nur wenige Entdeckungen haben die moderne Festkörperphysik derart entscheidend beeinflusst wie die ersten Röntgenbeugungsexperimente Anfang des 20. Jahrhunderts, denen zufolge die meisten Materialien bei tiefen Temperaturen nahezu ideale periodische Kristalle bilden. Dies ermöglichte einerseits eine systematische Einteilung der Strukturen in nur 14 Kristallgitter (siehe „Ideale Kristalle“ Seite 277) und legte andererseits den Grundstein für das Bloch-Theorem: Danach kann die Bestimmung der elektronischen Zustände auf die Betrachtung einer kleinen Elementarzelle mit wenigen Atomen anstelle des gesamten Kristalls reduziert werden (siehe „Das Bloch-Theorem“).

Während in der klassischen Physik der Zustand eines Teilchens durch Angabe von Ort und Impuls festgelegt und die zeitliche Entwicklung über die Newtonschen Bewegungsgleichungen gegeben wird, ist die Quanten- oder Wellenmechanik unabdingbar zum Verständnis der elektronischen Eigenschaften von Festkörpern: Teilchen werden als Wellen betrachtet, der Zustand eines Teilchens wird durch eine Wellenfunktion beschrieben, und die zeitliche Entwicklung ist durch die Schrödinger-Gleichung gegeben. Dabei verknüpft das Plancksche Wirkungsquantum $\hbar = h/2\pi$ die Energie eines Quantums mit der Frequenz der Welle, $\varepsilon = \hbar\omega$ und den Impuls mit dem Wellenvektor, $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. Klassisch gilt für ein freies Teilchen die bekannte Relation $\varepsilon = \mathbf{p}^2/2m$, wobei m die Teilchenmasse ist. Andererseits – auch aus Gründen der Konsistenz notwendig – ergibt sich diese Relation aus der Lösung der entsprechenden „freien“ Schrödinger-Gleichung [7].

Unter Berücksichtigung der Zeitabhängigkeit ist die Gesamtlösung durch

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})e^{-i\omega t} \equiv e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - i\omega t} \quad (1)$$

gegeben. Im Folgenden werden wir uns auf den stationären Anteil, $\psi(\mathbf{r})$, konzentrieren.

ABB. 4 ZUSTANDSDICHTE

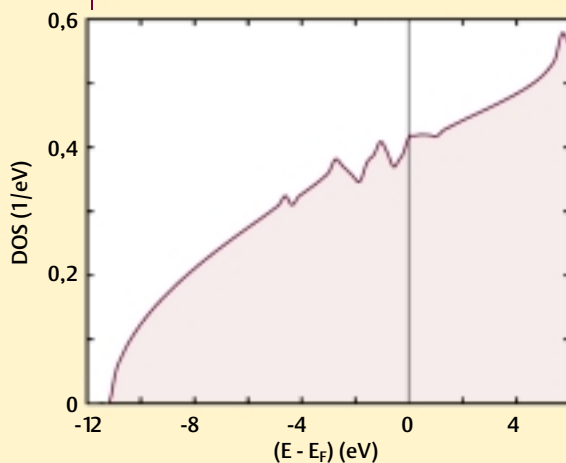
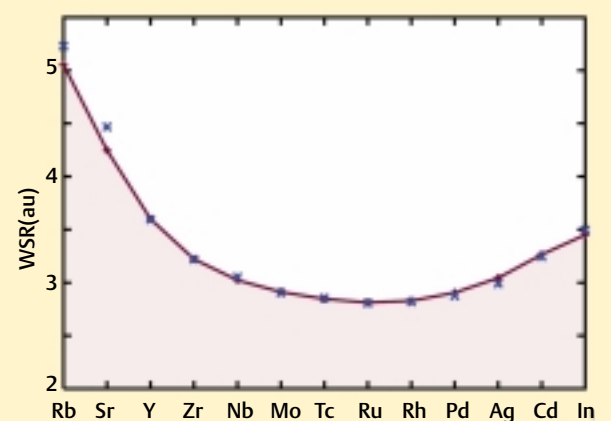


ABB. 5a WIGNER-SEITZ-RADIEN



Die wichtigste Erweiterung der freien Schrödinger-Gleichung zur Beschreibung der Elektronen in einem Festkörper ist das durch die positiv geladenen Ionen erzeugte Potenzialgebirge, das wir mit $V(\mathbf{r})$ bezeichnen wollen. Zunächst ist es möglich, die verschiedenen Gittertypen zu klassifizieren; zu jedem Gittertyp ergibt sich eine reziproke Beschreibung im Raum der Wellenvektoren. Aufgrund der Periodizität können wir uns weiterhin auf die reziproke Elementarzelle (die erste Brillouin-Zone) beschränken. Im Fall des einfach kubischen Gitters (siehe „Ideale Kristalle“ Seite 277) ist die reziproke Elementarzelle wiederum ein Kubus, aber schon beim kubisch-flächenzentrierten Gitter (fcc, vom Englischen: face-centered cubic) werden die Verhältnisse recht komplex. In Abbildung 1 ist die erste Brillouin-Zone des fcc-Gitters gezeigt; einige wichtige Punkte der reziproken Elementarzelle werden üblicherweise mit Γ (das Zentrum), W, L und X, bezeichnet. Grund dafür ist der Versuch, eine übersichtliche Darstellung der Bandstruktur zu finden.

Berücksichtigt man nun das periodische Potenzial in der Wellengleichung, ergeben sich Energieeigenwerte $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$, auch Energieniveaus genannt, die im Allgemeinen von einem Bandindex und dem Wellenvektor \mathbf{k} abhängen (siehe „Bloch-Theorem“ Seite 278). Aber schon bei der einfachen Energie-Impuls-Relation $\varepsilon \sim \mathbf{k}^2$ freier Teilchen sieht die Bandstruktur recht kompliziert aus wie Abbildung 2 für das Beispiel des fcc-Gitters zeigt. Ein realistisches periodisches Potenzial führt nun – je nach Material – zu kleineren oder größeren Änderungen der Bandstruktur. Für ein einfaches Metall wie Aluminium, das im fcc-Gitter kristallisiert, sind die Korrekturen zum Bild freier Elektronen gering. Die gerechnete Al-Bandstruktur, die durch verschiedene Experimente sehr gut bestätigt ist, zeigt Abbildung 3. Der Vergleich mit Abbildung 2 macht deutlich, dass wesentliche Aspekte der Al-Bandstruktur schon durch das Modell freier Elektronen erfasst werden.

DICHTEFUNKTIONALTHEORIE

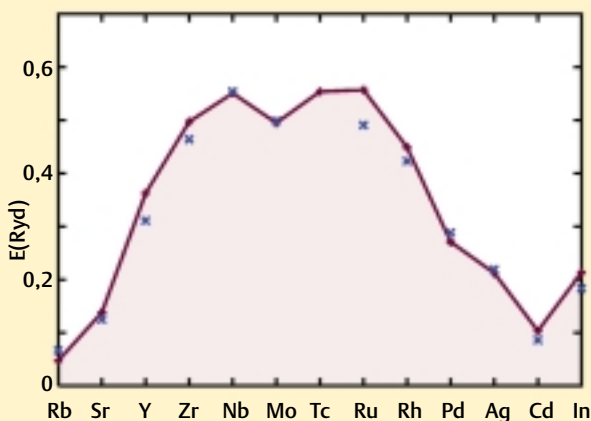
Die Grundlage moderner Bandstrukturverfahren bildet die von Hohenberg, Kohn und Sham formulierte Dichtefunktionaltheorie (DFT: density functional theory) [1].

Ein im Grundzustand befindliches, wechselwirkendes Elektronensystem wird exakt auf ein effektives Einteilchenproblem abgebildet; auf diese Weise wird eine sehr effiziente Berechnung der elektronischen Eigenschaften im Grundzustand möglich. Ausgangspunkt der DFT sind zwei Theoreme: Danach ist jede aus der Vielteilchenwellenfunktion des Grundzustandes gewinnbare Information auch in der elektronischen Dichte enthalten, diese kann also die Vielteilchenwellenfunktion ersetzen. Darauf aufbauend zeigten Kohn und Sham, dass sich dieselbe Information aus einer Schrödinger-Gleichung mit einem effektiven Potenzial gewinnen lässt (siehe Gleichung (2)). Dieses Potenzial enthält die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen und das nicht exakt

bekannte Austausch-Korrelations-Potenzial, welches quantenmechanischer Natur ist und die Ununterscheidbarkeit der Elektronen widerspiegelt.

Bei der Angabe des Austausch-Korrelations-Potenzials sind Näherungen notwendig. Die gebräuchlichste ist die lokale Dichte-Näherung (LDA: local density approximation): Dabei wird angenommen, dass das Austausch-Korrelations-Potenzial an einem beliebigen Ort allein von der elektronische Dichte an diesem Ort abhängt. Da aber dieses Potenzial einen Teil der Wechselwirkung zwischen den Elektronen beinhaltet, impliziert die LDA eine Mittelung über den gesamten Raum. Das einzelne Elektron sieht also seine Nachbarn sehr verschwommen, sozusagen nur das von ihnen allen erzeugte mittlere Potenzial. Es liegt auf der Hand, dass diese Näherung in Elektronensystemen mit einer stark räumlich variierenden Elektronenverteilung Schwächen aufweist.

ABB. 5b | BINDUNGSENERGIEN



<<< Abb. 4 Berechnete Zustandsdichte von Aluminium.

<< Abb. 5 Berechnete Wigner-Seitz-Radien (a) und Bindungsenergien (b) ausgewählter Metalle nach Moruzzi, Janak und Williams [8]. Kreuze bezeichnen experimentelle Werte.

Aus der Kenntnis der Bandstruktur lässt sich ohne Schwierigkeiten eine weitere wichtige Größe berechnen, die Zustandsdichte. Sie gibt an, wieviele quantenmechanische Zustände in der Nähe einer vorgegebenen Energie zu finden sind [5]. Für freie Elektronen ist die Zustandsdichte einfach $\sim\sqrt{\epsilon}$, zeigt also ein wurzelförmiges Verhalten als Funktion der Energie. Wichtig ist auch das für Fermionen geltende Pauli-Prinzip, welches besagt, dass maximal nur ein Elektron einen bestimmten Zustand besetzen kann. Bei tiefen Temperaturen werden somit die Zustände beginnend mit der niedrigsten Energie sukzessive aufgefüllt, bis zu einer maximalen Energie, die sich aus der Gesamtzahl der Elektronen in dem Festkörper ergibt. Diese maximale Energie, Fermi-Energie genannt, liegt typischerweise bei einigen Elektronenvolt. Es ist offensichtlich, dass die Zahl der Zustände bei der Fermi-Energie entscheidend die Transporteigenschaften, wie zum Beispiel die Leitfähigkeit, bestimmt. Die berechnete Zustandsdichte von Aluminium (Abbildung 4) zeigt Ähnlichkeit zum Wurzelverhalten freier Elektronen.

Dichtefunktionaltheorie

Bisher sind wir davon ausgegangen, dass die Elektronen sich unabhängig voneinander im periodischen Potenzial bewegen und wir haben gesehen, dass in einfachen Metallen das Ionenpotenzial zudem noch einen geringen Einfluss hat. Warum ist dieses Bild so erfolgreich? Dazu ist zuerst festzuhalten, dass eine große Elektronendichte sich in diesem Sinn günstig auswirkt, da die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen untereinander gut abgeschirmt werden kann. Ein stärkeres periodisches Potenzial führt aber dazu, dass die Elektronen unbeweglicher werden; die Abschirmung wird weniger effektiv, und Effekte der Elektron-Elektron-Wechselwirkung sind verstärkt beobachtbar. Trotz-

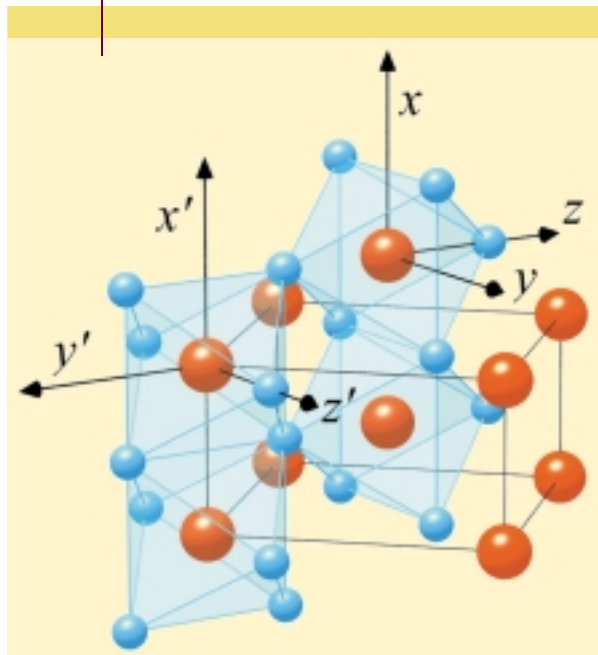
dem gibt es eine Vielzahl von Materialien, die im Rahmen einer effektiven Einteilchentheorie beschreibbar sind. Die Idee, die hinter der Dichtefunktionaltheorie steht, ist einfach (siehe „Dichtefunktionaltheorie“ Seite 279). Der Einfluss der direkten Wechselwirkung zwischen den Elektronen wird im Rahmen eines effektiven Potenzials berücksichtigt, welches wiederum ein Funktional der Elektronendichte ρ ist. Dieses effektive Potenzial ist nicht exakt bekannt, eine sehr erfolgreiche Näherung ist die „lokale-Dichte-Näherung“, die LDA (local density approximation). Das Ergebnis ist wieder eine Einteilchen-Schrödinger-Gleichung,

$$[\mathbf{p}^2/2m + V(\mathbf{r}) + U(\{\rho\}, \mathbf{r})]\psi(\mathbf{r}) = \epsilon\psi(\mathbf{r}) \quad (2)$$

wobei \mathbf{p} den Impulsoperator und V das Ionenpotenzial bezeichnen. Der wichtige neue Term ist $U(\{\rho\}, \mathbf{r})$, der die Dichte der Elektronen enthält. Gleichung (2) ist selbstkonsistent zu lösen: Ausgehend von einem geeigneten Startwert für die Dichte wird das Potenzial U , dann durch Gleichung (2) die Wellenfunktion bestimmt, daraus die Dichte berechnet, etc., bis zur Konvergenz des Verfahrens. Der Vorteil ist, dass direkt an die oben entwickelten Vorstellungen angeknüpft werden kann.

Als weiteres Beispiel sind in Abbildung 5 berechnete Wigner-Seitz-Radien und Bindungsenergien ausgewählter Metalle den entsprechenden experimentellen Werten gegenübergestellt (der Wigner-Seitz-Radius ist proportional zur Gitterkonstanten). Eine ähnlich gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zeigt sich auch bei vielen anderen Materialien und physikalischen Größen [2, 3, 4]. Diese Erfolge haben sehr zur Verbreitung von Dichtefunktionalverfahren beigetragen, deren „predictive power“ heute in vielen Bereichen genutzt und geschätzt wird.

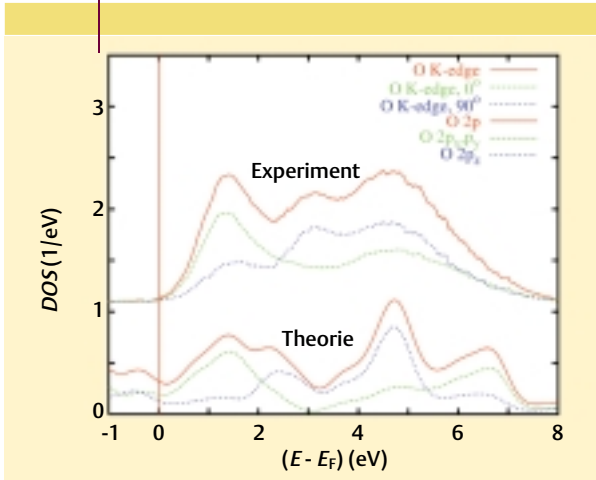
ABB. 6 RUTILSTRUKTUR



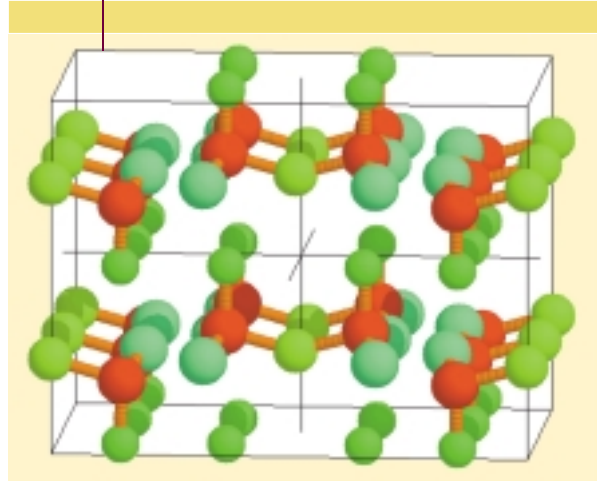
Rutilstruktur: rote und blaue Kugeln markieren Metall- und Sauerstoffatome. Letztere bilden an den Metallplätzen zentrierte, blau gezeichnete Oktaeder, die an benachbarten Metallatomen um 90° verdreht sind.

Komplexe Materialien

Gegenstand aktueller Forschung sind komplexe Materialien mit viele Atome umfassenden Elementarzellen, deren Eigenschaften sich unter Veränderung der chemischen Zusammensetzung maßschneidern lassen. Von großem Interesse sind die eingangs erwähnten oxidischen Verbindungen. Während CrO_2 Anwendung in magnetischen Speichermedien findet, ist TiO_2 ein Halbleiter mit großer Bandlücke; VO_2 wiederum zeigt bei Abkühlung unter 70°C einen Übergang von metallischem zu isolierendem Verhalten. Diesen drei und anderen im Periodensystem benachbarten Verbindungen gemeinsam ist die in Abbildung 6 gezeigte Rutilstruktur, in der jedes Metallatom von einem aus sechs Sauerstoffatomen gebildeten Oktaeder umgeben ist. Es macht den Reiz moderner Festkörpertheorie aus, derart unterschiedliches physikalisches Verhalten verwandter Substanzen verstehen zu wollen. Als kleines Streiflicht derartiger Untersuchungen sind in Abbildung 7 berechnete und gemessene Zustandsdichten der unbesetzten Zustände des MoO_2 dargestellt, dessen Kristallstruktur der Rutilstruktur sehr eng verwandt ist. Trotz geringer Abweichungen zwischen Theorie und Experiment,

ABB. 7 ZUSTANDSDICHTEN


Berechnete und gemessene Zustandsdichten der unbesetzten Zustände [9]. Durchgezogene Linien: gesamte Zustandsdichte; gestrichelte und gepunktete Linien: Maß für verschiedene Winkelanteile.

ABB. 8 V₂O₅-STRUKTUR


Kristallstruktur von V₂O₅; rote und grüne Kugeln markieren Metall- und Sauerstoffatome. Letztere bilden an den Metallplätzen zentrierte Pyramiden.

deren Ursachen im experimentellen Aufbau oder in Unzulänglichkeiten der Theorie und der mit ihrer Anwendung verknüpften Näherungen (LDA) liegen können, lässt sich sowohl bezüglich der Lage als auch der Winkelabhängigkeit der einzelnen Maxima der gezeigten Kurven wiederum eine erstaunlich gute Übereinstimmung feststellen. Die Theorie erlaubt es darüber hinaus, jedes Merkmal dieser Zustandsdichten einzelnen Orbitalen zuzuordnen und ermöglicht auf diese Weise eine umfassende Interpretation der experimentellen Daten.

Eine weitere Vanadium-Sauerstoff-Verbindung ist V₂O₅, das eine hohe katalytische Aktivität aufweist. Seine in Abbildung 8 gezeigte Kristallstruktur ist durch eine Abfolge von gewellten Schichten gekennzeichnet, innerhalb derer die Vanadium- und Sauerstoffatome an der Basalebene verknüpfte Pyramiden bilden [10]. Die Quasizweidimensionalität spiegelt sich in der Leitfähigkeit wider, da die Beweglichkeit der Elektronen senkrecht zu den Schichten stark eingeschränkt ist. Innerhalb der Schichten bevorzugen die Elektronen die Bewegung parallel zu den in Abbildung 8 von vorn nach hinten verlaufenden V-O-Doppelketten, so dass sich V₂O₅ wie ein nahezu eindimensionales System verhält. Die reduzierte Dimensionalität hat interessante Konsequenzen: Bei Dotierung mit Natrium wandern diese Atome in die Zwischenräume zwischen den Schichten und stellen den benachbarten Atomen ihr nur schwach gebundenes Valenzelektron zur Verfügung. Als Folge dieser Verteilung der Elektronen durchläuft das System bei Abkühlung einen sogenannten Spin-Peierls-Übergang, bei dem die Vanadiumatome leicht verschobene Positionen einnehmen und sich die Elektronenspins an benachbarten Atomen paaren [11].

Trotz aller Erfolge stoßen die Bandstrukturtheorie und das dahinter stehende Einteilchenbild bei bestimmten Materialien an ihre Grenzen. Beispiele sind die Hochtemperatursupraleiter wie YBa₂Cu₃O_{7-δ}; hier liegt für $\delta \cong 1$ ein antiferromagnetischer Grundzustand vor, bei $\delta \cong 0$ ist das System supraleitend. Weder der Antiferromagnetismus noch die Supraleitung sind bisher vollständig verstanden. Auch die Ausbildung des Schwere-Fermionenzustands in Materialien wie CeCu₂Si₂ oder die (verschiedenen) Metall-Isolator-Übergänge in Oxiden wie V₂O₃ entziehen sich einer vollständigen Beschreibung innerhalb des Bandbildes. Ursache dafür ist letztlich, dass die starke Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern und damit verbunden eine starke lokale Änderung der Ladungsdichte entscheidend ist – und genau diese Effekte werden in der im Rahmen der Bandstrukturtheorie üblicherweise verwendeten lokalen Dichtnäherung nicht berücksichtigt. Erweiterungen zielen in diese Richtung und sind Gegenstand aktueller Forschungen.

Angesichts dieser Situation wird als Alternative auch versucht, einfachere Modelle zu finden, die aber natürlich alle wichtigen Aspekte eines vorgegebenen physikalischen Phänomens beinhalten sollen. Auch derartige Modelle sind in der Regel einer exakten Lösung nicht zugänglich, sodass numerische und/oder approximative Methoden gefragt sind. Als Vision besteht die Hoffnung, Bandstruktur- und Modellrechnungen in geeigneter Weise zu verbinden, um damit die noch offenen Fragestellungen der Festkörperphysik endgültig zu lösen – nach unserer Einschätzung ist dies, trotz aller Fortschritte, immer noch ein Programm für die nächsten Jahrzehnte!

Zusammenfassung

In den vergangenen Jahrzehnten wurden die Theorien zur Berechnung von strukturellen, optischen und elektronischen Eigenschaften fester Körper so weit vorangetrieben, dass es heute möglich ist, mit Hilfe von Computercodes Materialeigenschaften „maßzuschneidern“. Ausgehend von einfachsten Näherungen, wie der fast freier Elektronen, werden in diesem Aufsatz zunächst einfache elektronische Eigenschaften von Festkörpern diskutiert. Die Grundlagen der Lokalen-Dichte-Näherung, die heutzutage fast ausschließlich zur Berechnung verwendet wird, sowie ihre Anwendung werden kurz geschildert.

Literatur

- [1] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. **71**, 59 (1999).
- [2] J. Kübler und V. Eyert, in: *Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics*, K. H. J. Buschow (Hrsg.) (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1992), S. 1; Band 3A der Serie: *Materials Science and Technology*, R. W. Cahn, P. Haasen und E. J. Kramer (Hrsg.) (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991-1996).
- [3] V. Eyert, in: *Density Functional Methods: Applications in Chemistry and Materials Science*, M. Springborg (Hrsg.) (Wiley, Chichester 1997), S. 233.
- [4] E. Wimmer, in: *Encyclopedia of Computational Chemistry*, P. von Ragué-Schleyer (Hrsg.) (Wiley, New York 1998).
- [5] U. Eckern und K.-H. Höck, Physik in unserer Zeit **26**, 83 (1995).
- [6] T. Ruf, Physik in unserer Zeit **29**, 160 (1998).
- [7] U. Eckern, Physik in unserer Zeit **25**, 152 (1994).
- [8] V. L. Moruzzi, J. F. Janak und A. R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals* (Pergamon Press, New York 1978).
- [9] V. Eyert, R. Horny, K.-H. Höck und S. Horn, J. Phys.: Cond. Matt. **12**, 4923 (2000).
- [10] V. Eyert und K.-H. Höck, Phys. Rev. B **57**, 12727 (1998).
- [11] M. Weiden, Physik in unserer Zeit **30**, 6 (1999).

Die Autoren



Volker Eyert, geb. 24. 1. 1960, Studium der Physik in Münster und Darmstadt, danach Postdoktorand am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart und wissenschaftlicher Angestellter am Hahn-Meitner-Institut Berlin, seit August 1998 wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Augsburg.



Ulrich Eckern, geb. 9. 3. 1952, Studium der Physik in Dortmund und Karlsruhe, danach Postdoktorand an der Cornell University, Assistent und Heisenberg-Stipendiat an der Universität Karlsruhe und wissenschaftlicher Mitarbeiter am Forschungszentrum Karlsruhe, seit April 1993 Ordinarius für Theoretische Physik an der Universität Augsburg.

Anschrift: Priv.-Doz. Dr. Volker Eyert, Prof. Dr. Ulrich Eckern, Theoretische Physik II, Institut für Physik, Universität Augsburg, 86135 Augsburg, www.physik.uni-augsburg.de/theo2/.