

# Kapitel 4

## Prototypen: E-Bandstruktur und DOS

### 4.1 Elektronen-Bandstrukturen

Im Anschluss an das vorige Kapitel, welches die *potential-freien* elektronischen Bandstrukturen behandelt hat, sollen nun einige *realistische* Bandstrukturen verschiedener kristalliner Festkörper vorgestellt werden. Dabei soll nicht auf die Techniken eingegangen werden, die man zur Berechnung solcher Bandstrukturen benötigt: diesem wichtigen Thema widme ich eine eigene Lehrveranstaltung (515.470 SS *Bandstrukturmethoden*).

Das zu diesem Abschnitt gehörende Bildmaterial können Sie von der Website dieser LV. herunterladen, und zwar unter den Filenamen

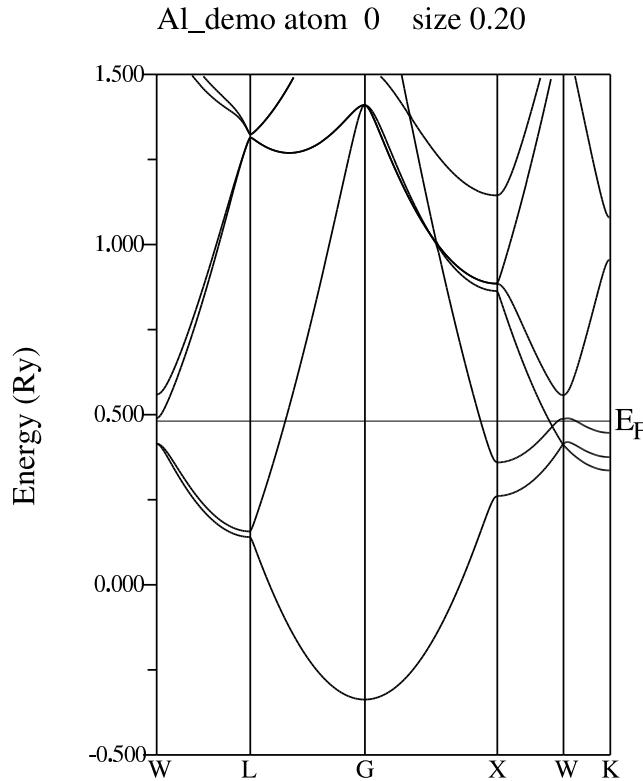
Al_demo.pdf	"einfaches Metall"
Ni_demo.pdf	"ferromagnetisches 3d-Uebergangsmetall"
Si_demo.pdf	"Halbleiter und Isolator"
NiMnSb_demo.pdf	"ein interessantes Halbmetall"

All diese Beispiele enthalten (u.a.) die folgenden Informationen:

- Angaben zur Kristallstruktur
- Input für das Bandstrukturprogramm WIEN2k
- Angaben zur (atomaren) Elektronenstruktur
- Bandstruktur-Ergebnisse

### Aluminium $Z=13$ fcc

Es handelt sich hier um ein einfaches Metall mit (pro Atom) 10 ausgeprägten *Core-Elektronen* und 3 ausgeprägten *Valenzelektronen* vom  $s$ - und  $p$ -Typ. Diese Valenzelektronen verhalten sich in hohem Maße wie kräftefreie Sommerfeld-Elektronen, wobei das  $3s$ -Band vollständig gefüllt ist, während das  $3p$ -Band teilweise gefüllt ist, d.h. die Fermigrenze schneidet: das typische Verhalten eines metallischen Festkörpers:



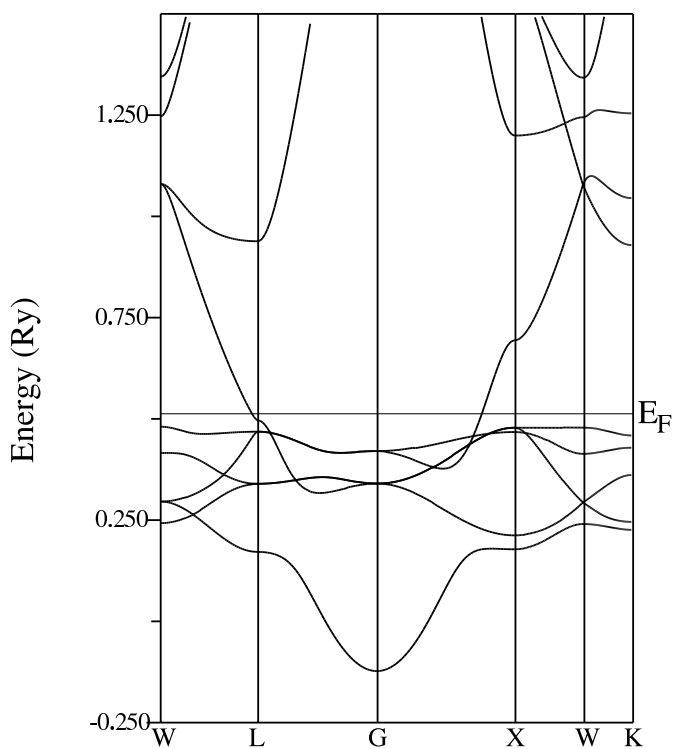
LDA Bandstruktur fcc Al

### Nickel $Z=28$ fcc

Dieses Metall ist (neben Eisen und Cobalt) ein wichtiger Vertreter der Gruppe der *ferromagnetischen* Metalle: für diese kristallinen Festkörper gilt, dass die Grundzustandsenergie des Gesamtsystems dann ein Minimum ist, wenn die Spinartung der Blochzustände (= auf jeder  $\mathbf{k}$ -Position sitzen zwei Elektronen mit verschiedener Spinorientierung, aber mit derselben Energie) aufgehoben wird. Das bedeutet, dass man zwei verschiedene Bandstrukturen erhält, eine für die *spin-up* und eine für die *spin-down*-Elektronen.

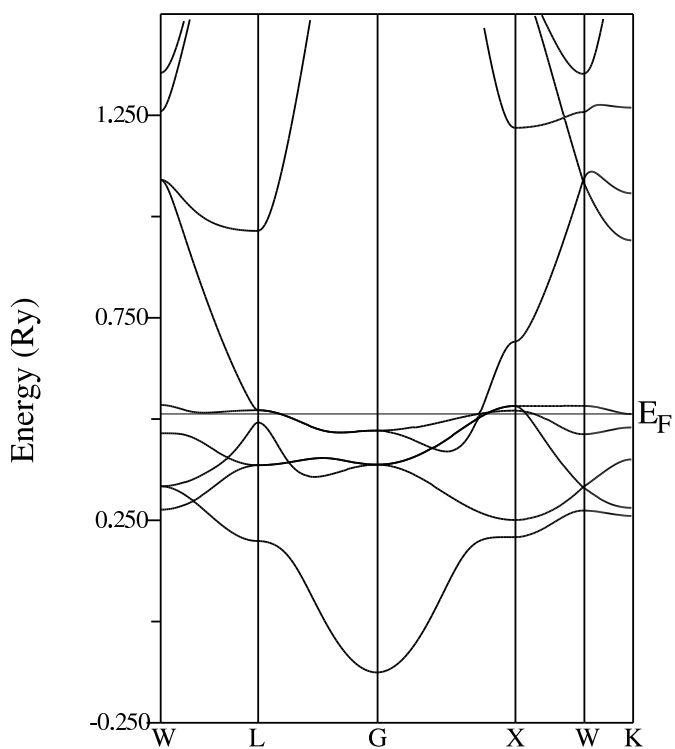
Dabei zeigt sich eine allgemeine Eigenschaft ferromagnetischer Materialien, die auch quantenmechanisch gut erklärbar ist: die *spin-up*-Bänder liegen energetisch stets tiefer als die *spin-down*-Bänder. Daraus folgt, dass die Zahl der *spin-up*-Elektronen im besetzten Bereich (also unter der Fermi-Energie) grösser ist als die entsprechende Zahl der *spin-down*-Elektronen: deshalb wegen die *spin-up*-bzw. *spin-down*-Bänder oft als *majority* bzw. *minority bands* bezeichnet.

Ni\_demo atom 0 size 0.20



Bandstruktur fcc Ni ferromagnetisch spin UP

Ni\_demo atom 0 size 0.20

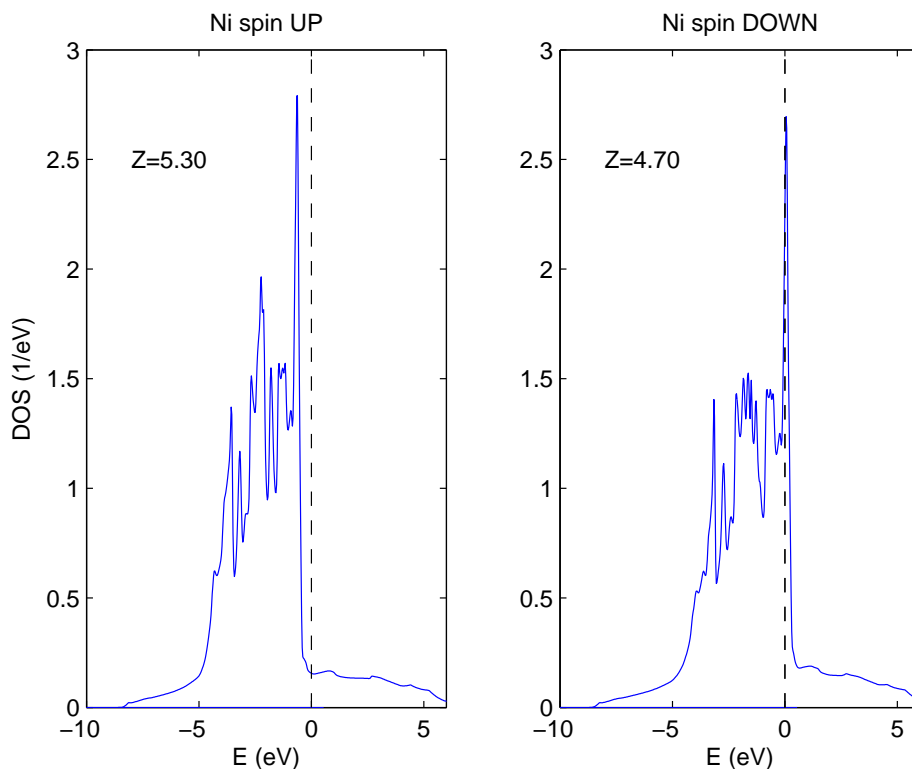


Bandstruktur fcc Ni ferromagnetisch spin DOWN

Dieses Ungleichgewicht der *spin-up* und *spin-down*-Elektronen führt zu einer *intrinsischen Magnetisierung* des Festkörpers, die gewöhnlich in *Bohrschen Magnetonen pro Einheitszelle*<sup>1</sup> angegeben wird. Da diese Grösse sowohl theoretisch (aus der Bandstrukturrechnung) als auch experimentell bestimmt werden kann, stellt sie eine wichtige Vergleichsmöglichkeit von Theorie und Experiment dar.

Wie später noch genauer gezeigt wird, kann man die Zahl der Elektronen pro Einheitszelle aus der Fläche des besetzten Teils der Zustandsdichte (DOS) bestimmen (s. die beiden folgenden Diagramme). Im konkreten Fall ergeben sich diese Ergebnisse (wobei nur die 3d- und 4s-Elektronen in die Analyse einbezogen sind):

Zahl der spin-up Elektronen pro Zelle:	5.30	
Zahl der spin-down Elektronen pro Zelle:	4.70	
-----		
Summe	10.0	(jedes Ni-Atom hat 8 3d- und 2 4s-Elektronen)
-----		
Differenz	0.60	(Bohrsche Magnetonen/Zelle, exp. Wert =



<sup>1</sup>Bohrsches Magneton = magnetisches Moment eines Elektrons.

## Silizium $Z=14$ Diamantgitter

Typisch für einen Halbleiter ist eine elektronische Bandstruktur, welche nur aus *vollständig gefüllten* und aus *vollständig leeren* Bändern besteht, zwischen denen eine *Energielücke* (ein *band gap*) existiert.

Die Konsequenz daraus ist, dass die Valenzelektronen bei Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt (fast) keine Chance haben, in die (leeren) Leitfähigkeitsbänder zu gelangen: für  $T \rightarrow 0$  ist die sog. *intrinsische elektrische Leitfähigkeit* praktisch Null.

Bei höheren Temperaturen ermöglicht es die thermische Energie den Valenzelektronen, das *energy gap* zu überwinden: dadurch wird eine gewisse Eigenleitfähigkeit des Halbleiters erreicht, die jedoch um vieles schlechter ist als bei Metallen, wie die folgende Tabelle zeigt:

spezifischer elektr. Widerstand (in Ohm\*m) bei 20 Grad Celsius

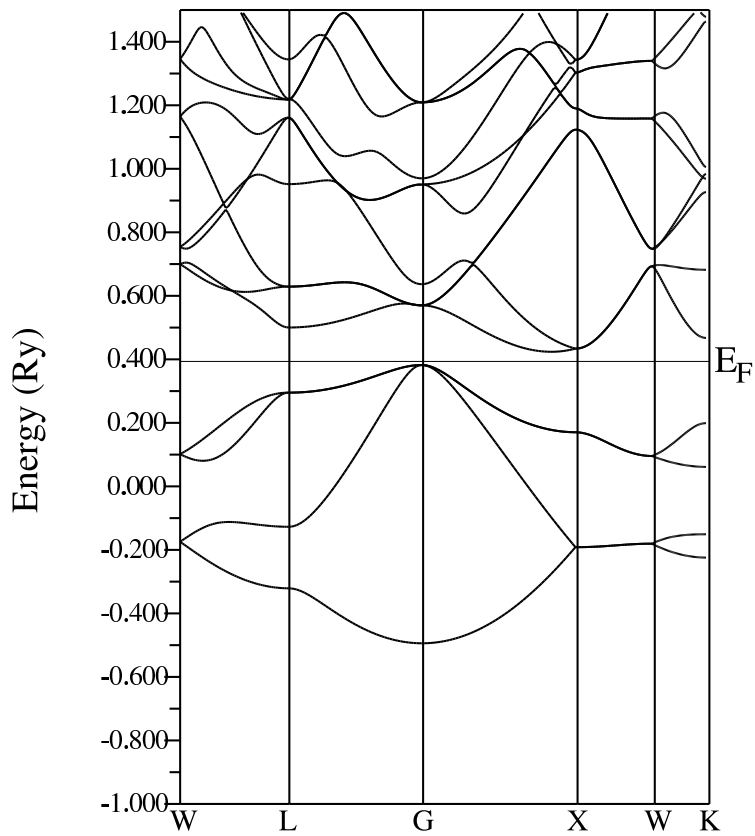
---

Silber	$1.59 \cdot 10^{-8}$
Germanium	0.46
Silizium	20

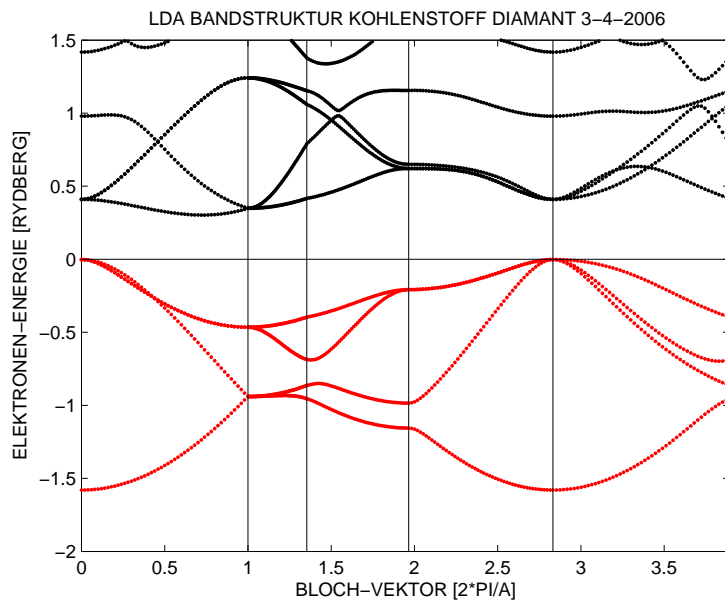
---

In den beiden folgenden Diagrammen wird ausserdem demonstriert, dass Halbleiter wie Silizium und Isolatoren wie Kohlenstoff-Diamant *qualitativ* dieselbe Bandstruktur haben; die Unterschiede sind rein *quantitativ*: der Nichtleiter Diamant hat ein wesentlich breiteres *band gap* (einige eV) gegenüber Halbleitern wie Silizium (1.2 eV bei 0 K, 1.1 eV bei 300 K) oder Germanium (0.7 eV); dementsprechend ist die Eigenleitfähigkeit von Diamant auch bei höheren Temperaturen so gut wie Null.

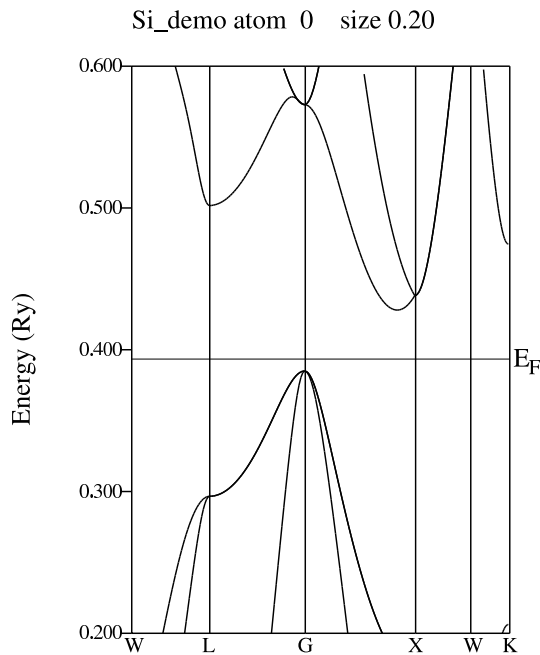
Si\_demo atom 0 size 0.20



Bandstruktur von Silizium.



Bandstruktur von Kohlenstoff-Diamant.



Hier sehen Sie nochmals einen Ausschnitt aus der Si-Bandstruktur, der insbesondere verdeutlicht, dass Si zu den sog. *indirekten* Halbleitern gehört, was bedeutet, dass das Maximum der Valenzbänder und das Minimum der Leitfähigkeitsbänder nicht vertikal übereinander liegen (zum Unterschied dazu ist z.B. GaAs ein direkter Halbleiter).

Die Breite der aus dieser Bandstrukturrechnung ermittelten (indirekten) Bandlücke beträgt 0.58 eV, *also nur die Hälfte des experimentell gefundenen Wertes*.

Wie das folgende Diagramm zeigt, ist diese unerfreuliche Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment keineswegs nur auf das Silizium beschränkt, sondern tritt bei praktisch allen Halbleitern bzw. Isolatoren auf: die mit konventionellen Bandstrukturmethoden berechneten Bandlücken (im Diagramm mit *LDA* bezeichnet) sind *durchwegs signifikant kleiner als die entsprechenden Messwerte*.

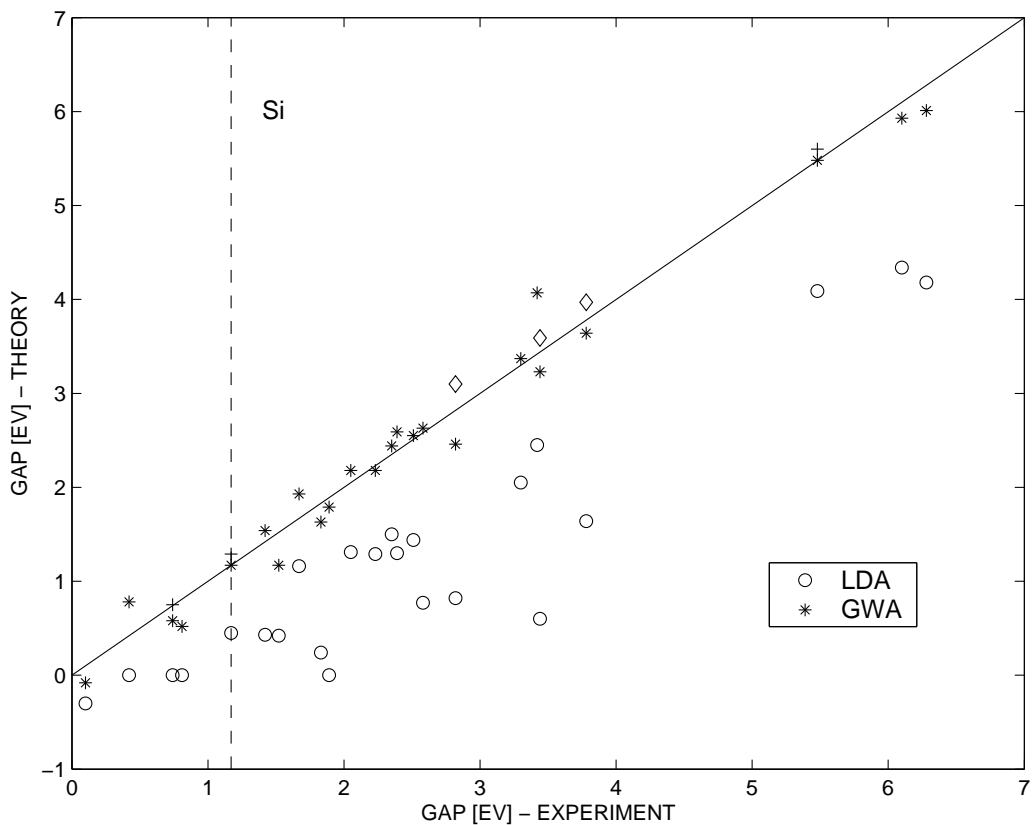


Abbildung 4.1: Vergleich theoretischer LDA- und GWA-Bandlücken mit experimentellen Werten für Halbleiter der Gruppen IV, III-V und II-VI. Daten aus: K.A. Johnson and N.W. Ashcroft, Phys. Rev. **58**, 15548 (1998).

Zusätzlich sind in diesem Diagramm noch enthalten:

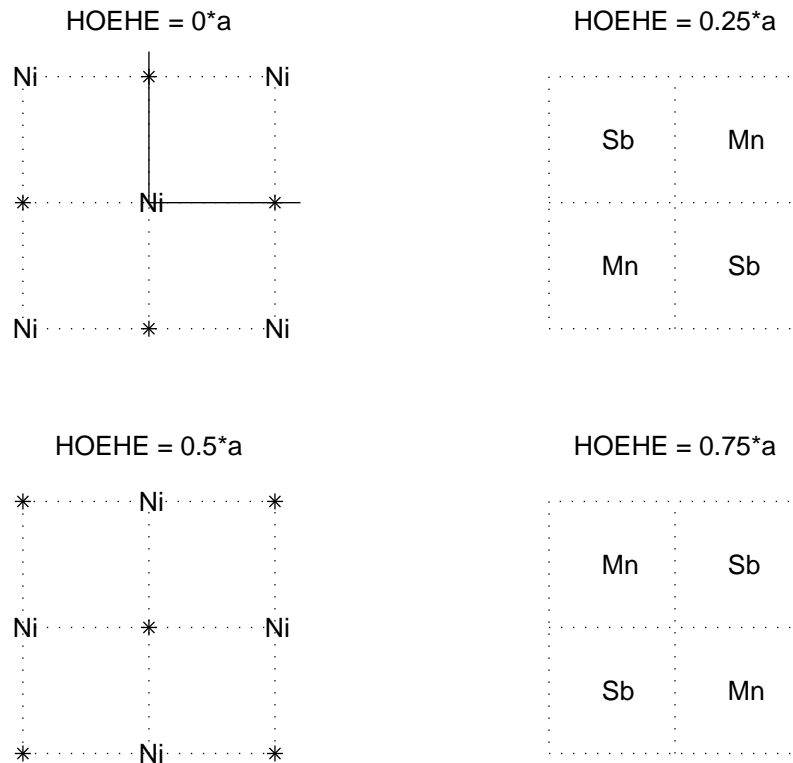
(+) Werte für C, Si, Ge (Hybertsen and Louie, 1986)

(diamond) Werte für ZnO, ZnS, ZnSe (Oshikiri and Aryasetiawan, 1999).



## NiMnSb $Z=28/25/51$ half-Heusler Struktur

Zum Abschluss dieses Abschnittes stelle ich Ihnen eine interessante Legierung vor, die aus den Elementen Nickel, Mangan und Antimon zusammengesetzt ist. Die Position der Atome innerhalb der einfach-kubischen Einheitszelle ist im Folgenden dargestellt:

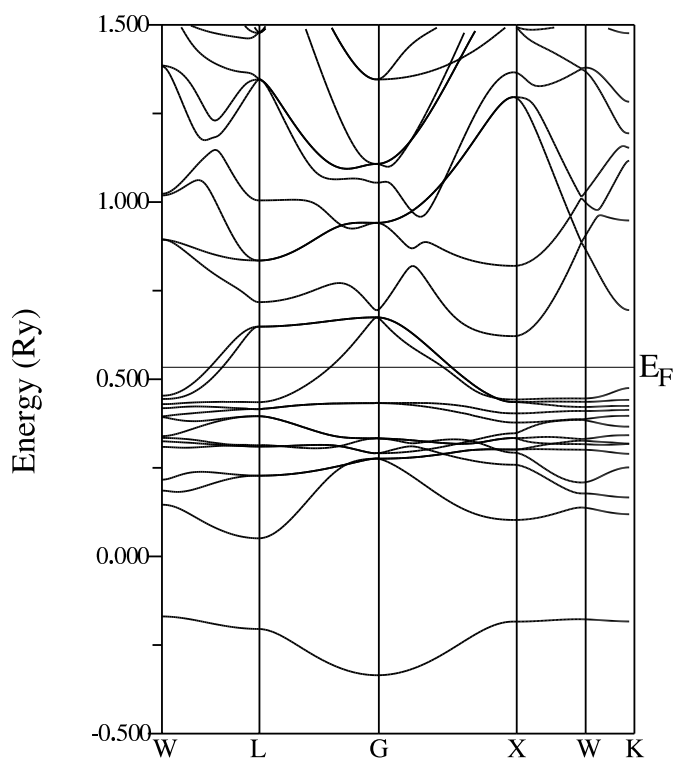


Eine *spin-polarisierte* (ferromagnetische) Bandstrukturrechnung für dieses Material zeigt ein sehr interessantes Ergebnis: wie Sie aus den Bildern der folgenden Seite ersehen, ist die NiMnSb-Bandstruktur im *spin up*-Fall metallisch und im *spin down*-Fall die eines Halbleiters. Solche Materialien werden *Halbmetalle* genannt und sind nicht nur interessant für die Grundlagenforschung, sondern auch für die Anwendung. So kann man z.B. unter Verwendung solcher Halbmetalle (fast) zu 100 Prozent spin-polarisierte Ströme erzeugen.

Der in den letzten Jahren rasant wachsende Zweig der Physik, der sich mit den daraus ergebenden technischen Möglichkeiten beschäftigt, wird (als Variation des bekannten Begriffs Elektronik) *Spintronik* genannt<sup>2</sup>.

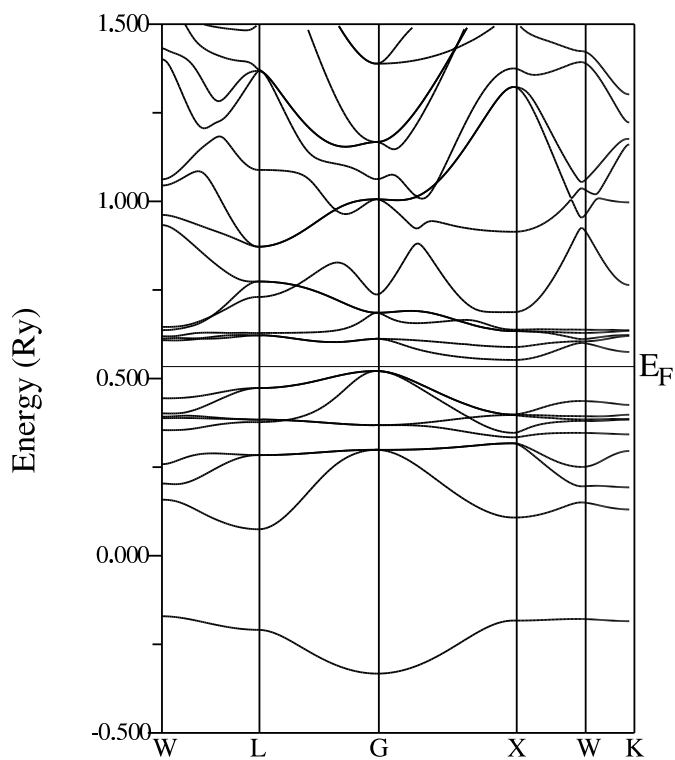
<sup>2</sup>Die folgenden interessanten Publikationen zu diesem Thema finden Sie auf der Website dieser LV: R.A. de Groot, Phys. Rev. Lett. **50**, 2024 (1983); S.A. Wolf, Science **294**, 1488 (2001); S. Das Sarma, *Spintronics*, American Scientist **89**, 516 (2001); D. Treger and S.A. Wolf, *Spintronics*, Yearbook of Science and Technology (2008);

NiMnSb\_demo atom 0 size 0.20



NiMnSb-Bandstruktur: Spin UP

NiMnSb\_demo atom 0 size 0.20



NiMnSb-Bandstruktur: Spin DOWN

### 4.1.1 Relativistische Effekte: bcc Wolfram W $Z=74$

Wie Sie wissen<sup>3</sup>, bedeutet *Bandstrukturberechnung* die Lösung der Einteilchen-Schrödinger-Gleichung mit dem Hamilton-Operator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}), \quad (4.1)$$

wobei  $V(\mathbf{r})$  das gitterperiodische Kristallpotential bedeutet.

In vielen hochentwickelten Programmen sind in diesem Potential auch *relativistische* Effekte berücksichtigt. So hat z.B. Loucks bereits vor vielen Jahren ein voll-relativistisches APW-Programm publiziert<sup>4</sup>, wobei *voll-relativistisch* bedeutet, daß alle aus der Atomtheorie bekannten relativistischen Korrekturterme<sup>5</sup> zum Hamiltonoperator: *mass velocity term*, *Darwin term*, *spin-orbit coupling term* in die Bandstrukturrechnung miteinbezogen werden.

Manche Bandstrukturprogramme beschränken sich aus programmtechnischen Gründen, auf welche hier nicht näher eingegangen werden soll, auf die sog. *skalar-relativistische* Näherung, wobei nur der *mass velocity term* und der *Darwin term*, nicht aber die Spin-Bahn-Wechselwirkungseffekte berücksichtigt werden. Bei anderen Programmen (z.B. beim von mir oft erwähnten Programm WIEN2k) können jedoch Spin-Bahn-Effekte nach Beendigung der skalar-relativistischen Bandstrukturrechnung störungstheoretisch hinzugefügt werden.

Was nun die Bedeutung dieser relativistischen Potentialkorrekturen betrifft, so ist es leicht verständlich, daß solche Korrekturen umso wichtiger werden, je größer die Kernladungszahlen der Atome sind, aus denen sich der Festkörper zusammensetzt. Denken Sie z.B. an den *mass velocity term*: wenn man einmal ganz un-quantenmechanisch denkt und die Elektronen auf Kreisbahnen um den Atomkern rotieren läßt, so steigt natürlich die Umlaufgeschwindigkeit der Elektronen mit der Kernladung an, und je schneller sich die Elektronen bewegen, desto massiver werden die relativistischen Effekte.

Ein schönes Beispiel dafür ist metallisches Wolfram mit der Kernladungszahl 74 und einem kubisch-raumzentrierten Kristallgitter (s. Abb. 4.2):

Vergleicht man die nicht-relativistische mit der skalar-relativistischen Rechnung (oben links und rechts in dieser Abb.), so erkennt man, daß sich die Bandstrukturen von W qualitativ wenig unterscheiden. Quantitativ fällt vor allem die starke Erhöhung der Bandbreite des tiefsten Valenzbandes insbesondere in der Umgebung des  $\Gamma$ -Punktes auf. Dort haben die Elektronenzustände eine fast reine *s-Charakteristik*, was darauf schließen läßt, daß die Energieabsenkung um ca. 0.2 Ry vom sogenannten Darwin-Term<sup>6</sup> verursacht

---

<sup>3</sup>Dieser Abschnitt ist dem Kapitel 17 meiner LV. SS 515.470 *Bandstrukturmethoden* entnommen.

<sup>4</sup>T. L. Loucks, *The Augmented Plane-Wave Method*, Benjamin, New York, 1967.

<sup>5</sup>s. z.B.: F. Schwabl, *Quantenmechanik*, Springer-Verlag, Berlin 1988, Kap. 12.

<sup>6</sup>Es handelt sich dabei um eine durch relativistische Effekte hervorgerufene „Zitterbewegung“ der Elektronen.

wird, der laut dem Quantenmechanik-Lehrbuch „exklusiv“ auf  $s$ -Zustände wirkt:

$$\Delta E_{n,l}^{Darwin} \propto \frac{\delta_{l,0}}{2n^2}.$$

Insbesondere fällt beim Vergleich zwischen der nicht-relativistischen und der skalar-relativistischen Bandstruktur auf, daß die Zahl der Bänder unverändert bleibt, d.h. daß keine Aufspaltung energetisch entarteter Bänder stattfindet. Dies ändert sich schlagartig, wenn die Spin-Bahn-Kopplung in die Rechnung einbezogen wird (vergleichen Sie die Bilder rechts oben und rechts unten in der Abb. 4.2).

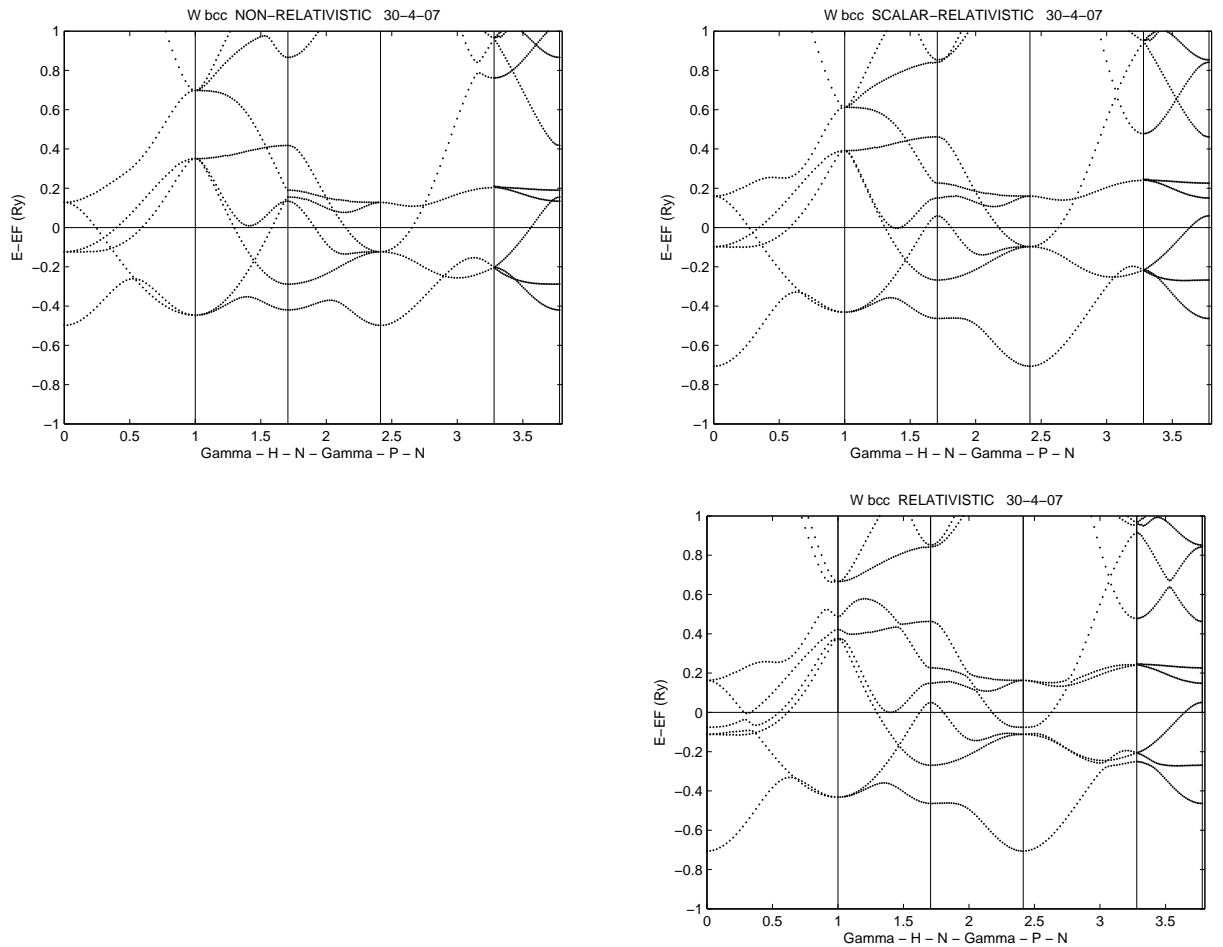


Abbildung 4.2: Bandstruktur-Ergebnisse für bcc Wolfram, berechnet mit dem FP-LAPW-Programm WIEN2k.

Links oben: Rechnung ohne relativistische Effekte, rechts oben: skalar-relativistische Rechnung, unten: voll-relativistische Rechnung.

## 4.2 DOS: Zustandsdichten der Elektronen

Die elektronische Zustandsdichte (*density of states DOS*) *pro Spin-Orientierung* wurde im Abschnitt 2.3 dieses Skriptums mittels der Gleichungen

$$\nu(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\epsilon} d\epsilon' \mathcal{N}(\epsilon') \quad \text{and} \quad \mathcal{N}(\epsilon) = \frac{d}{d\epsilon} \nu(\epsilon). \quad (4.2)$$

definiert. Für *paramagnetische* Elektronengase ergibt sich weiters

$$2 \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\epsilon \mathcal{N}(\epsilon) = Z \quad (4.3)$$

mit der Fermi-Energie  $\epsilon_F$  und der Anzahl  $Z$  der Elektronen im Kristallvolumen  $\Omega$ . Der Faktor 2 vor dem Integral folgt aus der Spinartung.

Wenn man nun die Elektronenzahl im Kristall in der Form

$$Z = Z_0 \frac{\Omega}{\Omega_0}$$

schreibt, wobei  $Z_0$  die Elektronenzahl innerhalb der Einheitszelle  $\Omega_0$  darstellt, so ergibt sich aus Glg. (4.3):

$$2 \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\epsilon \underbrace{\left[ \frac{\Omega_0}{\Omega} \mathcal{N}(\epsilon) \right]}_{\mathcal{N}_0(\epsilon)} = Z_0. \quad (4.4)$$

Die Funktion  $\mathcal{N}_0(\epsilon)$  kann aus den Bandstrukturdaten berechnet werden, wobei die Energie meist in den Einheiten Rydberg oder eV und die DOS in 1/Ry bzw. 1/eV ausgegeben wird<sup>7</sup>.

Um einen Vergleich der „echten“ DOS mit der Sommerfeld-DOS zu erhalten, muss die Formel (2.13)

$$\mathcal{N}^S(\epsilon) = \frac{\Omega}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2}$$

in Glg. (4.4) eingesetzt werden, was zum Ergebnis

$$\mathcal{N}_0^S(\epsilon) = \frac{\Omega_0}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} \quad (4.5)$$

führt. In den Einheiten Bohr und 1/Ry hat der Faktor  $2m/\hbar^2$  den Wert Eins, und die DOS-Gleichung lautet demnach

$$\mathcal{N}_0^S(\epsilon) = \frac{\Omega_0}{4\pi^2} \epsilon^{1/2}. \quad (4.6)$$

Um die Energieskalen der „echten“ DOS mit der Sommerfeld-Skala in Einklang zu bringen, wird noch die Fermi-Energie des freien Elektronengases

---

<sup>7</sup>1 Ry = 13.6 eV.

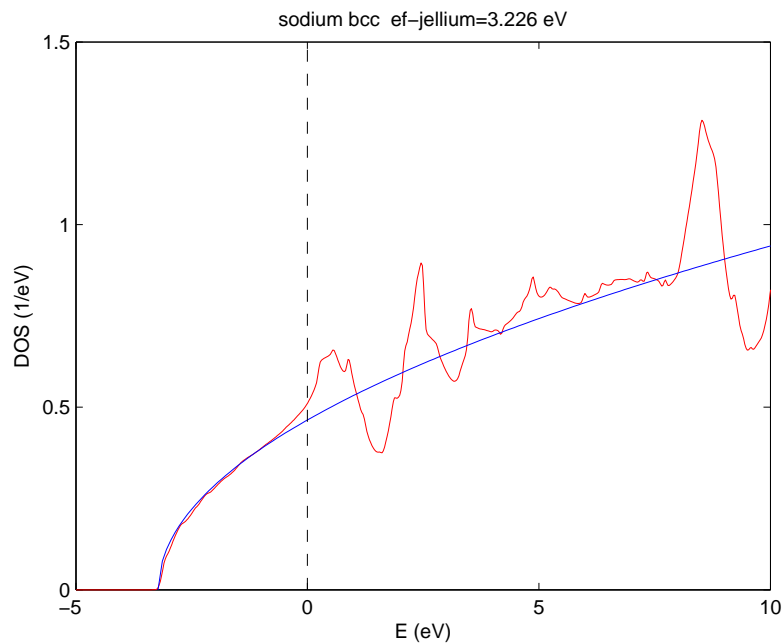
benötigt; diese kann ebenfalls aus den Formeln des Kap. 2 leicht ermittelt werden:

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( 3\pi^2 \frac{Z_0}{\Omega_0} \right)^{2/3} \quad \rightarrow \quad \epsilon_F = \left( 3\pi^2 \frac{Z_0}{\Omega_0} \right)^{2/3}, \quad (4.7)$$

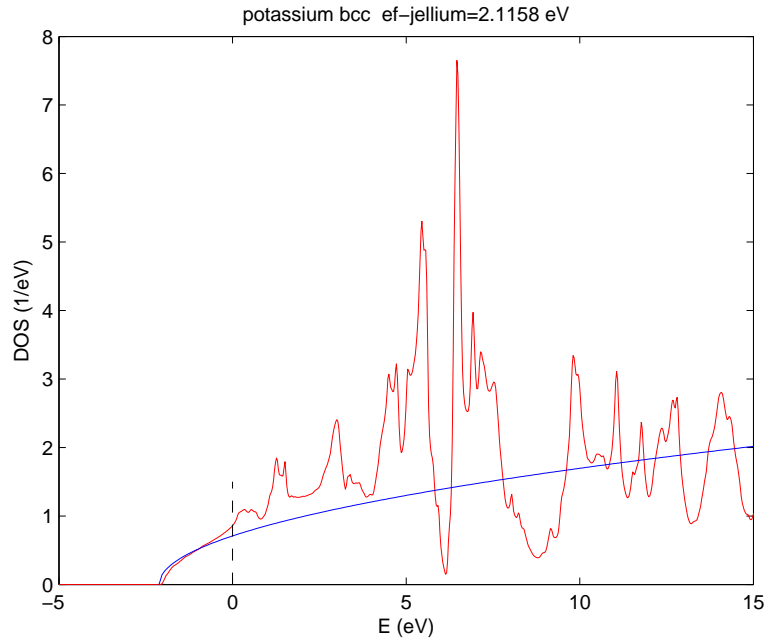
wobei der letzte Ausdruck bedeutet, dass die Energie in Ry und  $\Omega_0$  in Bohr<sup>3</sup> gegeben ist.

Im Folgenden sollen nun die „echten“ DOS und die entsprechenden Sommerfeld-Dichten für die Metalle Na, K, Al, Li und V diskutiert werden.

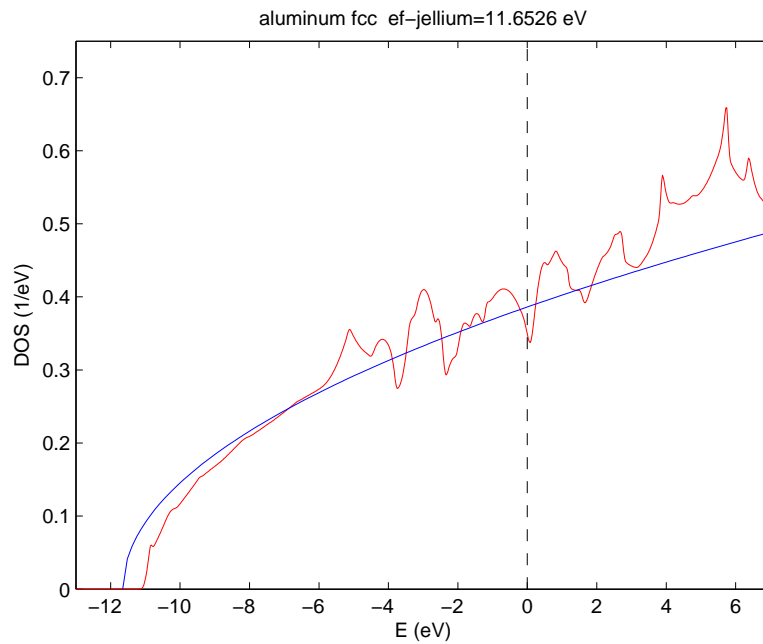
Metall	a(Bohr)	Omega0	Z0(valenz)	echte DOS < EF "Sommerfeld-like" ?
Na bcc	8.003	$a^{3/2}$	1 (3s1)	J
K bcc	9.882	$a^{3/2}$	1 (4s1)	J
Al fcc	7.6517	$a^{3/4}$	3 (3s2 3p1)	J ?
Li bcc	6.597	$a^{3/2}$	1 (2s1)	N
V bcc	5.7145	$a^{3/2}$	5 (3d4 4s1)	N



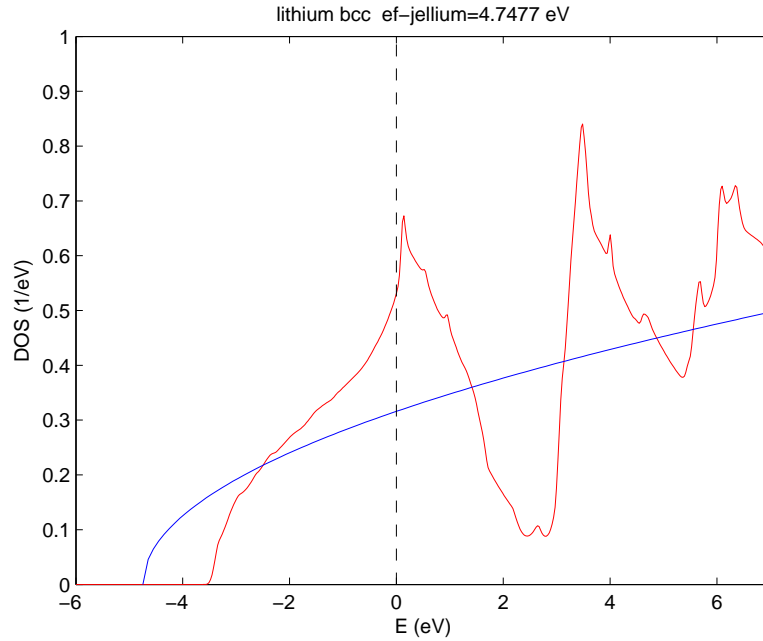
**Natrium:** im besetzten Elektronenbereich (bis zur Fermi-Energie  $E=0$ ) sieht man eine hervorragende Übereinstimmung der Sommerfeld-DOS (blaue Kurve) mit der „echten“ DOS (rote Kurve). Im unbesetzten Bereich sind die DOS-Kurven sehr unterschiedlich.



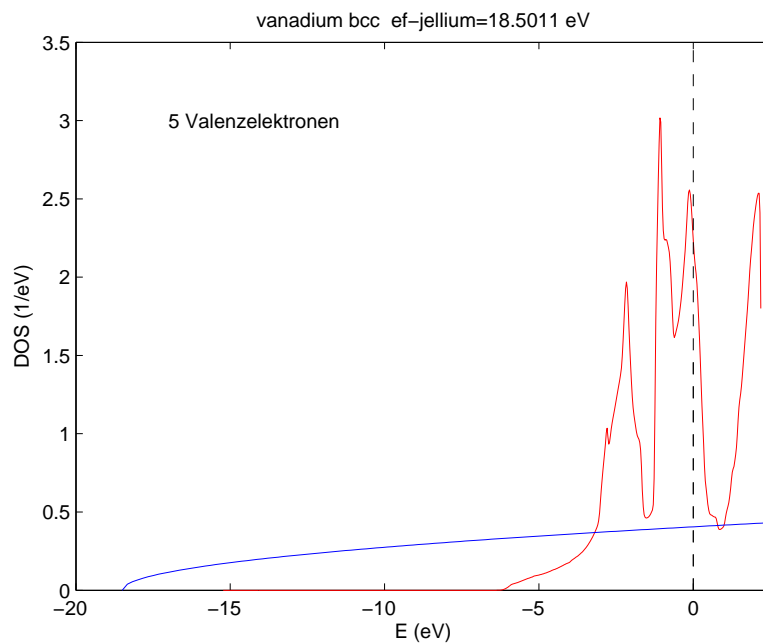
**Kalium:** Ungeachtet der massiven Unterschiede der DOS-Kurven für Energien  $> \epsilon_F$  kann für den besetzten Elektronenbereich eine gute Übereinstimmung festgestellt werden.



**Aluminium:** Im Grossen und Ganzen ist die Sommerfeld-DOS eine gute Näherung der „echten“ Zustandsdichte, allerdings treten bereits im besetzten Energiebereich nahe der Fermi-Energie Strukturen auf, die die Sommerfeld-Kurve nicht aufweist. Dennoch erweist sich auch hier wieder, dass Al zu den *jellium-like metals* gehört.



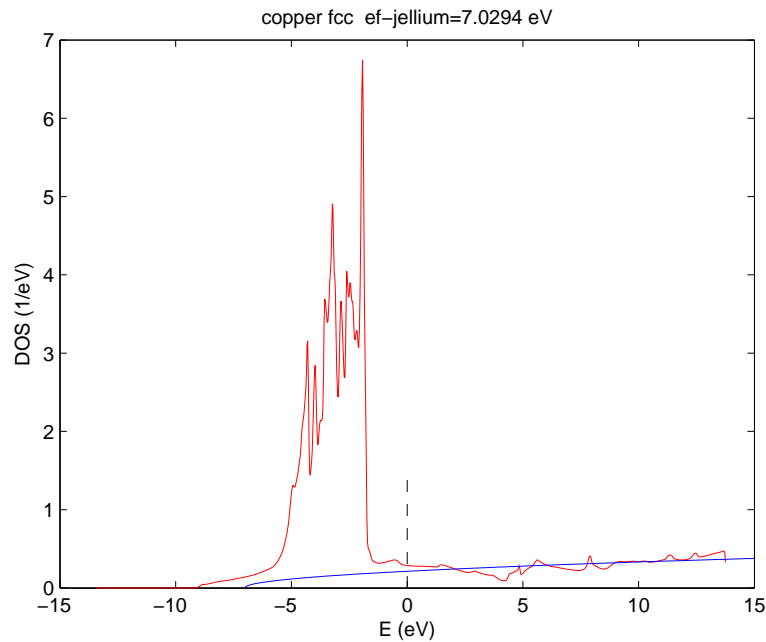
**Lithium:** Dieses leichteste der Alkalimetalle zeigt wie an anderen Stellen dieses Skriptums, dass es (im Vergleich zu Na und K) überraschend *non-jellium-like* ist, und zwar insbesondere auch unterhalb der Fermi-Energie. Diese Eigenschaft von Li zeigt sich (z.B.) auch in der Tabelle am Ende des Kap. 2.



**Vanadium:** Dieses Metall gehört zu den sog. 3d-Übergangsmetallen, welche deshalb so genannt werden, weil ihre atomare Elektronenbesetzung - abweichend von der Hundt'schen Regel - bereits s- bzw. p-Elektronen in der 4. Schale aufweist, *obwohl die 3d-Schale noch nicht vollständig (d.h. noch nicht mit 10 Elektronen) besetzt ist.*



Diese 4 d-Elektronen bilden schmale Bänder knapp unter der Fermi-Energie, und die entsprechende DOS (rote Kurve) hat überhaupt nichts mit der (blauen)  $\sqrt{\epsilon}$ -Kurve des Sommerfeld-Modells zu tun!



**Kupfer:** Cu gehört ebenfalls zur 3d-Gruppe, ist aber mit seiner Elektronenstruktur  $3d^{10} 4s^1$  kein Übergangsmetall mehr, weil die 3d-Bänder bereits voll gefüllt sind. Zum Unterschied von Vanadium liegen die 3d-Bänder deutlich unter der Fermi-Energie. Selbstverständlich können auch diese Bänder nicht mit der Sommerfeld-Theorie beschrieben werden.

Betrachten Sie nun aber die blaue Sommerfeld-Kurve: diese wurde nur für 1 Elektron pro Einheitszelle berechnet, und sie passt recht gut zur „echten“ DOS *nahe der Fermi-Energie bzw. weit über die Fermi-Energie hinaus!* Dies ist leicht zu verstehen: dieser Teil der Zustandsdichte gehört zum 4s-Valenzelektron, welches *nearly-free* ist und daher *Sommerfeld-like*.