

Kapitel 3

Der unendlich ausgedehnte Festkörper

3.1 Die Brillouinsche-Zone des fcc-Gitters

Die Brillouinsche-Zone (1. BZ) ist definiert als Wigner-Seitz-Zelle im reziproken Gitter. Ein Wellenvektor \vec{k} liegt genau dann in der 1. BZ des Gitters, wenn für alle reziproken Gittervektoren \vec{G} des Gitters die Bedingung

$$\vec{k} \cdot \vec{G} \leq \frac{1}{2} \vec{G} \cdot \vec{G} \quad (3.1)$$

erfüllt ist. Einige \vec{k} -Punkte der BZ besitzen höhere Symmetrien als andere und werden deshalb Hochsymmetriepunkte genannt. Es ist üblich, ihnen besondere Bezeichnungen zu geben. Typisch für die BZ des fcc-Gitters sind die Bezeichnungen K , W , L und X , um nur ein paar zu nennen. In Einheiten von $\frac{2\pi}{a_0}$, wobei a_0 die Gitterkonstante ist, sind diese Punkte durch die kartesischen Koordinaten

$$\Gamma : (0, 0, 0), \quad K : \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0\right), \quad W : \left(\frac{1}{2}, 1, 0\right), \quad L : \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \quad X : (0, 1, 0)$$

gegeben. In der Literatur werden Bandstrukturen entlang der Linien zwischen diesen Hochsymmetriepunkten gezeigt. So definiert die Richtung Σ die Verbindungslinie zwischen Γ und K , Δ die zwischen Γ und X , Λ die zwischen Γ und L , Z die zwischen X und W und Q die zwischen W und L .

3.2 Die Bandstruktur des Festkörpers

In diesem Abschnitt sollen die Bandstrukturen einiger Festkörper gezeigt werden. Aufgetragen ist in den Bandstrukturen jeweils die Energie als eine Funktion des Impulsvektors, der aus der ersten Brillouin-Zone stammt. Die gezeigten Bandstrukturen beziehen sich nur auf die Valenzelektronen. In diesem Zusammenhang ist beispielsweise mit der Bezeichnung erstes Band ($j=1$) das unterste Valenzband und nicht das erste Band im üblichen Sinne gemeint. Der energetische Abstand des ersten Bandes von der Fermi-Energie, gemessen am Γ -Punkt, wird als besetzte Bandbreite Δ bezeichnet und dient als Maß für die Qualität der Rechnung, sowie als Vergleichsgröße zu anderen Rechnungen.

3.2.1 Aluminium

Aluminium besitzt, wie man an seiner elektronischen Struktur $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$ sieht, nur s- und p-Valenzen. Wegen seiner relativ einfachen Struktur eignet es sich hervorragend als Testsystem. Aluminium bildet eine fcc-Kristallstruktur mit einer Gitterkonstanten von $a_0 = 7.653$ a.u. = 4.04 \AA . Am Γ -Punkt weist besonders das 1. Band ein Dispersionsverhalten auf, daß dem der freien Elektronenparabel

$$\epsilon_k = \frac{(\hbar \vec{k})^2}{2m} \quad (3.2)$$

ist. Es wird deswegen oft auch als NFE-Metall (nearly free electron) bezeichnet. Abbildung 3.1 zeigt die Bandstruktur von Aluminium. Sie wurde berechnet mit einem cutoff in der Entwicklung der Wellenfunktionen von 18 Ryd. Das entspricht in etwa 160 ebenen Wellen. Die IBZ wurde mit einem Netz von $8 \times 8 \times 8 = 512$ Punkten gesampled. Die Rechnung ergab eine besetzte Bandbreite von 11.03 eV. Eine Erhöhung des cutoffs hat diesen Wert nicht verändert, was auf Konvergenz der Rechnung bezüglich des cutoffs schließen läßt. Abbildung 3.2 zeigt das Austausch-Korrelations Potential von Aluminium. Dabei wird der exakte Wert des Potentials entlang der z-Koordinate für $x=0$ und $y=0$ (durchgezogene Linie) mit seinem über die x- und y-Ebene gemittelten Wert (gestrichelte Linie) verglichen. Die Atome befinden sich bei $z=0$, $z=0.5 a_0$ und $z=a_0$. Das Atom bei $z=0.5 a_0$ ist eine halbe Gitterkonstante vom betrachteten Weg durch die Zelle entfernt und liefert somit im Vergleich zu den Eckatomen einen geringeren Beitrag zum Potential. Diese Abbildung gibt einen guten Eindruck darüber wieder, wie weit *ab-initio*-Behandlung und Jelliummodell, in dem das Potential eine Konstante ist, von einander entfernt sind. Das Potential ist in der *ab-initio*-Behandlung eine Funktion des Ortes. Auffällig ist auch der im Vergleich zum exakten Wert relativ hoch liegende Mittelwert des Potentials. Ein Ergebnis, das auf eine breite Verschmierung (starke Delokalisierung) der Elektronen hindeutet, wie es für ein NFE-Metall typisch ist.

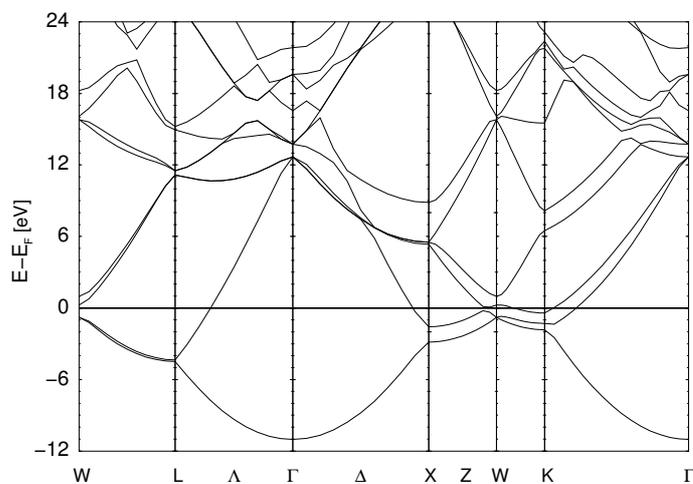


Abbildung 3.1: Bandstruktur von Aluminium, entlang der Verbindungslinien zwischen den Hochsymmetriepunkten der 1. BZ. Die Bandstruktur wurde im Rahmen der LDA durch Lösen der Kohn-Sham-Gleichungen (2.13) berechnet.

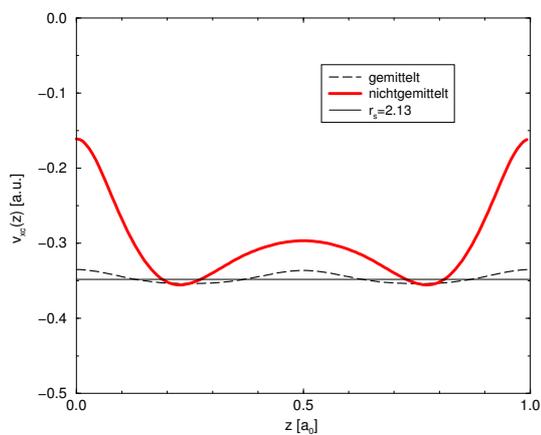


Abbildung 3.2: Das im Rahmen der LDA berechnete Austausch-Korrelations Potential von Aluminium. Die dicke durchgezogene Linie zeigt das Potential entlang der z -Koordinate der Einheitszelle für $x=0a_0$ und $y=0a_0$, die gestrichelte Linie zeigt das Potential entlang der z -Koordinate der Einheitszelle über x und y gemittelt. Die dünne durchgezogene Linie zeigt den Wert des Potentials für das homogene Elektronengas, für den Wigner-Seitz-Radius von $r_s=2.13$.

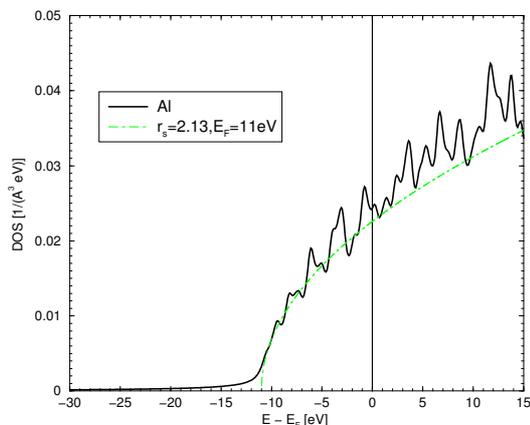


Abbildung 3.3: Zustandsdichte von Aluminium (durchgezogene Linie) im Vergleich zur Zustandsdichte des homogenen Elektronengases mit einem Wigner-Seitz-Radius von 2.13. Beachte, daß der elektronischen Dichte von Aluminium ein r_s von 2.07 entspricht. Hier wurde $r_s=2.13$ gewählt, um identische Werte für die Fermi-Energie E_F zu haben.

Abschließend sei noch mit Abbildung 3.3 die Zustandsdichte von Aluminium eingefügt. Sie zeigt den Vergleich mit der theoretischen Kurve des homogenen Elektronengases und man sieht deutlich die Ähnlichkeit beider Kurven, trotz der Abweichung in der Bandstruktur und beim Austausch-Korrelationspotential.

3.2.2 Silber

Die elektronische Struktur von Silber, $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^1$, weist s- und d-Valenzen auf. Für das Edelmetall, die Gitterkonstante ist hier $a_0=7.729$ a.u. = 4.08 \AA , wurde eine Rechnung mit $6 \times 6 \times 6 = 216$ Punkten in der BZ und einem cutoff von 40 Ry durchgeführt. Als besetzte Bandbreite ergab sich dabei $\Delta = 7.92 \text{ eV}$. Abbildung 3.4 zeigt die zugehörige Bandstruktur. Die d-Valenzen treten in der Bandstruktur zwischen 2 eV und 5 eV unterhalb der Fermi-Energie als relativ dispersionslose Bänder in Erscheinung. Insgesamt ist die Bandstruktur besonders im unteren Bereich nicht mehr so übersichtlich wie die von Aluminium. Es galt lange Zeit als unmöglich, Edelmetalle mit ebenen Wellen zu beschreiben. Ursache waren die d-Orbitale. Daß es doch möglich ist, zeigt ein Vergleich mit der Bandstruktur einer LAPW-Rechnung (gestrichelt). Dabei wurde für die LAPW-Rechnung das Programm Wien95 [Bla95] verwendet. Im unteren Teil der Bandstruktur treten keinerlei Unterschiede auf. Die Abweichungen in den höheren Bändern rühren von der Linearisierungsenergie her, die in der LAPW-Methode in dem Bereich anzusetzen ist, der von Interesse ist.

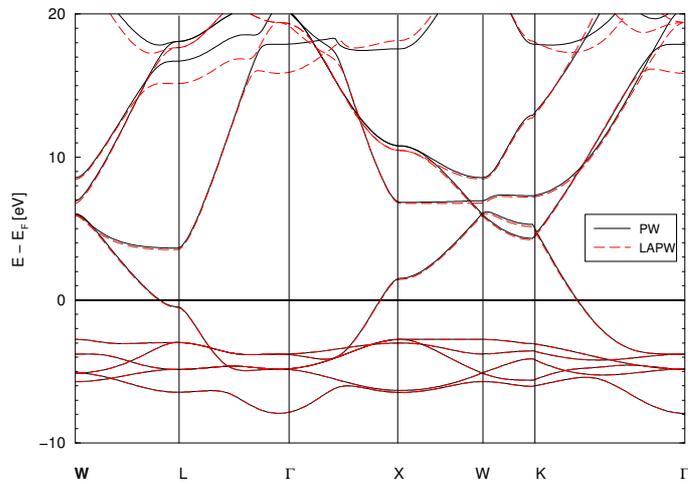


Abbildung 3.4: Bandstruktur von Silber. die durchgezogene Bandstruktur repräsentiert die Berechnung in der Basis ebener Wellen(PW) , die gestrichelte das Ergebnis der Rechnung in der Basis der LAPW-Funktionen.

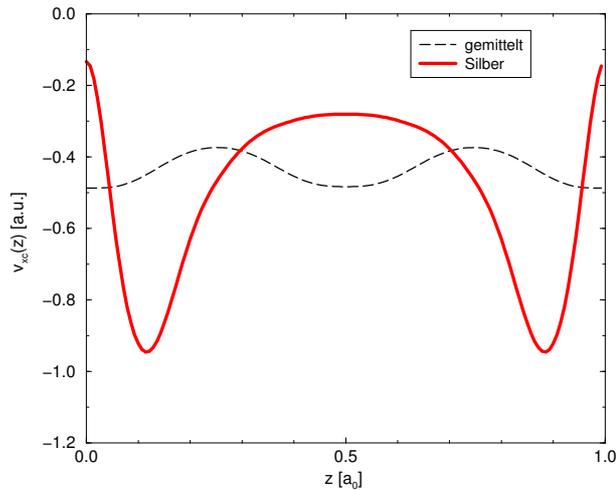


Abbildung 3.5: LDA-Resultat für das Austausch-Korrelations Potential von Silber. Die dicke durchgezogene Linie zeigt wie bei Aluminium das Potential entlang der z-Koordinate der Einheitszelle für $x=0 a_0$ und $y =0 a_0$, die gestrichelte Linie zeigt das Potential entlang der z-Koordinate der Einheitszelle über x und y gemittelt.

Spektroskopische Untersuchungen liegen energetisch weit unterhalb 10 eV, in einem Bereich um die Fermi-Energie. Dort ist die Übereinstimmung hervorragend. Am

Austausch-Korrelations Potential von Silber (Abbildung 3.5) sieht man die Abweichung von dem des homogenen Elektronengases noch stärker als bei Aluminium. Deutlich ist die ionische Struktur zu erkennen. Das Potential ist stärker als das von Aluminium und es ist gleichzeitig eine starke Lokalisierung zu erkennen. Es ändert sich in der unmittelbaren Umgebung der Atome bei $z=0a_0$ und $z=a_0$ sehr stark. Auffällig ist der relativ zum gemittelten Potentialwert schwache Mittelwert des Potentials. Dieser läßt darauf schließen, daß das Potential im Absolutbetrag in der x-y-Ebene überwiegend schwach ist, also nur in der unmittelbaren Umgebung der Atome nennenswerte Beträge annimmt.

3.2.3 Gold

Gold, nach Silber das nächste Edelmetall im Periodensystem, mit der elektronischen Struktur $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^1$ und der Gitterkonstanten von $a_0 = 7.729$ a.u., hat neben s- und d-Valenzen auch noch f-Valenzen. Für die Rechnung, die mit einem cutoff von 50 Ry und einem Netz von $6 \times 6 \times 6 = 216$ Punkten in der BZ durchgeführt wurde, sind die f-Bänder mit im Ionenrumpf berücksichtigt worden und treten hier somit nicht als Valenzen auf. Die besetzte Bandbreite, wie sie die der Bandstruktur in Abbildung 3.6 zeigt, ist mit $\Delta = 9.97$ eV größer als die von Silber. Auch Gold ist bezüglich des cutoffs konvergiert worden und es hat sich gezeigt, daß man den cutoff im Vergleich zu Silber ein wenig anheben muß, um zur Konvergenz zu gelangen. In der Bandstruktur von Gold beginnen die d-Bänder etwas höher als in der von Silber, etwa zwischen 1 eV und 4 eV unterhalb der Fermi-Energie. Der Vergleich der Bandstruktur aus einer Rechnung, in der die Wellenfunktionen nach ebenen Wellen entwickelt werden, mit einer Rechnung in der LAPW-Basis zeigt auch bei Gold eine gute Übereinstimmung, was besagt, daß auch Gold mit Hilfe von ebenen Wellen als Basisfunktionen gerechnet werden kann. Abbildung 3.7 zeigt das Austausch-Korrelations Potential von Gold. Auch hier wird wieder der Vergleich von nichtgemitteltem Wert und gemitteltem Wert durchgeführt. Genau wie für Silber tritt eine starke Lokalisierung auf, wobei das mittlere Potential nahezu genauso stark ist wie das von Silber, obwohl das Nichtgemittelte geringfügig schwächer ist. Dies läßt den Schluß zu, daß in Gold die Lokalisierung nicht ganz so stark wie in Silber ausgeprägt ist.

Abschließend seien noch mit Abbildung 3.8 die Zustandsdichten von Silber und Gold eingefügt. Es fällt auf, daß die d-Bänder nach dieser Zustandsdichte etwas breiter ausgelegt sind, aber auf Grund der gleichen Anzahl von d-Elektronen nicht in gleicher Intensität wie beim Silber.

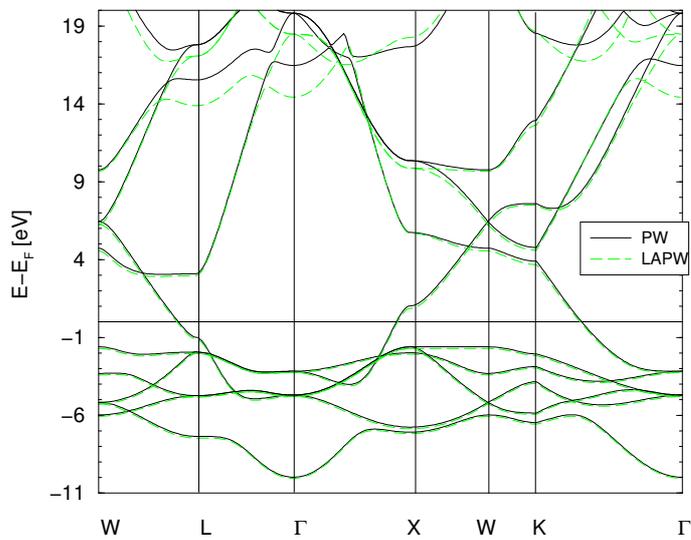


Abbildung 3.6: Bandstruktur von Gold. Die durchgezogene Bandstruktur zeigt wie bei Aluminium das Ergebnis der Berechnung in der Basis der ebenen Wellen(PW), während die gestrichelte Bandstruktur das Ergebnis der Berechnung in der Basis der LAPW-Funktionen veranschaulicht.

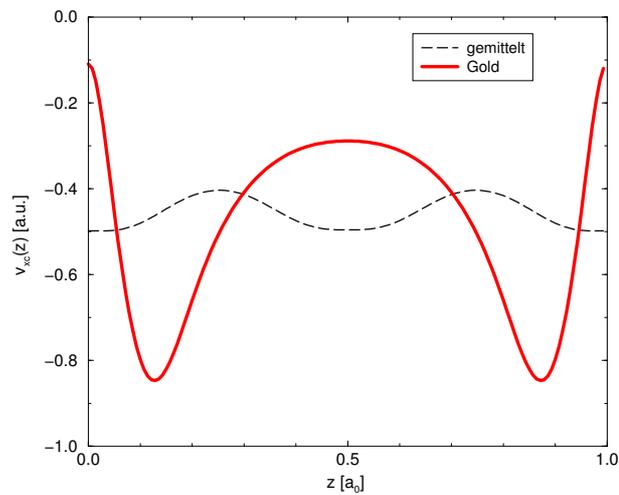


Abbildung 3.7: Austausch-Korrelationspotential von Gold, berechnet im Rahmen der LDA. Die dicke durchgezogene Linie zeigt das Potential entlang der z-Koordinate der Einheitszelle für $x=0 a_0$ und $y =0 a_0$, die gestrichelte Linie zeigt das Potential entlang der z-Koordinate der Einheitszelle über x und y gemittelt.

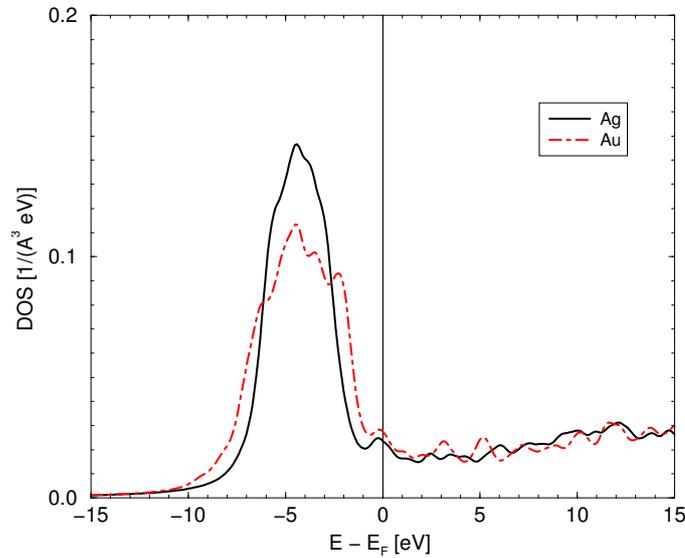


Abbildung 3.8: Zustandsdichte von Silber und Gold. Es ist deutlich die Lage der d-Bänder zu erkennen, die im Falle von Ag stärker energetisch lokalisiert sind.

3.3 Die elektronische Dichte

In Abbildung 3.9 ist die elektronische Teilchenzahldichte von Aluminium in Abhängigkeit von z , entlang der Kante der Elementarzelle zu festem $x = 0 a_0$ und $y = 0 a_0$ gezeigt. Sie wird gemäß Gleichung (2.15) als Betragsquadrat der Wellenfunktion berechnet.

Aluminium hat eine Gitterkonstante von $a_0 = 7.653$ a.u. . Die Dichte ist wie erwartet symmetrisch bezüglich der Mitte der Kante der Einheitszelle. Deutlich ist die fcc-Struktur zu erkennen. Die Atome an den Ecken der kubischen Einheitszelle führen zu einer starken Absenkung der Dichte am Anfang und Ende der Kurve bei $z = 0 a_0$ und $z = a_0$. Das Atom der Flächenmitte ist $\frac{1}{2}a_0$ von der Kante entfernt und ruft somit eine geringere Absenkung in der Mitte der Dichtekurve hervor. Grund für die Absenkung ist die Orthogonalität der Valenzwellenfunktionen zu den Wellenfunktionen der Rumpfelektronen, die von dem Pseudopotential berücksichtigt wird. Die elektronische Dichte von Silber in Abbildung 3.10 zeigt die stärkere Lokalisierung der Elektronen. Sie fällt im Bereich zwischen den Atomen fast bis auf Null ab. Hier ist die Gitterkonstante $a_0 = 7.729$ a.u.. Für Gold in Abbildung 3.11 gilt das gleiche wie für Silber und die Dichte wird hier aus Gründen der Vollständigkeit mit angegeben. Die Gitterkonstante ist $a_0 = 7.715$ a.u.. Die Dichte fällt für Gold geringfügig schwächer ab als für Silber. Dies ist besonders am Wert an der Kantenmitte bei $z = 0.5 a_0$ ablesbar.

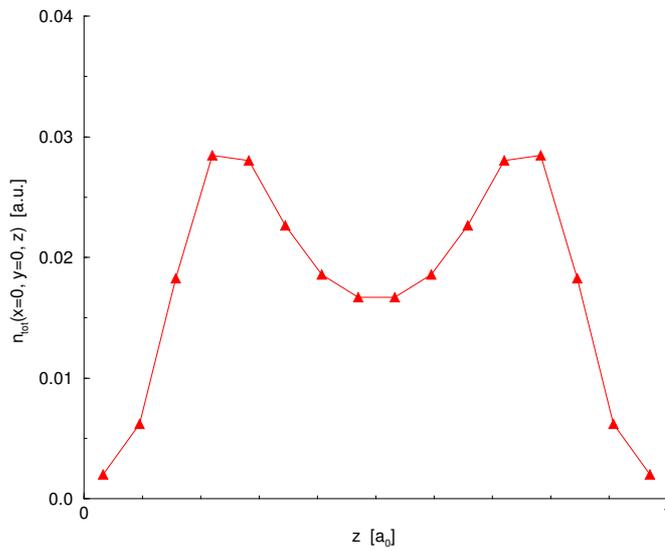


Abbildung 3.9: Die elektronische Dichte $n(0,0,z)$ der Valenzelektronen von Aluminium entlang einer Kante der kubischen Einheitszelle für $x = 0$ und $y = 0$. Die Dichte wurde auf 16 Stützpunkten berechnet. Bei $z = 0$ und $z = a_0$ befindet sich je ein Atom. Auf Grund der Orthogonalität der Wellenfunktionen der Valenzelektronen und der Wellenfunktionen der Rumpfelektronen fällt die Dichte dort ab.

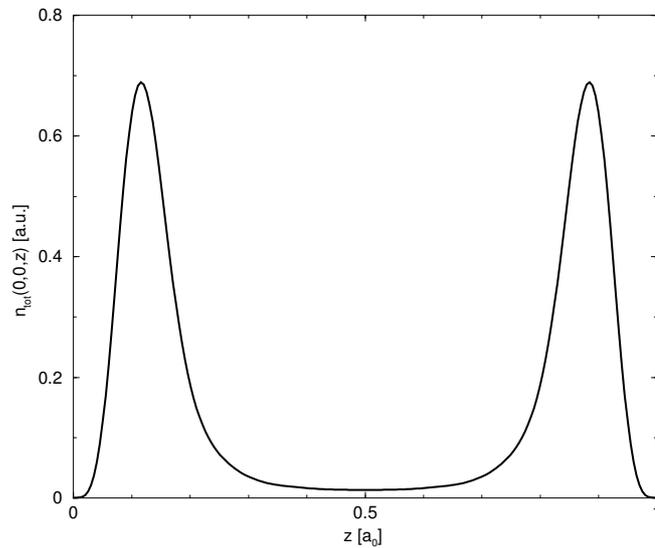


Abbildung 3.10: Wie Abb. 3.9 aber für Silber

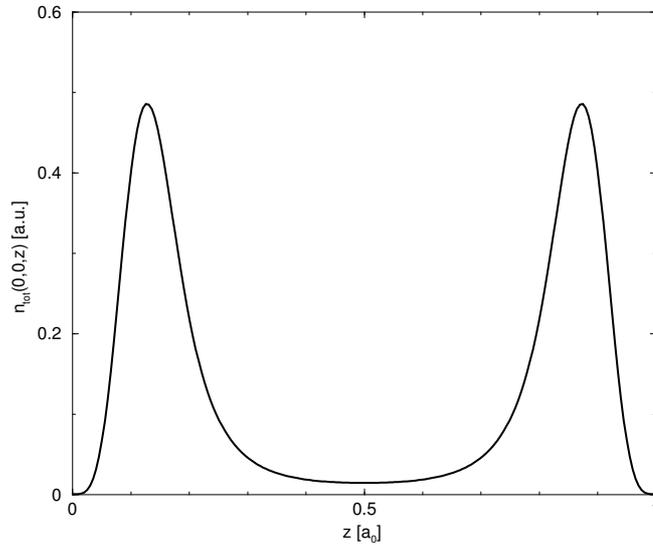


Abbildung 3.11: Wie Abb. 3.10 aber für Gold

3.4 Die Lebensdauer angeregter Zustände

Abbildung 3.12 zeigt die berechneten Lebensdauern angeregter Elektronen in Aluminium, aufgetragen über der Energie, gemessen von der Fermi-Energie für verschiedene Bänder in der Brillouinschen Zone. Die Dreiecke sind experimentelle Daten, die von Aeschlimann [Aes98] aufgenommen wurden. Die Messung wurde an einer polykristallinen Probe durchgeführt. Die gestrichelte Linie zeigt die Lebensdauer, die von der Fermi-Liquid-Theorie gemäß Gleichung (2.44) vorhergesagt wird. Die Vorhersage der FLT überschätzt die Lebensdauer für Energien unterhalb 1.7eV. Zur Berechnung der FLT-Kurve wurden $r_s = 2.13$ und $E_F = 10.9\text{eV}$ verwendet, d.h. es wurde die Fermi-Energie von Al an das homogene Elektronengas angepaßt, nicht die mittlere elektronische Dichte. Letztere ergäbe einen Wigner-Seitz-Radius von $r_s = 2.07$.

Ein Blick auf die Bandstruktur von Aluminium in Abb. 3.1 zeigt, daß man mit einem Laser der Art, wie er im Experiment benutzt wurde und dessen Photonen die Elektronen nur über eine Energiedifferenz von etwa 4 eV pumpen können, nur Anregungen in der Umgebung des W-Punktes bzw. zwischen X und W oder W und K durchführen kann. Photonen dieser Energie haben praktisch keinen Impuls führen daher nur zu vertikalen Übergängen. Das bedeutet, daß gerade die parabolischen Bänder in Γ -X- und Γ -L-Richtung gar nicht angeregt werden können. Vielmehr wird man in der Umgebung des W-Punktes suchen müssen, insbesondere in den Richtungen X-W, W-K und W-L. Das Experiment zur Lebensdauerbestimmung in Aluminium wurde an einer polykristallinen Probe vorgenommen. Dadurch ent-

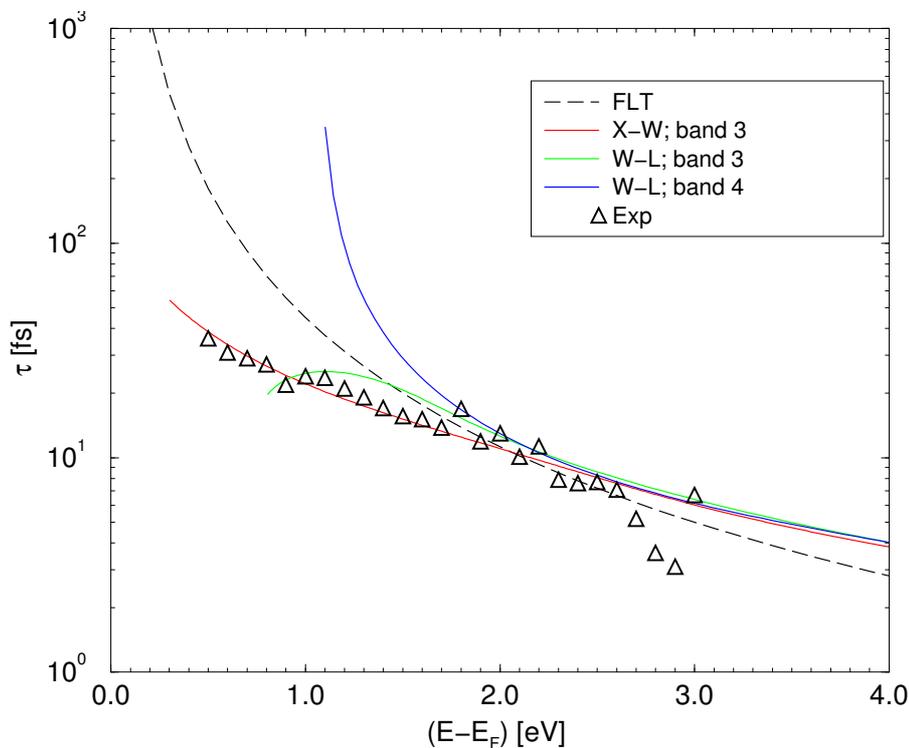


Abbildung 3.12: Lebensdauern angeregter Zustände von Aluminium, für verschiedene Richtungen und Bänder der BZ. Die gestrichelte Linie gibt die Lebensdauern wieder, wie sie von der Fermi Liquid Theorie (FLT) vorhergesagt werden. Besonders die Umgebung des W-Punktes zeigt in der Bandstruktur Abb. 3.1 viele mögliche Übergänge für die im Experiment [Aes98] verwendete Laserenergie von etwa 4eV. Die experimentellen Daten sind durch die Dreiecke gekennzeichnet. Dabei stimmen die berechneten Lebensdauern für verschiedene Bänder der Bandstruktur gut mit dem Experiment überein und es wird anhand der Abweichung von der FLT-Kurve deutlich, wie sehr selbst für Aluminium Bandstruktureffekte eine Rolle spielen.

halten die Daten keine eindeutigen Richtungsinformationen. Unsere Aufgabe ist es gewesen, eine Zuordnung zu machen und das Ergebnis ist in Abb. 3.12 gezeigt. Dort konnten verschiedene Bänder zugeordnet werden. Dadurch, daß die parabolischen Bänder der Bandstruktur nicht beteiligt sind, kommt es zu der Abweichung von der Fermi-Liquid-Kurve. Dies zeigt, daß die gemessenen Lebensdauern ohne die Einbeziehung der expliziten Bandstruktur nicht zu verstehen sind.

Abbildung 3.13 zeigt die berechnete Lebensdauer von Silber entlang der 110-Richtung in der BZ. Dabei ist erkennbar, daß sich Silber sehr FLT-artig verhält. Das ist nicht weiter verwunderlich, da die Fermi-Fläche von Silber in dieser Richtung eine fast perfekte Kugel ist. Die Ergebnisse der Rechnung haben eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, die von der Gruppe Martin Wolf [Wol98] aufgenommen worden sind und in der Abbildung durch die Diamanten dargestellt sind. Für die Berechnung der FLT-Kurve wurden $r_s = 2.47$ und $E_F = 8.22$ eV verwendet. Die gemessenen und gerechneten Lebensdauern sind unterhalb 1 eV kürzer als die von der FLT vorhergesagten. Oberhalb 1 eV ist es genau umgekehrt, da unterschätzt die FLT. Hieran kann man erkennen, daß die Bandstruktur nicht ohne Einfluß ist, was die *ab-initio* Behandlung rechtfertigt.

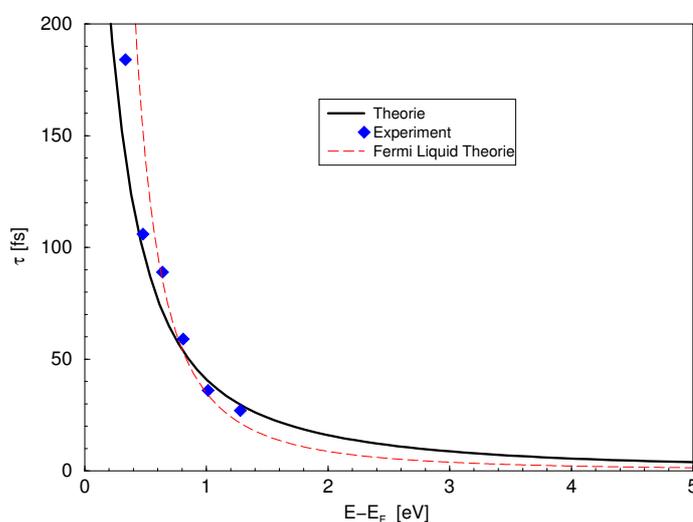


Abbildung 3.13: Berechnete Lebensdauern angeregter Zustände in Silber. Die gestrichelte Linie gibt die Lebensdauern wieder, die die Fermi-Liquid-Theorie (FLT) vorhersagt. Die durchgezogene Linie zeigt die *ab-initio* berechneten Lebensdauern. Sie stimmen im Vergleich zur FLT augenscheinlich besser mit den experimentellen Werten von [Wol98] überein, die hier als Diamanten eingetragen sind.

In Abbildung 3.14 werden die Lebensdauern von Gold gezeigt, die FLT-Kurve wurde hier mit $r_s = 2.24$ und $E_F = 9.99$ eV berechnet. Die berechneten Lebensdauern liegen oberhalb 1 eV höher, als sie von der FLT vorhergesagt werden.

Die Rechnungen haben gezeigt, dass im Vergleich mit der Fermi-Liquid-Theorie (FLT) durch die *ab-initio*-Behandlung eine bessere Übereinstimmung mit experimentellen Daten erzielt wird. Die Ergebnisse sind gut und rechtfertigen damit den hohen Aufwand, der durch die Berücksichtigung der exakten ionischen Gitterstruk-

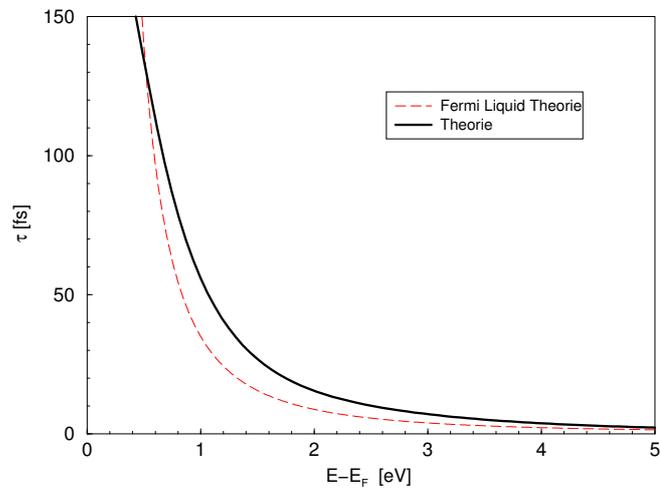


Abbildung 3.14: Berechnete Lebensdauern angeregter Zustände in Gold. Auch hier ist genau wie bei Silber der Unterschied zwischen der FLT und *ab-initio* berechneten Lebensdauern auffällig. Experimentelle Daten lagen für Gold unseres Wissens nach nicht vor.

in den Rechnungen erbracht werden mußte. Für Aluminium hat die *ab-initio*-Behandlung überhaupt erst die Interpretation der Daten ermöglicht. Auch für Silber treten Abweichungen als Effekte der Bandstruktur auf. Mit den berechneten Lebensdauern ist das Kapitel des unendlich ausgedehnten Festkörper abgeschlossen und wir wenden uns nun im folgenden Kapitel den Oberflächen zu.

