

2.1 Teilprojekt 6

Thema

Bandstrukturechnungen

Leiter

Priv.-Doz. Dr. Karl-Heinz Höck, Prof. Dr. Ulrich Eckern

Beteiligte Wissenschaftler

Priv.-Doz. Dr. Volker Eyert

Dipl.-Phys. Robert Horny (Experimentalphysik II)

Dr. Wei-Dong Yang

Zusammenfassung

Verfahren auf der Grundlage der Dichtefunktionaltheorie haben sich in den letzten vier Jahrzehnten als unerlässlich für das Verständnis der elektronischen, optischen, magnetischen und strukturellen Eigenschaften kondensierter Materie erwiesen. Dies hat gerade erst die Verleihung des Nobelpreises 1998 für Chemie an Walter Kohn und John A. Pople eindrucksvoll unterstrichen. Die Stärke derartiger Methoden resultiert aus der Tatsache, daß sie keine Eingangsdaten vom Experiment benötigen und deshalb einen unabhängigen Zugang zur Untersuchung von Materialien bieten. Darüber hinaus erlaubt es die Berücksichtigung der realen Kristallstruktur und chemischen Zusammensetzung, Ergebnisse für unterschiedliche Verbindungen oder verschiedene kristalline Phasen einer Verbindung miteinander und mit dem Experiment zu vergleichen. Die seit den fundamentalen Arbeiten von Hohenberg, Kohn und Sham [1,2] in vielen Monographien beschriebene Theorie (siehe z. B. [3–6]) hat, sowohl wegen einer Vielzahl weiterer methodischer Entwicklungen als auch dank der stark gestiegenen Rechenkapazitäten, gerade in den achtziger und neunziger Jahren zu einer zunehmenden Anwendung auf immer komplexere Materialien geführt und damit unser Verständnis von den Eigenschaften vieler Materialien stetig erweitert (siehe [7,8] und darin angegebene Referenzen).

Metall-Isolator-Übergänge werden vielfach von ausgeprägten, oft auch symmetriebrechenden Änderungen der Kristallstruktur begleitet. Ziel der Arbeiten dieses Teilprojekts war das Verständnis der Kopplung zwischen der kristallographischen und der elektronischen Struktur mit Hilfe von Bandstrukturechnungen auf der Grundlage der Dichtefunktionaltheorie (DFT). Insbesondere sollten die dominierenden elektronischen Zustände identifiziert und ihre Antwort auf strukturelle Änderungen im Detail verfolgt werden. Im Rahmen der hier gewählten Methodik schloß dies auch den bereits an anderer Stelle erprobten Ansatz des

Studiums hypothetischer Kristallstrukturen mit ein, die aus den beobachteten durch gezielte Verschiebungen einzelner Atome hervorgehen [40]. Dadurch sollte es möglich werden, den Beitrag einzelner chemischer Bindungen sowie der beteiligten elektronischen Zustände zu den physikalischen Eigenschaften und deren Änderung am Phasenübergang zu untersuchen.

Aufgrund der genannten Fortschritte auf dem Gebiet der Bandstrukturrechnungen war es erst in den letzten Jahren möglich, solche Untersuchungen mit hoher Genauigkeit durchzuführen. Dies gilt insbesondere für diejenigen Verbindungen, bei denen der Metall-Isolator-Übergang mit einer Vervielfachung der Elementarzelle infolge einer Brechung der Kristallsymmetrie und deshalb mit einem Anstieg des Rechenaufwands einhergeht. In diese Kategorie fallen die binären Vanadate VO_2 und V_2O_3 , die ebenso wie das letzterem strukturell verwandte Ti_2O_3 aufgrund ihrer mit Leitfähigkeitsänderungen von bis zu mehreren Zehnerpotenzen verbundenen Metall-Isolator-Übergänge seit langem intensiv untersucht werden [9]. Für diese drei Oxide liegen inzwischen aus den neunziger Jahren datierende Rechnungen vor; die Arbeiten von Mattheiss [10, 11], Wentzcovitch et al. [12], Eyert [13], Yang [14] und Ezhov *et al.* [15] markieren den aktuellen Stand der Forschung. Für eine neue, umfassende Darstellung sei darüber hinaus auf den Übersichtsartikel von Imada et al. verwiesen [16]. Viele dieser Ergebnisse deuten darauf hin, daß gerade bei den frühen Übergangsmetallchalkogeniden ähnlich starke Beiträge der Elektron-Elektron- und der Elektron-Gitter-Wechselwirkung zusammentreffen und deshalb nur geringe Änderungen der Temperatur, des äußeren Drucks, der Dotierung etc. zum Phasenübergang führen können. Die große Vielfalt an Phänomenen in den Übergangsmetallchalkogeniden resultiert aber auch aus dem Wechselspiel von Metall-Metall- und Metall-Liganden-Bindung. Dieser bereits von Goodenough erwähnte Umstand [17] wurde am Beispiel der in der Rutilstruktur kristallisierenden Dioxide systematisch von Sorantin und Schwarz [18] mit Hilfe des sehr genauen Full Potential Augmented Plane Wave (FLAPW) Programms [19] herausgearbeitet und kürzlich auch von Eyert [13] hervorgehoben.

Ergebnisse

Die in diesem Teilprojekt durchgeführten *ab initio* Berechnungen basieren auf der Dichtefunktionaltheorie und der lokalen Dichtenäherung. Wir haben vornehmlich die Augmented Spherical Wave (ASW) Methode verwendet, ein Standardverfahren, das sich durch einen minimalen Basissatz auszeichnet und deshalb auch die Behandlung relativ großer Systeme (≈ 100 Atome) mit großer Genauigkeit erlaubt [7, 42, 43]. Die aus der Komplexität der im Rahmen der Forschergruppe zu untersuchenden Materialien resultierenden Anforderungen an die Theorie haben eine Reihe von methodischen Entwicklungen initiiert. Als Beispiele seien grundlegende Arbeiten auf dem Gebiet der Konvergenzbeschleunigung bei der Lösung nichtlinearer Gleichungssysteme [25] sowie die Implementierung schneller Verfah-

ren zur Kugelpackung in offenen Kristallstrukturen, wie sie bei Verwendung der muffin-tin Näherung benötigt werden [26]. Diese Arbeiten sowie den aktuellen Stand des ASW-Verfahrens konnten wir erst kürzlich in einem Übersichtsartikel dokumentieren [24].

Im Mittelpunkt unserer Arbeiten standen die Vanadiumoxide V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 sowie diesen verwandte Systeme wie MoO_2 und Ti_2O_3 . Große Aufmerksamkeit erregte die Entdeckung von Schwere-Fermionen-Verhalten in LiV_2O_4 . Es gelang uns, zur Diskussion dieses Materials mit der ersten Veröffentlichung einer Bandstruktur und Vorschlägen zur Interpretation dieses ungewöhnlichen Verhaltens beizutragen [32]. Im folgenden werden die Ergebnisse für einzelne Materialien zusammengefasst. Dabei werden um der Konsistenz der Darstellung willen bewußt auch in der ersten Förderperiode erreichte Ergebnisse mit einbezogen.

Eine aus dem üblichen Rahmen herausfallende Veröffentlichung bestand in einem Beitrag für die *Physik in unserer Zeit*, in dem wir einer breiteren Öffentlichkeit die Grundlagen der Festkörpertheorie sowie der Bandstrukturechnungen nahebringen und diese mit aktuellen Beispielen aus der Arbeit der Forschergruppe veranschaulichen konnten [41].

V_2O_5

Unsere bereits in der ersten Förderperiode durchgeführten Arbeiten an dem zweidimensionalen V_2O_5 sollten der Vorbereitung auf die Untersuchung weiterer Oxide des Vanadium und benachbarter Übergangsmetalle dienen. Die Bearbeitung fiel zeitlich mit dem aufgrund des bei Interkalation mit Natrium in α' - NaV_2O_5 beobachteten Spin-Peierls-Übergang sprunghaft gestiegenen breiten Interesse an diesem Material zusammen. Sowohl die Verwandtschaft mit α' - NaV_2O_5 als auch offene Fragen bezüglich der Oktaederverzerrungen sowie schließlich die bis dahin nur unzureichende Untersuchung mit Bandstrukturverfahren machten eine aktuelle Berechnung der elektronischen Struktur des V_2O_5 erforderlich [8,26]. Als wohl wichtigstes Ergebnis der bereits publizierten Arbeiten läßt sich die enge Korrelation zwischen den beobachteten Verzerrungen der lokalen Oktaedergeometrie und den Charakteristika der elektronischen Struktur wie z.B. dem typischen abgespaltenen Leitungsband herausarbeiten.

VO_2 und MoO_2

Der Metall-Isolator-Übergang des VO_2 bei 340 K wird von einem strukturellen Phasenübergang von der tetragonalen Rutilstruktur in die monokline M_1 -Struktur begleitet. Die dabei auftretenden atomaren Verrückungen betreffen im wesentlichen die Vanadiumatome und lassen sich durch zwei Moden klassifizieren: Zum einen die Dimerisierung der Vanadiumatome entlang der strukturtypischen, parallel zu der tetragonalen c -Achse verlaufenden Ketten und zum an-

deren ihre antiferroelektrische Verschiebung senkrecht zu diesen Ketten aus dem Zentrum der ebenfalls charakteristischen VO_6 -Oktaeder. Während das Auftreten dieser beiden Moden all denen Übergangsmetalldioxiden gemeinsam ist, die Abweichungen von der Rutilstruktur zeigen, durchlaufen allein VO_2 und NbO_2 einen Metall-Isolator-Übergang. Für eine umfassende Beschreibung des VO_2 sei auf Referenz [13] verwiesen.

In einer ersten theoretischen Beschreibung des Metall-Isolator-Übergangs betont Goodenough die Rolle der die Dimerisierung treibenden Kation-Kation-Wechselwirkung [17]. Danach unterscheidet Goodenough bei den nahe der Fermienergie liegenden $V\ 3d\ t_{2g}$ -Bändern zwei Typen: Die d_{\parallel} -Bänder werden von Orbitalen gebildet, die für die V-V-Bindung parallel zur tetragonalen c -Achse verantwortlich sind. Dagegen unterliegen die beiden anderen, sogenannten π^* -Bänder allein der V-O-Bindung. Am Metall-Isolator-Übergang bewirkt die Dimerisierung der Vanadiumatome eine Aufspaltung der d_{\parallel} -Bänder in bindende und antibindende Zustände (bzgl. der metallischen Bindung), während die antiferroelektrische Verschiebung senkrecht zu den Ketten die V-O-Bindung verstärkt und deshalb die π^* -Bänder zu höheren Energien verschiebt. Daraus resultiert die Öffnung der Bandlücke.

Dieses Szenario wird durch die Arbeiten von Wentzcovitch et al. bestätigt [12]. In der isolierenden M_1 -Phase kommt es zu einer deutlichen Trennung der bindenden d_{\parallel} - und der π^* -Bänder, allerdings verhindert ein kleiner, halbmetallartiger Bandüberlapp von etwa 0.04 eV die vollständige Öffnung der optischen Bandlücke. Dies schreiben die Autoren der bekannten Schwäche der lokalen Dichtenäherung zu, die Bandlücke von Halbleitern und Isolatoren zu unterschätzen. Die Ergebnisse von Wentzcovitch et al. legen es nahe, den Metall-Isolator-Übergang als direkte Folge der strukturellen Änderungen zu betrachten. Vor dieser Schlußfolgerung warnen jedoch Rice et al. unter Hinweis auf die ebenfalls isolierende, aber metastabile M_2 -Phase des VO_2 , in der lediglich die Hälfte der Vanadiumketten dimerisiert, während die lateralen Verschiebungen auf die andere Hälfte der Ketten beschränkt ist [20]. Da bisher keine Rechnungen für diese Phase vorlagen, konnte die von Rice et al. aufgeworfene Frage nach der Rolle der strukturellen Änderungen nicht abschließend beantwortet werden.

Aufbauend auf unsere früheren Arbeiten zum CrO_2 [29, 30] haben wir eine umfassende Untersuchung der im Periodensystem benachbarten Dioxide VO_2 und MoO_2 durchgeführt. Dabei haben wir bei der Vanadiumverbindung die Rechnungen für die Rutil- und die M_1 -Phase um solche für die M_2 -Phase ergänzt, um weitere Indizien für die Natur des Metall-Isolator-Übergangs zu erhalten (V. Eyert, Habilitationsschrift, Universität Augsburg, Juni 1998). Wir fanden zunächst für die Rutil- und die M_1 -Phase quantitativ fast dieselben Ergebnisse wie Wentzcovitch et al., konnten diese sogar durch eine detaillierte wie umfassende Analyse der Bandcharaktere noch untermauern: Dies verdeutlicht Abb. 6. 1, in der die um die Fermi-Energie gruppierten $V\ 3d\ t_{2g}$ -Bänder sowohl für die Rutil- als auch die monokline M_1 -Struktur dargestellt sind. Dabei haben wir den Beitrag der d_{\parallel} -

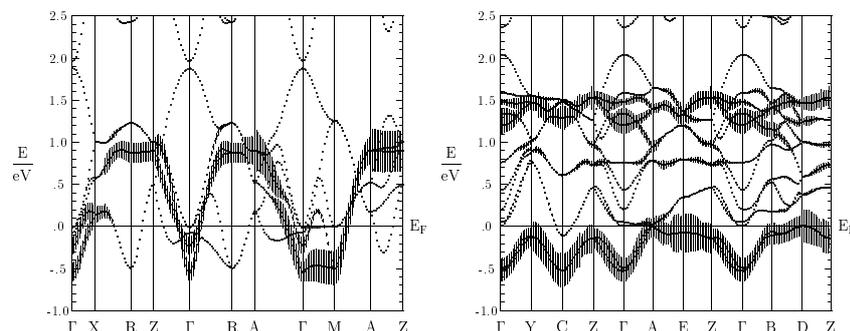


Abbildung 6. 1: Orbitalgewichtete Bandstruktur von VO_2 für die Rutil- (links) und die monokline M_1 -Struktur (rechts). Die Breite der Balken ist ein Maß für den Beitrag des $d_{||}$ -Orbitals des am Eckpunkt der Rutilzelle platzierten Vanadiumatoms zu dem jeweiligen Band.

Orbitale durch das Anfügen von Balken an alle Bänder besonders hervorgehoben: Die Breite des Balkens an einem gegebenen \mathbf{k} -Punkt und Band ist ein Maß für den Anteil der $d_{||}$ -Orbitale an der jeweiligen Wellenfunktion. Da in dem gezeigten Energiebereich nur die t_{2g} -Bänder beitragen, besitzen all die Bänder, die keine erkennbaren Balken tragen, hauptsächlich π^* -Charakter. Abb. 6. 1 zeigt für die Rutilstruktur eine fast perfekt eindimensionale Dispersion der $d_{||}$ -Bänder parallel zur tetragonalen c -Achse. In der monoklinen M_1 -Phase führt die Dimerisierung innerhalb der Vanadiumketten zur Aufspaltung der $d_{||}$ -Bänder in bindende und antibindende Äste und legt damit den Grundstein für den Metall-Isolator-Übergang. Dagegen hat die laterale antiferroelektrische Bewegung der Vanadiumatome eine energetische Anhebung der π^* -Bänder zur Folge, so daß sich eine Trennung beider Bandtypen ergibt. Wir konnten darüber hinaus zeigen, daß sich der schon genannte, verbleibende kleine Bandüberlapp durch hypothetische Verstärkung der am Phasenübergang auftretenden strukturellen Änderungen aufheben läßt. Dies ist ein weiterer Hinweis auf den entscheidenden Einfluß der Kristallstruktur.

Um dennoch das Zusammenspiel struktureller Effekten und lokaler Elektron-Elektron-Wechselwirkung näher auszuleuchten, haben wir kürzlich in einem weiteren Schritt LDA+U-Rechnungen mit Hilfe eines Full Potential Linear Muffin-Tin-Orbital (LMTO) Programms durchgeführt (W.-D. Yang, Dissertation, Universität Augsburg, Juli 1999). Während dies nur geringen Einfluß auf die elektronische Struktur der Rutilphase hatte, öffnete sich bei den Rechnungen mit der M_1 -Struktur eine optische Bandlücke von 0.6 eV. Demzufolge erwächst der Metall-Isolator-Übergang aus dem Zusammengehen struktureller Änderungen mit elektronischen Wechselwirkungen.

Für die M_2 -Phase, in der jede Kette entweder dimerisierende oder lateral verschobene Vanadiumatome enthält, ergaben unsere Arbeiten zunächst ein gemischtes Bild: Während diejenigen $d_{||}$ -Bänder, die von den dimerisierenden Ato-

men gebildet wurden, eine Aufspaltung ähnlich der M_1 -Phase zeigten, erhielten wir für die mit den anderen Vanadiumatomen verknüpften $d_{||}$ -Bänder wie in der Rutilstruktur metallisches Verhalten. Erst die Berücksichtigung der experimentell gefundenen antiferromagnetischen Ordnung entlang dieser Ketten bewirkte in einer nachfolgenden spinpolarisierten Rechnung eine (Spin-) Aufspaltung dieser Bänder und ebnete damit den Weg zum Metall-Isolator-Übergang, der diesmal aus der Kombination struktureller, elektronischer und magnetischer Wechselwirkungen erwächst. Dieses Ergebnis rundet die Arbeiten zur M_1 -Phase ab und führt insgesamt zu einem umfassenden Verständnis des VO_2 (V. Eyert, Habilitationsschrift, Universität Augsburg, Juni 1998).

Gegen einen überwiegenden Einfluß elektronischer Korrelationen sprechen unsere Ergebnisse für das MoO_2 , bei dem es infolge der strukturellen Abweichungen von der (nicht beobachteten) Rutilstruktur zu fast denselben Bandaufspaltungen und -verschiebungen kommt wie beim VO_2 [31] (siehe auch R. Horny, Diplomarbeit, Universität Augsburg, Oktober 1997); das metallische MoO_2 besitzt dieselbe Kristallsymmetrie wie VO_2 in der M_1 -Phase. Dadurch war es möglich, die Tendenz für die charakteristischen Abweichungen von der (hypothetischen) Rutilstruktur (Dimerisierung, laterale zickzack-Verschiebung) unabhängig von der Problematik des Metall-Isolator-Übergangs zu studieren. Im Ergebnis erscheint die M_1 -Struktur des MoO_2 energetisch stabil aufgrund der dort optimierten Separation bindender und antibindender Orbitale. Diese ist eine Folge der durch starke Elektron-Gitter-Wechselwirkung bewirkten Änderung der elektronischen Struktur [31]. Schließlich zeigten unsere Rechnungen eine sehr gute Übereinstimmung mit kürzlich durchgeführten Shubnikov-de Haas-Messungen.

Während die Ergebnisse zum MoO_2 inzwischen publiziert wurden, haben wir eine Veröffentlichung der Untersuchungen zum VO_2 vorübergehend zurückgehalten. Obwohl sich für diese Substanz das physikalische Bild abgerundet hat, leidet die Vermittelbarkeit dieser Ergebnisse an den oben erwähnten Unzulänglichkeiten der LDA. Hinzu tritt die mittlerweile erfolgte Gründung des SFB 484, welche die Möglichkeiten der Untersuchung erweitert.

V_2O_3 und Ti_2O_3

Bei 170 K durchläuft stöchiometrisches V_2O_3 innerhalb eines kleinen Temperaturbereichs einen Metall-Isolator-Übergang, der ähnlich wie bei dem dem VO_2 mit einer drastischen Änderung der Leitfähigkeit und einer strukturellen Umwandlung von der Korundstruktur in eine monokline Phase verbunden ist. Gleichzeitig kommt es zur Ausbildung einer langreichweitigen antiferromagnetischen Ordnung. Auch das Ti_2O_3 zeigt einen Metall-Isolator-Übergang, der sich allerdings im Gegensatz zum V_2O_3 über einen weiten Temperaturbereich zwischen ca. 400 und 650 K erstreckt und *nicht* mit einem magnetischen Phasenübergang verbunden ist. Ebenfalls im Gegensatz zu V_2O_3 erhalten die mit dem Metall-Isolator-Übergang des Ti_2O_3 einhergehenden Änderungen der Kristallstruktur

deren Symmetrie. Auffälligste Komponente ist die anomale Verkleinerung des hexagonalen c/a -Verhältnisses, die zu einer stärkeren Dimerisierung der Titanatome parallel zur hexagonalen c -Achse und zu einer Änderung der lokalen Geometrie der charakteristischen TiO_6 -Oktaeder führt. Insbesondere verkleinern sich die senkrecht zur c -Achse liegenden, von den Ti $3d_{3z^2-r^2}$ - (a_{1g} -) Orbitalen durchstoßenen Dreiecksflächen der Oktaeder. Eine Zusammenfassung von Arbeiten über Ti_2O_3 findet sich in [14].

Jüngere theoretische Beschreibungen beider Substanzen auf der Grundlage der Dichtefunktionaltheorie gehen auf Mattheiss zurück [10,11]. Demzufolge gruppieren sich in der jeweiligen Hochtemperaturstruktur die aus der Kristallfeldaufspaltung resultierenden e_g^π - und a_{1g} -Bänder um die Fermi-Energie. Aufgrund der Dimerisierung der Ti-Atome spalten die a_{1g} -Zustände weiter in einen bindenden und antibindenden Ast auf. Die relative Lage der e_g^π -, a_{1g} - und a_{1g}^* -Bänder hängt von der genauen Oktaedergeometrie ab und kann sich deshalb am Phasenübergang ändern. Während sich die Rechnungen von Mattheiss für das Vanadat auf die metallische Phase beschränkten, ergab die Untersuchung der Tieftemperaturstruktur des Ti_2O_3 aufgrund der genannten Unzulänglichkeiten der lokalen Dichtenäherung keine Öffnung der Bandlücke. In einer neuen Arbeit über stöchiometrisches V_2O_3 berichten Ezhov et al. über LDA+U-Rechnungen sowohl in der Korundstruktur als auch in der monoklinen Tieftemperaturstruktur [15]. Bei diesen Rechnungen wird das effektive Einteilchenpotential der lokalen Dichtenäherung um eine orbitalabhängige, lokale Coulomb-Wechselwirkung im Rahmen einer Molekularfeldnäherung erweitert. Ezhov et al. finden für beide Kristallstrukturen eine bevorzugte Besetzung der e_g^π -Bänder, die gegen eine orbitale Ordnung spricht, sowie einen nur geringen Einfluß der Kristallstruktur auf die elektronische Struktur. Große Änderungen der Bandstruktur und insbesondere die Öffnung einer optischen Bandlücke von 0.6 eV ergeben sich dagegen aus den spinpolarisierten Rechnungen von Ezhov et al. bei Berücksichtigung der experimentell beobachteten antiferromagnetischen Ordnung.

Den Ausgangspunkt unserer Rechnungen zu diesem Material bildeten die Arbeiten von Mattheiss, die wir jedoch in einem ersten Schritt um Rechnungen für hypothetische Kristallstrukturen ergänzt haben. Um den Einfluß der am Metall-Isolator-Übergang auftretenden strukturellen Umwandlungen abzuschätzen, wurden die mit dem Phasenübergang einhergehenden Änderungen der Gitterkonstanten und Atompositionen künstlich verstärkt (W.-D. Yang, Dissertation, Universität Augsburg, Juli 1999). Bei einem Ti-Ti-Abstand von 2.39 Å öffnete sich eine kleine Bandlücke; der experimentelle Wert beträgt 2.59 Å. Das Ergebnis der Rechnungen ist in Abb. 6. 2 gezeigt, in der ähnlich wie in Abb. 6. 1 der Beitrag der Ti $3d_{3z^2-r^2}$ - (a_{1g} -) Orbitale durch die Breite eines Balkens an jedem \mathbf{k} -Punkt und Band angegeben wird. Klar erkennbar schließen die bindenden a_{1g} und antibindenden a_{1g}^* -Bänder die e_g^π -Zustände ein. Allerdings verbleibt in der Bandstruktur für die beobachtete Kristallstruktur eine endliche Zustandsdichte an der Fermienergie. Dies ändert sich in der hypothetischen Struktur, in der sich

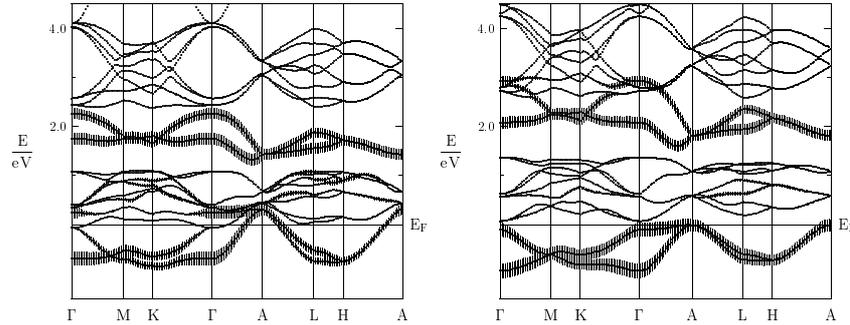


Abbildung 6. 2: Orbitalgewichtete Bandstruktur von hexagonalem Ti_2O_3 mit den bei 296 K gemessenen kristallographischen Daten (links) und bei hypothetischer Verstärkung der strukturellen Umformungen (rechts). Die Breite der Balken ist ein Maß für den Beitrag des $\text{Ti } 3d_{3z^2-r^2}$ -Orbitals.

die drei Bandgruppen (a_{1g} , e_g^π und a_{1g}^*) deutlich voneinander absetzen. Die Ergebnisse belegen, daß nicht allein die Dimerisierung, sondern *alle* Komponenten der strukturellen Umformungen, insbesondere die Änderungen der Ti–O-Bindungen, eine große Rolle beim Metall-Isolator-Übergang des Ti_2O_3 spielen; die Tatsache, daß bei den experimentellen Kristallstrukturparametern keine optische Bandlücke geöffnet wird, ist von vielen Halbleitern als Schwäche der lokalen Dichtenäherung bekannt.

Der überragende Einfluß der Ti–O-Bindungen wurde in einem zweiten Schritt durch die Berechnung der Gesamtenergie mit Hilfe eines Full Potential LMTO Programms bestätigt: Während die Änderung des Ti–Ti-Abstands parallel zur hexagonalen c -Achse allein die Stabilität des System nur unwesentlich beeinflusst, kommt der dominierende Beitrag zum Energiegewinn der Tieftemperaturphase von der Instabilität der Geometrie der TiO_6 -Oktaeder.

Schließlich erlaubten LDA+U Rechnungen die Öffnung der optischen Bandlücke bei der beobachteten Kristallstruktur und lassen, wie schon beim VO_2 den Metall-Isolator-Übergang als Resultat des Zusammenwirkens von strukturellen Änderungen und elektronischen Wechselwirkungen erscheinen.

LiV_2O_4

Das Lithiumvanadat, LiV_2O_4 , hat gerade in der jüngsten Zeit großes Aufsehen erregt, da hier d -Elektronen das Schwere-Fermionen-Verhalten verursachen [21–23]. Im Gegensatz zu Verbindungen mit f -Elektronen lassen Molekülorbital-Betrachtungen für das LiV_2O_4 nur einen Typ von elektronischen Zuständen in der Nähe der Fermienergie erwarten. Da bisher keine theoretische Arbeiten zur elektronischen Struktur dieses Materials vorlagen, konnte das Zustandekommen des Schwere-Fermionen-Zustandes nicht erklärt werden. Anzeichen für ein ungewöhnliches physikalisches Verhalten des LiV_2O_4 gehen bis in die siebziger Jahre zurück:

Trotz Curie-Weiss-Verhaltens mit einer paramagnetischen Curie-Temperatur von $\Theta = -63$ K ließ sich aufgrund der geometrischen Frustration innerhalb der Spinellstruktur bis zu tiefsten Temperaturen keine antiferromagnetische Ordnung der lokalisierten Momente feststellen. Obwohl inzwischen eine große Zahl experimenteller Daten vorliegt, existiert noch kein schlüssiges Bild von der Natur des Grundzustandes dieses Materials.

Ein Anliegen unserer Rechnungen zum LiV_2O_4 war zunächst ein generelles Verständnis der elektronischen Struktur [32]. Diese enthält ganz analog zum VO_2 vollständig besetzte O $2p$ - und unbesetzte V $3d$ e_g -Bänder. Dazwischen liegen die V $3d$ t_{2g} -Zustände, die im Lithiumvanadat mit 1.5 Elektronen pro Vanadiumatom gefüllt sind. Aufgrund der Eigenheiten der Spinellstruktur vermitteln die t_{2g} -Orbitale sowohl die π -artige V–O- als auch die σ -artige V–V-Bindung; eine Trennung beider Bindungstypen ist nicht ohne weiteres möglich. An dieser Stelle half jedoch die bereits erwähnte Methode hypothetischer Verrückungen einzelner Atome: Durch leichte Verschiebung der Sauerstoffatome (dies ist ohne Symmetriebrechung möglich) konnten wir anhand der Änderungen der elektronischen Struktur die t_{2g} -Orbitale in Anteile separieren, die maßgeblich zur Metall-Metall-Bindung bzw. zur V–O-Bindung beitragen. Das Ergebnis zeigen die Abb. 6. 3 und 6. 4, in denen wir eine drastische Abflachung der in der beob-

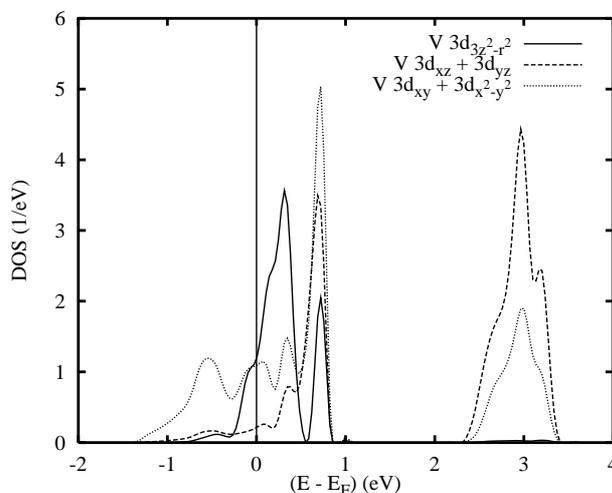


Abbildung 6. 3: Partielle Zustandsdichten von LiV_2O_4 für die beobachtete Kristallstruktur.

achteten Struktur scharfen, partiellen V $3d_{3z^2-r^2}$ -Zustandsdichte beim Übergang zu der hypothetischen Struktur ablesen. Wir haben hier die trigonale Darstellung des kubisch flächenzentrierten Gitters gewählt, in der diese Zustände entlang der kubischen $\langle 111 \rangle$ -Achse ausgerichtet sind. Unser Ergebnis erlaubt eine Trennung der t_{2g} -Bänder in etwa 0.5 eV schmale, die V–O-Bindung vermittelnde V $3d_{3z^2-r^2}$ -Zustände und die etwa 2 eV breiten verbleibenden Zustände, die

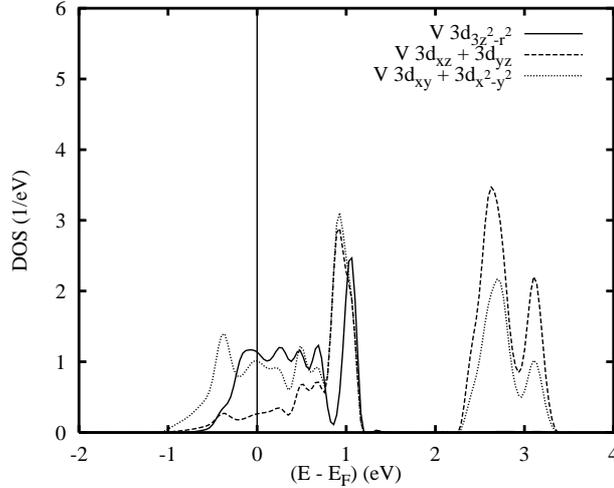


Abbildung 6. 4: Partielle Zustandsdichten von LiV_2O_4 für die hypothetische Kristallstruktur.

aus dem σ -artigen V–V-Überlapp resultieren. Aus dieser Identifizierung zweier unterschiedlicher Bandtypen ergibt sich ein Ansatzpunkt zur Modellierung der elektronischen Eigenschaften des LiV_2O_4 .

Spinpolarisierte Rechnungen ohne Berücksichtigung der Frustrationseffekte ergaben einen antiferromagnetischen Grundzustand mit lokalisierten Momenten an den Vanadiumplätzen, der bei Verschiebung der Sauerstoffatome zu den hypothetischen Positionen einer ferromagnetischen Ordnung Platz macht. Aus unseren Rechnungen ging ferner hervor, daß die direkte Austauschwechselwirkung zwischen den Vanadiummomenten vernachlässigbar ist und ihre Kopplung allein auf den schwachen indirekten Austausch über die O $2p$ -Orbitale zurückgeht. Die Unterdrückung jeglicher magnetischer Ordnung aufgrund der geometrischen Frustration führte schließlich zu den beobachteten starken Spinfluktuationen, die eine Erklärung für das beobachtete $T^3 \ln T$ -Verhalten der spezifischen Wärme und die starke Feldabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität geben.

Schichtgitterchalkogenide und FeS_2

Abschließend erwähnen wir eine Reihe von Arbeiten an nichtoxidischen Übergangsmetallchalkogeniden wie den hexagonalen Schichtgitterverbindungen, insbesondere 1T- TiTe_2 [33–35], 1T- TaS_2 [8], 2H- WS_2 [36] und Td- WTe_2 [37]. Während die Arbeiten zu den Telluriden auf einen Vergleich der berechneten Bandstrukturen mit den Ergebnissen aus winkelaufgelöster Photoemission ausgerichtet waren, interessierte beim 1T- TaS_2 , einem der prototypischen zweidimensionalen Systeme, die zur Ausbildung von Ladungsdichtewellen neigen, der Einfluß der Interkalation mit Na auf die elektronische Struktur aufgrund der damit verbundenen

Änderungen der Kristallstruktur und des Elektronentransfers. Bei dem 2H-WS₂ schließlich stand die Untersuchung des Übergangs von zwei- zu dreidimensionalem Verhalten als Funktion der Schichtdicke im Vordergrund. Der Vergleich unserer Rechnungen für eine Monolage, eine Doppellage und den dreidimensionalen Festkörper mit den Ergebnissen aus Photoemissionsmessungen ergab nicht nur eine sehr gute Übereinstimmung – und gestattete deshalb die Analyse und Interpretation der gemessenen Bänder –, sondern zeigte in der Tat die zunehmende Dispersion der Bänder senkrecht zu den Schichten wie auch die Änderung der Symmetrie beim Übergang von der Mono- zur Doppellage.

In einer neueren Studie zu dem in der Pyritstruktur kristallisierenden FeS₂ haben wir als Ursache für die hohe optische Absorption den unterschiedlichen Charakter der elektronischen Zustände an der Valenz- bzw. Leitungsbandkante ausmachen können [24,38,39]. Darüber hinaus konnten wir zeigen, daß schon sehr kleine Änderungen der Kristallstruktur eine starke Verschiebung der optischen Bandlücke bewirken. Dabei hat sich die Bindungslänge innerhalb der strukturtypischen Schwefelpaare als Schlüsselparameter erwiesen. Unsere Ergebnisse erlauben das Verständnis der kürzlich gefundenen, drastischen Vergrößerung der optischen Bandlücke sowohl bei Ausübung hydrostatischen Drucks als auch bei Einbau von Defekten.

Literaturhinweise

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [3] R. M. Dreizler and J. de Providência, (eds.), *Density Functional Methods in Physics* (Plenum Press, New York, 1985).
- [4] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory* (Springer, Berlin, 1990).
- [5] E. K. U. Gross and R. M. Dreizler, (eds.), *Density Functional Theory* (Plenum Press, New York, 1995).
- [6] H. Eschrig, *The Fundamentals of Density Functional Theory* (Teubner, Stuttgart, 1996).
- [7] J. Kübler and V. Eyert, *Electronic structure calculations*, in: *Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics*, edited by K. H. J. Buschow (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992), pp. 1-145; Volume 3A of *Materials Science and Technology*, edited by R. W. Cahn, P. Haasen, and E. J. Kramer (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991-1996).

-
- [8] V. Eyert, *Electronic structure calculations for crystalline materials*, in: *Density Functional Methods: Applications in Chemistry and Materials Science*, edited by M. Springborg (Wiley, Chichester, 1997), pp. 233-304.
- [9] W. Brückner, H. Oppermann, W. Reichelt, J. I. Terukow, F. A. Tschudnowski, and E. Wolf, *Vanadiumoxide*, (Akademie-Verlag, Berlin, 1983).
- [10] L. F. Mattheiss, J. Phys.: Cond. Matt. **8**, 5987 (1996).
- [11] L. F. Mattheiss, J. Phys.: Cond. Matt. **6**, 6477 (1994).
- [12] R. M. Wentzcovitch, W. W. Schulz, and P. B. Allen, Phys. Rev. Lett. **72**, 3389 (1994); Phys. Rev. Lett. **73**, 3043 (1994).
- [13] V. Eyert, *Octahedral Deformations and Metal-Insulator Transition in Transition Metal Chalcogenides*, Habilitationsschrift, Universität Augsburg (Dezember 1998).
- [14] W.-D. Yang, *Local Oxygen Structural Instability and Metal-Insulator Transition in VO₂ and Ti₂O₃*, Dissertation, Universität Augsburg (Juli 1999).
- [15] S. Yu Ezhov, V. I. Anisimov, D. I. Khomskii, and G. A. Sawatzky, cond-mat/9901229.
- [16] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
- [17] J. B. Goodenough, *Metallic Oxides*, in: *Progress in Solid State Chemistry*, edited by H. Reiss (Pergamon Press, Oxford, 1971), pp. 145-399.
- [18] P. I. Sorantin and K. Schwarz, Inorg. Chem. **31**, 567 (1992).
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, P. I. Sorantin, and S. B. Trickey, Comp. Phys. Commun. **59**, 399 (1990).
- [20] T. M. Rice, H. Launois, and J. P. Pouget, Phys. Rev. Lett. **73**, 3042 (1994).
- [21] S. Kondo, D. C. Johnston, C. A. Swenson, F. Borsa, A. V. Mahajan, L. L. Miller, T. Gu, A. I. Goldman, M. B. Maple, D. A. Gajewski, E. J. Freeman, N. R. Dilley, R. P. Dickey, J. Merrin, K. Kojima, G. M. Luke, Y. J. Uemura, O. Chmaissem, and J. D. Jorgensen, Phys. Rev. Lett. **78**, 3729 (1997).
- [22] D. C. Johnston, C. A. Swenson, and S. Kondo, Phys. Rev. B **59**, 2627 (1999).
- [23] S. Kondo, D. C. Johnston, and L. L. Miller, Phys. Rev. B **59**, 2609 (1999).
- [24] V. Eyert, *Basic notions and applications of the augmented spherical wave method*, Int. J. Quantum Chem. **77**, 1007-1031 (2000), special issue: *Electronic Structure of Materials*, edited by M. Defranceschi.

-
- [25] V. Eyert, *A comparative study on methods for convergence acceleration of iterative vector sequences*, J. Comput. Phys. **124**, 271 (1996).
- [26] V. Eyert and K.-H. Höck, *The electronic structure of V_2O_5 : Role of octahedral deformations*, Phys. Rev. B **57**, 12727 (1998).
- [27] V. Eyert, K.-H. Höck, and P. S. Riseborough, *The electronic structure of La_2BaCuO_5 : A magnetic insulator*, Europhys. Lett. **31**, 385 (1995).
- [28] S. Matar, G. Demazeau, P. Mohn, V. Eyert, and S. Najm, *Band theoretical investigation of the magnetic structure of the perovskite system $SrFeO_3$* , Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **31**, 615 (1994).
- [29] S. Matar, G. Demazeau, J. Sticht, V. Eyert, and J. Kübler, *Etude de la structure électronique et magnétique de CrO_2* , J. Phys. I France **2**, 315 (1992); J. Phys. I France **4**, 1259 (1994).
- [30] S. Matar, V. Eyert, J. Sticht, J. Kübler, and G. Demazeau, *Band theoretical investigation of substituted CrO_2 within the local density approximation*, J. Phys. I France **4**, 1199 (1994).
- [31] V. Eyert, R. Horny, K.-H. Höck, and S. Horn, *Embedded Peierls instability and the electronic structure of MoO_2* , J. Phys.: Cond. Matt. **12**, 4923-4946 (2000).
- [32] V. Eyert, K.-H. Höck, S. Horn, A. Loidl, and P. S. Riseborough, *Electronic structure and magnetic interactions in LiV_2O_4* , Europhys. Lett. **46**, 762-767 (1999).
- [33] R. Claessen, R. O. Anderson, G.-H. Gweon, J. W. Allen, W. P. Ellis, C. Janowitz, C. G. Olson, Z. X. Shen, V. Eyert, M. Skibowski, K. Friemelt, E. Bucher, and S. Hüfner, *Complete band structure determination of the quasi-two-dimensional Fermi liquid reference compound $TiTe_2$* , Phys. Rev. B **54**, 2453 (1996).
- [34] R. Claessen, Th. Straub, P. Steiner, S. Hüfner, V. Eyert, R. O. Anderson, J. W. Allen, C. Janowitz, and C. G. Olson, *Angle-resolved photoelectron spectroscopy on the Fermi liquid reference compound $TiTe_2$* , Physica B **230-232**, 294 (1997).
- [35] Th. Straub, R. Claessen, P. Steiner, S. Hüfner, V. Eyert, K. Friemelt, and E. Bucher, *Many-body definition of a Fermi surface: Application to angle-resolved photoemission*, Phys. Rev. B **55**, 13473 (1997).
- [36] A. Klein, S. Tiefenbacher, V. Eyert, C. Pettenkofer, and W. Jaegermann, *Electronic properties of WS_2 monolayer films*, Thin Solid Films **380**, 221-223 (2000).

-
- [37] J. Augustin, V. Eyert, Th. Böker, W. Frentrup, H. Dwelk, C. Janowitz, and R. Manzke, *Electronic band structure of the layered compound Td – WTe₂*, Phys. Rev. B **62**, 10812-10823 (2000).
- [38] V. Eyert, K.-H. Höck, S. Fiechter, and H. Tributsch, *Electronic structure of FeS₂: The crucial role of electron-lattice interaction*, Phys. Rev. B **57**, 6350 (1998).
- [39] K. Büker, S. Fiechter, V. Eyert, and H. Tributsch, *Photoelectrochemistry of highly Zn-doped pyrite as compared with isostructural FeS₂*, J. Electrochem. Soc. **146**, 261 (1999).
- [40] V. Eyert and K.-H. Höck
Electronic structure, itinerant magnetism and orbital ordering in K₂NiF₄-type compounds
J. Phys.: Cond. Matt. **5**, 2987-3002 (1993)
- [41] V. Eyert and U. Eckern, *Bandstruktur — Von der Quantenmechanik zum Materialdesign*, Physik in unserer Zeit **31**, 276-282 (2000).
- [42] A. R. Williams, J. Kübler, and C. D. Gelatt, Jr., Phys. Rev. B **19**, 6094 (1979).
- [43] V. Eyert, Ph.D. thesis, Technische Hochschule Darmstadt, 1991.

Kooperationen

Aufgrund des direkten Bezugs der Bandstrukturrechnungen zu konkreten Materialien bot sich eine enge Zusammenarbeit mit den experimentellen Teilprojekten an. Anknüpfungspunkte ergeben sich einerseits durch die Berücksichtigung experimentell bestimmter Kristallstrukturen als Eingangsdaten, andererseits durch den Vergleich der berechneten Bandstrukturen, Zustandsdichten, magnetischen Momente etc. mit den jeweiligen gemessenen Größen. Eine solche Kooperation hat sich sehr schnell zum LiV₂O₄ gebildet und hat dort zu einer gemeinsamen Veröffentlichung geführt. Bezüglich der anderen Materialien konzentrierten sich in der zweiten Förderperiode die Kooperationen auf Diskussionen der aus den erreichten Ergebnissen erwachsenden Interpretationen. Vorbereitungen für die nun im Rahmen des SFB 484 vorangetriebene Modellbildung zum Metall-Isolator-Übergang wurden ebenfalls intensiviert.