

## Berechnung der Bandstruktur von ScC und ScN

K. SCHWARZ, P. WEINBERGER und A. NECKEL

Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Eingegangen am 1. April 1969

### *Energy Band Structure of ScC and ScN*

The energy band structure of ScC and ScN has been calculated by the augmented-plane-wave (APW)-method. By using the atomic potentials of Herman and Skillman, the energy eigenvalues for 256  $k$ -points in the Brillouin zone have been obtained. From these data the density-of-states and the Fermi energy have been derived. The charge distribution within the atomic spheres in the crystal and within the atomic spheres of the free atoms have been compared. The eigenfunctions permit to calculate the  $nl$ -character density, a quantity which is analogous to the density-of-states.

Die Bandstruktur von ScC und ScN wird mit Hilfe der Augmented-Plane-Wave (APW)-Methode berechnet. Unter Verwendung der atomaren Potentiale von Herman und Skillman werden für 256  $k$ -Punkte der Brillouin-Zone die Energieeigenwerte bestimmt und daraus Zustandsdichte und Fermi-Energie ermittelt. Die Ladungsverteilungen innerhalb der Atomsphären im Kristall und in den freien Atomen werden verglichen. Aus den Eigenfunktionen kann analog zur Zustandsdichte eine  $nl$ -Charakterdichte abgeleitet werden.

La structure des bandes énergétiques du ScC et du ScN a été calculée par la méthode A.P.W. (Augmented-Plane-Wave). En appliquant les potentiels atomiques de Herman et Skillman, les eigen-valeurs d'énergie ont été déterminées pour les 256  $k$ -points de la zone-Brillouin. De la, la densité des états énergétiques et l'énergie de Fermi a été dérivées. La distribution des charges dans les spheres atomiques du cristal et dans les spheres atomiques des atomes libres a été comparée. Analogue a la densité des états, une densité du  $n, l$ -caractere peut etre dérivée de la connaissance des eigen-fonctions.

### Einleitung

Den Verbindungen TiC und TiN wurde in letzter Zeit besonderes Interesse entgegengebracht. Die Diskussion über die Bindungsverhältnisse dieser Stoffe, die sich durch hohe Schmelzpunkte, große Härte und metallische Leitfähigkeit auszeichnen, ist noch keineswegs abgeschlossen [1]. Man kann jedoch annehmen, daß kovalente, ionische und metallische Bindungsbeiträge nebeneinander vorliegen. Im Zusammenhang mit dem Problem der chemischen Bindung in TiC und TiN, erschien eine Berechnung der Bandstruktur von ScC und ScN wünschenswert, da sich diese Verbindungen von TiC und TiN nur durch ein  $d$ -Elektron unterscheiden. Scandiumcarbid tritt allerdings mit einem großen Kohlenstoffdefekt als  $\text{ScC}_{0,3-0,5}$  [2] auf. Es nimmt bevorzugt Sauerstoff auf und stabilisiert sich unter Bildung eines Mischkristalls der Zusammensetzung  $\text{Sc}(\text{C}, \text{O})_{1-x}$  [3]. Auch Scandiumnitrid dürfte miteinem, wenn auch wesentlich geringeren Stickstoffdefekt existent sein [4]. Scandiumcarbid und -nitrid unterscheiden sich daher nicht prinzipiell von TiC und TiN, die ebenfalls einen Defekt an Nichtmetallatomen aufweisen. Scandiumcarbid und -nitrid besitzen wie die analogen Ti-Verbindungen Natriumchloridstruktur. Der Nichtmetallatomdefekt wird allerdings in den Bandstruktur-

Rechnungen nicht berücksichtigt, so daß sich die erhaltenen Ergebnisse auf die stöchiometrischen Verbindungen beziehen. Als Gitterparameter wird für Scandiumcarbid für die kubische Elementarzelle  $a = 4,50 \text{ \AA}$  gewählt [3], obwohl dieser Parameter einem Mischkristall mit teilweiser C/O-Substitution zuzuschreiben ist. Für Scandiumnitrid wird ein Gitterparameter  $a = 4,45 \text{ \AA}$  verwendet [5]. Die Berechnung der Bandstruktur erfolgt nach der 1937 von Slater [6] entwickelten Augmented-Plane-Wave-Methode (APW). Dieses Verfahren hat sich als besonders leistungsfähig erwiesen und wurde auch von Ern und Switendick [7] zur Berechnung der Bandstruktur von TiC, TiN und TiO herangezogen.

In der APW-Methode benützt man für das Kristallpotential die "muffin tin"-Form [8]. Für die radialsymmetrischen Einzelpotentiale innerhalb der Atom-sphären werden die selbstkonsistenten Hartree-Fock-Slater-Potentiale [9] der freien Atome mit den Konfigurationen  $\text{Sc}(3d)(4s)^2$ ,  $\text{C}(2s)^2(2p)^2$  und  $\text{N}(2s)^2(2p)^3$  verwendet.

Die Atom-sphärenradien  $R_p$  und das konstante Potential  $V_0$  werden durch den Schnittpunkt der Einzelpotentiale  $V_p(r)$  längs der (100)-Richtung bestimmt [7, 8].

Für  $\text{ScX}$ :  $V_{\text{Sc}}(R_{\text{Sc}}) = V_{\text{X}}(R_{\text{X}}) = V_0$ , ( $X = \text{C}$  bzw.  $\text{N}$ ).

Tabelle 1. Gitterkonstanten, Atom-sphärenradien und konstantes Potential  
(1 at. E. = 0,52917 Å, 1 Ryd = 13,605 eV)

$a$ (at. E.)	$R_p$ (at. E.)	$V_0$ (Ryd)
ScC 8,50388	Sc: 2,372865 C: 1,879077	-1,2730
ScN 8,40891	Sc: 2,388893 N: 1,815562	-1,2590

In der APW-Methode wird die Einelektronenwellenfunktion  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  in Basisfunktionen  $\varphi(\mathbf{k}_j)$  entwickelt, die außerhalb der Atom-sphären ebene Wellen  $\exp[i(\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r})]$  darstellen und die innerhalb der  $p$ -ten Atom-sphäre von der allgemeinen Form

$$\sum_{l=-\infty}^{\infty} \sum_{m=-l}^l {}_p A_{lm} P_l^{|m|}(\cos \vartheta) e^{im\varphi} u_{pl}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_p|, E) \quad (1)$$

sind [6].

$\mathbf{k}_j$ : Wellenvektor,

$P_l^{|m|}(\cos \vartheta) e^{im\varphi}$ : Kugelflächenfunktion,

$u_{pl}(r, E)$ : Lösung der radialen Schrödinger-Gleichung für vorgegebene Energie  $E$ ,

$\mathbf{r}_p$ : Lagevektor des Atoms  $p$ ,

${}_p A_{lm}$ : Koeffizienten, die so gewählt werden, daß die beiden Lösungen am Atom-sphärenrand stetig ineinander übergehen.

Wegen dieser Konstruktion werden die Basisfunktionen  $\varphi(\mathbf{k}_j)$  erweiterte ebene Wellen (APW's) genannt.

### Kristallsymmetrie

Die Berücksichtigung der Kristallsymmetrie in der APW-Methode findet man in einer Arbeit von Wood [10]. Entwickelt man  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  für einen bestimmten Punkt  $\mathbf{k}$  in der ersten Brillouin-Zone (BZ) in Basisfunktionen  $\varphi(\mathbf{k}_j)$ , so muß wegen der

Bloch-Bedingung  $\mathbf{k}_j = \mathbf{k} + \mathbf{K}_j$  sein ( $\mathbf{K}_j$  vollständiger Gittervektor im reziproken Gitter). In der vorliegenden Rechnung wird für  $\mathbf{k}_j$  als obere Schranke  $|\mathbf{k}_j| \leq \frac{\pi}{a} \sqrt{80}$  verwendet.

Man faßt jene Wellenvektoren  $\mathbf{k}_j$ , die durch die Elemente der Gruppe  $\mathcal{G}_k$  (Gruppe des Wellenvektors  $\mathbf{k}$  [11]) ineinander übergeführt werden können, zu einem Satz zusammen. Aus den wesentlich entarteten Basisfunktionen, die den Wellenvektoren  $\mathbf{k}_j$  eines Satzes entsprechen, wird eine Basisfunktion ausgewählt. Durch Anwendung des „symmetrisierenden“ Operators  $\varrho_{rs}^\mu$  auf diese so ausgewählte Funktion  $\varphi(\mathbf{k}_j)$ , erhält man eine symmetrie-angepaßte Basisfunktion (SAPW):

$$\varrho_{rs}^\mu \varphi(\mathbf{k}_j) = \sum_{R \in \mathcal{G}_k} D^\mu(R)_{rs}^* R \varphi(\mathbf{k}_j) = (\varphi_j)_{rs}^\mu, \quad (2)$$

wobei nun der Index  $j$  den Satz charakterisiert, aus dem die Funktion ausgewählt wurde.

$D^\mu(R)_{rs}^*$ : konjugiert-komplexes Matricelement  $rs$  der irreduziblen Darstellung  $\mu$  des Operators  $R$ .

Die Funktion  $(\varphi_j)_{rs}^\mu$  transformiert sich nach der  $r$ -ten Spalte der irreduziblen Darstellung  $\mu$ :

$$R(\varphi_j)_{rs}^\mu = \sum_{t=1}^{n_\mu} D^\mu(R)_{tr} (\varphi_j)_{ts}^\mu, \quad (3)$$

$n_\mu$ : Dimension der irreduziblen Darstellung.

Da die Funktionen  $(\varphi_j)_{ts}^\mu$  (mit  $t = 1, \dots, n_\mu$ ) eine Basis für die irreduzible Darstellung  $\mu$  bilden, führen sie alle zur gleichen Energie. Man kann daher  $t$  willkürlich wählen.

Nun entwickelt man die Kristallwellenfunktion  $\psi_t^\mu$  nach SAPW's:

$$\psi_t^\mu = \sum_{js} C_{js}^\mu (\varphi_j)_{ts}^\mu. \quad (4)$$

Die Koeffizienten  $C_{js}^\mu$  werden durch ein Variationsverfahren bestimmt. Der Index  $j$  erfaßt die Summierung über die verschiedenen Sätze. Können aus einer Funktion  $\varphi(\mathbf{k}_j)$  mehrere linear unabhängige Funktionen  $(\varphi_j)_{ts}^\mu$  projiziert werden, so werden diese durch den Index  $s$  unterschieden. Die Summe läuft also über alle linear unabhängigen SAPW's, die durch den Doppelindex  $js$  charakterisiert sind. In der Säkulargleichung des Problems tritt folgendes allgemeine Matricelement auf:

$$\langle (\varphi_i)_{tr}^\mu | \mathcal{H} - \mathcal{E} | (\varphi_j)_{us}^\nu \rangle = \delta_{\mu\nu} \delta_{tu} \frac{G}{n_\mu} \sum_{R \in \mathcal{G}_k} D^\mu(R)_{rs}^* \langle \varphi_i | \mathcal{H} - \mathcal{E} | R \varphi_j \rangle, \quad (5)$$

$G$ : Ordnung der Gruppe  $\mathcal{G}_k$ .

Die Verwendung von SAPW's erlaubt eine weitgehende Reduzierung des Säkularproblems, da es nur nicht verschwindende Matricelemente zwischen Funktionen gibt, die sich nach der gleichen Spalte der gleichen irreduziblen Darstellung transformieren, was in den Faktoren  $\delta_{tu}$  und  $\delta_{\mu\nu}$  in (5) zum Ausdruck kommt. Für ein Atom je Elementarzelle ist die Gleichung für das Matricelement  $(\mathcal{H} - \mathcal{E})_{ij}$  von Slater [6] angegeben worden. Der entsprechende Ausdruck für

$P$  Atome in der Elementarzelle unter Verwendung von SAPW's ist nachstehend in einer für ein Computer-Programm geeigneten Form gegeben<sup>1</sup>.

$$\begin{aligned} & \frac{n_\mu}{G} \Omega (\mathcal{H} - \mathcal{E})_{ir, js} \\ &= \beta_{ir, js}^\mu - E \alpha_{ir, js}^\mu + \sum_{p=1}^P \sum_{l=0}^L l_p \gamma_{ir, js}^\mu R_p^2 \frac{u'_{pl}(R_p, E)}{u_{pl}(R_p, E)}, \\ \alpha_{ir, js}^\mu &= \sum_{R \in \mathcal{G}_k} D^\mu(R)_{rs}^* \\ & \cdot \left\{ \Omega \delta(\mathbf{k}_i, R\mathbf{k}_j) - \sum_{p=1}^P \exp[i(R\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{r}_p] 4\pi R_p^2 \frac{j_l(|R\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_i| R_p)}{|R\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_i|} \right\}, \\ \beta_{ir, js}^\mu &= \sum_{R \in \mathcal{G}_k} D^\mu(R)_{rs}^* (\mathbf{k}_i \cdot R\mathbf{k}_j) \\ & \cdot \left\{ \Omega \delta(\mathbf{k}_i, R\mathbf{k}_j) - \sum_{p=1}^P \exp[i(R\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{r}_p] 4\pi R_p^2 \frac{j_l(|R\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_i| R_p)}{|R\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_i|} \right\}, \\ l_p \gamma_{ir, js}^\mu &= 4\pi(2l+1) j_l(|\mathbf{k}_i| R_p) j_l(|\mathbf{k}_j| R_p) \\ & \cdot \sum_{R \in \mathcal{G}_k} D^\mu(R)_{rs}^* P_l \left( \frac{(\mathbf{k}_i \cdot R\mathbf{k}_j)}{|\mathbf{k}_i| |\mathbf{k}_j|} \right) \exp[i(R\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{r}_p], \end{aligned} \quad (6)$$

$\Omega$ : Volumen der Elementarzelle,

$j_l$ : sphärische Besselfunktion.

Konvergenzuntersuchungen haben gezeigt, daß die unendliche Summe über  $l$  mit dem Glied  $L=12$  abgebrochen werden kann. Die Matricelemente von  $(\mathcal{H} - \mathcal{E})$  enthalten die Energie  $E$  sowohl explizit als auch implizit, da die logarithmischen Ableitungen  $\frac{u'_{pl}(R_p, E)}{u_{pl}(R_p, E)}$  von  $E$  abhängen. Man muß daher die Determinante  $(\mathcal{H} - \mathcal{E})$  als Funktion der Energie berechnen und die Nullstellen dieser Funktion aufsuchen. Für einen so gefundenen Eigenwert  $E_w$  wird die Matrix  $(\mathcal{H} - \mathcal{E}_w)$  diagonalisiert und der zugehörige Eigenvektor  $\{C_{js}\}$  bestimmt.

## Ergebnisse

### 1. Eigenwerte und Bandstruktur

Die Eigenwerte für speziell ausgewählte Punkte in der ersten BZ sind in der Tab. 2 angeführt. Um die Bandstruktur in einem Diagramm zu veranschaulichen, verbindet man die ausgewählten  $k$ -Punkte durch einen Streckenzug, der als

<sup>1</sup> Das für die vorliegenden Rechnungen verwendete Programm (FORTRAN IV) für einen Computer IBM 7040 basiert auf Unterlagen, die uns die Herren Dr. A. C. Switendick und Prof. J. H. Wood freundlicherweise zur Verfügung gestellt haben. Diesen beiden Herren sind wir zu besonderem Dank verpflichtet.

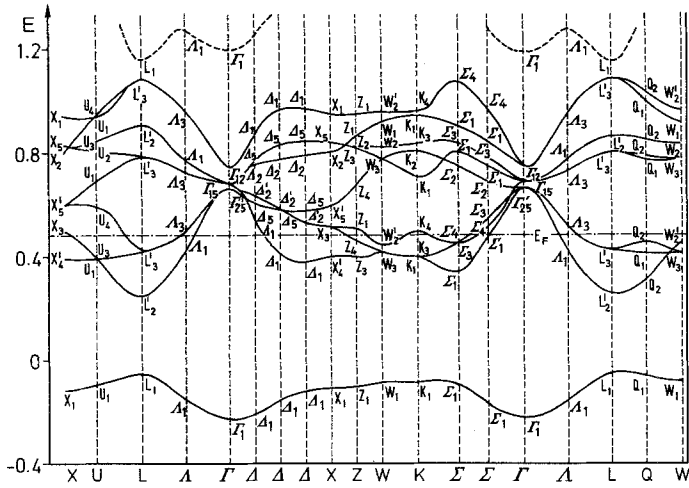


Fig. 1. Bandstruktur von ScC. Die Energieeigenwerte (in Rydberg) beziehen sich auf den Nullpunkt  $V_0 = -1,2730$  Rydberg. Fermi-Energie  $E_F = 0,4975$  Rydberg

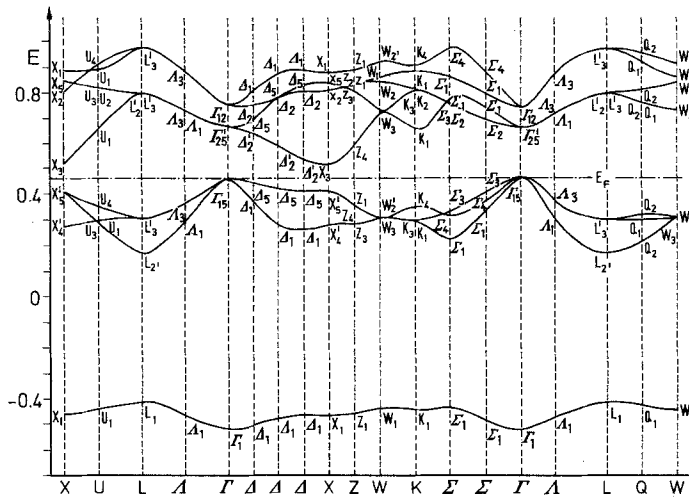


Fig. 2. Bandstruktur von ScN. Die Energieeigenwerte (in Rydberg) beziehen sich auf den Nullpunkt  $V_0 = -1,2590$  Rydberg. Fermi-Energie  $E_F = 0,4546$  Rydberg

Abszisse dient. Als Ordinate trägt man die Energieeigenwerte der entsprechenden irreduziblen Darstellungen auf. Verbindet man nun die einzelnen Punkte auf Grund der Kompatibilitätsbedingungen [12], so erhält man die Bandstruktur (Fig. 1 und 2).

Tabelle 2. Energieeigenwert  $E_\mu$  in Rydberg für ScC (bezogen auf  $V_0 = -1,2730$ ) und ScN ( $V_0 = -1,2590$ ).  
Der Wellenvektor  $k$  ist in Einheiten  $2\pi/a$  angegeben

$k$	$\mu$	ScC	ScN	$k$	$\mu$	ScC	ScN	$k$	$\mu$	ScC	ScN
000	$\Gamma_1$	-0,2348	-0,5285	120	G	-0,1323	-0,4636	240	$W_{2'}$	0,4432	0,3016
		1,1928	0,9565			0,3782	0,2500			0,9580	0,9073
	$\Gamma_{15}$	0,6797	0,4546			0,4975	0,3499	$W_2$	0,8298	0,8220	
		$\Gamma_{12}$	0,7410			0,7322	0,7932		0,7772	$W_1$	-0,0877
010	$A_1$	0,6626	0,6528	UG	0,8768	0,8142	330	$K_1$	0,9122	0,8434	
		0,2091	-0,5105		1,0187	0,9130			0,4112	0,2975	
		0,5198	0,3592		0,4897	0,3670	0,7778	0,7129			
		0,8787	0,8050		0,6816	0,6364	$K_2$	-0,0909	-0,4490		
$A_2$	0,7497	0,7412	0,8288	0,7647	0,3947	0,2834					
	$A_{2'}$	0,6362	0,6265	130	G	-0,1044	-0,4547	0,6993	0,6369		
020	$A_1$	0,6026	0,4325	UG	0,3677	0,2526	111	$A_1$	0,9448	0,8688	
		0,7629	0,6998		0,5055	0,3514			0,4269	0,2889	
		0,7698	0,7615		0,8210	0,7995	0,7747	0,7056			
		$A_{2'}$	0,5791		0,5693	0,8813	0,8319	$A_3$	0,4992	0,3561	
$A_3$	0,5751	0,4073	0,9945	0,9028	0,7281	0,7133					
030	$A_1$	-0,1543	-0,4783	140	$Z_1$	-0,1039	-0,4583	121	G	-0,1109	-0,4494
		0,3919	0,2599			0,5065	0,3478			0,3480	0,2319
		0,9628	0,8640			0,8717	0,8307	0,4525	0,3235		
		$A_2$	0,7698			0,7615	0,9512	0,8757	0,7158	0,6807	
040	$X_1$	0,8312	0,7752	$Z_2$	0,8302	0,8224	131	G	0,8350	0,7817	
		0,1219	-0,4667		0,3967	0,2775			1,0364	0,9284	
		0,3713	0,2518		0,8240	0,7970	UG	0,4815	0,3412		
		0,9716	0,8741		0,4565	0,3476		0,7864	0,7719		
110	$\Sigma_1$	0,7909	0,7830	220	$\Sigma_1$	-0,0914	-0,4417	131	G	-0,0886	-0,4439
		$A_2$	0,5301			0,5202	0,6774			0,5891	0,3448
		$A_3$	0,5826			0,4014	UG	0,8067	0,7740	0,4304	0,3092
		0,8416	0,8153			0,9106		0,8445	0,7022	0,6481	
110	$\Sigma_2$	0,8300	0,8222	230	G	0,7498	0,7409	UG	UG	0,8509	0,8059
		$X_2$	0,8000			0,7922	0,4375			0,3226	0,9990
		$X_3$	0,5117			0,5016	0,8382	0,7421	0,4878	0,3412	
		$X_{4'}$	0,3954			0,2729	0,4454	0,3076	0,8100	0,7988	
110	$\Sigma_3$	0,8300	0,8222	UG	1,0765	0,9696	UG	UG	0,9557	0,8846	
		$X_5$	0,8300		0,8222	0,2467			0,3176		
		$X_{5'}$	0,5943		0,4031	0,7861	0,7368				
		$\Sigma_4$	0,5197		0,3692	0,9264	0,8590				
110	$\Sigma_1$	-0,1844	-0,4936	UG	0,4161	0,3024	UG	UG	0,9370		
		0,4825	0,3280		0,7679	0,7207					
		0,7440	0,7255		0,8429	0,8063					
		0,8378	0,7809								
110	$\Sigma_2$	0,6889	0,6791	UG	0,4161	0,3024	UG	UG			
		0,5392	0,4033		0,7679	0,7207					
		0,7755	0,6800		0,8429	0,8063					
		0,5197	0,3692								
110	$\Sigma_3$	0,9506	0,8590	UG	0,4161	0,3024	UG	UG			
					0,7679	0,7207					

Tabelle 2 (Fortsetzung)

$k$	$\mu$	ScC	ScN	$k$	$\mu$	ScC	ScN	$k$	$\mu$	ScC	ScN	
221	G	-0,0738	-0,4302	231	$Q_2$	0,3131	0,2139	222	$L_2'$	0,2521	0,1607	
		0,2938	0,1933			0,4505	0,3129			0,8614	0,7866	
		0,4377	0,3117			0,7860	0,7491			$L_1$	-0,0541	-0,4194
		0,7919	0,7570			0,8455	0,8018		$L_3'$		0,4245	0,2941
		0,8495	0,7853			1,0281	0,9422				0,7945	0,7787
			1,0065			0,9107						
UG		0,4340	0,3000	$Q_1$		-0,0711	-0,4341					
		0,7722	0,7594				0,4202	0,2976				
		1,0796	0,9694				0,7706	0,7334				
						0,9912	0,9014					

## 2. Zustandsdichten

Zur Ermittlung der Zustandsdichte erfüllt man die erste BZ gitterförmig mit Punkten, die man entsprechend den Achsen  $k_x$ ,  $k_y$ ,  $k_z$  in Abständen  $\pi/2a$  anordnet. Man umschreibt nun jeden Punkt mit einem Würfel mit der Kantenlänge  $\pi/2a$  (Fig. 3) und ersetzt die Energie innerhalb dieses Würfels näherungsweise durch den Energiewert, der dem Würfelmittelpunkt entspricht, wodurch die Funktion  $E(\mathbf{k})$  durch eine unstetige Treppenfunktion ersetzt wird.

Die Zustandsdichte kann nun berechnet werden, indem man die Energieskala in gleich große Intervalle  $\Delta E$  teilt und zählt, wieviele Energiezustände in jedes Intervall fallen, wobei jeder Energieeigenwert  $E_\mu$  zur irreduziblen Darstellung  $\mu$

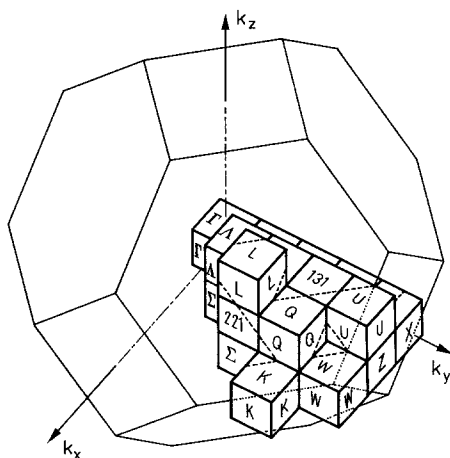


Fig. 3. Unterteilung der BZ in würfelförmige Bereiche zur Berechnung der Zustandsdichte. Die gestrichelten Linien geben die Schnitte der Würfel mit den Grenzflächen der BZ an

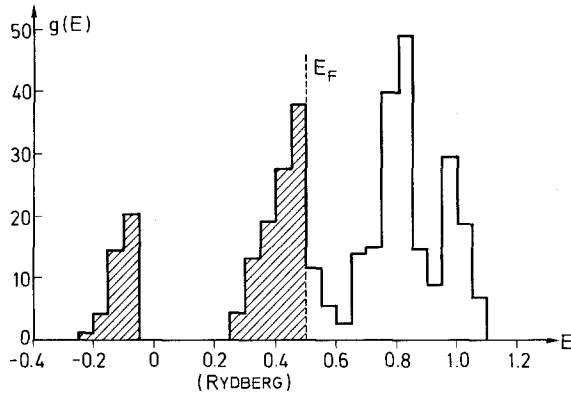


Fig. 4. Zustandsdichte  $g(E)$  für ScC (mit  $\Delta E = 0,05$  Ryd),  $g(E)$  [Zahl der Zustände (Spin inbegriffen) pro primitiver Elementarzelle  $\times$  Rydberg]

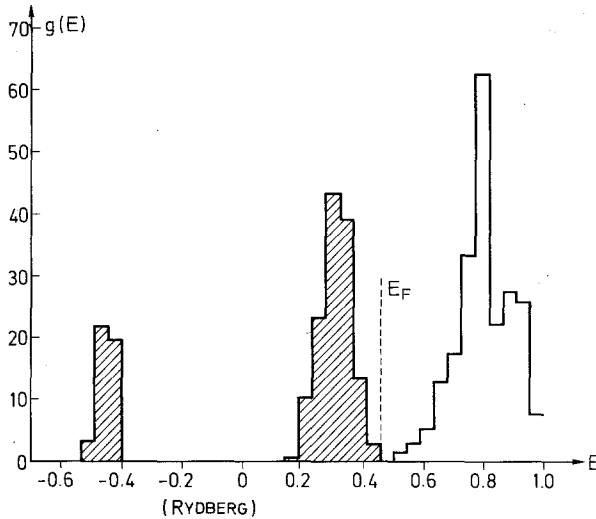


Fig. 5. Zustandsdichte  $g(E)$  für ScN (mit  $\Delta E = 0,045$  Ryd),  $g(E)$  [Zahl der Zustände (Spin inbegriffen) pro primitiver Elementarzelle  $\times$  Rydberg]

mit einem Gewicht  $g_\mu$  gewogen werden muß [7, 13]:

$$g_\mu = 2 \cdot \frac{n_\mu S_k v_k}{N}, \quad (7)$$

2: Spinentartung (Pauliverbot),

$n_\mu$ : Dimension der irreduziblen Darstellung,

$S_k$ : Anzahl der  $k$ -Vektoren im „Stern von  $k$ “ [11],

$v_k = v_i/v_g$ ;  $v_i$ : Anteil des Würfelvolumens innerhalb der 1. BZ,

$v_g$ : Gesamtvolumen des Würfels (d. h.  $v_k = 1$  für Würfel, die zur Gänze innerhalb der Zone liegen), vgl. (Fig. 3),

$N$ : Normierung (Gesamtzahl der Punkte in der 1. BZ,  $N = 256$ ).  $N$  ergibt sich aus

der Bedingung  $N v_g = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} = \text{Volumen der BZ}$ .



Man wählt  $\Delta E$  so, daß die Energiedichte möglichst unabhängig von der speziellen Wahl der Intervallunterteilung wird, d. h. daß sich die Form der Energiedichtekurve möglichst wenig mit  $\Delta E$  ändert.

Für  $0^\circ$  K werden die Zustände nach steigender Energie (beginnend mit dem 2s-Band des Nichtmetallatoms) jeweils mit zwei Elektronen antiparallelen Spins besetzt. Um die Fermi-Energie  $E_F$  zu finden, berechnet man jenen Energiewert, für den die Summe der Gewichte der besetzten Zustände gleich der Valenzelektronenzahl (7 für ScC und 8 für ScN) wird (Fig. 4 und 5).

	ScC	ScN
Fermi-Energie $E_F$ (Ryd)	0,4975	0,4546,
bezogen auf $V_0$	-1,2730	-1,2590.

### 3. Ladungsverteilung

Ern und Switendick [7] haben ein Verfahren angegeben, das für einen bestimmten Energiezustand  $E_\mu$  und für gegebene Werte von  $n$  und  $l$  in der Atomsphäre  $p$  eine Größe  $P_{nl,p}^2(r, E_\mu)$  zu berechnen gestattet, die als sphärisch gemittelte radiale Ladungsverteilung aufgefaßt werden kann. Zur Bezeichnung der Zustände wählt man in Analogie zum Atom außer der Nebenquantenzahl  $l$  die Zahl der Knotenflächen  $n$  der radialen Wellenfunktion ( $r$  ist der Abstand vom Mittelpunkt der  $p$ -ten Atomsphäre).

Um die Ladungsdichte mit  $nl$ -Charakter  $\overline{P}_{nl,p}^2(r)$  zu bestimmen, summiert man über die besetzten Zustände der 256 Punkte innerhalb der BZ. Wegen der Symmetrie der BZ genügt es, die mit  $g_\mu$  (7) gewogenen Funktionen der ausgewählten Punkte (Tab. 2) zu summieren:

$$\overline{P}_{nl,p}^2(r) = \sum_{\substack{\mu \\ E_\mu \leq E_F}} g_\mu P_{nl,p}^2(r, E_\mu). \quad (8)$$

Die Gesamtdichte  $\overline{P}_p^2(r)$  ergibt sich nach

$$\overline{P}_p^2(r) = \sum_{nl} \overline{P}_{nl,p}^2(r). \quad (9)$$

Die Erfahrung hat gezeigt, daß zu  $\overline{P}_p^2(r)$  nur Ladungsdichten mit  $l \leq 3$  einen wesentlichen Beitrag liefern (Fig. 6 und 8).

Aus  $\overline{P}_{nl,p}^2(r)$  kann durch Integration die Ladung  $\overline{q}_{nl,p}$  mit dem Charakter  $nl$  innerhalb der Atomsphäre  $p$  ermittelt werden. Auf Grund von Gl. (8) kann dies auch in folgender Form geschrieben werden:

$$\overline{q}_{nl,p} = \sum_{\substack{\mu \\ E_\mu \leq E_F}} g_\mu \int_0^{R_p} P_{nl,p}^2(r, E_\mu) dr_p = \sum_{\substack{\mu \\ E_\mu \leq E_F}} g_\mu q_{nl,p}(E_\mu), \quad (10)$$

wobei

$$q_{nl,p}(E_\mu) = \int_0^{R_p} P_{nl,p}^2(r, E_\mu) dr_p. \quad (11)$$

$q_{nl,p}(E_\mu)$  entspricht der Ladung mit dem Charakter  $nl$  in der Atomsphäre  $p$  für den Energiezustand  $E_\mu$ .  $q_{nl,p}(E_\mu)$ -Werte für ScC sind in Tab. 3 angegeben<sup>2</sup>.

<sup>2</sup> Auf Anforderung können die  $q_{nl,p}(E_\mu)$ -Werte für ScN zur Verfügung gestellt werden.

Tabelle 3. Ladungen  $q_{nl,p}(E_\mu)$  (in Prozent) mit dem Charakter  $nl$  innerhalb der beiden Atomspähren für die Energiezustände  $E_\mu$  von ScC

Scandium						Kohlenstoff				
$k$	$\mu$	4s	4p	3d	4f	2s	2p	3d	4f	$E_\mu$
000	$\Gamma_1$	12,16	0,0	0,0	0,0	57,08	0,0	0,0	0,0	-0,2348
010	$\Delta_1$	10,69	1,20	0,13	0,05	58,01	0,31	0,0	0,0	-0,2091
		1,34	0,15	30,46	1,61	2,08	46,43	0,48	0,01	0,5198
020	$\Delta_1$	6,64	2,93	2,28	0,16	61,86	0,40	0,03	0,0	-0,1543
		3,04	1,35	25,08	0,66	2,09	42,96	0,06	0,01	0,3919
	$\Delta_{2'}$	0,0	0,0	71,15	0,25	0,0	0,0	2,17	0,04	0,5791
	$\Delta_5$	0,0	3,89	23,36	1,57	0,0	50,32	0,22	0,05	0,5751
030	$\Delta_1$	2,63	1,55	8,90	0,11	66,27	0,04	0,02	0,01	-0,1219
		2,26	8,86	10,54	0,11	0,26	44,26	0,0	0,01	0,3713
	$\Delta_{2'}$	0,0	0,0	66,79	0,10	0,0	0,0	2,42	0,02	0,5301
	$\Delta_5$	0,0	6,09	9,42	1,85	0,0	61,08	0,03	0,04	0,5826
040	$X_1$	1,43	0,0	12,76	0,0	67,32	0,0	0,01	0,0	-0,1186
	$X_3$	0,0	0,0	65,38	0,0	0,0	0,0	2,52	0,0	0,5117
	$X_{4'}$	0,0	14,93	0,0	0,02	0,0	46,64	0,0	0,05	0,3954
	$X_{5'}$	0,0	7,42	0,0	2,09	0,0	68,51	0,0	0,02	0,5943
110	$\Sigma_1$	9,29	2,33	0,17	0,12	58,98	0,62	0,01	0,0	-0,1844
		2,65	0,69	25,90	1,50	4,00	42,72	0,31	0,03	0,4825
	$\Sigma_3$	0,0	2,54	39,27	0,92	0,0	32,24	0,88	0,04	0,5392
	$\Sigma_4$	0,0	0,19	37,50	1,09	0,0	45,47	0,50	0,04	0,5197
120	$G$	5,42	3,99	1,99	0,27	62,93	0,63	0,02	0,0	-0,1323
		4,13	0,91	23,84	0,64	2,79	40,90	0,03	0,02	0,3782
		0,44	1,27	32,60	0,91	0,69	45,69	0,22	0,05	0,4975
	$UG$	0,0	3,93	34,56	0,59	0,0	31,83	0,84	0,05	0,4897
130	$G$	1,76	2,60	8,12	0,25	67,24	0,15	0,01	0,01	-0,1044
		3,10	7,32	13,05	0,15	0,36	41,78	0,04	0,02	0,3677
		1,01	2,80	24,51	1,05	0,66	50,20	0,13	0,03	0,5055
	$UG$	0,0	4,89	33,37	0,35	0,0	28,73	1,04	0,04	0,4646
140	$Z_1$	0,79	1,07	11,71	0,14	68,13	0,07	0,0	0,0	-0,1039
		2,28	2,87	19,52	1,27	0,48	53,18	0,12	0,02	0,5065
	$Z_3$	0,0	13,28	5,08	0,01	0,0	44,06	0,10	0,05	0,3967
	$Z_4$	0,0	5,14	33,71	0,25	0,0	26,78	1,19	0,02	0,4565
220	$\Sigma_1$	2,22	5,43	2,98	0,50	66,94	0,37	0,04	0,01	-0,0914
		6,62	0,26	21,51	0,46	1,92	38,50	0,03	0,03	0,3357
	$\Sigma_3$	0,0	6,37	25,82	0,25	0,0	35,21	0,53	0,06	0,4375
	$\Sigma_4$	0,0	0,38	37,25	0,30	0,0	45,06	0,02	0,06	0,4454
230	$G$	0,17	3,81	7,72	0,45	69,45	0,01	0,02	0,01	-0,0807
		5,20	3,69	18,60	0,23	0,05	38,16	0,19	0,03	0,3553
		0,52	1,89	31,00	0,46	0,06	46,84	0,04	0,05	0,4581
	$UG$	0,0	8,59	19,37	0,10	0,0	37,12	0,45	0,06	0,4161

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Scandium						Kohlenstoff				
$k$	$\mu$	4s	4p	3d	4f	2s	2p	3d	4f	$E_\mu$
240	$W_2$	4,11	0,0	25,99	0,83	0,0	48,54	0,0	0,03	0,4432
	$W_1$	0,0	2,38	10,37	0,32	69,36	0,0	0,01	0,01	-0,0877
	$W_3$	0,0	9,51	16,94	0,07	0,0	37,68	0,46	0,05	0,4112
330	$K_1$	0,31	2,26	10,23	0,29	68,92	0,09	0,0	0,01	-0,0909
		3,45	4,01	23,37	0,31	0,26	34,77	0,62	0,02	0,3947
	$K_3$	0,0	11,85	9,31	0,01	0,0	42,08	0,16	0,05	0,3991
	$K_4$	0,0	2,98	27,89	0,80	0,0	49,92	0,12	0,03	0,4972
111	$A_1$	7,95	3,41	0,09	0,21	59,97	0,92	0,0	0,0	-0,1607
		3,64	1,65	23,27	1,16	5,05	36,29	0,35	0,04	0,4269
	$A_3$	0,0	0,46	38,39	0,80	0,0	42,98	0,43	0,05	0,4992
121	$G$	4,25	5,07	1,52	0,40	64,10	0,77	0,02	0,0	-0,1109
		5,74	1,22	20,75	0,56	3,52	36,03	0,10	0,05	0,3480
		0,08	1,93	35,02	0,33	0,22	39,67	0,33	0,06	0,4525
	$UG$	0,0	1,25	35,99	0,59	0,0	43,57	0,25	0,06	0,4815
131	$G$	1,00	3,73	7,01	0,40	68,29	0,19	0,01	0,01	-0,0886
		5,11	5,07	15,48	0,17	0,54	37,25	0,16	0,04	0,3448
		0,27	5,37	26,31	0,19	0,26	38,27	0,44	0,02	0,4304
	$UG$	0,0	2,36	31,05	0,67	0,0	47,30	0,15	0,05	0,4878
221	$G$	1,32	6,64	1,75	0,66	68,29	0,36	0,03	0,0	-0,0738
		8,18	0,89	18,26	0,23	1,57	34,65	0,06	0,05	0,2938
		0,01	2,65	33,37	0,16	0,02	40,35	0,22	0,06	0,4377
	$UG$	0,0	0,17	38,64	0,14	0,0	43,43	0,01	0,08	0,4340
231	$Q_2$	7,21	2,93	16,72	0,12	0,0	35,73	0,16	0,05	0,3131
		0,12	1,41	34,26	0,32	0,0	45,20	0,03	0,06	0,4505
	$Q_1$	0,0	5,15	5,59	0,59	70,01	0,02	0,02	0,01	-0,0711
		0,0	5,38	26,37	0,08	0,06	40,30	0,27	0,03	0,4202
222	$L_2$	10,16	0,0	17,14	0,0	0,0	34,04	0,0	0,06	0,2521
	$L_1$	0,0	8,30	0,0	0,88	70,87	0,0	0,05	0,0	-0,0541
	$L_3$	0,0	0,0	39,71	0,0	0,0	42,09	0,0	0,09	0,4245

In der Tab. 4 sind in der Spalte „Band“ die Einzelladungen  $\bar{q}_{nl,p}$  und die Gesamtladung  $Q_p \cong \sum_{l=0}^3 \bar{q}_{nl,p}$  jeweils für die  $p$ -te Atomosphäre angegeben. Die Ladung zwischen den Atomosphären, dem Bereich der ebenen Wellen, wird ebenfalls berechnet [7].

Mit Hilfe der Tabellen von Herman und Skillman [9] werden für einen Vergleich Ladungsdichten und Ladungen der Valenzelektronen berechnet, die bei den freien Atomen innerhalb der Atomosphären auftreten. Die Ladungsdichten sind in den Fig. 7 und 9 dargestellt, die Ladungen sind in der Tab. 4 in der Spalte, die mit „Atom“ bezeichnet ist, angeführt.

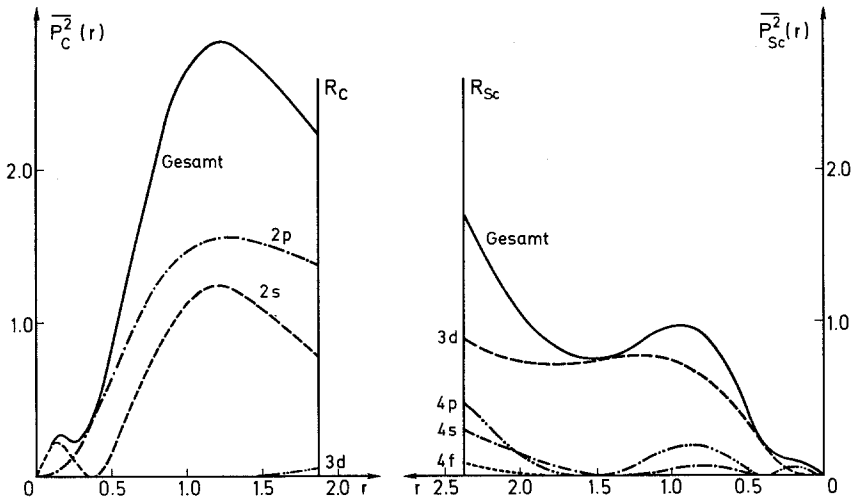


Fig. 6. Radiale Kristallelektronendichte innerhalb der beiden Atomspären von ScC

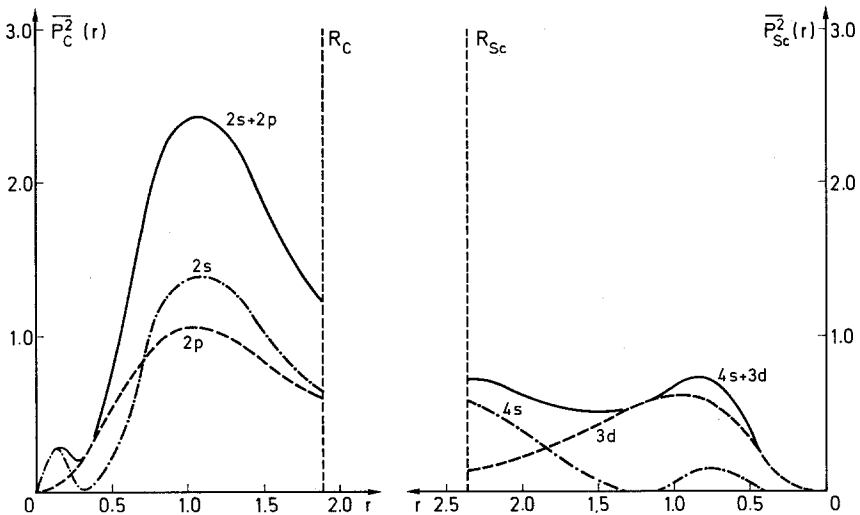


Fig. 7. Radiale Elektronendichte innerhalb der beiden Atomspären für die freien Atome Sc und C

Die berechnete Kristallelektronendichte (Fig. 6) weicht beim ScC schon beträchtlich von der atomaren Dichte (Fig. 7) ab, von der die Rechnungen ausgehen. In der Kohlenstoffspäre ändert sich zwar die 2s-Elektronendichte kaum, dafür steigt aber die Dichte, die dem 2p-Elektron entspricht, vor allem für größere Radien im Kristall deutlich über den Wert im Atom. In der Scandiumspäre ist ein ähnlicher Effekt für das 3d-Elektron zu beobachten. Vergleicht man die Ladung innerhalb der Atomspären im Valenzband und im Atom (Tab. 4), so zeigt sich ein Zuwachs von etwa einer halben Ladung sowohl im 2p-Zustand der Kohlenstoffspäre als auch im 3d-Zustand der Scandiumspäre. Dadurch nimmt auch die gesamte Ladung, die von den Valenzelektronen stammt, in beiden Atomspären im Kristall um nicht ganz eine halbe Ladung gegenüber dem Atom zu.

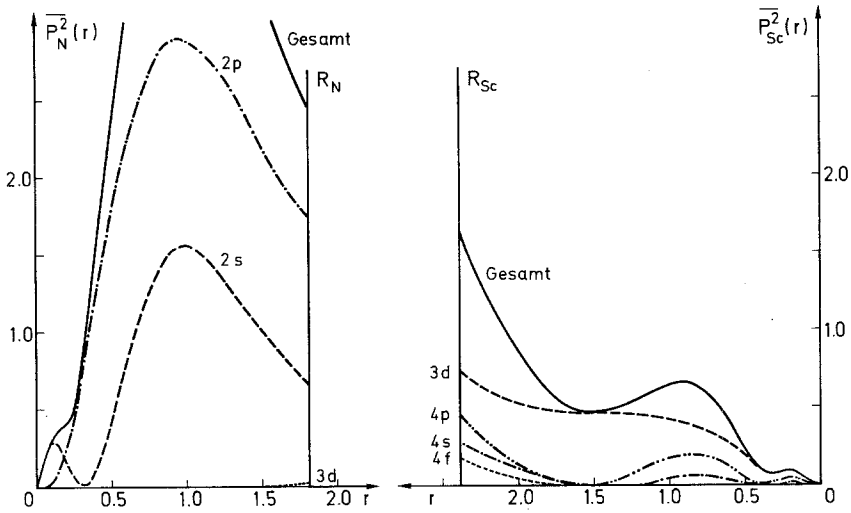


Fig. 8. Radiale Kristallelektronendichten innerhalb der beiden Atomspären von ScN

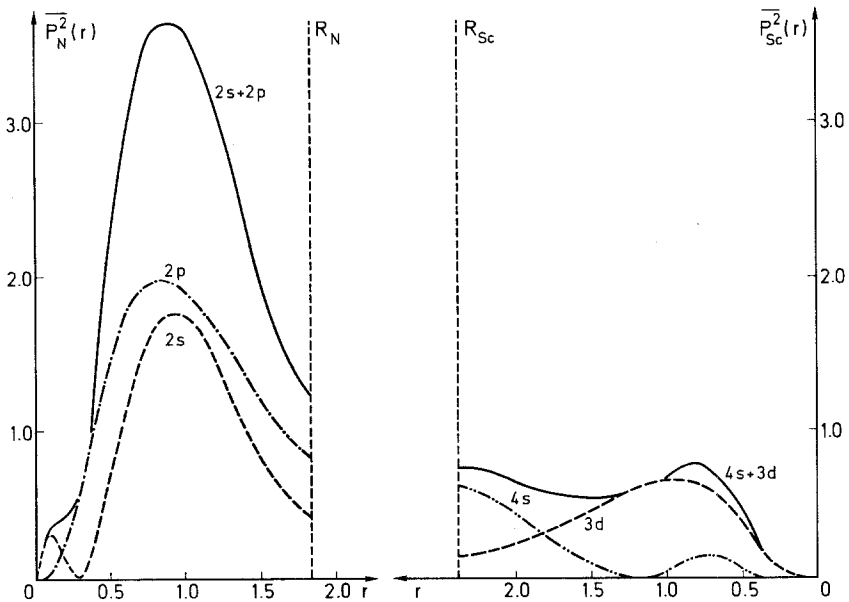


Fig. 9. Radiale Elektronendichten innerhalb der beiden Atomspären für die freien Atome Sc und N

Anders liegen die Verhältnisse bei ScN. Ein Vergleich der Elektronendichte im Kristall und Atom (Fig. 8 und 9) ist in der Scandiumsphäre besonders für das 3d-Elektron interessant. Für kleine Radien ist die 3d-Elektronendichte des Kristalls kleiner als die des Atoms, für große Radien sind die Verhältnisse umgekehrt. Die Gesamtladung in der Scandiumsphäre im Kristall ist gleich jener im freien Atom. In der Stickstoffsphäre nimmt die 2p-artige Ladung um etwa

Tabelle 4. Vergleich der Ladungsdichten  $\bar{q}_{nl,p}$  der Valenzelektronen innerhalb der Atomsphären im Kristall („Band“) und im freien Atom („Atom“)

Scandiumcarbid					
Kohlenstoff			Scandium		
Zustand	Band	Atom	Zustand	Band	Atom
2s	1,357	1,600	3d	1,396	0,886
2p	1,999	1,403	4s	0,150	0,429
3d	0,013		4p	0,256	
4f	0,002		4f	0,026	
	<u>3,371</u>	<u>3,003</u>		<u>1,828</u>	<u>1,315</u>

Ladung zwischen den Atomsphären: 1,800, Gesamtladung: 7,000.

Scandiumnitrid					
Stickstoff			Scandium		
Zustand	Band	Atom	Zustand	Band	Atom
2s	1,579	1,656	3d	0,895	0,888
2p	3,526	2,395	4s	0,133	0,439
3d	0,006		4p	0,249	
4f	0,001		4f	0,045	
	<u>5,111</u>	<u>4,051</u>		<u>1,322</u>	<u>1,327</u>

Ladung zwischen den Atomsphären: 1,552, Gesamtladung: 7,986.

1,1 Elementarladungen zu (Tab. 4). Dies deutet auf einen teilweisen ionischen Charakter hin.

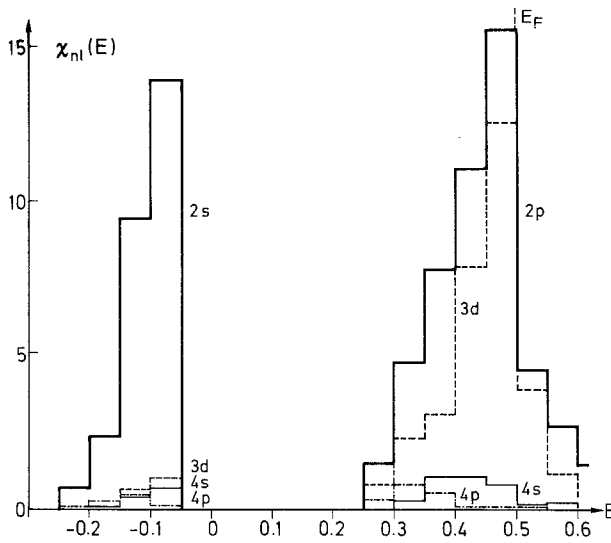
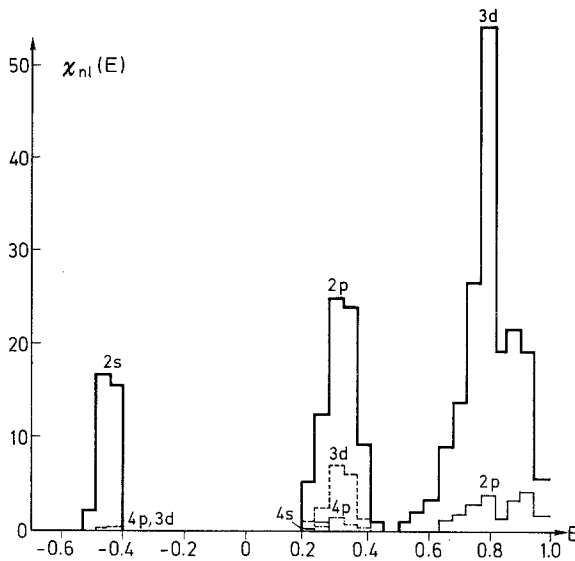
Nemnonow und Kolobova [14] benützten zur Deutung ihrer röntgenspektroskopischen Befunde an TiC und TiN die von Ern und Switendick [7] angegebenen  $q_{nl,p}(E_\mu)$ -Werte ( $nl$ -artige Ladung in der Atomsphäre  $p$  für den Energiezustand  $E_\mu$ ), um den  $nl$ -artigen Charakter der einzelnen Bänder zu bestimmen und damit die Auswahlregel anwenden zu können. Es sei hier ein Verfahren beschrieben, wie dieser Gedanke im Rahmen der APW-Methode geschlossen angewendet werden kann: Man bildet zunächst die gesamte  $nl$ -artige Ladung der beiden Sphären:

$$q_{nl}(E_\mu) = \sum_{p=1}^P q_{nl,p}(E_\mu) \quad (12)$$

und wertet die Größe analog wie die Eigenwerte  $E_\mu$  in der Zustandsdichte aus. Man unterteilt dazu die Energie in gleiche Intervalle  $\Delta E$  und summiert für jedes Intervall die mit  $g_\mu$  gewogenen Ausdrücke  $q_{nl}(E_\mu)$  für alle  $\mu$ , für die  $E_\mu$  in dieses Intervall fällt.

$$\chi_{nl}(E) = \frac{1}{\Delta E} \sum_{E_\mu} g_\mu q_{nl}(E_\mu). \quad (13)$$

$\chi_{nl}(E) \Delta E$  gibt die Zahl der Elektronen mit  $nl$ -Charakter im Energieintervall  $E \pm \frac{\Delta E}{2}$  innerhalb der beiden Atomsphären an. In Fig. 10 und 11 ist der  $nl$ -Charakter für die einzelnen Bänder für ScC und ScN dargestellt.

Fig. 10.  $nl$ -Charakter  $\chi_{nl}(E)$  für ScCFig. 11.  $nl$ -Charakter  $\chi_{nl}(E)$  für ScN

Sowohl ScC als auch ScN besitzen ein tief liegendes  $2s$ -Band, das im Falle von ScC geringe Anteile von  $3d$ -,  $4s$ -, und  $4p$ -Charakter (Fig. 10) aufweist. Im ScN besitzt dieses Band fast reinen  $2s$ -Charakter (Fig. 11).

Im ScC überlappen die beiden in der Energieskala folgenden Bänder, die wegen der starken Mischung von Scandium  $3d$ - mit Kohlenstoff  $2p$ -Zuständen als bindendes und gegenbindendes ( $2p + 3d$ )-Band aufgefaßt werden können. Das Fermi-Niveau liegt im Bereich hoher Zustandsdichte. Ein Ersatz von Kohlenstoff durch Sauerstoff wird daher nur zu einer geringen Erhöhung der Gesamtenergie

der Elektronen führen. Dies mag die Ursache dafür sein, daß Scandiumcarbid durch den Einbau von Sauerstoff leicht stabilisiert wird.

Im Gegensatz zu ScC sind im ScN die beiden auf das 2s-Band folgenden Bänder durch eine Energielücke von 0,64 eV getrennt (Fig. 11 und 5). Diesen Rechnungen entsprechend sollte daher das stöchiometrische ScN ein Halbleiter sein. Sclar [15] hat auf Grund einer empirischen Beziehung, welche die Energielücke in Halbleitern zu berechnen gestattet, für ScN einen Wert von 2,60 eV abgeschätzt. Dieser Autor [16] konnte für die Verbindungen DyN, ErN und HoN seine Abschätzungen durch optische Messungen bestätigen. Im Falle von ScN hingegen konnte Sclar keine definierte Energielücke feststellen. Die metallische Leitfähigkeit von ScN wird von Sclar [16] auf die Nichtstöchiometrie der untersuchten Proben zurückgeführt.

Das besetzte Valenzband besitzt vorwiegend 2p-Charakter mit einer Zumischung von 3d-, und geringen Anteilen von 4s-, und 4p-Zuständen. Das leere Leitfähigkeitsband zeigt fast reinen 3d-Charakter. Auch dieses Verhalten weist auf die Tendenz zur Ausbildung einer ionischen Bindung hin. Da insbesondere für ScN die berechneten Elektronendichten von den Ausgangswerten stark abweichen, ist eine quasi-selbstkonsistente Bandstruktur-Berechnung für diese Verbindung in Vorbereitung.

Herrn Prof. Dr. H. Nowotny, Vorstand des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Wien, danken wir für die Anregung dieses Themas und die stete Förderung, die er dieser Arbeit angedeihen ließ. Die Berechnungen wurden am Institut für numerische Mathematik der TH Wien ausgeführt. Dem Vorstand dieses Institutes, Herrn Prof. H. J. Stetter, gebührt unser besonderer Dank. Danken wollen wir auch Herrn H. Lorenz, dem Systemingenieur der Rechenanlage, für wertvolle Ratschläge.

### Literatur

1. Nowotny, H., u. A. Neckel: J. Inst. Met. **97**, 161 (1969). [Die dort angegebenen Zustandsdichte-Diagramme für ScC und ScN (Fig. 5 a, b) sind durch die Abb. 4 und 5 dieser Arbeit zu ersetzen.]
2. Rassaerts, H., H. Nowotny, G. Vinek u. F. Benesovsky: Mh. Chem. **98**, 460 (1967).
3. Auer-Welsbach, H., u. H. Nowotny: Mh. Chem. **92**, 198 (1961).
4. Lyutaya, M. D., u. G. V. Samsonov: Redkie i Redkozem. Elementy v Tekhn., Akad. Nauk Ukr. SSR, Inst. Probl. Materialoved. **1964**, 118.
5. Taylor, A., u. B. J. Kagle: Crystallographic data on metal and alloy structures. New York: Dover Publ. Inc. 1963.
6. Slater, J. C.: Physic. Rev. **51**, 846 (1937).
7. Ern, V., u. A. C. Switendick: Physic. Rev. **137 A**, 1927 (1965).
8. Loucks, T. L.: Augmented plane wave method. New York and Amsterdam: W. A. Benjamin Inc. 1967.
9. Herman, F., and S. Skillman: Atomic structure calculations. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall. Inc. 1963.
10. Wood, J. H.: Physic. Rev. **126**, 157 (1962).
11. Heine, V.: Group theory in quantum mechanics, p. 299. London: Pergamon Press 1960.
12. Jones, H.: The theory of Brillouin Zones and electronic state in crystals. Amsterdam: North Holland Publ. Co. 1960.
13. Snow, E. C., and J. T. Waber: Physic. Rev. **157**, 570 (1967).
14. Nemnonov, S. A., u. K. M. Kolobova: Fiz. Metal. Metalloved. **22** (5), 680 (1966).
15. Sclar, N.: J. appl. Physics **33**, 2999 (1962).
16. — J. appl. Physics **35**, 1534 (1964).

Dr. K. Schwarz  
 Institut für physikalische Chemie  
 der Universität Wien  
 A-1090 Wien IX, Währingerstraße 42, Österreich