

Festkörperphysik ist viel zu spannend, um sie allein den Physikern zu überlassen. Vor der Untersuchung der physikalischen Eigenschaften von Festkörpern steht nämlich deren Synthese, und dies ist das Geschäft des Chemikers. Leider hört das Interesse (und meist auch das Verständnis) vieler Chemiker für die Eigenschaften einer Substanz etwa da auf, wo es für den Physiker interessant wird. Ein wesentlicher Grund dafür ist, dass der Chemiker Grundbegriffe der Festkörperphysik nicht kennt oder bestenfalls eine vage Vorstellung von ihnen hat. Dieses Defizit könnte zwar durch die Lektüre eines Festkörperphysik-Lehrbuchs behoben werden, doch ist die abstrakte mathematische Ausdrucksweise der Physiker für Chemiker schwer verdaulich. Der vorliegende Artikel will Sprachbarrieren abbauen und einige Punkte an der Nahtstelle zwischen Festkörperchemie und -physik etwas näher beleuchten.

BÄNDERMODELL

Metall: ein teilweise gefülltes Band führt zu Elektronenbeweglichkeit und Ladungstransport im elektrischen Feld (oben). Halbleiter: Bis zur Fermi-Energie sind alle Energiebänder voll besetzt, die darüber befindlichen Bänder sind leer (Mitte). Eine kleine Energielücke (ca. 0,5 bis 1,5 eV) ermöglicht jedoch thermisch eine Anhebung von Elektronen aus dem energetisch höchsten besetzten Band (Valenzband) in das darüber liegende unbesetzte Band (Leitungsband). Isolator: Hier tritt eine große Energielücke (> 3 eV) zwischen dem voll besetzten Valenz- und leeren Leitungsband auf, über die keine thermische Anregung erfolgen kann (unten).

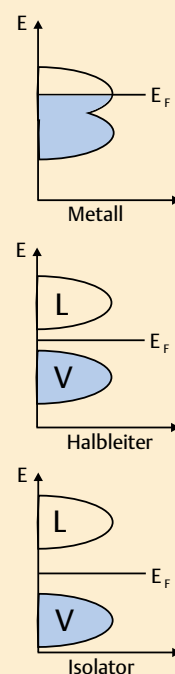


Abb. 1 Bandstruktur eines Metalls, Halbleiters und Isolators.

Festkörperphysik für Chemiker

Metall oder Nichtmetall? Das ist hier die Frage!

WOLFGANG TREMEL | *RAM SESHADRI | E. WOLFGANG FINCKH

Während Festkörperphysik letztendlich das Ziel hat, alle physikalischen Eigenschaften eines Stoffes aufgrund seiner Struktur vorherzusagen oder zumindest zu erklären, kann man es als Fernziel der Festkörperchemie bezeichnen, ein Material mit einer gewünschten Struktur und Eigenschaften herzustellen. So betrachtet, sind beide Wissenschaften komplementär und kommen nicht ohne die andere aus, denn so wie ein theoretisches Modell über Subanzeigenschaften erst mit der experimentellen Bestätigung an vielen Stoffen erhärtet werden kann, so braucht die Festkörperchemie das physikalische Fundament der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, um Materialien nach Maß zu konzipieren und den Erfolg einer Synthese zu überprüfen. In einer Welt, in der Mikroprozessoren und Festplatten, Mobiltelefone, CCD-Kameras oder Laserkopierer zum Alltag gehören, sollte ein natürliches Interesse an Fragestellungen dieser Art bestehen.

Eine fundamentale Struktur-Eigenschafts-Beziehung, die sowohl in der Physik wie der Chemie eine zentrale Bedeu-

tung hat, ist die Einteilung von Feststoffen in Metalle und Nichtmetalle. Dabei ist die Abgrenzung alles andere als trivial, denn es gibt verschiedene Mechanismen, durch die ein Metall-Nichtmetall-Übergang ausgelöst werden kann. Man unterscheidet z. B. Bloch-Wilson-Isolatoren, Mott-Isolatoren, Anderson-Isolatoren und Peierls-Isolatoren, jeweils benannt nach den Wissenschaftlern, die die Theorie des Übergangs entwickelt haben [1,2]. Um die Gemeinsamkeiten und Unterschiede von chemischer und physikalischer Sprechweise zu demonstrieren, werden diese Übergangstypen an Beispielen aus dem Bereich der anorganischen Festkörperchemie dargestellt.

Was ist ein Metall?

Das sehr unterschiedliche elektronische Verhalten von Festkörpern erschwert nicht nur deren Verständnis, sondern bereits ihre Klassifizierung. Die einfachste und intuitiv verständliche elektronische Eigenschaft von Festkörpern ist die elektrische Leitfähigkeit; damit verbunden ist eine fun-

damentale Struktur-Eigenschafts-Beziehung: die Einteilung von Feststoffen in Metalle und Nichtmetalle [3,4]. Metalle leiten den elektrischen Strom auch bei niedrigster Temperatur, Nichtmetalle können bei höheren Temperaturen leitfähig sein, die Leitfähigkeit sinkt jedoch rasch mit fallender Temperatur. Das unterschiedliche Verhalten von (**Band-**) **Metallen** lässt sich auf der Basis des **Bändermodells** verstehen und ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt. Die Energiezustände des Elektrons werden hier mit Hilfe eines Blockschemas oder besser als **Zustandsdichte** $N(E)$ dargestellt. Diese beschreibt die Zahl der Energiezustände in einem Energieintervall zwischen E und $E+dE$. Ist $N(E) = 0$, so liegt eine Bandlücke vor. Je nach der Größe der Bandlücke werden Verbindungen in Metalle, Halbleiter oder Isolatoren unterteilt. Ein Metall ist durch ein partiell besetztes Band charakterisiert. Die Energie des höchsten besetzten Bands wird als **Fermi-Energie**, die zugehörige Energiehyperfläche konstanter Energie als **Fermi-Fläche** bezeichnet. Die Fermi-Fläche ist eine wichtige Kenngröße der Elektronen eines Metalls, denn viele Metalleigenschaften hängen von ihrer Form ab [5]. Die physikalischen Bedingungen für metallisches Verhalten sind eine endlich große Zustandsdichte am Fermi-Niveau und damit das Vorliegen einer Fermi-Fläche. Ist das höchste besetzte Band (HOMO in der Sprache der MO-Theorie) vom niedrigsten unbesetzten Band (LUMO) durch eine Bandlücke getrennt, d. h. liegt das Fermi-Niveau innerhalb dieser Lücke, so ist die zugehörige Verbindung ein Nichtmetall.

Bemerkenswert ist, dass die elektrische Leitfähigkeit wie kaum eine andere Substanzeigenschaft über mehr als 30 Größenordnungen variieren kann. Metall-Halbleiter-Übergänge sind auch nicht auf klassische Festkörpersysteme beschränkt sind, sondern treten auch in diskreten Systemen (z. B. Nanopartikeln) auf [4].

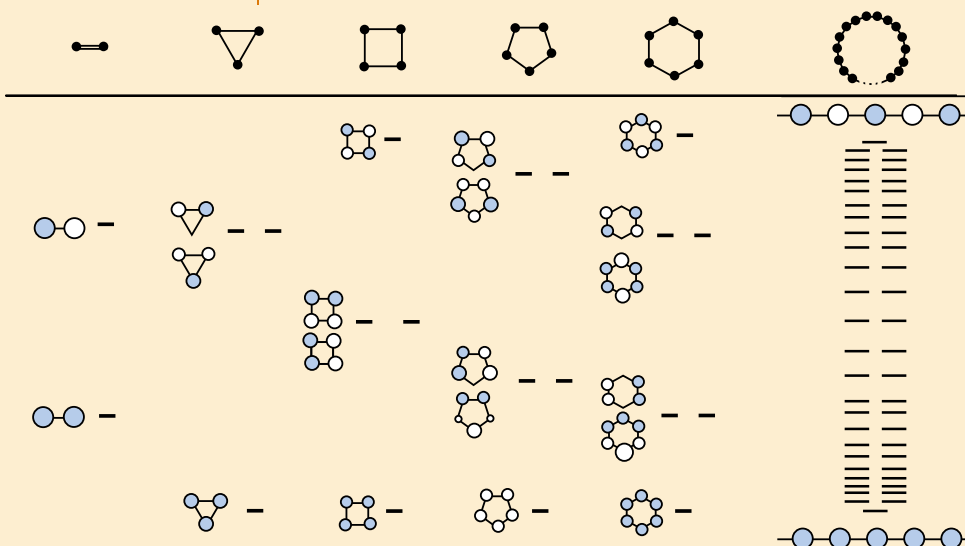
Bandstrukturen: die elektronische Struktur von Festkörpern

Die für den Chemiker geradlinigste Art zur Beschreibung der elektronischen Struktur von Festkörpern basiert auf der **LCAO-MO-Methode** (bzw. dem **tight-binding-Ansatz** in der Festkörperphysik) und lässt sich am Modell einer linearen Kette aus Wasserstoffatomen beschreiben [1,2,6,7]. Die atomaren Bausteine dieser fiktiven eindimensional-unendlichen Kette verfügen über $1s$ -Basisorbitale χ und eine Translationsperiode a , d. h. die Elementarzelle der 1D-Kette hat die Gitterkonstante a und enthält genau ein H-Atom. Im mathematisch einfachsten Fall ist diese Kette das unmerklich gebogene Segment eines großen Ringes, dessen Molekülorbitale sich zumindest qualitativ leicht angeben lassen (Abbildung 2). Unter Ausnutzung der Translationsymmetrie kann man die Orbitale und Orbitalenergien dieses Ringes elegant-einfach darstellen. Geht man von einem Gitter aus, dessen Punkte durch die Indizes $i = 1, 2, 3 \dots$ beschrieben werden, so kann man die symmetrieadaptierte Linearkombination als

$$\Psi_k = \sum_n e^{ikna} \chi_n \quad (1)$$

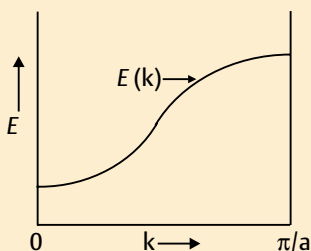
angeben, wobei k angibt, nach welcher irreduziblen Darstellung der Translationsgruppe Ψ transformiert. Der Festkörperphysiker nennt die periodischen Funktionen Ψ_k **Blochfunktionen**. Betrachtet man den Exponenten des Exponentialterms genauer, so erkennt man, dass k die Dimension einer inversen Länge hat. Mathematisch entspricht (1) auch einer Fourier-Transformation der Basisorbitale χ_n aus dem Ortsraum in den reziproken oder Impuls-Raum. Dementsprechend kann man auch eine zu a entsprechende reziproke Zelle, die erste **Brillouin-Zone**, mit der reziproken Gitterkonstanten $k_a = 2\pi/a$ angeben. Für die Be-

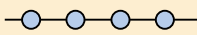
MOLEKÜLORBITALE

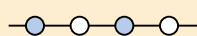


Die Abbildung zeigt MO-Diagramme und dazugehörige Molekülorbitale einer dimeren Einheit, drei-, vier-, fünf- und sechsgliedriger Ringe sowie eines polymeren Rings von H-Atomen. Die Orbitale treten mit Ausnahme des tiefst- (und bei geradzahigen Ringen höchst-) liegenden als Paare entarteter Orbitale auf. Mit steigender Energie steigt die Zahl der Knoten.

Abb. 2 MO-Diagramme und Molekülorbitale



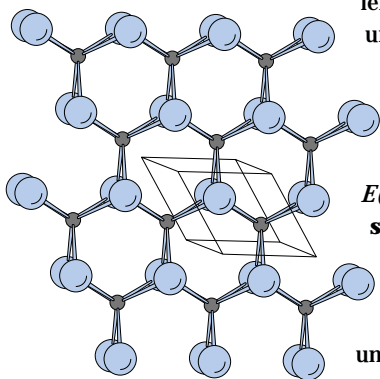
$$k=0 \quad \Psi_0 = \sum_n e^{i0} \chi_n = \sum_n \chi_n = \chi_0 + \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 \dots$$


$$k = \frac{\pi}{a} \quad \Psi_{\frac{\pi}{a}} = \sum_n e^{i\pi n} \chi_n = \sum_n (-1)^n \chi_n = \chi_0 - \chi_1 + \chi_2 - \chi_3 \dots$$


Symmetrieadaptierte Linearkombinationen Ψ_k von Orbitalen (Bloch-Funktionen), die für die 1s-Basisfunktionen χ_n eines 1D-Gitters mit der Gitterkonstante a unter Ausnutzung der Translations-symmetrie für zwei spezielle Werte von k , $k = 0$ und $k = \pi/a$, erhalten wurden. Die Auftragung der Energieeigenwerte als Funktion von k ergibt die Bandstruktur. Sie $E(k)$ ist eine periodische Funktion, die lediglich in der 1. Brillouin-Zone, dem Bereich nichtredunder k -Werte, dargestellt wird.

Abb. 3 Die Bandstruktur $E(k)$

trachtung der Bandstruktur ist es ausreichend, den Bereich eindeutiger k -Werte, d. h. den nichtredundanten Ausschnitt der Bandstruktur darzustellen. Da die Bedingung gilt, dass $E(k) = E(-k)$, und es in einer periodischen Darstellung unerheblich ist, ob man sich im Bereich von $k = 0$ bis $k_a = 2\pi/a$ oder von $k_a = -\pi/a$ bis $k_a = -\pi/a$ bewegt, zeigen die üblichen Darstellungen der Bandstruktur von Festkörpern $E(k)$ und bezeichnen es als $E(k)$. Um ein uns vertrautes Bild der elektronischen Struktur von Festkörpern zu erhalten, wollen wir untersuchen, welche Kombinationen von Ψ nach (1) für zwei spezielle Werte von k , nämlich $k = 0$ und $k = \pi/a$, erhalten werden. Man erkennt, dass die Wellenfunktion für $k = 0$ am stärksten bindend ist und dem energetisch stabilsten Zustand entspricht (Abbildung 3), während diejenige für $k = \pi/a$ am stärksten antibindend ist und mit dem energetisch höchstliegenden Zustand korrespondiert. Graphen, in denen $E(k)$ gegen k aufgetragen ist, heißen **Bandstrukturen**. Sie sind oft komplizierter als unser Modellfall, da der Algorithmus aber universell anwendbar ist, lassen sich alle Bandstrukturen nach obigen Muster analysieren und verstehen.



Der **Wellenvektor** k besitzt eine Reihe wichtiger Eigenschaften. Er ist eine Variable des reziproken Raumes und kennzeichnet die Symmetrie. k ist keine kontinuierliche Variable, sondern besitzt diskrete Werte. Dabei sind etwa so viele k -Werte wie Translationen im Kristall (in der Größenordnung von $N_A = 6.02 \times 10^{23}$) möglich, so dass k als quasi-kontinuierlich anzusehen ist. Die erlaubten Werte von k sind gleichmäßig im k -Raum, reziproken Raum oder auch Impuls-Raum verteilt. Der Zusammenhang zwischen $k = 1/\lambda$ (mit λ als der Wellenlänge der Elektronen) und dem Impuls folgt aus der de-Broglie-Beziehung $\lambda = h/p$. k ist daher ein Maß für den Impuls, und durch

$$E = p^2 / 2m = \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m} \quad (2)$$

auch mit der Energie verknüpft. Die Wellenvektoren k mit den Komponenten k_x , k_y und k_z sind gequantelt und bezeichnen damit einen möglichen Quantenzustand. Ein solcher Elektronenzustand, charakterisiert durch die Quantenzahlen k_x , k_y , und k_z wird Orbital genannt. Bildlich gesehen zählt k (wie auch sonst die Quantenzahlen) die Vorzeichenwechsel (Knoten) unserer Wellenfunktion: Für $k = 0$ existiert kein Knoten, für den Maximalwert $k = \pi/a$ finden wir die maximale Knotenzahl.

Ein weiteres wichtiges Merkmal eines Bands ist seine **Dispersion** oder Bandbreite, die der Energiedifferenz zwischen dem höchsten (antibindenden) und dem niedrigsten (bindenden) Niveau entspricht. Wie bei Molekülen wird die Aufspaltung von bindenden und antibindenden Orbitalen durch die Überlappung der Orbitale benachbarter Atome bestimmt. Je größer die Überlappung, desto größer die Aufspaltung oder – im Festkörper – die Bandbreite. Einfache Metalle haben disperse Bänder, die das Fermi-Niveau E_f kreuzen; diese Forderung ist äquivalent zum obigen Statement, dass Metalle eine Fermi-Fläche (die eine Größe des reziproken Raumes ist) aufweisen. Dispersive Bänder sind gleichbedeutend mit starken Wechselwirkungen zwischen benachbarten Atomen (oder Molekülen); dementsprechend *nimmt auch die Delokalisierung mit steigender Bandbreite bzw. abnehmendem Atomabstand zu*, während *geringe Dispersion gleichbedeutend mit schwachen Wechselwirkungen und zunehmender Elektronenlokalisierung* ist. Aus der Bandstruktur lässt sich die Zustandsdichte (DOS) ableiten. Sie beschreibt die Anzahl von Energieniveaus in einem vorgegebenen Energie-Intervall. Abbildung 4 illustriert die Beziehung zwischen Zustandsdichte und Bandstruktur. *Die Zustandsdichte entspricht einer Projektion der Bandstruktur auf die Energieachse*. Allgemein ist die DOS umgekehrt proportional zur Steigung des Graphen $E(k)$ gegen k oder kurz und knapp: Je flacher das Band, desto größer die Zustandsdichte. Die Zustandsdichte ist also ein Instrument, das die in der Bandstruktur enthaltene richtungsabhängige Information reduziert und gibt uns darüber hinaus die Möglichkeit, die Terminologie der Grenzorbitale zu be-

wahren: Sie führt uns zurück in den Realraum, während Bandstrukturen Darstellungen im reziproken (oder k) Raum sind. Wenn man Bandstrukturen grob skizziert, wird die Zustandsdichte wie in Abbildung 4d vereinfacht als Kasten (oder in Form einer Verteilungskurve, vergl. Abbildung 1) gezeichnet.

Metall-Halbleiter-Übergänge Bloch-Wilson-Übergang

Der einfachste Fall eines Nichtmetalls ist der Bloch-Wilson- oder Band-Isolator. Besetzte und unbesetzte Orbitale sind durch eine Bandlücke getrennt, die das Festkörperanalogon zum HOMO-LUMO-Abstand in der Grenzoritalbetrachtung von Molekülen darstellt. Ein Beispiel für die Anwendung des Bloch-Wilson-Modells zeigt ein Vergleich zwischen MoS_2 und NbS_2 (Abbildung 5): Beide Verbindungen sind isostrukturell und kristallisieren als Schichtverbindungen in einem hexagonalen Gitter. Während NbS_2 metallisch ist, zeigt MoS_2 nichtmetallisches (halbleitendes) Verhalten [2, 8].

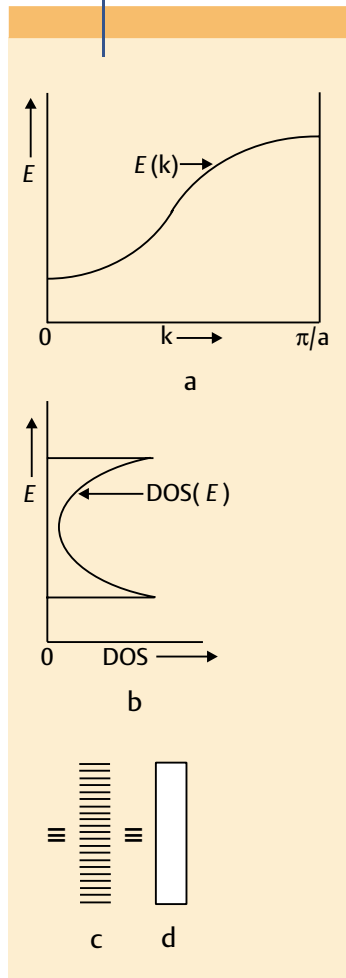
Die Ursache kann – in chemischer Denkweise – aus der Kristallfeldtheorie abgeleitet werden: In beiden Verbindungen ist die formale Oxidationsstufe $(\text{M}^{4+})(\text{S}^{2-})_2$, Molybdän hat also eine d^2 - und Niob eine d^1 -Konfiguration. In der

trigonal-prismatischen Koordination spalten die d Orbitale in die a_1' , e' und e'' -Komponenten auf, wobei das a_1' -Niveau anschaulicher dem dz^2 -Orbital entspricht. In MoS_2 ist dieses Orbital vollständig besetzt und die Verbindung daher halbleitend, in NbS_2 bildet sich ein halb gefülltes dz^2 -Band aus, das für die metallischen Eigenschaften verantwortlich ist.

Physikalisch gesehen sind Bandlücken Energien, zu denen es

◀ **Energieniveaus in a) einem Band und b) der Zustandsdichte (DOS); c) zeigt eine Darstellung der Energieniveaus nach Art eines MO-Diagramms ohne Berücksichtigung der k -Abhängigkeit, d) die weiter vereinfachte Darstellung in Form eines Kastenschemas.**

ABB. 4 | ZUSTANDSDICHTE



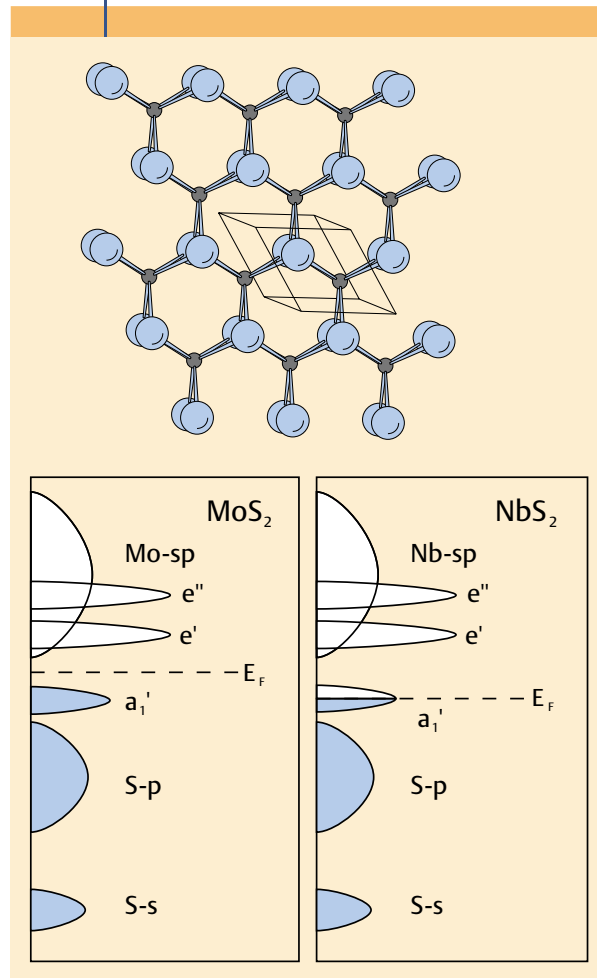
keine Lösungen der Schrödinger-Gleichung mit der Periodizität des Gitters gibt. Bei MoS_2 fällt die Fermi-Energie wegen der d^2 -Konfiguration des Metalls „zufällig“ in einen solchen Bereich.

Instabilitäten niederdimensionaler Leiter: Peierls-Verzerrungen und Ladungsdichtewellen

Unter der Verbindungsklasse der ein- oder zweidimensionalen Leiter werden Festkörper zusammengefasst, die den Strom in einer oder zwei Richtungen um Größenordnungen besser leiten als in der anderen. Natürlich ist die Leitfähigkeit senkrecht zu den Hauptrichtungen nicht exakt null, sondern eben nur klein. Physikalisch korrekt spricht man daher von quasi-ein- bzw. zweidimensionalen Leitern. Wir schreiben der Einfachheit halber ein- oder zweidimensionale Leiter und meinen damit, dass das Verhältnis der Leitfähigkeiten in den „guten“ und „schlechten“ Richtungen 10^3 – 10^5 zu 1 beträgt [9].

Als Modell für ein eindimensionales Metall lässt sich wieder die Kette äquidistanter Atome heranziehen. Zwischen den Atomen sollen sich die Leitungselektronen frei bewegen können. Für diese Elektronen existiert dann nur eine Bewegungsrichtung und damit auch nur eine mögliche

ABB. 5 | BANDSTRUKTUR SCHICHTCHALCOGENIDE



◀ **Kristallstruktur (links) und vereinfachte Bandschemata (rechts) von $2H\text{-MoS}_2$ und $2H\text{-NbS}_2$.**

BANDSTRUKTUREN

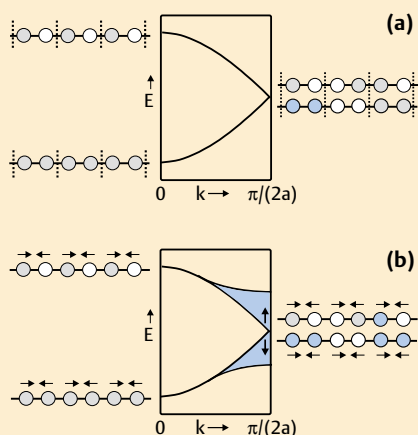


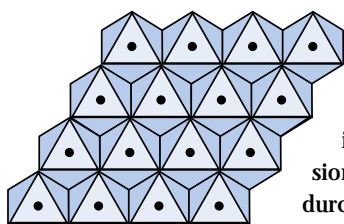
Abb. 6 Bandstrukturen für Ketten von H-Atomen vor (a) und nach (b) der Peierls-Verzerrung

das obere zu höheren Energien verschoben. Ist nur das untere Teilband besetzt, resultiert eine energetische Stabilisierung, die sich ausgehend vom Rand der Brillouin-Zone in die Zone hinein fortpflanzt.

Bandstruktur für eine Kette von H_2 -Molekülen (a): Die MOs der Elementarzelle haben den Charakter von π - und π^* -Orbitalen; daher ist der Verlauf des unteren und oberen Teilbandes wie in Abbildung 3. Durch die Verdopplung der Translationseinheit halbiert sich die zugehörige reziproke Zelle, der äußere Rand der Brillouin-Zone ist daher bei $\pi/2a$. Die beiden Teilbänder sind hier entartet. Die Blochorbitale sind identisch mit den in Abbildung 3 gezeigten Orbitalen, denn sie weisen noch die gleiche Knotenstruktur auf. Bandstruktur einer linearen Kette von H-Atomen nach der Peierls-Verzerrung (b), bei der die H-Atome jeweils in Pfeilrichtung verschoben werden. Das untere Teilband wird zu niedrigeren Energiewerten abgesenkt,

Richtung für ihre Wellenvektoren k (und die entgegengesetzte Richtung $-k$). Die Energien der Elektronen lassen sich mit der Bandstruktur beschreiben. Die Energiezustände seien bis zum Fermi-Niveau besetzt, wobei wir einmal annehmen, dass das eindimensionale Leitungsband genau zur Hälfte mit Elektronen gefüllt sei. Zum höchsten besetzten Niveau gehört dann der Fermi-Wellenvektor $k_F = \pm \pi/2a$

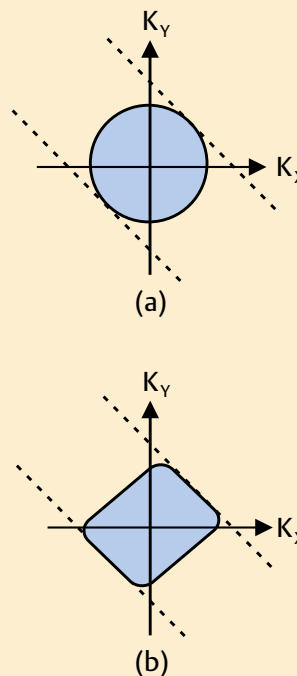
(die Fermi-Fläche ist in diesem Beispiel ein Sonderfall: Da die Wellenvektoren nicht in beliebige Richtungen zeigen können, sondern auf die Kettenrichtung beschränkt sind, schrumpft die Fermi-Fläche zu zwei Punkten im k -Raum, die bei $\pm k_F$ liegen). Ein eindimensionales Elektronensystem, dessen Energiekurve durch Abbildung 3 beschrieben wird, hat nun eine



Möglichkeit, seine Gesamtenergie zu erniedrigen.

Dies kann man am einfachsten verdeutlichen, wenn man zunächst formal die Translationsperiode a der Atomkette auf $2a$ verdoppelt. Die Anzahl der Bänder einer Bandstruktur ist gleich der Zahl der Orbitale in einer Elementarzelle. Eine Kette mit zwei Atomen in der Elementarzelle muss daher doppelt so viele Bänder enthalten wie eine Atomkette mit einem Atom pro Elementareinheit. Abbildung 6a zeigt, wie die Bandstruktur der verdoppelten Zelle sich nach dem gleichen Rezept wie oben aufbauen lässt: 1. man nehme die MOs der Elementarzelle; 2. man bilde aus ihnen Bloch-Funktionen. Die MOs der vergrößerten Elementarzelle haben entweder bindenden oder antibindenden Charakter.

FERMI-FLÄCHEN



Die unterbrochenen Linien zeigen die neuen Zonengrenzen, die beim Auftreten der periodischen Gitterverzerrung entstehen würden. In (a) sind nur wenige Zustände im Bereich der Fermi-Fläche elektronisch beeinflusst, während in (b) eine Vielzahl von Zuständen betroffen ist. Mit der Verzerrung ist daher ein stärkerer energetischer Effekt verbunden.

Abb. 7 Fermi-surface-Nesting in zwei Dimensionen.

Aus jedem der beiden MOs bilden wir nun ein Band, von denen eines (wegen der π -analogen Topologie der Orbitalwechselwirkungen) energetisch „bergab“, das andere (mit σ -analoger Orbitalwechselwirkung) „bergauf“ läuft. Bei $k = \pi/2a$ sind beide Bänder entartet und das Fermi-Niveau liegt genau an der Stelle der Entartung. Ein solches eindimensionales Elektronensystem hat nun eine Möglichkeit, seine Gesamtenergie zu erniedrigen und zwar, wenn sich im Leitungsband eine Energielücke auf der Höhe der Fermi-Energie öffnet und die Atomlagen, wie in Abbildung 7b angedeutet, verschieben: Die Energie besetzter Elektronenzustände wird abgesenkt, die Energie unbesetzter Zustände angehoben. Für das Elektronensystem resultiert hieraus eine energetische Stabilisierung.

Damit eine solche Energielücke auftreten kann, muss sich die Struktur des zugrundeliegenden Gitters verändern. Grundsätzlich sind Energielücken im Elektronensystem eine Folge des periodischen Aufbaus des Festkörpers: *Die Periodik legt fest, bei welchen Wellenvektoren der Elektronen die Bandlücke auftritt.* Die Energielücke kann also nur entstehen, wenn *Veränderungen in der Struktur des Gitters*, und zwar sowohl bei den Gitterparametern als auch bei den Atompositionen auftreten. Tritt in einem halb gefüllten Band eine Energielücke für $k = \pm \pi/2a$ auf, so muss das verzerrte Gitter eine Gitterkonstante $a' = 2a$ haben. Dies macht eine geometrische Verzerrung des Gitters notwendig, wie sie in Abbildung 7b dargestellt ist. Diese spezielle Gitterverzerrung, die zu einer Energielücke auf der

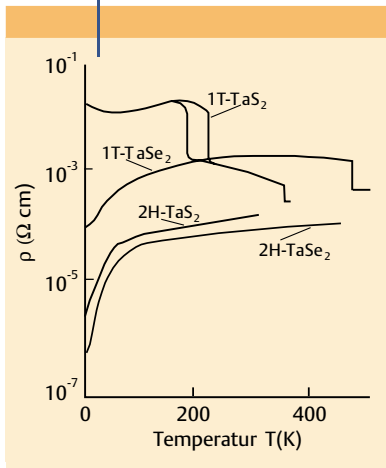
Höhe der Fermi-Energie führt, wird als **Peierls-Verzerrung** (das Festkörper-Analogon zur **Jahn-Teller-Verzerrung** in Molekülen) bezeichnet. Nun ist es nicht nur eine Frage der Gitterstruktur, sondern auch der Elektronenzahl pro Gitterbaustein, zu welchem Grad das Leitungsband besetzt ist. Der Fermi-Wellenvektor kann also jeden beliebigen Wert annehmen und muss keineswegs in einem einfachen Zahlenverhältnis zur reziproken Gitterkonstanten $2\pi/a$ stehen. Der Wellenvektor bestimmt aber die Größe der neuen Gitterkonstante a' als Folge der Peierls-Verzerrung. Im allgemeinen Fall muss also auch die Gitterkonstante a' nicht in einem einfachen ganzzahligen Verhältnis zur Gitterkonstanten a vor der Verzerrung stehen. Das Ergebnis einer solchen Verzerrung führt zu einer inkommensurablen Überstruktur, d. h. es gibt kein gemeinsames Maß der Gitterperioden a und a' vor und nach der Verzerrung.

Thermodynamisch „lohnt“ dieser Übergang nur dann, wenn der elektronische Energiegewinn durch die neu ausgebildete Bindung größer ist als die Energie, die für die Gitterverzerrung aufgebracht werden muss. Der Peierls-Übergang ist im Gegensatz zu anderen Metall-Halbleiter-Übergängen ein thermodynamisches Phänomen, das nur unterhalb einer Übergangstemperatur auftritt. Bei hohen Temperaturen setzen die Schwingungen der Atome der Verzerrung einen hohen Widerstand entgegen, da die Atome stärker gegeneinander verschoben werden, als es einer stabilen Gitteranordnung entspricht. Bei tiefen Temperaturen ist der Peierls-Zustand energetisch günstiger und die Atome „rasten“ auf den Gleichgewichtspositionen der verzerrten Anordnung ein. Bei welcher Temperatur der Übergang eintritt, hängt von den relativen Größen von elektronischer und Gitterenergie ab. Beide werden durch die chemische Natur des Festkörpers bestimmt.

Das Peierls-Theorem gilt weniger streng für zwei- und so gut wie gar nicht für dreidimensionale Systeme. Der Grund hierfür lässt sich Abbildung 7 entnehmen, die zwei Grenzfälle der Fermi-Fläche zeigt (die ja stellvertretend für das Fermi-Niveau im mehrdimensionalen Fall steht) zweidimensionaler Metalle (bzw. den Querschnitt der Fermi-

Fläche dreidimensionaler Systeme). Weil $E(k)$ eine periodische Funktion ist, können Fermi-Flächen sehr einfach, aber auch kompliziert sein.

ABB. 8 | WIDERSTANDSVERHALTEN



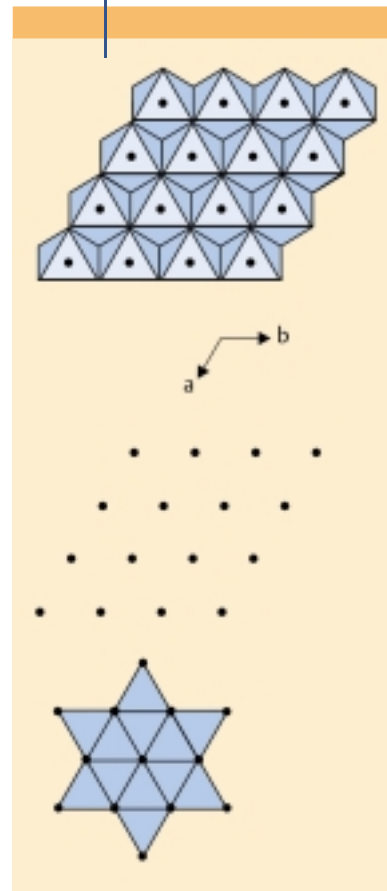
◀ **Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von 1T- und 2H-Tantalsulfiden und -seleniden.**

Die unterbrochenen Linien zeigen die Umriss der Brillouin-Zone des neuen Gitters, das durch die **periodische Gitterverzerrung** entstände. Bandlücken bildeten sich entlang dieser Linien dadurch, dass die Energie der Zustände innerhalb der Begrenzungslinien abgesenkt, die Energie der Zustände außerhalb angehoben würde. Für das isotrope System befinden sich nur wenige Zustände im Bereich dieser Linien, so dass der elektronische Energiegewinn durch die Gitterverzerrung kaum ausreichen würde, um die elastischen Kräfte, die der Verzerrung entgegenwirken, zu überwinden. Im anderen Fall (Abbildung 7b) ist die Form der Fermi-Fläche so beschaffen, dass der elektronische Effekt wesentlich größer ist, und eine Vielzahl von Zuständen im Bereich der Fermi-Fläche stabilisiert würde. Ähnlich wie im eindimensionalen Fall würde hier eine elektronisch induzierte Gitterdeformation auftreten. Da ein Teil der Fermi-Fläche erhalten bliebe, besäße die Verbindung weiterhin metallische Eigenschaften.

Unser hypothetischer Modellfall illustriert das „**Fermi surface nesting**“: das Auftreten nahezu paralleler Fermi-Flächen-Bereiche, die durch die Gitterdeformation stark beeinflusst werden. Jede reale Bandstruktur ist nun aber tatsächlich dreidimensional. Die Bezeichnung ein- oder zweidimensionale Bandstruktur sagt lediglich, dass $E(k)$ in einer oder zwei Richtungen des Wellenvektors k eine signifikante Dispersion aufweist.

Würde man die zugehörige Bandstruktur dreidimensional darstellen, so wäre sie in den verbleibenden Raumrichtungen völlig flach: Daher besteht die Fermi-Fläche aus parallelen Geraden bzw. Ebenen. Fermi surface nesting tritt daher oft bei niederdimensionalen Verbindungen, z. B. den Übergangsmetall-Chalcogeniden auf, während oxidische Verbindungen

ABB. 9 | ÜBERSTRUKTUREN



◀ **(a) Schematische Darstellung der unverzerrten 1T-MS₂-Struktur, (b) des Metall-Teilgitters in 1T-MS₂, (c) x-Cluster des verzerrten Metall-Teilgitters in 1T-TaS₂ unterhalb des Peierls-Übergangs.**

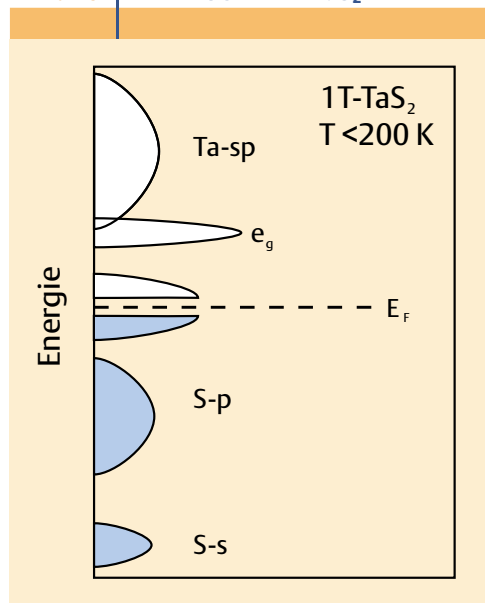
dungen, die häufig 3D-Strukturen besitzen, schlechtere Kandidaten für Peierls-Systeme sind.

Schichtchalcogenide der elektronenarmen Übergangsmetalle (z. B. NbS₂ und TaS₂) sind die klassischen Vertreter metallischer Systeme, in denen Peierls-induzierte Gitterverzerrungen auftreten. Richtungsweisende Untersuchungen wurden bereits vor ca. 20 Jahren in den Labors der Bell-Telephongesellschaft durch-

geführt (wobei das eigentliche Motiv dieser Arbeiten die Suche nach Hochtemperatur-Supraleitern war). Schichtchalcogenide kristallisieren in mehreren polytypen Strukturen, wobei die 1T- und 2H-Varianten dem CdI₂- bzw. MoS₂-Typ entsprechen, in dem das Metall oktaedrische bzw. trigonal-prismatische S-Koordination besitzt. Daneben gibt es auch Varianten (4H, 3R etc.), in denen das Metall in beiden Koordinationsgeometrien zugleich auftritt. Die CdI₂-analoge 1T-Modifikation von TaS₂ durchläuft zwei Phasenübergänge bei 352 K und 200 K. Da die Bildung einer **Ladungsdichtewelle** („charge density wave“, CDW) bei tiefen Temperaturen mit einer abrupten Änderung der elektrischen Leitfähigkeit verbunden ist, sind temperaturabhängige Widerstandsmessungen ein wertvolles Instrument bei der Untersuchung dieser Systeme. Der spezifische Widerstand von 1T-TaS₂, der innerhalb der Schichten 10⁴ Ω cm beträgt, steigt beim ersten Übergang sprunghaft an; unterhalb 200 K zeigt 1T-TaS₂ thermisch aktiviertes Halbleiterverhalten mit einer Aktivierungsenergie von ca. 0,2 eV (Abbildung 8). Die Abhängigkeit des Effekts von der Ladungsträgerkonzentration zeigt sich, wenn man z. B. sukzessive Tantal durch Titan ersetzt. In der Verbindungsreihe Ta_{1-x}Ti_xS₂ verändert sich der CDW-Übergang systematisch; wenn 70% des Tantals durch Titan ersetzt sind, wird die CDW unterdrückt und man beobachtet metallisches Verhalten.

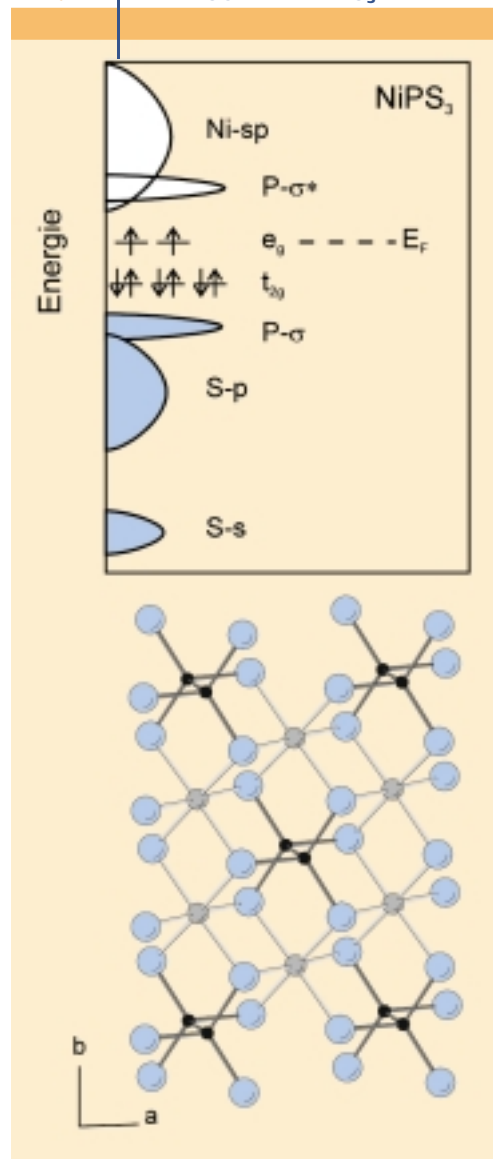
Zudem ist Ausbildung der Ladungsdichtewelle mit einer Änderung der Periodizität des Gitters verknüpft. Derartige Überstrukturbildungen lassen sich generell mit Beugungsmethoden sichtbar machen, wobei die Elektronenbeugung

ABB. 10 BANDSCHEMA TaS₂



Vereinfachtes Bandenschema von 1T-TaS₂ unterhalb des 2. Peierls-Übergangs. Das t_{2g}-Teilband (das in Wirklichkeit in mehrere Teilbänder aufgelöst ist) wird durch die Ladungsdichtewelle in 2 Teilbänder aufgespalten.

ABB. 11 BANDSCHEMA NiPS₃



Struktur und vereinfachtes Bandenschema von NiPS₃.

(TEM) besonders aussagekräftige Ergebnisse liefert. Nach TEM-Untersuchungen ist die Ladungsdichtewelle oberhalb 352 K inkommensurabel mit dem assoziierten Gitter. Bei 352 K bildet sich zunächst eine $a \approx a_0 \sqrt{13}$ Überstruktur, die jedoch mit dem Grundgitter nicht voll kompatibel ist und erst unterhalb 200 K in eine kommensurable Phase übergeht, in der die Ta-Atome zu „Davidstern“-förmigen Metallclustern zusammenrücken (Abbildung 9).

Aus physikalischer Sicht ist die Peierls-Verzerrung auf eine Kopplung von elektronischen Zuständen und Schwingungszuständen zurückzuführen. Diese Kopplung verursacht unter Brechung der Gittersymmetrie eine periodische Verschiebung der Atompositionen, durch die sich in der resultierenden Phase eine Bandlücke zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen öffnet (Abbildung 10). Die Elektronen werden zu einer kollektiven Mode derselben Periodi-

zität gekoppelt, die man mit einem BCS-ähnlichen Formalismus beschreiben kann. Man spricht von einer Ladungsdichtewelle (charge density wave, CDW).

Chemisch gesehen wird durch die Symmetriebrechung die *energetische Entartung von zwei teilbesetzten Orbitalen aufgehoben*, wobei das eine in seiner Energie abgesenkt und das andere angehoben wird. In der Molekülchemie ist dieses Phänomen als Jahn-Teller-Verzerrung bekannt. Typischerweise tritt hier eine HOMO-LUMO-Wechselwirkung unter Mitwirkung einer Molekülschwingung auf. Die entsprechende Gitterschwingung im Festkörper wird als **weiche Schwingung (soft phonon mode)** bezeichnet.

Obwohl Peierls-Isolatoren im Ein-Elektronen-Bild eine kleine Bandlücke aufweisen, heißt dies nicht, dass sie elektrisch nichtleitend sein müssen. Ist die CDW mit dem zugrundeliegenden Kristallgitter inkommensurabel, kann sie sich prinzipiell sogar frei im Gitter bewegen; dies führt zu interessanten nichtlinearen Leitfähigkeitsphänomenen, im idealen Kristall sogar zu Supraleitung. In chemischen Modellvorstellungen gibt es dazu kein Analogon [10,11].

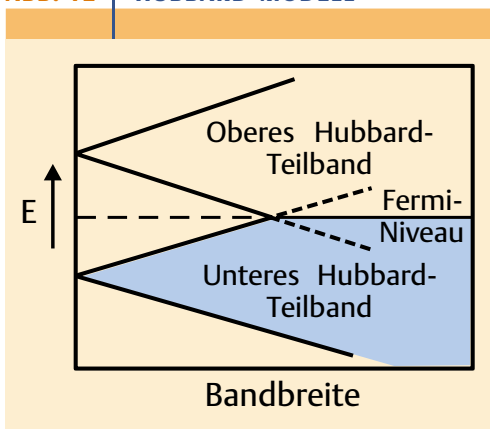
Elektron-Elektron-Wechselwirkung Mott-Hubbard-Übergänge

Die Schwächen der Bändertheorie haben zwei Ursachen: i) Die gegenseitige Abstoßung der Elektronen wird vernachlässigt; wie wir sehen werden, ist genau dies der Grund, warum viele Verbindungen, von denen man metallische Eigenschaften erwarten würde, tatsächlich Isolatoren sind. ii) Die Bändertheorie steht und fällt mit der Gültigkeit des Bloch-Theorems, so dass wir zunächst keine Aussagen über die elektronische Struktur von Festkörpern mit Defekten oder gar nichtkristallinen Materialien treffen können, z. B. warum amorphes Selen eine Bandlücke besitzt.

Das Bild der Bandlücken ist für den Chemiker intuitiv ansprechender, da es im Ortsraum verankert ist; die Bandlücke entspricht der aus der Molekülchemie bekannten HOMO-LUMO-Lücke, d. h. der Energie, die aufgewendet werden muss, um ein Elektron aus einem bindenden in einen antibindenden Zustand anzuheben. Dieses Bild ist nicht auf translationssymmetrische Fälle beschränkt. Dabei entspräche die Bindung in Metallen einer nicht abgesättigten kovalenten Bindung. Physiker sprechen häufig von itineranten Elektronen, die delokalisiert sind und sich frei durch den gesamten Kristall bewegen können. In der Näherung durch unabhängige Elektronen (man vernachlässigt hierbei die Elektron-Elektron-Wechselwirkung) beruht die Unterscheidung zwischen Metallen und Isolatoren nicht auf einer Lokalisierung bzw. Delokalisierung von Elektronen, sondern allein auf dem Vorhandensein von Eigenzuständen bzw. Energielücken im Eigenwertspektrum [1,2,5].

Nach den Vorhersagen des Bändermodells sollte etwa die Hälfte der bekannten binären Verbindungen metallisch sein, viele von ihnen sind aber tatsächlich Halbleiter oder Isolatoren. Der klassische Vertreter von sogenannten **Mott-Isolatoren** ist das Nickeloxid (NiO), das im NaCl-Typ kristallisiert, es gibt aber auch zahlreiche Beispiele unter den Übergangsmetall-Chalcogeniden, z. B. in der Gruppe der Thiophosphate. NiPS₃ hat eine Schichtstruktur, die auf zwei Wegen beschrieben werden kann: In der einen Sichtweise geht man von hypothetischem NiS₂ in einer CdCl₂-Struktur aus und ersetzt regelmäßig jedes dritte Nickelatom durch eine P₂-Hantel. In der anderen Sichtweise handelt es sich um ein Salz (Ni²⁺)₂(P₂S₆⁴⁻), in dem die kovalenten [S₃P-PS₃]⁴⁻-Anionen (ekliptische Konformation) hexagonal planar um die P-P-Achse von Ni²⁺-Kationen umgeben sind. In jedem Fall liegt Ni²⁺ (d⁸) in oktaedrischer Schwefel-Koordination

ABB. 12 | HUBBARD-MODELL



Elektronen- und Lochbänder in NiPS₃ als Funktion der Bandbreite W. Bei $W = 0$ liegen isolierte Ni³⁺- und Ni²⁺-Ionen vor, die durch eine Energielücke I₃-I₂ (allgemein: I-A) voneinander getrennt sind. Mit zunehmendem W nimmt die Lücke U-W zwischen Elektronen- und Lochband ab, bis die Teilbänder überlappen und die Verbindung metallische Eigenschaften annimmt.

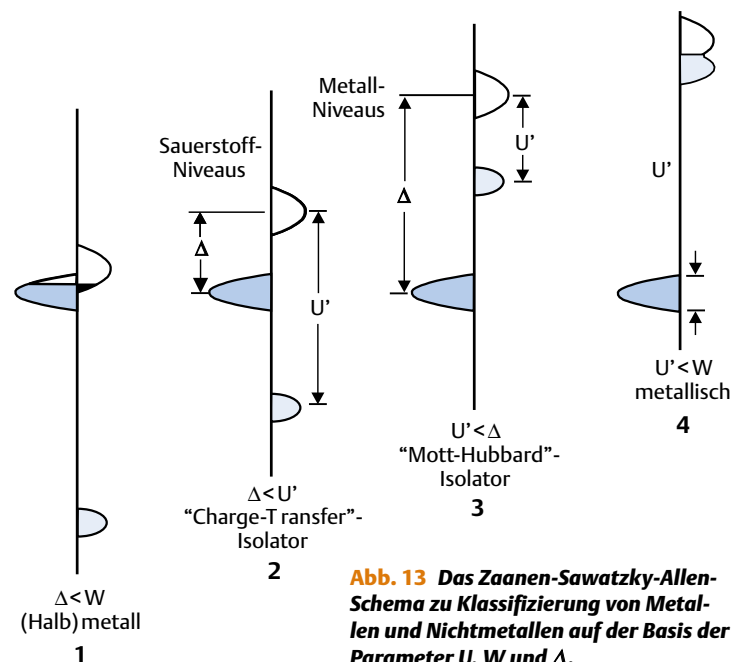
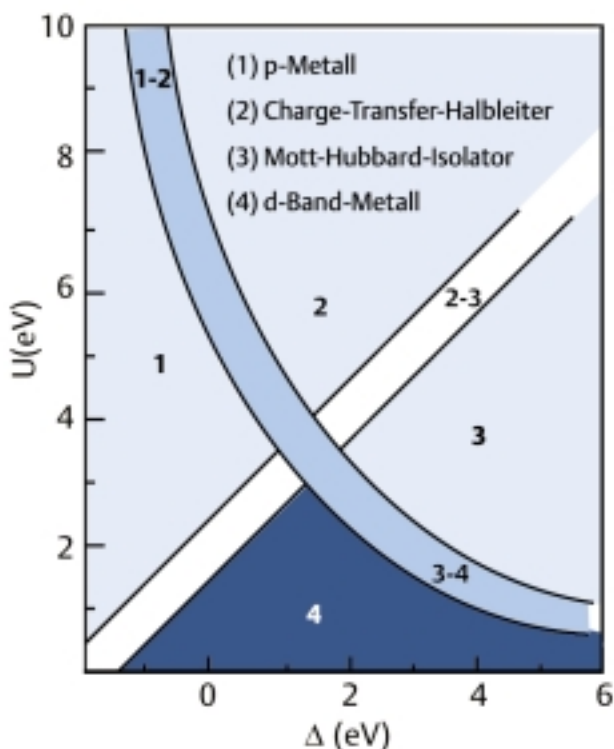


Abb. 13 Das Zaanen-Sawatzky-Allen-Schema zur Klassifizierung von Metallen und Nichtmetallen auf der Basis der Parameter U , W und Δ .

Abb. 14
Phasendiagramm, das die elektrischen Eigenschaften von Übergangsmetallverbindungen als Funktion der Variablen U und Δ darstellt.



vor, so dass nach dem Kristallfeldmodell die e_g -Orbitale halb besetzt sind (Abbildung 11).

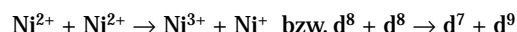
Der Chemiker wird aus der „salzartigen“ Schreibweise vielleicht intuitiv isolierende Eigenschaften vorhersagen – und in diesem Fall Recht haben. Physikalisch gesehen ist NiPS_3 ein antiferromagnetischer **Mott-Hubbard-Isolator**. Während im Bloch-Wilson-Modell eine Ein-Elektronen-Näherung ausreichte, um die Eigenschaften vorherzusagen, ist im Fall von NiPS_3 die starke **Elektron-Elektron-Wechselwirkung** für das nichtleitende Verhalten verantwortlich – das Analogon zur „Spinpaarungsenergie“ in der Komplexchemie.

Betrachten wir diesen Fall noch etwas genauer. Für ein d^8 -System mit oktaedrisch koordinierten Ni^{2+} -Ionen sollte das Fermi-Niveau genau in der Mitte des e_g -Blocks liegen. Nach dem klassischen Bändermodell sollten sich die 3d-Orbitale zu einem Band verbreitern. Das e_g -Band ist demnach halb gefüllt, eine Peierls-Verzerrung wird nicht beobachtet, und NiPS_3 sollte daher ein guter elektrischer Leiter sein. Gerade dies ist aber nicht der Fall; reines NiPS_3 ist sogar ein ausgezeichneter elektrischer Isolator. Wo ist der Haken?

Im Bändermodell arbeitet man – ähnlich den einfachen Varianten der MO-Theorie – mit einem mittleren effektiven Potential, das die Abstoßung zwischen allen elektrostatischen Feldern der Elektronen und der Kerne beschreibt. In Metallen, insbesondere für Zustände im Bereich des Fermi-Niveaus, funktioniert diese Näherung wegen der guten Abschirmung der beweglichen Leitungselektronen sehr gut. Sie versagt aber, wenn die Bandbreite sehr gering und die Elektronenkonzentration sehr klein ist, denn unter diesen Bedingungen wird die Elektronenkorrelation zum entschei-

denden Faktor. Nehmen wir an, wir hätten ein kubisch-primitives Gitter, dessen Lagen mit einwertigen Atomen wie Wasserstoff oder Alkalimetallen besetzt sind. Die Bändertheorie liefert uns hier als Eigenwerte Energiebänder, die bei einwertigen Elementen nur zur Hälfte besetzt sind, sowie als Eigenfunktionen Blochfunktionen. Lassen wir aber die Gitterkonstanten immer größer und damit die Atomabstände kleiner werden, kommt es zu einer Verringerung der Bandbreite und einer Erhöhung der effektiven Masse m^* der Elektronen. Dies lässt sich dadurch erklären, dass Elektronen, deren Wechselwirkung untereinander nicht vernachlässigt wird, ihre Umgebung in einem Festkörper polarisieren können. Bei der Bewegung der Elektronen wird daher diese Polarisationswolke mitgeschleppt. Dadurch scheinen die Elektronen eine größere Masse als die des freien Elektrons – die effektive Masse m^* – zu besitzen. Bei sehr großen Atomabständen sollten die Elektronen also extrem träge sein, sich aber prinzipiell – selbst bei tiefer Temperatur – immer noch frei bewegen können, ohne dass eine thermische Aktivierung wie in Halbleitern notwendig ist.

Der gesunde Menschenverstand sagt uns bereits, dass hier irgendetwas nicht stimmen kann. Was ist schiefgelaufen? Zur Lösung dieses Problems fragen wir uns zunächst, was geschieht, wenn sich ein Elektron nach dem Schema



von einem Ni-Atom zum anderen bewegt. Zur Erzeugung von Ni^{3+} bedarf es der (dritten) Ionisierungsenergie I_3 , die Reduktion zu Ni^{+} wird durch die (zweite) Ionisierungsenergie I_2 beschrieben. Die Energieänderung der gesamten Reaktion (in der Gasphase!) wird durch die Abstoßung des zusätzlichen Elektrons in der d^9 -Konfiguration beschrieben; sie beträgt $I_3 - I_2$ (allgemein: Ionisierungsenergie abzüglich der Elektronenaffinität, $I - A$) und lässt sich durch das **Hubbard-U** angeben.

Bei isolierten Atomen hat ΔE einen relativ großen positiven Wert, d. h. irgendwie muss Energie aufgebracht werden, um den Elektronentransfer zu ermöglichen. Mott konnte zeigen, dass ein derartiger Übergang mit einer sprunghaften Änderung der Zahl beweglicher Ladungsträger einhergeht. Dies wird dadurch verursacht, dass ein von einem Elektron verlassenes Atom eine positive Ladung besitzt, mit der es das Elektron elektrostatisch zurückhält. Die resultierenden Elektron-Loch-Paare ziehen sich gegenseitig an und stehen daher nicht als freie Ladungsträger für den Ladungstransport zur Verfügung. Um den elektrischen Strom leiten zu können, müssen Elektron und Loch voneinander dissoziieren. Bilden sich mit steigendem Dissoziationsgrad mehr freie Elektron-Loch-Paare, schirmen die Elektronen die positiv geladenen Zentren voneinander ab – ähnlich wie in einer Elektrolytlösung nach der Debye-Hückel-Theorie die Abschirmung eines Ions durch eine entgegengesetzt geladene Ionenwolke. Dadurch werden weitere Elektron-Loch-Paare frei, die zur weiteren Abschirmung beitragen. Dieser kooperative Effekt führt daher oberhalb einer kritischen

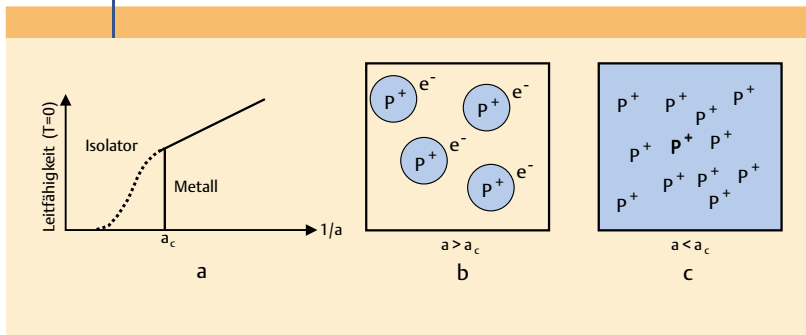
Bandbreite zu einer sprunghaften Änderung der Konzentration freier Ladungsträger.

Itinerantes Verhalten des Elektrons erfordert also eine Überwindung einer elektrostatischen Barriere. Der Sprung von einem Zentrum zum nächsten „lohnt“ sich nur, wenn für die Elektronen ein unbesetzter tief liegender Zustand an der Unterkante eines breiten Bandes frei ist. Mit anderen Worten: große Bandbreiten W und schwache Elektron-Elektron-Wechselwirkung U bzw. ein kleines U/W -Verhältnis begünstigen Delokalisierung und damit metallisches Verhalten, während umgekehrt ein großes U/W zu Lokalisierung und damit zu nichtmetallischem Verhalten führen (Abbildung 12). Diese Überlegungen bilden die Basis des Hubbard-Modells. Die formale Behandlung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung ist ausgesprochen schwierig und man muss daher einige einschneidende Vereinfachungen einführen, um eine Näherungslösung zu erhalten (das Lehrbuch *Solid State Physics* von Ashcroft und Mermin [5] enthält die Bemerkung „J. Hubbard has proposed a *highly oversimplified model*...“). Es ist daher nicht überraschend, dass man sehr viel Mühe in die Abschätzung dieser beiden Parameter investiert hat. Die theoretische Behandlung durch Hubbard entspricht in ihren wesentlichen Zügen einer Näherung, die unabhängig in der theoretischen Chemie als Pariser-Parr-Pople-Näherung für offenschalige Systeme (PPP-Modell) entwickelt wurde, und anstelle der üblichen SCF-Verfahren eine begrenzte Konfigurationswechselwirkung anwendet. Die Bandbreite W lässt sich experimentell auch aus Photoemissionsspektren ermitteln, aber auch die Interpretation dieser Daten ist nicht immer eindeutig. Eine Abschätzung des Elektronenwechselwirkungsterms U lässt sich durch Analyse der Bandenaufspaltung von Auger-Spektren geben [4,10].

Der Mott-Hubbard-Ansatz basiert jedoch auf Annahmen, die nicht immer zutreffend sind. Zunächst geht man davon aus, dass die Bandlücke innerhalb des d-Bands auftritt. Dies ist zweifellos richtig für Titan- und Vanadium-Verbindungen, trifft aber für Kobalt-, Nickel- oder Kupferverbindungen, bei denen die Bandlücke von der Elektronegativitäts-

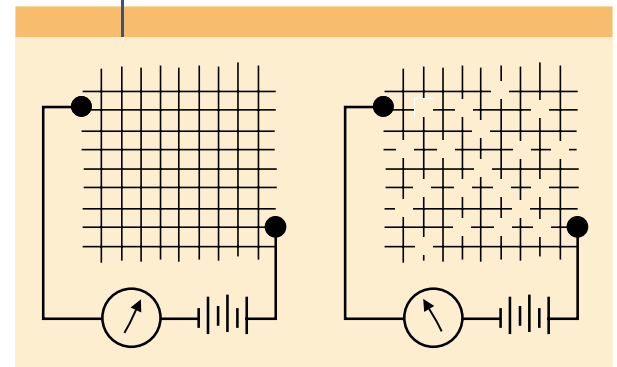
differenz der Komponenten bestimmt wird, nicht zu. Darüber hinaus ist nicht unmittelbar einsichtig, warum die Sulfide NiS, CoS und CuS im Unterschied zu den korrespondierenden Oxiden metallisch sind. Um unsere obigen Vorstellungen auf ein breites Verbindungsspektrum anwenden zu können, müssen sie zunächst verallgemeinert und auf eine (semi)quantitative Basis gestellt werden. Dies lässt sich im Zaanen-Sawatzky-Allen-Schema mit nur drei Parametern bewerkstelligen. Neben der Elektron-Elektron-Abstoßung U und der Bandbreite W ist dies mit Δ ein Beitrag, der den Abstand zwischen den 2p-Niveaus des Sauerstoffs und den d-Bändern des Metalls beschreibt. Abbildung 13 illustriert vier Fälle, die sich darin unterscheiden, wie die d-Bänder des Metalls energetisch im Vergleich zum Valenzband angeordnet sind, das im wesentlichen 2p-Beiträge des Sauerstoffs enthält. Die linke Hälfte jedes Teildiagramms beschreibt die Zustände des Sauerstoffs, die rechte die des Metalls; die Schraffierung deutet an, ob die betreffenden Zustände besetzt sind oder nicht. Zwei der insgesamt vier Beispiele führen zu metallischer Leitfähigkeit, wobei wir besonders auf den Unterschied zwischen dem Mott-Hubbard-Isolator **3** und dem Charge-transfer-Halbleiter **2** achten sollten. Beide Fälle kommen durch ein hohes „effektives“ U (in Abbildung 13 als U' bezeichnet) zustande, wobei der Unterschied zwischen beiden Fällen durch das Verhältnis Δ/U bestimmt wird. **1** zeigt als Halbmetall einen verschwindenden Abstand zwischen dem Valenzband des Anions und dem d-Band des Metalls. Hier wird die Unterkante des Leitungsbands auf Kosten von Zuständen an der Oberkante des Valenzbands besetzt, d. h. es existieren „Löcher“ im Valenzband. So ist (das Perowskit-analoge) LaCuO₃ metallisch, weil das Cu 3d-Band und das O 2p-Band überlappen; die Leitung kommt durch „Löcher“ im O 2p-Band zustande. Beispiele binärer Verbindungen sind die Monochalcogenide des Kupfers, CuS oder CuSe; in diesen Verbindungen tritt Kupfer nicht, wie die Formel annehmen lässt, in der Oxidationsstufe +2 auf, sondern nimmt den einwertigen Zustand an. Dieses Verhalten ist auch auf der Basis der Ionisierungsenergien zu erwarten; dementspre-

ABB. 15 | MOTT-BEDINGUNG



Elektrische Leitfähigkeit als Funktion des reziproken Atomabstands. Für den Schwellenwert a_c ist die Mott-Bedingung $(a n^{1/3}) \geq 0.25$ erfüllt, und es tritt ein scharfer Übergang (a) von nichtmetallischem (b) zu metallischem Verhalten (c) auf.

ABB. 16 | PERKOLATIONSSCHWELLE



Bindungsperkolation für ein quadratisches Gitter, dessen Bindungen in statistischer Weise getrennt werden.

ANDERSON-LOKALISIERUNG

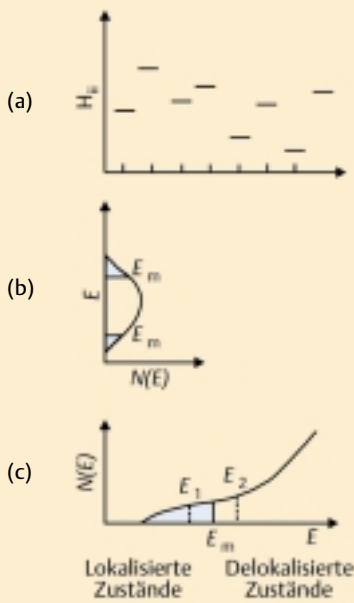


Abb. 17 Anderson-Lokalisierung in einem nichtkristallinen Festkörper.

Abbildung 17 zeigt a) ein Ensemble von Atomen mit statistischer Verteilung der „on-site“-Energien (H_{ij}); b) die Zustandsdichte mit Mobilitätskanten E_m , die lokalisierte Zustände an den Rändern der Verteilung von delokalisierten Zuständen im Zentrum der Verteilung trennen. Ein Anderson-Übergang tritt auf, wenn sich das Fermi-Niveau über die Mobilitätskante aus einem Energiebereich ($E < E_1$) mit lokalisierten Zuständen in einen Energiebereich mit delokalisierten Zuständen ($E < E_2$) Bereich verschiebt (c).

Die Anderson-Lokalisierung kann auch Folge einer Fluktuation der „on-site“-Potentiale H_{ij} sein (Abbildung 18a). Die Potentialverteilung eines geordneten Gitters ist zum Vergleich dargestellt. W ist die Einelektronen-Bandbreite in Abwesenheit der Potential-Fluktuation. Die Lokalisierung wird durch das W/H_{ij} -Verhältnis gesteuert. Abbildung 18b zeigt schematisch die Anderson-Lokalisierung in Li_xZrSe_2 .

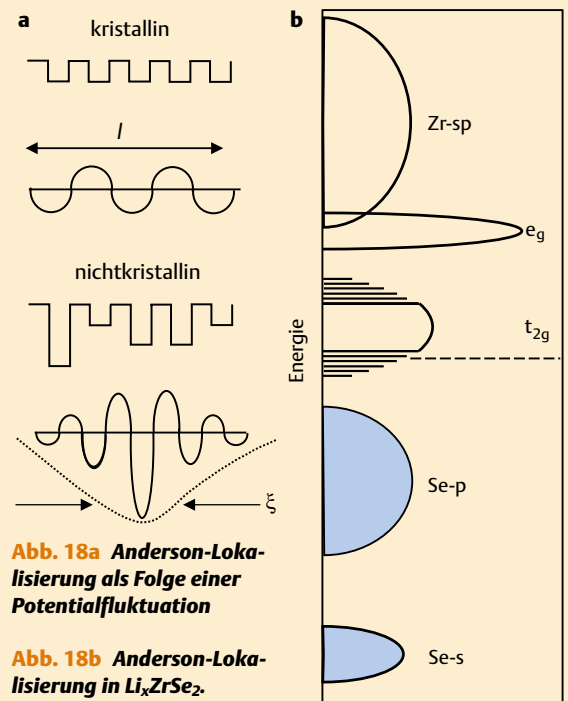


Abb. 18a Anderson-Lokalisierung als Folge einer Potentialfluktuation

Abb. 18b Anderson-Lokalisierung in Li_xZrSe_2 .

chend kommt das metallische Verhalten von CuS durch Löcher im S 3p-Band zustande. Für den Charge-transfer-Halbleiter **2** ist $E_{gap} \approx \Delta$ (und proportional zur Elektronegativitätsdifferenz zwischen Kationen und Anionen) bei großer Hubbard-Aufspaltung U . Typische Beispiele sind Kupferhalogenide wie $CuCl_2$ oder CuO . Die Mott-Hubbard-Isolatoren **3** sind im Zaanen-Sawatzky-Allen-Schema durch die Bedingung $E_{gap} \approx U$ charakterisiert. Weitere Beispiele sind z. B. die Sesquioxide Ti_2O_3 , V_2O_3 und Cr_2O_3 . Die letzte Gruppe von Verbindungen sind die klassischen d-Band-Metalle **4**. In diesem Fall ist U deutlich kleiner als das Hubbard- U , so dass die Elektronenkorrelation keine dominierende Rolle spielt. Bekannte Vertreter wären z. B. die Hochtemperatur-Varianten der binären Oxide TiO oder CrO_2 . Unsere obige Zusammenstellung hat Grenzfälle außer acht gelassen, bei denen sich die Faktoren, die beispielsweise zu Nichtleitern vom Mott-Hubbard- oder Ladungstransfer-Typ führen, nicht klar zu trennen sind. Demzufolge kann man Grenzfälle **1-4** bzw. **2-3** unterscheiden. Das Halbmetall $TiSe_2$ wäre ein **1-4**-Grenzfälle, bei dem U relativ klein ist, während NiS trotz großen U halbmetallische Eigenschaften zeigt. Grenzfälle von Typ **2-3** sind auf der Diagonalen des Phasendiagramms (Abbildung 14) angesiedelt, das die Bedeutung der Parameter U und Δ für die elektronischen Eigenschaften illustriert. Ausgedrückt mit den Parametern des Zaanen-Sawatzky-Allen-Schemas ist $\Delta \approx U$, d. h. die p-Zustände des Nichtmetalls und das untere Hubbard-Band haben ver-

gleichbare Energien und damit beeinflussen gebundene Zustände die d-Elektronen des Metalls. Das bekannteste Beispiel für den **2-3**-Grenzfälle ist Nickeloxid NiO .

Es besteht eine relativ einfache Möglichkeit, das Hubbard- U als Summe von Ionisierungspotential I_{i+1} und der Elektronenaffinität $-A_i$ aus spektroskopischen Daten der Metalle zu bestimmen, wobei im Festkörper jedoch noch die elektrostatische Energie des erzeugten Elektron-Loch-Paares ($-e^2/d_{MM}$) berücksichtigt werden muss. Δ , das die Energie angibt, die benötigt wird, um ein Elektron von einem O- zu einem Metallatom zu bewegen, lässt sich in analoger Weise als Differenz der Madlung-Energien ΔV_M zwischen beiden Gitterplätzen, der Elektronenaffinität des Metalls M ($-A_i$), dem Ionisierungspotential des O^{2-} -Oxid-Ions (I_O) sowie der elektrostatischen Energie des erzeugten M-O Paares ($-e^2/d_{MO}$) beschreiben. Diese Terme lassen sich auf Basis der Kristallstruktur berechnen oder sind aus tabellierten spektroskopischen Daten zugänglich. Durch eine Auftragung von Δ gegen das Hubbard- U (Abbildung 14) kann man an den meisten Fällen die Existenzgebiete von Metallen und Nichtmetallen trennen; Verbindungen mit Metall-Nichtmetall-Übergängen liegen im Grenzgebiet zwischen Metallen und Nichtmetallen. Da weder die Bandbreite W noch die spezifische Struktur der Verbindungen in Abbildung 14 erscheinen, wird das Verhalten der Verbindungen in erster Linie von den atomaren Eigenschaften der Komponenten und erst in zweiter Linie von der Struktur bestimmt [4].

Das Kriterium für metallische Leitfähigkeit ist also, dass die Bandbreite W größer als die Elektronenabstoßungsenergie U der Elektronen in demselben Orbital ist. Man kann daher den Metall-Halbleiter-Übergang durch eine Konkurrenz zwischen der kinetischen und der potentiellen Energie der Elektronen beschreiben [1,11]. Die potentielle Energie eines Elektrons in einem Potentialkasten der Breite a^* und einem Medium mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ beträgt

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon a^*}$$

Die kinetische Energie eines Elektronengases der Dichte n ist proportional zu

$$\frac{\hbar^2 n^{2/3}}{4\pi^2 m^*}$$

Hohe kinetische Energie begünstigt eine Delokalisierung der Elektronen und damit metallisches Verhalten, eine große potentielle Energie führt zu Lokalisierung und Isolatorverhalten. Für metallisches Verhalten muss also die Bedingung

$$\frac{\hbar^2 n^{2/3}}{4\pi^2 m^*} \geq \frac{C}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{e^2}{a^*} \quad (3)$$

erfüllt sein, wobei C eine (willkürlich gewählte) Konstante ist. Die Auflösung dieser Ungleichung nach C ergibt die bekannte **Mott-Bedingung** für metallische Leitfähigkeit

$$(a^* n^{1/3})^2 \geq C \quad \text{bzw.} \quad (a^* n^{1/3}) \geq C', \quad (4)$$

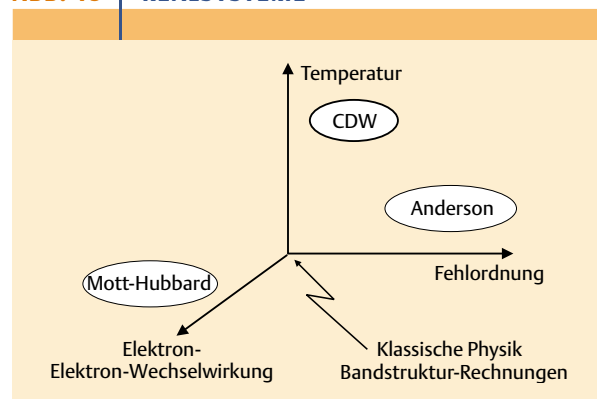
wobei $C' = \sqrt{C}$ etwa den Zahlenwert 0,25 besitzt. Da n die Dichte bzw. die Zahl der Elektronen pro Volumeneinheit ist, kann $n^{1/3}$ als mittlerer Abstand zwischen den Elektronen interpretiert werden. Werden die Atomabstände also größer als 4 Atomeinheiten, kommt es nicht mehr zur Ionisierung, und die Substanz ist halbleitend. Bei kontinuierlicher Vergrößerung der Atomabstände erfolgt daher bei einer charakteristischen Größenordnung von $4a_0$ ein *abrupter* Übergang vom metallischen zum halbleitenden Zustand. Das Ergebnis der Mott'schen Theorie ist in Abbildung 15 zusammengefasst. Es zeigt die Änderung der Leitfähigkeit σ (die proportional zur Elektronendichte n ist) in Abhängigkeit vom reziproken Atomabstand (im Ursprung $1/a = 0$ ist der Atomabstand unendlich groß). Das Ergebnis ist jedoch eindeutig: Das Mott-Modell sagt für schrumpfende Atomabstände einen scharfen Übergang vom Metall zum Halbleiter voraus, während nach dem klassischen Bändermodell metallisches Verhalten zu erwarten ist (das Mott-Modell wird allerdings durch die Skalierungstheorie der Lokalisierung in Frage gestellt, die einen kontinuierlichen Übergang von metallischem zu nichtmetallischen Verhalten vorhersagt). Dieses Ergebnis sagt im Klartext, dass jeder Nichtleiter metallisch wird, wenn man ihn nur ausreichenden hohen Drucken aussetzt. Eine vergleichbare Situation

ließe sich erreichen, wenn man einen Halbleiter stark erhitzt; dann könnte die Elektronendichte so groß werden, dass der Abschirmeffekt den Einfangeffekt überwiegt und ein Nichtmetall→Metall-Übergang auftritt. Alternativ könnte man die Ladungsträgerdichte durch Dotierung so sehr erhöhen, dass das Mott-Kriterium erfüllt wird.

Die Gültigkeit der Mott-Theorie wurde von Sienko und Edwards für das Modellsystem Lösungen von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak nachgewiesen. Verdünnte Lösungen von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak sind tiefblau, konzentrierte Lösungen zeigen eine bronzartige Farbe und metallisches Verhalten. Verdünnte Lösungen sind stark paramagnetisch. Leitfähigkeitsuntersuchungen ergaben, dass die Träger der negativen Ladung unabhängig vom gelösten Metall immer gleich sind. Alle Lösungen gleicher Konzentration zeigen identische Absorptionsspektren, was darauf hinweist, dass die blaue Farbe auf ein und dieselbe Spezies – solvatisierte Elektronen – zurückgeht. Gemäß den Untersuchungen ist in diesen Systemen das Mott-Kriterium über einen Bereich von nahezu neun Größenordnungen der Ladungsträgerdichte gültig. Auch die Molybdän- und Wolframbronzen A_xMO_3 zeigen in Abhängigkeit vom Reduktionsgrad x Metall-Nichtmetall-Übergänge. Oberhalb eines Schwellenwerts von $x = 0,3$ wird Na_xWO_3 metallisch. Mit steigendem Reduktionsgrad x ändert sich die Farbe der Wolframbronzen von blauviolett ($x = 0,3$) über rot nach goldgelb ($x = 0,9$). Diese Farbänderung wird von einer Änderung des Reflektionsverhaltens unterhalb der Plasmaanregung begleitet, die sich mit steigendem x zu höheren Frequenzen quer durch das optische Spektrum verschiebt [1,4].

Wir haben immer wieder hervorgehoben, dass die Periodizität des Gitterpotentials eine notwendige Bedingung für das Auftreten von Bloch-Wellen ist. Bloch-Wellen sind ausgedehnte Zustände, die über den gesamten Kristall delo-

ABB. 19 | REALSYSTEME



Realsystem im Spannungsfeld von Gitterschwingungen, Elektron-Elektron-Wechselwirkung und fehlender kristalliner Ordnung. Mit Bandstrukturrechnungen lassen sich zunächst nur die Verhältnisse bei $T = 0$ K, idealer Kristall, keine Korrelationseffekte, beschreiben.

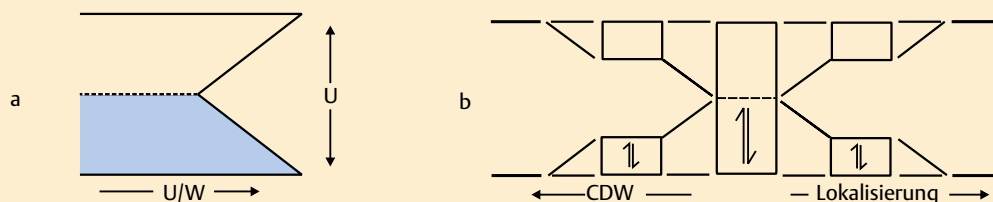


Abb. 20 Metall-Nichtmetall-Übergang als Funktion des U/W-Verhältnisses.

Die elektronische Struktur von Verbindungen im Bereich des Metall-Nichtmetall-Übergangs als Funktion des U/W-Verhältnisses: Für kleine U/W-Quotienten (große Bandbreite) ist eine Beschreibung durch das Bändermodell angemessen, für große U/W-Verhältnis-

se (stark korrelierte Systeme) ist eine Beschreibung im Rahmen des Mott-Hubbard-Modells notwendig (a). Bei Halbbesetzung des d-Bands kann ein Nichtmetall entweder durch Lokalisierung (rechts) oder Bildung einer Ladungsdichtewelle (links) entstehen (b).

kalisiert sind. Gitterdefekte lassen sich dabei als Streuzentren auffassen, die zum Ohmschen Widerstand beitragen.

Eine Formulierung eines Metall-Halbleiter-Übergangs, ergibt sich mit Hilfe der **Perkolation**, also dem Auftreten bzw. Verschwinden makroskopischer Pfade von einem Ende einer Probe zum anderen. Diese makroskopischen Pfade sind z. B. für das Auftreten elektrischer Leitfähigkeit erforderlich [8,12]. Das Konzept der Bindungsperkolation lässt sich am anschaulichsten an einem quadratischen Gitter (Abbildung 16) illustrieren. Durchtrennt man hier statistisch Bindungen, so geschieht zunächst relativ wenig; ist aber etwa die Hälfte aller Bindungen durchtrennt, kann kein Ladungstransport von der einen zur anderen Seite der Probe mehr stattfinden, und der Widerstand wird unendlich. Der Prozentsatz intakter Bindungen, die notwendig sind, um die Leitfähigkeit aufrechtzuerhalten, wird als **Perkolationsschwelle** bezeichnet. Sie beträgt z. B. für ein einfaches kubisches Gitter 31,8 % (in guter Übereinstimmung dem Metall-Halbleiter-Übergang in Wolframbronzen bei einem Reduktionsgrad $x > 0,3$), für quadratische 2D-Netze 59,3%, für hexagonale 2D-Netze 50% und für eindimensionale Systeme 100%, d. h. je höher die Dimensionalität der Probe, desto höher die Perkolationsschwelle.

Anderson-Lokalisierung

Dieses Beispiel mag etwas konstruiert aussehen, aber es hat konkreten Bezug zur Realität. Alle Festkörper enthalten im thermodynamischen Gleichgewicht Störungen der Struktur oder der Zusammensetzung, wobei man zwischen intrinsischen Defekten, die in der reinen Substanz auftreten, und extrinsischen Defekten unterscheidet, die von Verunreinigungen stammen. Weiterhin kann man zwischen Punktdefekten, die an einzelnen Zentren auftreten, und ausgedehnten Defekten, die in ein, zwei oder drei Dimensionen angeordnet sein können, unterscheiden. Defekte verringern den Ordnungsgrad einer sonst perfekten Struktur und tra-

gen so zur Entropieerhöhung bei; ihre Bildung ist meist endotherm. Im thermodynamischen Gleichgewicht liegt also immer eine bestimmte Defektkonzentration vor. Solange die Zahl der Defekte gering bleibt, sind die Störstellen-Niveaus lokalisiert und im wesentlichen durch die Ionisierungsenergien der Störstellen bestimmt [1,4].

In Festkörpern mit sehr hohen Defektkonzentrationen ist es nicht mehr sinnvoll, von isolierten Störstellen-Niveaus zu sprechen; man geht vielmehr davon aus, dass die zugehörigen Zustände überlappen und sich zu einem Band verbreitern. Obwohl die Zustandsdichte eher der eines regulären Festkörpers mit kontinuierlichen Bändern statt der eines Moleküls mit dis-

kreten Niveaus ähnelt, können die Zustände eines stark fehlgeordneten oder gar amorphen Festkörpers auch lokalisiert sein. Dieses (wellenmechanische) Phänomen wird als **Anderson-Lokalisierung** bezeichnet.

Wir können den Ordnungszustand eines Kristalls durch die mittlere Fluktuation des Gitterpotentials ΔV_i beschreiben. Wenn ΔV_i in einem dreidimensionalen Gitter dieselbe Größenordnung wie die Bandbreite erreicht, sind alle Zustände lokalisiert und die Verbindung durchläuft einen Anderson-Mott-Übergang. Allgemein gilt auch hier wieder: Je niedriger die Dimensionalität des Gitters, desto geringer die Störung (d. h. Unordnung), die eine Lokalisierung der Ladungsträger bewirken kann. In eindimensionalen Systemen kann bereits eine geringe Potential-Fluktuation ΔV_i zu einem Anderson-Übergang führen. Da jeder Festkörper im thermodynamischen Gleichgewicht ein gewisses Maß an Unordnung besitzt, sollten alle eindimensionalen Leiter bei tiefen Temperaturen einen Metall-Nichtmetall-Übergang aufweisen.

Eine Vorstellung vom Zustandekommen des Anderson-Übergangs liefert das folgende Bild (Abbildung 17). Betrachten wir ein Gitter mit einem ungeordneten Potentialfeld V_i , so dass die Energien H_{ii} der zugehörigen Atomorbitale (entsprechend den Coulomb-Potentialen im Hückel-Modell) für jede Netzwerk-Position statistisch variieren. Es wird daher im Netzwerk eine Verteilung von H_{ii} -Werten geben, die um einen Punkt herum zentriert sind. Atome im Zentrum werden viele Nachbarn mit vergleichbaren H_{ii} -Werten haben, so dass ihre Orbitale zu einem Band überlappen. Atome am Rand der Verteilung sind eher isoliert und haben weniger Nachbarn mit „passenden“ Energien. Daher ist hier eine Beschreibung mit lokalisierten Orbitalen zutreffend. Das Ausmaß der Lokalisierung wird von dem Grad der Unordnung im Verhältnis zur Bandbreite bestimmt. Anderson hat gezeigt, dass alle Zustände lokalisiert sind, sobald das Verhältnis H (z: Koordinationszahl, H_{ij} : Wechselwirkungs-

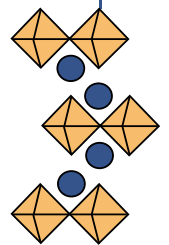
Potential/Resonanz-Integral, H_{ij} ; on-site-/Coulomb-Potentiale) einen kritischen Wert der Größenordnung unterschreitet. Mott konnte zeigen, dass lokalisierte und delokalisierte Zustände gleicher Energie nicht nebeneinander existieren können. Die Energie, welche lokalisierte von delokalisierten Zuständen trennt, wird **Mobilitätskante** genannt. In Energiebereichen, in denen die Zustände lokalisiert sind, verschwindet deren Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit. Die Elektronen bewegen sich hier durch thermisch aktivierte Übergänge von einem lokalisierten Zustand zum nächsten, wobei die Wahrscheinlichkeit P für einen Ladungstransfer von einem Zentrum zum anderen durch $P = \nu \exp(-2\xi R) \exp(-W/kT)$ gegeben ist. ν ist die Phononenfrequenz, der erste Exponential-Faktor beschreibt die Tunnelwahrscheinlichkeit für einen Übergang zwischen zwei Zentren mit lokalisierten Wellenfunktionen $\exp(-2\xi R)$, wobei ξ eine inverse Lokalisierungslänge darstellt (Abbildung 18). Der zweite Exponential-Faktor gibt die Wahrscheinlichkeit für die Existenz eines Phonons der Energie W (die der Energiedifferenz zwischen beiden Zentren entspricht) an. Die thermische Aktivierung ist dabei erforderlich, weil eine endliche Tunnelwahrscheinlichkeit nur dann existieren kann, wenn die Wellenfunktionen zweier lokalisierter Zustände eine signifikante Überlappung aufweisen. Die erforderliche räumliche Nähe von zwei Zentren bedeutet aber meist, dass die energetische Äquivalenz nicht gegeben ist. Daher ist an dem Elektronentransfer ein Phonon beteiligt, und dies erfordert thermische Energie. Bei tiefen Temperaturen lässt sich die Wahrscheinlichkeit eines Elektronentransfers dadurch optimieren, dass der Sprung nicht zum benachbarten Zentrum, sondern zu einem weiter entfernten Atom erfolgt, das von dem Ausgangsatom durch

eine kleinere Energiebarriere W getrennt ist. Auf der Basis dieser Überlegungen beschrieb Mott die Hopping-Leitfähigkeit in amorphen Festkörpern durch die Beziehung $\sigma = \sigma_0 \exp(-AT^{1/4})$, wobei der Koeffizient $A = 2.1[\xi^3/kN(E_F)]^{1/4}$ die Zustandsdichte am Fermi-Niveau enthält, d. h. schmale Bänder bzw. eine *hohe Zustandsdichte am Fermi-Niveau führen zu geringerer Hopping-Leitfähigkeit*.

Mit zunehmender Unordnung rücken die Mobilitätskanten von den Flanken der Verteilung auf die Bandmitte zu. Ist das **Anderson-Kriterium** $H \approx 1$ erfüllt, fallen die Mobilitätskanten zusammen und alle Zustände sind lokalisiert. Das Material ist dann ein Nichtmetall, wobei die Lage des Fermi-Niveaus keine Rolle mehr spielt. Sobald eine der Mobilitätskanten die Fermi-Energie erreicht, wird ein Material vom Metall zum Nichtmetall. Dieser Übergang wird als **Anderson-Übergang** bezeichnet.

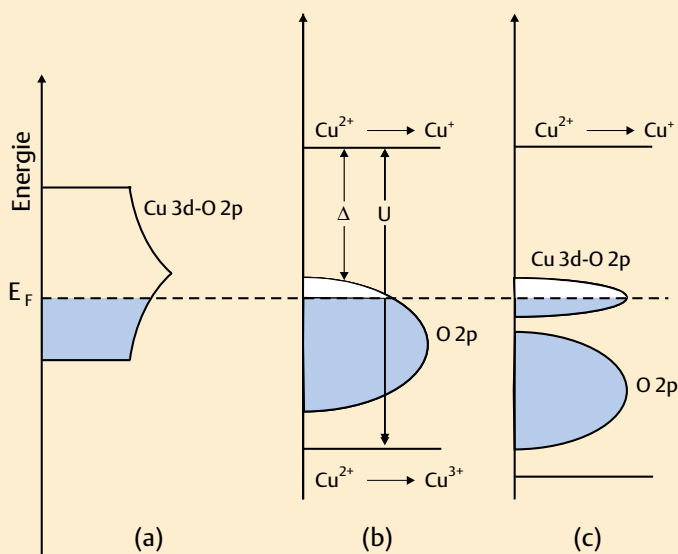
Beispiele für einen Anderson-Übergang findet man bei den Chalcogeniden der elektronenarmen Übergangsmetalle. $ZrSe_2$ kristallisiert im CdI_2 -Typ; das Metall ist oktaedrisch S-koordiniert, die d-Orbitale spalten also in einen t_{2g} und einen e_g -Satz auf. Als d^0 -System ist $ZrSe_2$ halbleitend. Nicht so Li_xZrSe_2 , das sich strukturell von $ZrSe_2$ nur durch zusätzliche Li^+ -Ionen im van-der-Waals-Bereich zwischen den Schichten unterscheidet. Li_xZrSe_2 ist das typische Produkt einer Einlagerungsreaktion [8]. Als Einlagerungsreaktionen bezeichnet man Umsetzungen, bei denen die freie Gitterpositionen einer festen Matrix von beweglichen Teilchen ausgefüllt werden. Als Wirtsverbindungen kommen alle Festkörper in Frage, deren Hohlräume ausreichend groß und miteinander verbunden sind, um den Gastmolekülen oder -ionen das Eindringen zu ermöglichen. Neben den klas-

ABB. 21 La_2CuO_4



Schematische Darstellung der Kristallstruktur von La_2CuO_4 (La, große graue Kugeln; CuO_6 -Oktaeder).

MODELLE II

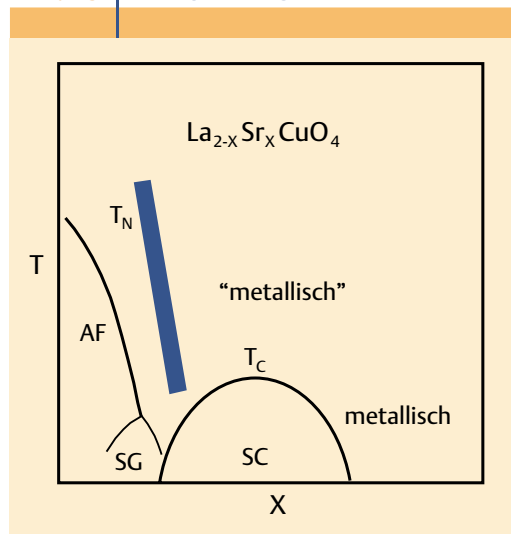


Modelle zur Beschreibung der elektronischen Verhältnisse in Cuprat-Supraleitern: (a) Leitungsband, das durch Hybridisierung von Cu 3d- und O 2p-Niveaus entsteht. (b) Durch starke Elektron-Elektron-Wechselwirkung entsteht eine Hubbard-Aufspaltung U , die größer als die Charge-Transfer-Lücke Δ ist. (c) Berücksichtigt man schließlich die Wechselwirkung zwischen Cu 3d- und O 2p-Orbitalen, so entsteht ein Störstellenband knapp oberhalb des Valenzbands, das vom Fermi-Niveau E_F geschnitten wird. Die Position von E_F ist typisch für eine p-dotierte Verbindung.

Abb. 22 Elektronische Verhältnisse in Cuprat-Supraleitern.

Typisches Verhalten einer Verbindung im Bereich des Metall-Nichtmetall-Übergangs als Funktion des Dotierungsgrads. Die Grenze zwischen metallischem und CDW- (bzw. nichtmetallischem) Verhalten oberhalb T_c ist nicht scharf definiert (AF: antiferromagnetisch; SC: supraleitend; SG: Spinglas).

ABB. 23 PHASENDIAGRAMM



sischen Wirtsgittern wie Graphit, Schichtsilikaten und Zeolithen können auch Phosphate, Chevrel-Phasen, Spinelle und sogar Fulleren-Kristalle als Matrix dienen. Als mobile Gast-Spezies kommen Metallionen oder neutrale anorganische und organische Moleküle wie NH_3 , Amine oder Metallocene in Frage. Die meisten Einlagerungsreaktionen der Schichtchalkogenide laufen als Redoxreaktionen ab. Die Reaktion zwischen einem Gast-Ion A^+ und einer Matrix $[M]$ formuliert man als:



Die Ladungsbilanz wird durch eine partielle Füllung des t_{2g} -Bands ausgeglichen. Phasen mit einer Stöchiometrie von $x < 0,4$ sind halbleitend, solche mit $x > 0,4$ zeigen metallische Leitfähigkeit (Abbildung 19). Als Erklärung für dieses Verhalten wurde eine Anderson-Lokalisierung vorgeschlagen.

Betrachten wir das ZrSe_2 -System noch etwas genauer. Bei einer exakten Zusammensetzung von $\text{ZrSe}_{1,94}$ ist ZrSe_2 ein Halbleiter mit einem unbesetzten t_{2g} -Band. Man würde daher bei der Li-Einlagerung metallisches Verhalten durch die sukzessive Besetzung des t_{2g} -Bands erwarten. Das ist jedoch nicht, was man beobachtet. Strukturell ist das System sehr einfach: In Li_xZrSe_2 besetzen die Li^+ -Ionen für $0 < x < 1$ die Oktaederlücken im Zwischenschichten-Bereich. Für $x \approx 0,40$ tritt ein elektronisch bedingter Übergang auf, für $x < 0,40$ sind die Elektronen an Zr-Zentren lokalisiert, für $x > 0,4$ findet man metallisches Verhalten. Im Bereich metallischer Leitfähigkeit beobachtet man eine Modulation der Ladungsdichte am Fermi-Niveau; eine Computer-Simulation zeigt, dass für diese Zusammensetzung in der Struktur alternierend besetzte und unbesetzte Reihen von Li^+ -Ionen vorliegen. Im Halbleiter-Bereich bei $x = 0,29$ findet man die Li^+ -Ionen so auf die Oktaeder-Positionen zwischen den Schichten verteilt, dass jedes Se-Atom der ZrSe_2 -Schicht 0, 1 oder 2, niemals aber 3 Li-Nachbarn besitzt. Simulationen

ergaben, dass bis zu einer Grenze von $x = 0,42$ die Li^+ -Ionen in Form isolierter Cluster angeordnet sind; bei $x = 0,42$ erreicht eine Perkolationschwelle, oberhalb derer das System Li_xZrSe_2 metallische Eigenschaften erhält.

Reale Systeme

Wir haben bisher unterschiedliche Varianten des Metall-Nichtmetall-Übergangs modellhaft nachgezeichnet. Es bleibt die Frage, ob wir auf dieser Basis die Wirklichkeit angemessen beschreiben können. Die Antwort lautet „nein“, denn in der Realität treten die beschriebenen (und weitere) Effekte nicht isoliert, sondern nebeneinander auf. Wir können versuchen, mit den für das Auftreten eines Metall-Nichtmetall-Übergangs wichtigen Variablen, Elektron-Elektron-Wechselwirkung, Temperatur und Ordnung des Gitters, ein Koordinatensystem aufzuspannen (Abbildung 19). Jeder reale Festkörper lässt sich mit diesen Variablen innerhalb des Koordinatensystems darstellen. Systeme auf den drei Koordinatenachsen repräsentieren dabei Peierls-, Mott-Hubbard- und Anderson-Übergänge [4]. Die klassische Physik und Bandstruktur-Rechnungen beschreiben den Zustand am Ursprung des Koordinatensystem, die Situation für den realen Festkörper wird durch einen beliebigen Punkt im 3D-Raum dargestellt, d. h. jede unserer bisherigen Beschreibungen ist damit unvollständig. Umgekehrt bedeutet dies, dass dort, wo unsere Beschreibung durch Modelle versagt, am meisten zu lernen ist.

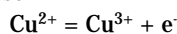
Eine andere Frage ist, welche Substanzgruppen Metall-Nichtmetall-Übergänge aufweisen und ob es überhaupt erstrebenswert sein kann, Systeme zu synthetisieren, die man ohnehin nicht versteht (Forschung, die die Welt nicht braucht?). Die Frage nach den Substanzgruppen lässt sich schwer erschöpfend beantworten, aber man kann natürlich qualitativ abschätzen und auch berechnen, welche Eigenschaften für eine Verbindung oder Substanzgruppe zu erwarten sind. Generell gilt, dass eine Bedingung für das Auftreten eines Metall-Nichtmetall-Übergangs eine relativ hohe Zustandsdichte am Fermi-Niveau ist. Da sehr viele elektronisch interessante physikalische Effekte (z. B. Supraleitung, Valenzfluktuationen, Riesenmagnetwiderstand, hohe thermoelektrische Effekte etc.) ebenfalls eine große Zustandsdichte am Fermi-Niveau erfordern, treten all diese Effekte gehäuft in bestimmten Substanzgruppen (z. B. Schichtchalkogenide, Perowskit-analoge Verbindungen mit niederdimensional verknüpften Strukturbausteinen) auf, in denen die Zusammensetzung, die Topologie der Atomanordnung und die Symmetrie der Struktur „günstige“ Bedingungen ein großes $N(E_F)$ schaffen. In welcher Richtung sich das System stabilisiert, wird durch die Zusammensetzung geregelt, die für die elektronische Feinabstimmung verantwortlich ist. Generell gilt aber, dass eine große Zustandsdichte am Fermi-Niveau bevorzugt in niederdimensionalen Strukturen auftritt (d. h. man würde – überspitzt formuliert – weder einen neuen Hochtemperatur-Supraleiter in der Gruppe der Polychalkogenide suchen noch erwarten, dass ein neuer Supraleiter im Diamant-Typ kristallisiert).

Abbildung 23 zeigt ein generisches Schema der elektronischen Struktur einer Verbindung im Bereich des Metall-Nichtmetall-Übergangs als Funktion des Verhältnisses U/W von Hubbard- U und Bandbreite W . Für ein kleines U/W -Verhältnis, d. h. bei großer Bandbreite und geringer Elektron-Elektron-Wechselwirkung liefert das Bändermodell eine angemessene Beschreibung der elektronischen Verhältnisse. Bei einer beliebigen Besetzung B des Bands wird die Verbindung metallische Eigenschaften aufweisen. Für spezielle Bandbesetzungen, etwa für $B = 1/2$ bzw. $B = 1/n$ ($n = 2, 3, 4 \dots$) im Fall einer 1D-Verbindung, kann bei ausreichend großer Bandbreite durch eine periodische Gitterverzerrung (Ladungsdichtewelle) eine signifikante elektronische Stabilisierung erzielt werden; mit steigendem n nimmt jedoch der Grad der Stabilisierung ab, für $n = 2$ wäre die Stabilisierung maximal. Die Bedingung für metallisches Verhalten ist also hier eine große Bandbreite unter Umgehung von Bandbesetzungen B , die zur Bildung einer Ladungsdichtewelle führen. Bei starker Elektron-Elektron-Wechselwirkung (bei großem U/W -Verhältnis) tritt die Elektronenlokalisierung, d. h. die Bildung eines antiferromagnetischen Nichtleiters als Konkurrenzeffekt auf, wobei die beiden Teilbänder durch die Energielücke $\Delta E = U$ getrennt sind. Der Antiferromagnet bei $B = 1/2$ bildet dabei das einfachste Beispiel für eine **Spindichtewelle**; hier haben die Spins benachbarter Zentren alternierend unterschiedliches Vorzeichen [1,3].

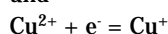
Interessant ist das physikalische Verhalten einer Verbindung im Bereich des Metall-Nichtmetall-Übergangs, d. h. wenn das Leitungsband nur näherungsweise halb besetzt ist. Diese Situation lässt sich z. B. durch p - oder n -Dotierung erreichen. Dabei sind zwei elektronische Extreme zu unterscheiden: Wenn das U/W -Verhältnis groß ist und das Bändermodell eine gute Beschreibung der elektronischen Verhältnisse liefert, ändert sich lediglich die Besetzung des Leitungsbands, und die Ladungsdichtewelle wird unterdrückt. Ist das U/W -Verhältnis groß, so sind die Elektronen lokalisiert, und ein zusätzliches Elektron bzw. Loch (Defektelektron) kann zu einer Gitterverzerrung an der Stelle führen, an der das Elektron eingefangen ist (dies wird als „**kleines Polaron**“ bezeichnet). Die Situation ist in Wahrheit komplizierter, denn Unordnung (durch das Dotierungsmittel), Änderung der Bandbreite W und Elektron-Elektron-Abstoßung treten als Faktoren ebenfalls in Erscheinung. Beispiele für Systeme dieser Art sind die Hochtemperatur-Supraleiter $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$). Hier wird durch Einbau des Erdalkalimetalls A bei einem kritischen Wert von x ein Metall-Nichtmetall-Übergang durchlaufen. Eine Erklärung basiert auf dem effektiven U , das mit steigendem Dotierungsgrad x zunimmt. Alternativ kann man von einem Mott-Übergang sprechen, der bei einer kritischen Coulomb-Abschirmung auftritt, die von der Dotierung abhängt [1,5,10].

Trägt man die Temperaturabhängigkeit der in diesem System beobachteten Effekte in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad x auf, so erkennt man, dass viele der bisher beschriebenen Phänomene wirksam sind. Die Struktur von

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (Abbildung 23) besteht aus elektronisch aktiven CuO_2 -Schichten, in denen eckenkondensierte CuO_6 -Oktaeder vorliegen, und $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}$ -Bausteinen, die als eine Art Elektronenreservoir fungieren. Das undotierte La_2CuO_4 sollte als d^9 -System metallische Eigenschaften besitzen. Kupfer befindet sich hier formal als Cu^{2+} – in oktaedrischer Sauerstoff-Koordination; das e_g -Teilband ist damit zu 3/4 besetzt. Tatsächlich ist undotiertes La_2CuO_4 halbleitend, d. h. nach dem Hubbard-Modell unterscheiden sich wegen der starken Elektron-Elektron-Wechselwirkung die mit den Pro-



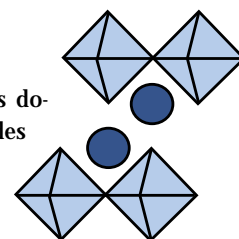
und



verknüpften Energien durch das Hubbard- U [2,11].

Abb. 22 illustriert die elektronische Struktur des dotierten $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Teil a zeigt die Situation im Bild des klassischen Bändermodells also unter Vernachlässigung der Elektronenkorrelation. Durch die p -Dotierung verschiebt sich das Fermi-Niveau zu niedrigeren Energien. Schalten wir nun die Wechselwirkung zwischen den Elektronen ein (Teil b), treten die beiden Hubbard-Teilbänder in Erscheinung, wobei das untere vollständig besetzt, das obere Teilband unbesetzt ist; die p -Dotierung äußert sich durch das Auftreten von Lochzuständen im $2p$ -Band des Sauerstoffs. Im letzten Schritt (Abbildung 22c) wird das Mischen von $3d$ -Zuständen des Kupfers und $2p$ -Zuständen des Sauerstoffs berücksichtigt. Dadurch wird ein Teil der Zustände energetisch abgesenkt, ein anderer Teil angehoben. Als Ergebnis bildet sich ein schmales, halbbesetztes Cu-zentriertes Störstellenband oberhalb des O- $2p$ -Bands, das in starkem Umfang zur hohen Zustandsdichte am Fermi-Niveau beiträgt.

Ein ähnliches Diagramm lässt sich auch für den Grenzfall breiter Bänder aufstellen. Klassisches Beispiel sind hier die Schichtchalcogenide MQ_2 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$). Die 2H-Varianten der Dichalcogenide von Metallen der Gruppe 5 kristallisieren im MoS_2 -Typ und enthalten d^1 -Systeme in trigonal-prismatischer Schwefel-Koordination, d. h. das unterste Teilband, das aus den a_1 -Zuständen des d -Orbitalsatzes der Metalle hervorgeht, ist halb besetzt. Die elektropositiven Übergangsmetalle Niob und Tantal haben breite $4d$ - bzw. $5d$ -Bänder, so dass das Bändermodell eine adäquate Beschreibung der elektronischen Verhältnisse in den Dichalcogeniden liefert. Das U/W -Verhältnis ist relativ klein, und die MQ_2 -Systeme sind damit für das Auftreten von Ladungsdichtewellen prädestiniert. Im unteren Temperaturbereich treten mehrere Ladungsdichtewellen auf, die jedoch bei Anwendung geringer Drücke (im wahrsten Sinne des Wortes) unterdrückt werden. Dies ist bildlich dadurch zu erklären, dass sich die Atome unter Druck stärker annähern und damit die elastischen Kräfte, die für das Auftreten der geometrischen Verzerrung not-



INTERNET

www.uni-mainz.de/FB/Chemie/AK-Tremel

wendig sind, zunehmen. Darüber hinaus vergrößert sich durch den äußeren Druck die Überlappung der Atomorbitale, so dass die Bandbreite zunimmt und sich der metallische Charakter erhöht. Durch Dotierung (z. B. bei Ersatz von Nb durch Zr oder Einlagerung von Alkalimetallen) lässt sich die Besetzung des Leitungsbandes variieren; auch so kann die Ladungsdichtewelle unterdrückt werden. Ein generisches Phasendiagramm zeigt nun die Ladungsdichtewelle (statt des Hubbard-Übergangs) als Konkurrenzeffekt zur Supraleitung (Abbildung 23).

Zusammenfassung

Wir haben zu zeigen versucht, dass es sich lohnt, über den Tellerrand des eigenen Fachgebietes zu schauen und Einblicke in die Festkörperphysik zu gewinnen. Viele scheinbar komplizierte Effekte der Festkörperphysik lassen sich in Bildern der Chemie darstellen [9]; mehr noch, viele Dinge können ausgehend von molekularen Vorstellungen verstanden werden. Eine Grundvorstellung, die R. Hoffmann und J. Burdett in ihren Arbeiten immer wieder hervorgehoben haben, ist, dass Festkörper nichts als Moleküle sind: anorganische Polymere, also Makromoleküle, aber eben nur das [2,6]. Dies dokumentiert sich sowohl in der Darstellung der elektronischen Strukturen im Bild von Blochfunktionen und Zustandsdichten wie auch darin, dass man oft mit einem einfachen Kristallfeld-Ansatzes ein erstaunlich präzises Bild der elektronischen Eigenschaften von Festkörpern erhalten kann. Ein klares Bild der Symmetrie und des strukturellen Aufbaus von Festkörpern ermöglichen die Vorhersage oder zumindest die Erklärung von Phänomenen, die der Chemiker bisher eher im Zuständigkeitsbereich des Physikers angesiedelt sah. Dieses Wissen kann bei der Synthese neuer Verbindungen nützlich sein.

Literatur

- [1] P. A. Cox, *The Electronic Structure of Solids*, Oxford University Press, Oxford, **1987**.
- [2] J. K. Burdett, *Chemical Bonding in Solids*, Oxford University Press, Oxford, **1995**.
- [3] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, Freeman, San Francisco, **1980**.
- [4] C. N. R. Rao, J. Gopalakrishnan, *New Directions in Solid State Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, **1997**.
- [5] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia, **1976**.
- [6] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 871-906.
- [7] S. L. Altmann, *Band Theory of Solids: An Introduction from the Point of View of Symmetry*, Oxford University Press, Oxford, **1991**.
- [8] J. Rouxel, in *Advances in the Synthesis and Reactivity of Solids*, Hrsg.: T. E. Mallouk, Band 2, **1994**, 27-92.
- [9] H. Endres, *Chemische Aspekte der Festkörperphysik*, Springer Verlag, Berlin, **1984**.
- [10] G. Burns, *Solid State Physics*, Academic Press, San Diego, **1990**.
- [11] G. Burns, *High-Temperature Superconductivity – An Introduction*, Academic Press, San Diego, **1992**.
- [12] A. Bunde, H. E. Roman, *Phys. unserer Zeit*, **1996**, *27*, 246-256.

Autoren

Dr. E.W. Finckh studierte Chemie in Mainz und Toronto. Nach dem Diplom (1993) und der Promotion (1998) bei W. Tremel in Mainz ist er nun bei einer Unternehmensberatung beschäftigt.

Prof. Dr. R. Seshadri studierte Chemie an der Universität Delhi und am Indian Institute of Science in Bangalore und promovierte 1995, 1995-1996 Postdoktorand am Laboratoire CRISMAT in Caen (Frankreich) und 1997-1998 an der Universität Mainz. Seit 1999 Assistant Professor am Indian Institute of Science in Bangalore. Seine Arbeitsgebiete betreffen die präparative Festkörperchemie mit spezieller Berücksichtigung der elektronischen Eigenschaften von Festkörpern sowie die Biomineralisation.

Prof. Dr. Wolfgang Tremel, geb. 1955 in Herford/Westf., Chemiestudium in Bielefeld und Münster, 1980 Diplom, 1984 Promotion zum Dr. rer. nat. an der Universität Münster, 1984 Postdoktorand am DESY(HASYLAB), 1984-86 Postdoktorand an der Cornell University, 1989 Gastwissenschaftler am Ames Laboratory (Iowa, USA), 1987-91 wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Münster, 1993 Habilitation für das Fach Anorganische Chemie, seit 1991 Universitätsprofessor in Mainz. Seine Arbeitsgebiete betreffen die präparative Festkörperchemie mit spezieller Berücksichtigung der elektronischen Struktur von Festkörpern, Biomineralisation und Oberflächenchemie.

Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. Wolfgang Tremel, Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie, Universität Mainz, Duesbergweg 10-14, D-55099 Mainz, Fax: + 49 (0) 6131 392-3922, E-Mail: tremel@mail.uni-mainz.de