

# Bandstrukturen V: Bandstruktur und Eigenschaften

## Quantenchemische Rechenmethoden: Grundlagen und Anwendungen



[http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Seminare/m+k\\_bs\\_V.pdf](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Seminare/m+k_bs_V.pdf)

Caroline Röhr

Universität Freiburg, Institut für Anorganische und Analytische Chemie

SS 2023

## ① Klassische Halbleiter

## ② Schmalbandhalbleiter, Thermoelektrika

## ③ Metalle und Legierungen

Parameter der elektronischen Strukturen, Einfluss der Temperatur

Thermodynamik, spezifische Wärme  $c_e$

Transporteigenschaften: Wärme- und elektronische Leitfähigkeit

## ④ Supraleiter

$\text{Nb}_3\text{Sn}$

$\text{MgB}_2$

## ⑤ Systeme mit offenen $d/f$ -Schalen

MOTT-Isolatoren und der Parameter  $U$

Übergangsmetall-Verbindungen, HUBBARD-MOTT-Modell

Magnetische Ordnung

## ⑥ Zusammenfassung

- ▶ P. A. Cox: The Electronic Structure of Solids, Oxford University Press, Oxford, Reprint (2005).
- ▶ A. P. Sutton: Elektronische Struktur in Materialien, Wiley (1996).
- ▶ U. Mizutani: Introduction to the Electron Theory of Metals, Cambridge (2001).
- ▶ W. Tremel, R. Seshadri, E. W. Finckh: *Chemie in unserer Zeit* **35**, 42-58 (2001).
- ▶ Lehrbücher der Festkörper- und Materialchemie
  - ▶ A. West: Solid State Chemistry and its Application, Wiley, 2. Auflage (2014).
  - ▶ R. D. Tilley: Understanding solids: The science of materials, 3. Aufl., Wiley (2021).
  - ▶ PDF-Materialien zur Vorlesung *Festkörperchemie\** (SS2022)
- ▶ Lehrbücher der Festkörper-Physik (z.B. Ch. Kittel, A. Marx, etc.)
  - ▶ N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, D. Wei: Solid State Physics, Cengage Learning Asia (2016).

---

\*[http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/fk\\_chemie\\_0.html](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/fk_chemie_0.html)

## ① Klassische Halbleiter

## ② Schmalbandhalbleiter, Thermoelektrika

## ③ Metalle und Legierungen

Parameter der elektronischen Strukturen, Einfluss der Temperatur

Thermodynamik, spezifische Wärme  $c_e$

Transporteigenschaften: Wärme- und elektronische Leitfähigkeit

## ④ Supraleiter

$\text{Nb}_3\text{Sn}$

$\text{MgB}_2$

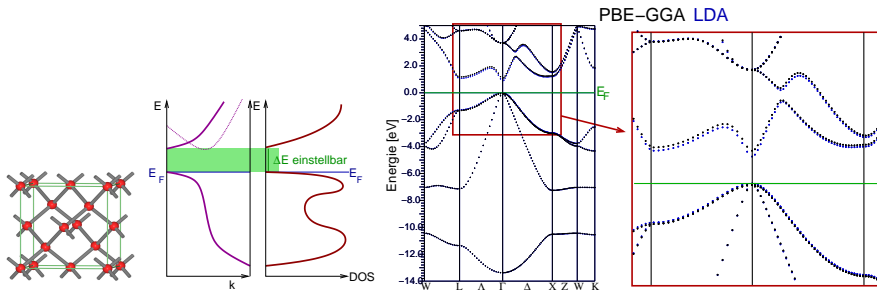
## ⑤ Systeme mit offenen $d/f$ -Schalen

MOTT-Isolatoren und der Parameter  $U$

Übergangsmetall-Verbindungen, HUBBARD-MOTT-Modell

Magnetische Ordnung

## ⑥ Zusammenfassung



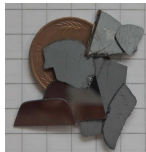
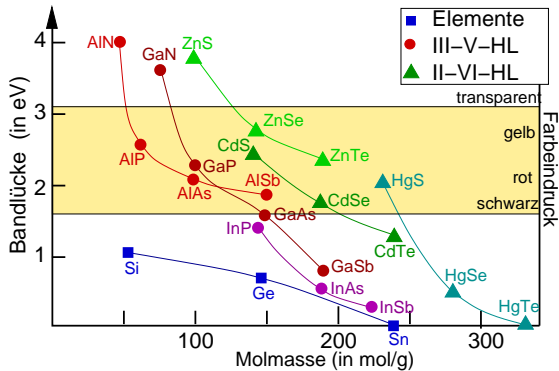
► klassische Halbleiter: Si, Ge, III-V-Halbleiter

- Diamantstruktur (CN=4, kubisch, Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$  bzw.  $F\bar{4}3m$ )
- breites VB mit  $s$ - $p$ -Mischung
- VB-Oberkante mit  $\sigma$ - $p$ -Charakter  $\mapsto$  von  $\Gamma$  fallend
- LB-Unterkante  $\mapsto$  unterschiedliche Bandverläufe
- $\Delta E = E_g$  bei III-V-HL durch Phasenbreiten variabel

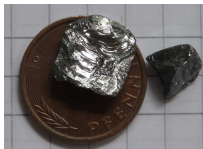
► Wunsch: einstellbare Größe und Typ (i/d) der Bandlücke ('Band Gap Design')

# Größe der Bandlücke (aus DOS)

Substanz (Modifikation)	Typ der BL	$E_g$ [eV] bei 0 K
C (Diamant)	i	5.4
Si	i	1.17
Ge	i	0.744
Sn ( $\alpha$ )	d	0.08
As, Sb, Bi		0
Se	d	1.74
Te	d	0.33
GaP	i	2.26
GaAs	d	1.42
InAs	d	0.36
InSb	d	0.17
CdS	d	2.582
CdSe	d	1.840
CuInSe <sub>2</sub> (CIS)	d	1.02



GaAs



InSb



CuInSe<sub>2</sub>

# Bandlücke und Farbigkeit: Pigmente

- ▶ Salze mit Bandlücken zwischen 1.6 eV ( $12\,500\text{ cm}^{-1}$ ) und 3.1 eV ( $25\,000\text{ cm}^{-1}$ )
- ▶ hohe Übergangswahrscheinlichkeiten
- ▶ VB  $\rightarrow$  LB = Charge-Transfer-Übergänge am  $\Gamma$ -Punkt
  - ▶ z.B. Sulfide von Metallen mit vollständig besetzten  $d$ -Schalen



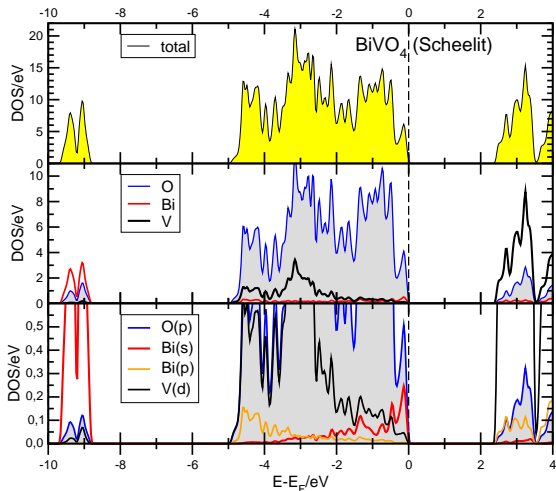
$\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$



$\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$

Pigment	CT-Übergang	beteiligte Bänder $L \rightarrow M$
Cadmiumgelb (CdS)	$\text{Cd}^{2+}\text{S}^{2-} \longrightarrow \text{Cd}^+\text{S}^-$	$\text{S}(p) \rightarrow \text{Cd}(5s)$
Zinnober (HgS)	$\text{Hg}^{2+}\text{S}^{2-} \longrightarrow \text{Hg}^+\text{S}^-$	$\text{S}(p) \rightarrow \text{Hg}(6s)$
Auripigment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ )	$\text{As}^{3+}\text{S}^{2-} \longrightarrow \text{As}^{2+} + \text{S}^-$	$\text{S}(p) \rightarrow \text{As}(5s)$
Massicot (PbO)	$\text{Pb}^{2+}\text{S}^{2-} \longrightarrow \text{Pb}^+\text{S}^-$	$\text{O}(p) \rightarrow \text{Pb}(6s)$
$\text{BiVO}_4$	$[\text{V}^{5+}\text{O}_4^{2-}]^{3-} \longrightarrow [\text{V}^{4+}\text{O}_3^{2-}\text{O}^-]^{3-}$	$\text{O}(p) \rightarrow \text{V}(3d) ??$

# Beispiel: Bi-Vanadat, $\text{BiVO}_4$ (tetragonaler Scheelit-Typ)



Klinobisvanit

## Polymorphie von $\text{BiVO}_4$ <sup>2</sup>:

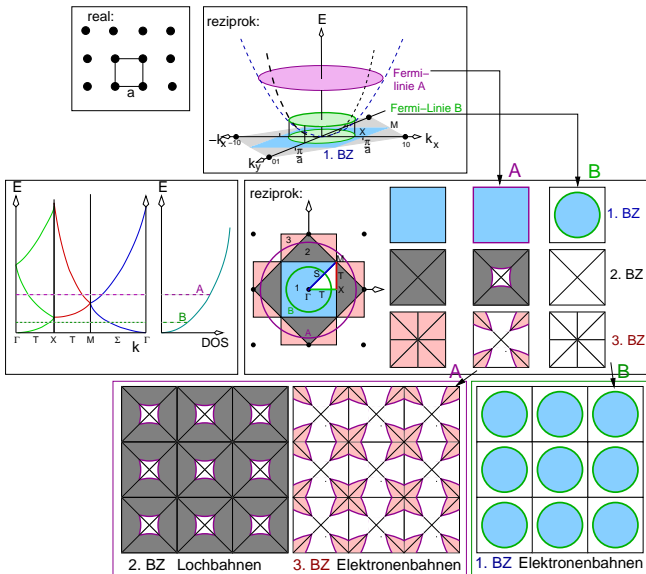
- ① Scheelit ( $\text{CaWO}_4$ ) Typ (ts:  $I4_1/a$ ,  $5 \times 5 \times 11$  Å); 2.34 eV
- ② Klinobisvanit (ms:  $I2/a$ ,  $5 \times 5 \times 11$ ,  $\beta \approx 90^\circ$ ); 2.40 eV
- ③ Dreyerit (tz: Zirkon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) Typ,  $I4_1/amd$ ,  $7 \times 7 \times 4$  Å); 2.90 eV
- ④ Pucherit ( $Pnca$ ,  $5 \times 5 \times 12$  Å, nur natürlich)
- ⑤ Fergusonit (orthorhombisch, nur natürlich)

<sup>1</sup> APW+lo, 5000  $k$ -Punkte, Engel-Vosko-GGA WIEN2K; <sup>2</sup> Anwendung in der Fotokatalyse diskutiert





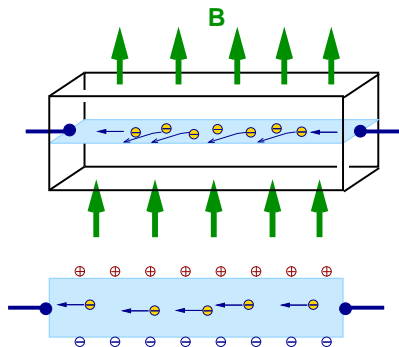
# Art der Ladungsträger: periodisches Zonenschema



Lochbahnen:  
konkav im  $k$ -Raum

Elektronenbahnen:  
konvex im  $k$ -Raum

# HALL-Effekt: Messung der Art der Ladungsträger



- ▶ Ablenkung bewegter Ladungsträger im magnetischen Feld
- ▶ Vorzeichen des HALL-Koeffizienten  $\mapsto$  Art der Ladungsträger
- ▶ Größe  $\propto \frac{1}{\text{Ladungsträgerdichte}}$
- ▶ für typische Metalle:
  - ▶ Cu: Ladungsträger sind  $e^-$  (HALL-Koeffizient  $\ominus$ )
  - ▶ Al, In: Ladungsträger sind Löcher (HALL-Koeffizient  $\oplus$ )

- ▶ spezifische Leitfähigkeit  $\sigma$  von Eigenhalbleitern

$$\sigma_i = en_i(\mu_e + \mu_h)$$

- ▶  $\mu$ : Beweglichkeit der Ladungsträger (bei HL weniger wichtig)

- ▶  $e^-$  besser beweglich als Löcher (h):  $\mu \sim \frac{1}{m_{\text{eff}}}$
- ▶ gering bei großen Massen
- ▶ groß bei kleinen Bandlücken
- ▶ typische Werte
  - klein: Si:  $1350 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
  - groß: PbTe:  $5 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$

- ▶  $n_i$ : Zahl der Ladungsträger =  $f(T, m_{\text{eff}}, E_g)$  (primär entscheidend)

$$n_i \sim T^{3/2} m_{\text{eff}}^{3/4} e^{-\frac{E_g}{2kT}}$$

- ▶  $E_g$ : = 4 eV  $\mapsto 10^{-35} e^-/\text{\AA}^3$
  - ▶  $E_g$ : = 0.25 eV  $\mapsto 10^{-2} e^-/\text{\AA}^3$
  - ▶  $m_{\text{eff}}$ : intrinsische HL  $\mapsto$  mehr Ladungsträger bei größeren Massen
- ▶ wegen großer Beweglichkeit der  $e^-$  gegenüber Löchern  
 $\mapsto$  Form und effektive Masse der LB-Unterkante wichtig

- ▶ **intrinsischer HL** bei  $T \neq 0$ :
  - ▶ wenige  $e^-$  in LB-Unterkante
  - ▶ wenige Löcher in der VB-Oberkante
- ▶ **dotierte HL**:
  - ▶ p-HL: Depopulation der VB-Oberkante
  - ▶ n-HL: Population der LB-Unterkante
- ▶  $E$ -Eigenwerte für  $e^-$  im potentialfreien Kasten:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$$

- ▶ d.h. Bandsteigung bei beliebigem  $k$

$$\frac{dE}{dk} = \underbrace{\frac{\hbar^2}{m_e}}_{\text{Steigung}} k$$

- ▶ flache Bänder  $\mapsto$  größere effektive Masse  $m_{\text{eff}}$   $\mapsto$  stärker gebundene  $e^-$
- ▶  $\mapsto$  im  $\vec{E}$ -Feld größerer Impulsübertrag auf Gitter

# Form der FERMI-Fläche (Gradient der Bänder)

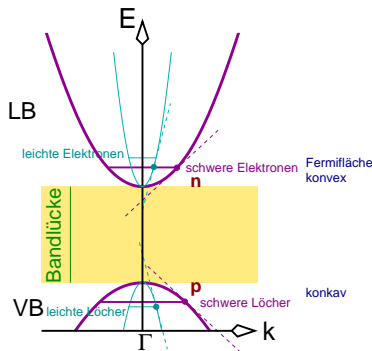
- ▶ Steigung der VB-Oberkante und der LB-Unterkante wichtig
- ▶ 1D, am  $\Gamma$ -Punkt ( $k=0$ ) gilt in guter Näherung

$$\text{LB: } E = E_{\text{LB}}^0 + \frac{\hbar}{2m_{\text{eff}}} k^2$$

$$\text{VB: } E = E_{\text{VB}}^0 - \frac{\hbar}{2m_{\text{eff}}} k^2$$

## ▶ 3D

- ▶ FERMI-Flächen  $\mapsto$  Ellipsoide
- ▶  $m_{\text{eff}} \mapsto$  Tensor  $M$
- ▶ Hauptachsen (effektive Massen  $m_{\text{eff}}$ ) z.T. sehr unterschiedlich
- ▶ Beispiele für  $m_{\text{eff}}$  (relativ zu  $m_{e-}$ )
  - ▶ InSb: 0.015 (leicht, metallisch, nahe NFE)
  - ▶ InAs: 0.026
  - ▶ GaAs: 0.066 (schwer)
  - ▶ InP: 0.073 (schwer, kovalent, flache Bänder)
  - ▶  $\text{Cu}_2\text{O}$ : 0.99 (sehr schwer, ionisch, flache Bänder)

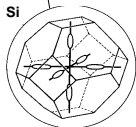
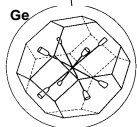
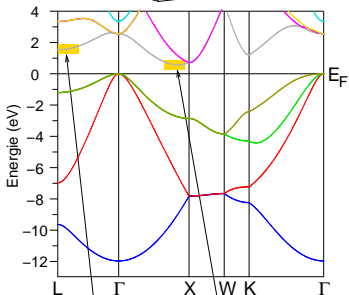
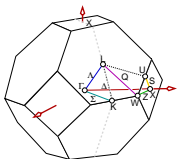


$m_{\text{eff}}$  beeinflusst ...

- ▶ ... die Beweglichkeit  $\mu$  wegen  $\mu \sim \frac{1}{m_{\text{eff}}}$
- ▶ ... Ladungsträgerkonzentration  $n_i$  wegen  $n_i \sim m_{\text{eff}}^{3/4}$

... unterschiedlich:

Bindungstyp	Bänder	Hauptachse	Krümmung	$m_{\text{eff}}$	$n_i$	$\mu$
metallisch	steil	klein	groß	klein	klein	groß
kovalent/ionisch	flach	groß	klein	groß	groß	klein



## ▶ Si\* (indirekter HL)

### ▶ LB: 6 'Zigarren' bei [001] (X)

- ca. 80 % vom Zonenzentrum entfernt
- $e^-$ -Bahnen (konvex im  $k$ -Raum)
- $m_L = 1.0 m_e$ ;  $m_T = 0.2 m_e$   
( $L$ =longitudinal,  $T$ =transversal zur 'Zigarren' Achse)

### ▶ VB: 2 Arten von Löchern bei $\Gamma$ ( $k=0$ )

- $m_{\text{eff}}$  groß:  $m_L = 0.49 m_e$ ;  $m_T = 0.16 m_e$
- mehr Ladungsträger  $\mapsto$  **Elektronik**

## ▶ Ge (indirekter HL)

### ▶ LB: Ellipsoide auf 6-Eckflächen [111] (L)

- $m_L = 1.6 m_e$ ;  $m_T = 0.08 m_e$

## ▶ InSb

### ▶ LB-Minimum am $\Gamma$ -Punkt $\mapsto$ direkter HL

### ▶ steile Bandränder, große Krümmung, weniger Ladungsträger

### ▶ $\mapsto$ kleine effektive Massen $m_{\text{eff}} = 0.015 m_e$

### ▶ $\mapsto$ **Optoelektronik**, auch wegen direkter BL

\* WIEN2K-Demo: FERMI-Fläche Si-LB.



## ① Klassische Halbleiter

## ② Schmalbandhalbleiter, Thermoelektrika

## ③ Metalle und Legierungen

Parameter der elektronischen Strukturen, Einfluss der Temperatur

Thermodynamik, spezifische Wärme  $c_e$

Transporteigenschaften: Wärme- und elektronische Leitfähigkeit

## ④ Supraleiter

$\text{Nb}_3\text{Sn}$

$\text{MgB}_2$

## ⑤ Systeme mit offenen $d/f$ -Schalen

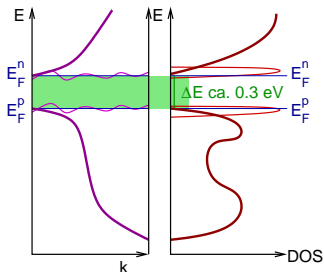
MOTT-Isolatoren und der Parameter  $U$

Übergangsmetall-Verbindungen, HUBBARD-MOTT-Modell

Magnetische Ordnung

## ⑥ Zusammenfassung

Wunsch: maximal großer  $ZT$ -Wert, je ein  $p$ - und ein  $n$ -HL:



$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T$$

- ▶  $S$  = SEEBECK-Koeffizient:  $S \propto \frac{1}{\text{DOS}(E_F)} \frac{\delta \text{DOS}(E_F)}{\delta E}$   
groß bei Isolatoren !
- ▶  $\sigma$  = elektronische Leitfähigkeit:  $\sigma \propto \text{DOS}(E_F)$   
groß bei Metallen !
- ▶  $\kappa$  = Wärmeleitfähigkeit:  $\kappa = \kappa_e + \kappa_{\text{Gitter}}$
- ▶  $\kappa_e \propto \sigma T$  (WIEDEMANN-FRANZ'sches Gesetz)

- ▶ Kompromiss: gleiche Zustandsdichte, höhere Steigung
- ▶ hohe Symmetrie, da Bänder mit hoher Entartung
- ▶ 'nano' und div. nicht/teilkristalline Materialien, 'Rattling cations' für Phononenstreuung  $\mapsto$  'Elektronenkristall' – 'Phononenglas'

## ① Klassische Halbleiter

## ② Schmalbandhalbleiter, Thermoelektrika

## ③ Metalle und Legierungen

Parameter der elektronischen Strukturen, Einfluss der Temperatur

Thermodynamik, spezifische Wärme  $c_e$

Transporteigenschaften: Wärme- und elektronische Leitfähigkeit

## ④ Supraleiter

$\text{Nb}_3\text{Sn}$

$\text{MgB}_2$

## ⑤ Systeme mit offenen $d/f$ -Schalen

MOTT-Isolatoren und der Parameter  $U$

Übergangsmetall-Verbindungen, HUBBARD-MOTT-Modell

Magnetische Ordnung

## ⑥ Zusammenfassung

## ① Klassische Halbleiter

## ② Schmalbandhalbleiter, Thermoelektrika

## ③ Metalle und Legierungen

Parameter der elektronischen Strukturen, Einfluss der Temperatur

Thermodynamik, spezifische Wärme  $c_e$

Transporteigenschaften: Wärme- und elektronische Leitfähigkeit

## ④ Supraleiter

$\text{Nb}_3\text{Sn}$

$\text{MgB}_2$

## ⑤ Systeme mit offenen $d/f$ -Schalen

MOTT-Isolatoren und der Parameter  $U$

Übergangsmetall-Verbindungen, HUBBARD-MOTT-Modell

Magnetische Ordnung

## ⑥ Zusammenfassung

## ① Bandstruktur

- ▶ breite Bänder mit hoher Dispersion
- ▶ große Bandsteigungen
- ▶ Bänder kreuzen  $E_F$

## ② Zahl der 'freien' VB-Elektronen ( $N$ )

- ▶ alle Elektronen des Valenzbands (Na: 1/Atom, Al: 3/Atom etc.)

## ③ tDOS am FERMI-Niveau ( $\text{DOS}(E_F)$ )

- ▶ hohe tDOS bei  $E_F$  typisch für Metalle
- ▶ auch oberhalb  $E_F$  weitere unbesetzte Zustände durch:
  - teilbesetzte Bänder (Na, Li, K usw.)
  - überlappende Bänder (z.B. Be, Ca, die meisten TM usw.)
- ▶ viele physikalische Eigenschaften direkt abhängig von  $\text{DOS}(E_F)$

## ④ Absolutwert von $E_F$ ( $E_F$ )

- ▶ wichtig für viele thermodynamische Eigenschaften
- ▶ = 'chemisches Potential'

## ⑤ FERMI-Flächen

- ▶ aus Absolutwert von  $E_F$  abgeleitete Größen:

- ▶ FERMI-Geschwindigkeit  $v_F$  nach  $E_F = \frac{1}{2}mv_F^2$  (1)

- ▶ 'virtuelle' FERMI-Temperatur  $T_F$  nach  $E_F = k_B T_F$  (2)

mit  $k_B = \frac{R}{L} = 1.4 \cdot 10^{-23}$  J/K

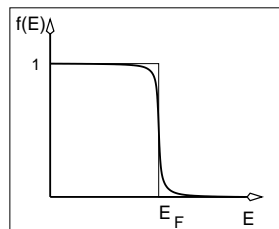
- ▶ typische Werte dieser Größen in Metallen:

Metall	$e^-$ -Konzentration [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$k_F$ [ $\text{m}^{-1}$ ]	FERMI-Geschwindigkeit [ $\text{cm s}^{-1}$ ]	$E_F$ [eV]	$T_F$ [K]
Na	$2.65 \cdot 10^{22}$	$0.92 \cdot 10^{10}$	1.07	3.23	$3.75 \cdot 10^4$
Cu	$8.45 \cdot 10^{22}$	$1.36 \cdot 10^{10}$	1.57	7.00	$8.12 \cdot 10^4$
Ca	$4.60 \cdot 10^{22}$	$1.11 \cdot 10^{10}$	1.28	4.68	$5.43 \cdot 10^4$
Al	$18.06 \cdot 10^{22}$	$1.75 \cdot 10^{10}$	2.02	11.63	$13.49 \cdot 10^4$
Sn	$14.48 \cdot 10^{22}$	$1.62 \cdot 10^{10}$	1.88	10.03	$11.64 \cdot 10^4$

- ▶  $e^-$  (= FERMIONEN)  $\mapsto$  folgen FERMI-DIRAC-Statistik\*
- ▶ mit der Verteilungsfunktion:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_F}{k_B T}}}$$

- ▶  $f(E)$ : Wahrscheinlichkeit, dass Niveau der Energie  $E$  (bei Temperatur  $T$ ) besetzt ist
- ▶ da:  $E_F \approx 10$  eV und  $k_B T$  bei Raumtemperatur  $\approx 0.025$  eV
- ▶  $\mapsto$  nur  $e^-$  nahe  $E_F$  können angeregt werden
- ▶ tieferliegende Zustände ohne Bedeutung für thermodynamische Eigenschaften
- ▶ FERMI-Fläche wichtig für viele Eigenschaften
- ▶ grundsätzlich (bei Halbleitern): Bandlücken  $< 0.03$  eV bei RT irrelevant



\* dagegen Boltzmann:  $\frac{N_1}{N_0} \propto e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$

# DOS bei $T \neq 0$ K (qualitativ)

- ▶ bei  $T$ -Erhöhung  $\mapsto$  nur wenige  $e^-$  im Bereich von  $k_B T$  um  $E_F$  anregbar
  - ▶  $N =$  Zahl der  $e^-$  bei  $E_F = k_B T_F$
  - ▶  $N_{na} =$  Zahl der  $e^-$  bei  $E_{na} = k_B(T_F - T)$
- ▶ für die DOS freier Elektronen (FERMI-Gas) gilt

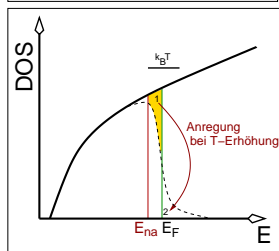
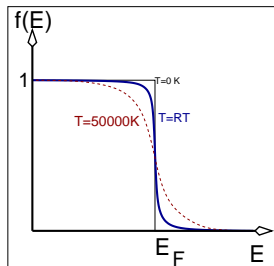
$$\text{DOS}(E_F) = \frac{3N}{2E_F} \quad (3)$$

- ▶ bei ungefähr gleichbleibender DOS bei  $E_F$  und  $E_{na} \mapsto N \propto E$
- ▶ Verhältnis der Zahl angeregter ( $N_a$ ) zur Gesamtzahl der  $e^-$   $N$  bei der Energie  $E_F$ :

$$\frac{N_a}{N} = \frac{N - N_{na}}{N} = \frac{T_F - (T_F - T)}{T_F} = \frac{T}{T_F}$$

- ▶ also: Anteil angeregter  $e^-$  bei  $T$ :  $\frac{T}{T_F}$

z.B. Al:  $E_F = 11.63$  eV  $\mapsto T_F = 134\,900$  K  $\mapsto$  bei RT nur 0.02 % aller  $e^-$  angeregt





① Klassische Halbleiter

② Schmalbandhalbleiter, Thermoelektrika

③ Metalle und Legierungen

Parameter der elektronischen Strukturen, Einfluss der Temperatur

Thermodynamik, spezifische Wärme  $c_e$

Transporteigenschaften: Wärme- und elektronische Leitfähigkeit

④ Supraleiter

$Nb_3Sn$

$MgB_2$

⑤ Systeme mit offenen  $d/f$ -Schalen

MOTT-Isolatoren und der Parameter  $U$

Übergangsmetall-Verbindungen, HUBBARD-MOTT-Modell

Magnetische Ordnung

⑥ Zusammenfassung

## Spezifische Wärme $c_v$ der $e^-$ in Metallen ( $c_e$ )

- ▶  $c_v$  viel geringer als erwartet, da nicht alle  $e^-$  anregbar/beitragen  
(DULONG-PETIT Regel:  $c_{\text{mol}} = 24.9 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$  auch für  $e^-$ , unabhängig von  $T$ )
- ▶ jedes der anregbaren  $N \frac{T}{T_F}$  Elektronen  $\mapsto$  thermische Energie  $k_B T$

$$U \approx N \frac{T}{T_F} k_B T$$

- ▶ damit für die Wärmekapazität

$$c_e = \frac{\delta U}{\delta T} \approx N k_B \frac{T}{T_F}$$

- ▶ !! nur der Bruchteil  $\frac{T}{T_F}$  aller  $e^-$  trägt zur spezifischen Wärme bei
- ▶ oder wegen  $\text{DOS}(E_F) \propto \frac{N}{E_F} \propto \frac{N}{T_F}$  (3) mit  $\text{DOS}(E_F)$  formuliert:

$$c_e \propto \text{DOS}(E_F) T$$

- ▶ **exakte Ableitung** (länglich) ergibt für freies Elektronengas:

$$c_e = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F} \quad (4)$$

- ▶ praktisch messbare\* Materialkonstante: **SOMMERFELD-Parameter**  $\gamma$  (aus (4))

$$\gamma = \frac{c_e}{T} = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{1}{T_F}$$

- ▶ daraus  $T_F$  und damit  $E_F$  bestimmbar
- ▶ für Ideal-Fall 'freies Elektronengas'  $\mapsto \gamma_{\text{frei}} \propto m_e$
- ▶ für reale Metalle: Ermittlung einer 'effektiven thermischen Masse'  $m_{\text{th}}$

$$\frac{\gamma_{\text{exp}}}{\gamma_{\text{frei}}} = \frac{m_{\text{th}}}{m_e}$$

- ▶ Werte für  $m_{\text{th}}$ 
  - ▶ **normale Metalle**: nur geringe Abweichungen von  $m_e$  (in beide Richtungen)
  - ▶ **'schwere FERMIONEN'**:  $\gamma$  bis  $1000 \times$  größer  
z.B.  $\text{CeAl}_3$ ,  $\text{UBe}_{13}$ ,  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  (WW mit  $f$ -Elektronen)  
hohe DOS (z.B. durch  $f$ -Bänder bei  $E_F$ )

---

\*  $T$ -Abhängigkeit von  $c$  bei kleinem  $T$ ; Achsenabschnitt der Gerade  $\frac{c}{T} \equiv T^2; c = c_e + c_{\text{Gitter}} = \gamma T + \delta T^3$

① Klassische Halbleiter

② Schmalbandhalbleiter, Thermoelektrika

③ Metalle und Legierungen

Parameter der elektronischen Strukturen, Einfluss der Temperatur

Thermodynamik, spezifische Wärme  $c_e$

Transporteigenschaften: Wärme- und elektronische Leitfähigkeit

④ Supraleiter

$Nb_3Sn$

$MgB_2$

⑤ Systeme mit offenen  $d/f$ -Schalen

MOTT-Isolatoren und der Parameter  $U$

Übergangsmetall-Verbindungen, HUBBARD-MOTT-Modell

Magnetische Ordnung

⑥ Zusammenfassung

- ▶ Wärmeleitung (Wärmestromdichte  $\mathbf{j}_Q$  in  $[\frac{W}{m^2} = \frac{J}{sm^2}]$ )

$$\mathbf{j}_Q = -\kappa \mathbf{grad}T \quad \text{bzw.} \quad \frac{dQ}{dt} = -\kappa A \frac{dT}{dx}$$

- ▶ aus kinetischer Gastheorie (PC-I) für den Elektronenanteil

$$\kappa_e = \frac{1}{3} c_e v l \quad (5)$$

- ▶  $l$ : mittlere freie Weglänge (z.B. für reines Cu: 300 K: 30 nm; 4K: 3 mm)
- ▶  $v = v_F = \frac{l}{\tau}$ : FERMI-Geschwindigkeit
- ▶ Einsetzen von (4) in (5):

$$\kappa_e = \frac{1}{3} \underbrace{\frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F}}_{=c_e} v_F l$$

- ▶ mit  $E_F = k_B T_F$  folgt

$$\kappa_e = \frac{\pi^2}{6} \frac{N k_B^2 T}{E_F} v_F l$$

- ▶ mit  $E_F = \frac{1}{2} m_e v_F^2$  ergibt sich dann

$$\kappa_e = \frac{\pi^2}{3} \frac{N k_B^2 T}{m_e v_F^2} v_F l = \frac{\pi^2}{3} \frac{N k_B^2 T}{m_e v_F} l \quad (6)$$

- ▶ aus (6) folgt mit  $l = v_F \tau$  ( $\tau$ : Stosszeit) für den elektronischen Anteil an der Wärmeleitfähigkeit von Metallen:

$$\kappa_e = \frac{\pi^2}{3} \frac{N k_B^2 T}{m_e} \tau \quad (7)$$

- ▶ !! alle  $N e^-$  tragen zu  $\kappa_e$  bei !!
- ▶ oder wegen  $\text{DOS}(E_F) \propto \frac{N}{E_F} \propto \frac{N}{m_e v_F^2}$  (3) mit der  $\text{DOS}(E_F)$  formuliert:

$$\kappa_e \propto \text{DOS}(E_F) v_F^2 \tau T$$

- ▶ in **reinen Metallen**:
  - ▶  $\kappa$  bei gewöhnlichen Temperaturen über Gitterschwingungen limitiert ( $\tau$  und  $\kappa_e$  groß,  $\kappa_{\text{Gitter}}$  entscheidend)
- ▶ in **Legierungen**:
  - ▶ kleinere mittlere freie Weglänge
  - ▶  $e^-$ - und Gitter-Anteil etwa vergleichbar (s. Thermoelektrika)

# Werte für die Wärmeleitfähigkeit $\kappa$

	$\kappa$ [W/mK]	linearer therm. Ausdehnungs- koeffizienten [ $\text{K}^{-1} 10^{-6}$ ]
W	178	4.5
Cu	398	16.5
Ag	428	19
Al	247	23.6
Konstantan*	22	
C (Diamant)	3320	
Ge	58.66	5.75
Glas	2	0.5

\* 40 % Ni, 60 % Cu

- ▶ elektrische Leitfähigkeit (Ohm'sches Gesetz)

$$\mathbf{j}_q = -\sigma \mathbf{grad}U \quad \text{bzw.} \quad \frac{dq}{dt} = -\sigma A \frac{dU}{dx}$$

- ▶ mit

$$\sigma = Ne\mu$$

- ▶ und der Beweglichkeit\*  $\mu = \frac{e\tau}{m_e}$  folgt

$$\sigma = \frac{Ne^2\tau}{m_e} \quad (8)$$

- ▶ ! alle Valenzelektronen  $N$  tragen zur Leitfähigkeit bei
- ▶ !  $T$ -Abhängigkeit wird durch  $\tau(T)$  (Stosszeit) bestimmt
- ▶ typische Werte für freie Weglängen  $l$  (hochreine Cu-Einkristalle):
  - ▶ 300 K: 30 nm
  - ▶ 4 K: 3 mm
- ▶ mit FERMI-Geschwindigkeiten  $v_F$  von (Cu bei 4 K)  $1.56 \cdot 10^6$  m/s
- ▶ ergeben sich Stosszeiten  $\tau$  von
  - ▶ 300 K:  $10^{-15}$  s (Stöße der  $e^-$  mit Phononen)
  - ▶ 4 K:  $10^{-9}$  s (Stöße mit Fremdatomen und Gitterfehlern)
- ▶ erklärt  $T$ -Abhängigkeit von  $\sigma$  bei Metallen ( $\sigma$  steigt beim Abkühlen)





# Elektrische Leitfähigkeiten: einige Werte

	$E_g$	Ladungsträgerkonzentration [ $e^-/\text{cm}^3$ ]	$e^-$ -Beweglichkeit $\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	spezifische Leitfähigkeit $\sigma$ [ $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ]	$T_c$ [K] (SL)	$\kappa$ [W/mK]
Si	1.17 (i)		1350	$4 \cdot 10^{-4}$		
Ge	0.744 (i)		3600	$2.2 \cdot 10^{-4}$		
Te	0.33 (d)					
As	0	$2 \cdot 10^{20}$				
Sb	0	$5.5 \cdot 10^{19}$		2.8		
Bi	0	$2.88 \cdot 10^{17}$		1		
K	0	$1.4 \cdot 10^{22}$		$15.9 \cdot 10^6$		
Na	0	$2.65 \cdot 10^{22}$		$23 \cdot 10^6$		
Cu	0	$9.3 \cdot 10^{22}$		$65 \cdot 10^6$		398
Al	0			$38 \cdot 10^6$		247
Hg				$4.4 \cdot 10^6$	4.2	

- ▶ für das Verhältnis von thermischer ( $\kappa_e$ , Gl. (7)) und der elektronischer ( $\sigma$ , Gl. (8)) Leitfähigkeit von Metallen folgt

$$\frac{\kappa_e}{\sigma} = \frac{\frac{\pi^2}{3} \frac{Nk_B^2 T}{m_e} \tau}{\frac{Ne^2 \tau}{m_e}} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} T$$

- ▶ **WIEDEMANN-FRANZ'sches Gesetz**

Das Verhältnis von thermischer zu elektrischer Leitfähigkeit ist direkt proportional zur Temperatur.

Bei konstanter Temperatur sind Wärmeleitfähigkeit und elektrische Leitfähigkeit proportional zueinander.



## ① Klassische Halbleiter

## ② Schmalbandhalbleiter, Thermoelektrika

## ③ Metalle und Legierungen

Parameter der elektronischen Strukturen, Einfluss der Temperatur

Thermodynamik, spezifische Wärme  $c_e$

Transporteigenschaften: Wärme- und elektronische Leitfähigkeit

## ④ Supraleiter

$\text{Nb}_3\text{Sn}$

$\text{MgB}_2$

## ⑤ Systeme mit offenen $d/f$ -Schalen

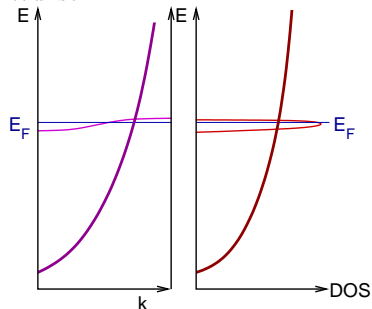
MOTT-Isolatoren und der Parameter  $U$

Übergangsmetall-Verbindungen, HUBBARD-MOTT-Modell

Magnetische Ordnung

## ⑥ Zusammenfassung

Wunsch



## • 2-Bandtheorie:

- ▶ Kreuzung steiler und flacher Bänder genau bei  $E_F$

## • Substanzklassen: [Entdeckungsjahr]

1913 Hg

1950 klassische Supraleiter, BCS-Theorie, niedrige Sprungtemperaturen (z.B.  $\text{Nb}_3\text{Ge}$ :  $T_c=23.2$  K)

1986 (Bednorz, Müller): Oxido-Cuprate, High- $T_c$ -Supraleiter

- ▶ Kristall- und elektronische Struktur sehr komplex (s.a. TM-Verbindungen unten)
- ▶ keine vollständige theoretische Erklärung

2001  $\text{MgB}_2$  ↓

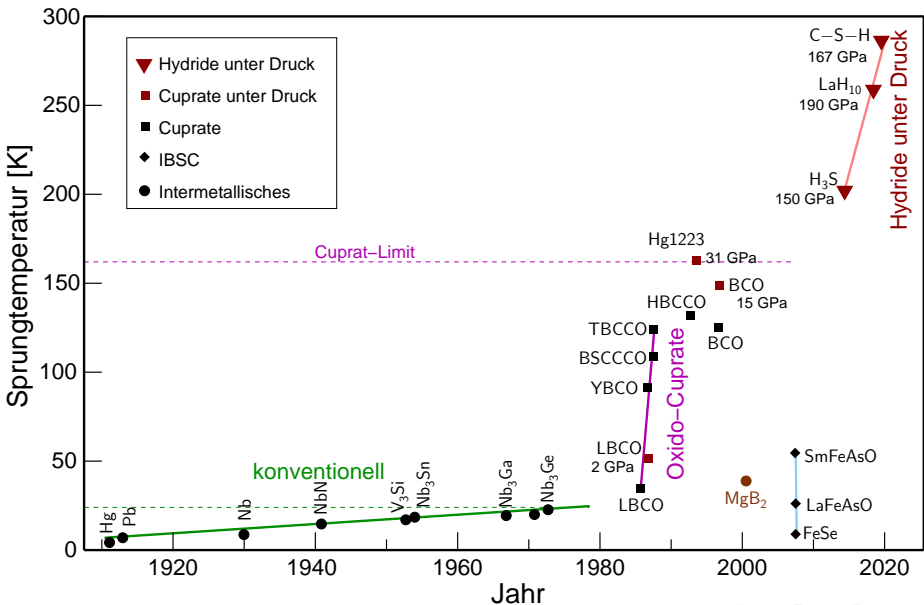
2005 Fe-Arsenide (IBSC), z.B.  $A^I_x A^{II}_{1-x} [\text{Fe}_2\text{As}_2]$

2015  $\text{H}_3\text{S}$  unter Druck

2019 Superhydride, z.B.  $\text{LaH}_{10}$   
( $T_c = 260$  K bei  $p = 190$  GPa)

2020 C-S-H-Phasen:  $(\text{H}_2\text{S})_x(\text{CH}_4)_{1-x}\text{H}_n$   
(z.B.  $n=7$ :  $T_c = 288$  K bei  $p = 267$  GPa)

# Historisches: Grafisch



## ① Klassische Halbleiter

## ② Schmalbandhalbleiter, Thermoelektrika

## ③ Metalle und Legierungen

Parameter der elektronischen Strukturen, Einfluss der Temperatur

Thermodynamik, spezifische Wärme  $c_e$

Transporteigenschaften: Wärme- und elektronische Leitfähigkeit

## ④ Supraleiter

$\text{Nb}_3\text{Sn}$

$\text{MgB}_2$

## ⑤ Systeme mit offenen $d/f$ -Schalen

MOTT-Isolatoren und der Parameter  $U$

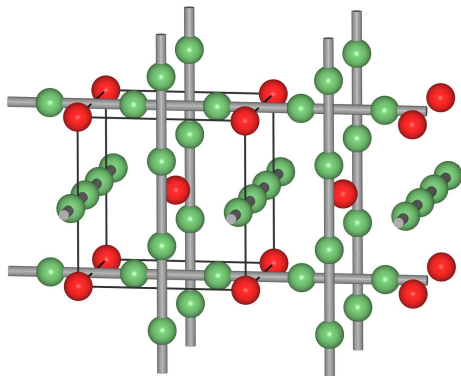
Übergangsmetall-Verbindungen, HUBBARD-MOTT-Modell

Magnetische Ordnung

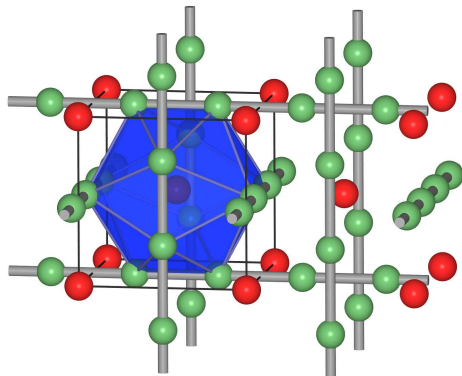
## ⑥ Zusammenfassung



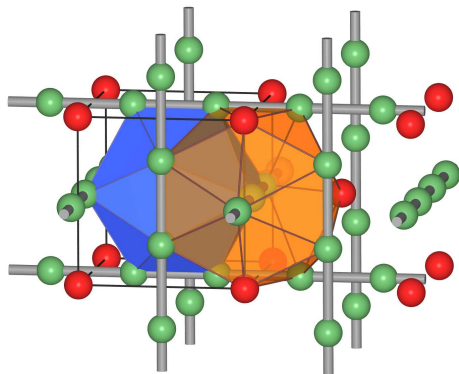
- ▶ FRANK-KASPER-Phase
- ▶ Cr<sub>3</sub>Si-Typ, kubisch, Raumgruppe  $Pm\bar{3}n$
- ▶  $d_{\text{Nb-Nb}} = 264.3 \text{ pm } (2\times)$   
↳ Nb-Ketten mit starker  $d$ - $d$ -Wechselwirkung
- ▶ einander durchdringende FK-Polyeder
  - ▶  $\text{CN}_{\text{Sn}} = 12$  (Ikosaeder, FK-12)
  - ▶  $\text{CN}_{\text{Nb}} = 14$  (doppelt überkapptes hexagonales Antiprisma, FK-14)
- ▶ ● ohne Polyeder (lokal, ruby)
- ▶ ● mit Ikosaeder (lokal, ruby)
- ▶ ● beide Polyeder (lokal, ruby)



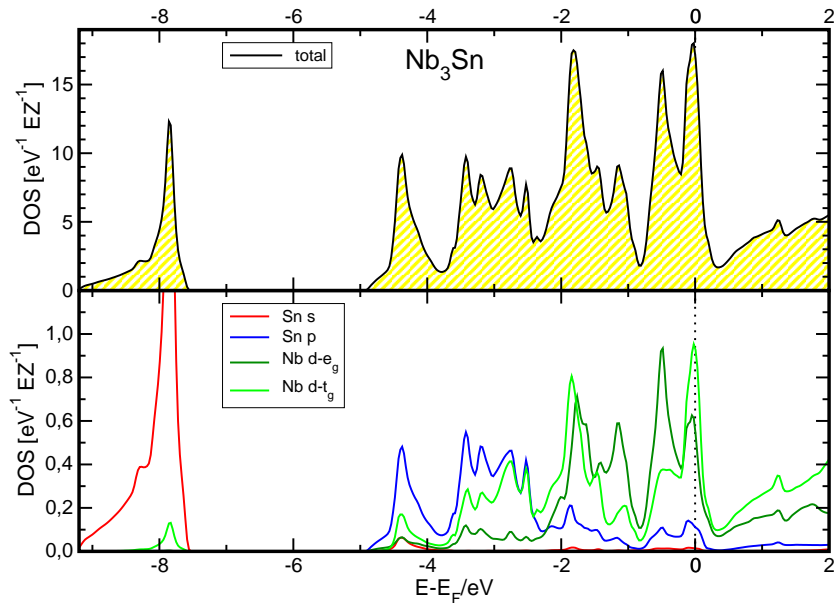
- ▶ FRANK-KASPER-Phase
- ▶ Cr<sub>3</sub>Si-Typ, kubisch, Raumgruppe  $Pm\bar{3}n$
- ▶  $d_{\text{Nb-Nb}} = 264.3 \text{ pm}$  ( $2\times$ )  
↳ Nb-Ketten mit starker  $d$ - $d$ -Wechselwirkung
- ▶ einander durchdringende FK-Polyeder
  - ▶  $\text{CN}_{\text{Sn}} = 12$  (Ikosaeder, FK-12)
  - ▶  $\text{CN}_{\text{Nb}} = 14$  (doppelt überkapptes hexagonales Antiprisma, FK-14)
- ▶ ● ohne Polyeder (lokal, ruby)
- ▶ ● mit Ikosaeder (lokal, ruby)
- ▶ ● beide Polyeder (lokal, ruby)



- ▶ FRANK-KASPER-Phase
- ▶ Cr<sub>3</sub>Si-Typ, kubisch, Raumgruppe  $Pm\bar{3}n$
- ▶  $d_{\text{Nb-Nb}} = 264.3 \text{ pm}$  ( $2\times$ )  
↳ Nb-Ketten mit starker  $d$ - $d$ -Wechselwirkung
- ▶ einander durchdringende FK-Polyeder
  - ▶ CN<sub>Sn</sub> = 12 (Ikosaeder, FK-12)
  - ▶ CN<sub>Nb</sub> = 14 (doppelt überkapptes hexagonales Antiprisma, FK-14)
- ▶ ● ohne Polyeder (lokal, ruby)
- ▶ ● mit Ikosaeder (lokal, ruby)
- ▶ ● beide Polyeder (lokal, ruby)



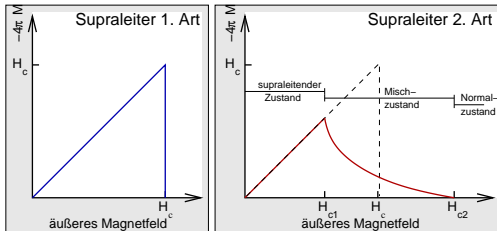
# Nb<sub>3</sub>Sn: elektronische Struktur (Zustandsdichten)



# Nb<sub>3</sub>Sn: Supraleitende Eigenschaften und Bandstruktur

► Sprungtemperatur:  $T_c = 18.3$  K

► Supraleiter 2. Art

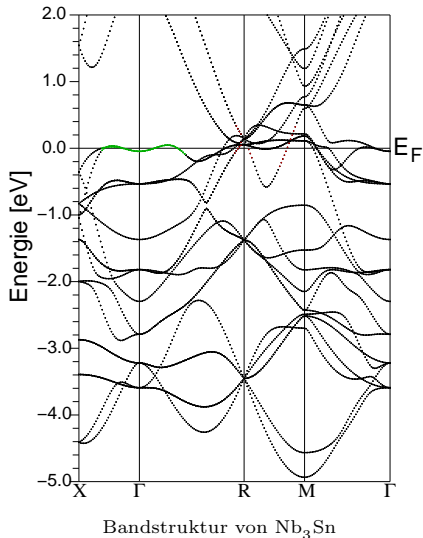


► kritische Magnetfeldstärke:  $H_c=30$  T

► '2-Band-Modell'

↳ direkt bei  $E_F$ :

- steile (metallisch) und
- flache (kovalent) Bänder



FP-LAPW-Rechnung, 1000  $k$ -Punkte, PBE-GGA

## ① Klassische Halbleiter

## ② Schmalbandhalbleiter, Thermoelektrika

## ③ Metalle und Legierungen

Parameter der elektronischen Strukturen, Einfluss der Temperatur

Thermodynamik, spezifische Wärme  $c_e$

Transporteigenschaften: Wärme- und elektronische Leitfähigkeit

## ④ Supraleiter

$\text{Nb}_3\text{Sn}$

$\text{MgB}_2$

## ⑤ Systeme mit offenen $d/f$ -Schalen

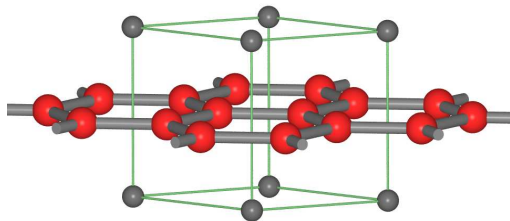
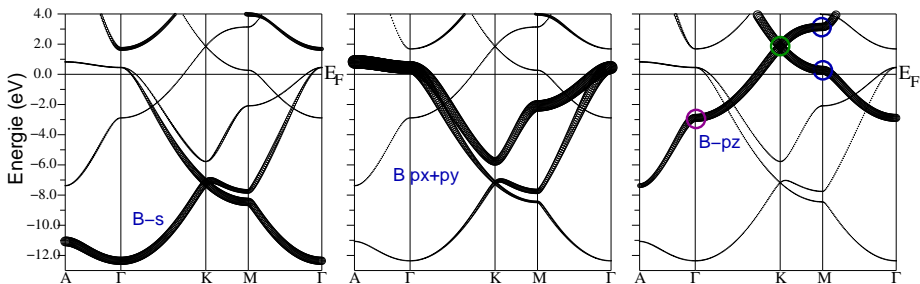
MOTT-Isolatoren und der Parameter  $U$

Übergangsmetall-Verbindungen, HUBBARD-MOTT-Modell

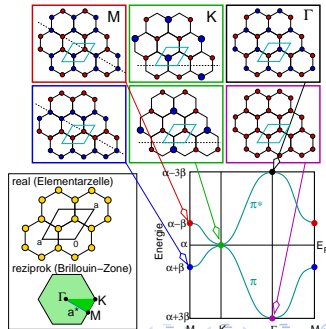
Magnetische Ordnung

## ⑥ Zusammenfassung

# Supraleiter: $\text{MgB}_2$

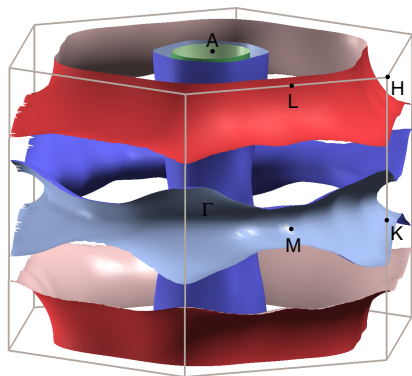
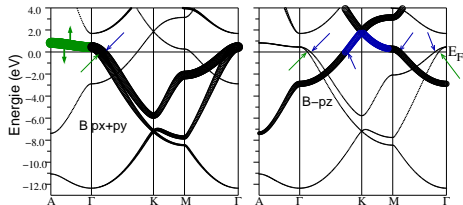


Kristallstruktur von  $\text{MgB}_2$



# MgB<sub>2</sub>: 'FERMI-Surface-Nesting'

- ▶ 2-Band-Modell für die e<sup>-</sup>-Phonon-Kopplung
- ▶ e<sub>2g</sub>-Phonon (B-B-Streckmode,  $\omega = 0.075$  eV)
- ▶ Kopplung mit  $\sigma$ -Löchern (FERMI-Fläche konkav)
- ▶ Aufhebung der Entartung der p<sub>x</sub>/p<sub>y</sub>-Bänder bei  $\Gamma$ -A
- ▶  $\mapsto$  Lücke:  $\Delta E_{\Gamma-A} = 1-2$  eV
- ▶  $\pi$ -bindend (nur bei  $K - M > E_F$ , lochartig, konkav)
- ▶  $\pi$ -antibindend (nur bei  $H-L < E_F$ , elektronenartig, konvex)





## ① Klassische Halbleiter

## ② Schmalbandhalbleiter, Thermoelektrika

## ③ Metalle und Legierungen

Parameter der elektronischen Strukturen, Einfluss der Temperatur

Thermodynamik, spezifische Wärme  $c_e$

Transporteigenschaften: Wärme- und elektronische Leitfähigkeit

## ④ Supraleiter

$\text{Nb}_3\text{Sn}$

$\text{MgB}_2$

## ⑤ Systeme mit offenen $d/f$ -Schalen

MOTT-Isolatoren und der Parameter  $U$

Übergangsmetall-Verbindungen, HUBBARD-MOTT-Modell

Magnetische Ordnung

## ⑥ Zusammenfassung

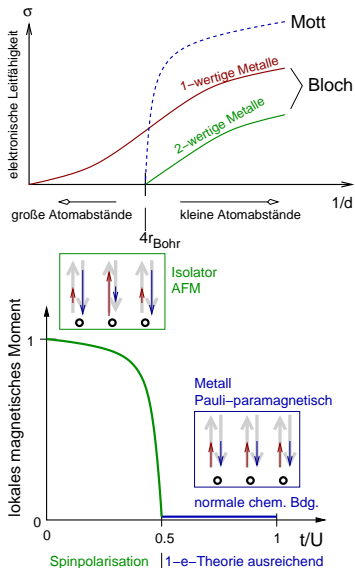
# MOTT-Isolator (Band-Band-Isolatoren): einfachstes Modell

## experimentelle Beobachtung

- ▶ bei großen Atomabständen
- ▶  $\sigma$  sehr klein  $\mapsto$  Bandlücke
- ▶ Metall  $\mapsto$  Isolator-Übergang (MOTT<sup>1</sup>)

## berechnetes Modellsystem (MOTT)

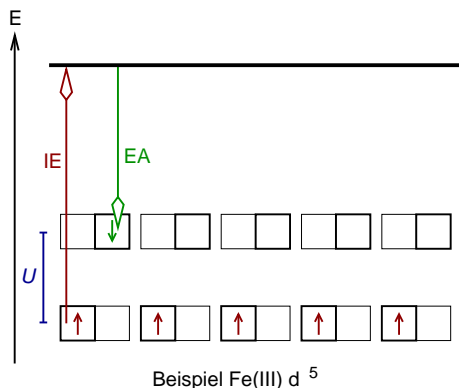
- ▶ H-Atomkette, halb gefülltes Band
- ▶ Spinpolarisation, Auftreten magnetischer Momente (Vermeiden der Spinpaarung)
- ▶ 1- $e^-$ -Theorie und BLOCH-Ansatz zur Beschreibung nicht mehr ausreichend
- ▶  $\mapsto$  Energie  $U$  für Spinpaarung (HUBBARD- $U$ ) (relativ zu  $t^*$ )
  - ▶ Werte z.B. für 3d-Metalle:  
 $U$ : einige eV;  $t$ : einige 100 meV



<sup>1</sup>: NEVILL FRANCIS MOTT (1905-1996); \*: Transfer-Integral für Hüpfpprozess

# Was ist das HUBBARD- $U$ ?

- ▶ s. Beispiel  $\text{Fe}^{3+}$  ( $d^5$ )  $\Rightarrow$
- ▶  $U = IE - EA$
- ▶  $U$  entspricht der Spinpaarungsenergie der Komplexchemie
- ▶ typische Werte: 3 bis 10 eV
- ▶ Resultat für die DOS: unteres ( $\uparrow$ ) und oberes ( $\downarrow$ ) HUBBARD-Band
- ▶ Verhältnis von  $U$  zur Bandbreite  $W$  beeinflusst physikalischen Eigenschaften z.B. von Übergangsmetall-Salzen entscheidend



## HUBBARD $U$ -Parameter

- ▶ LDA+ $U$  oder GGA+ $U$  (mit 'Double-counting'-Korrektur)
- ▶ erfordern Vorgabe von  $U$  (Woher?) (Dateien: \*.inorb und \*.indm)
- ▶ spinpolarisierte Rechnungen ( $\uparrow$  und  $\downarrow$  separat rechnen)

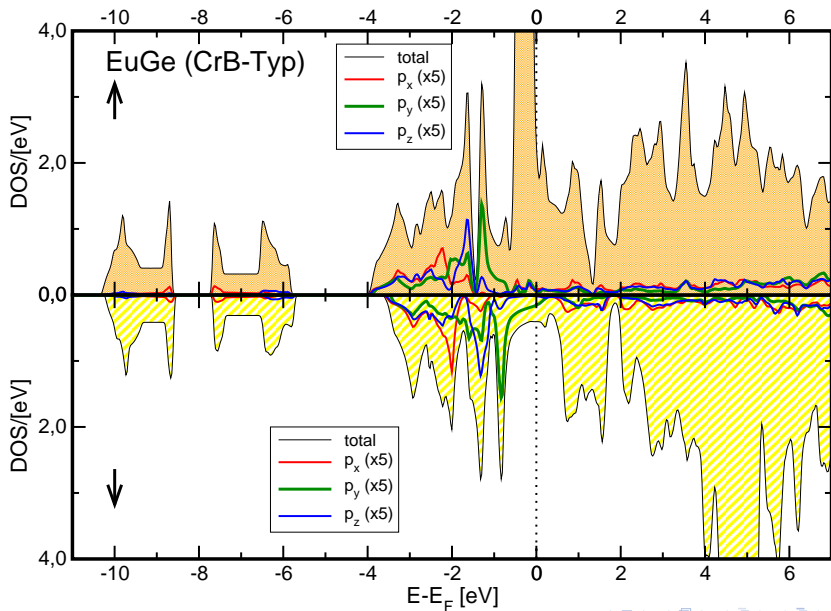
## HUBBARD $U$ -Parameter

- ▶ LDA+ $U$  oder GGA+ $U$  (mit 'Double-counting'-Korrektur)
- ▶ erfordern Vorgabe von  $U$  (Woher?) (Dateien: \*.inorb und \*.indm)
- ▶ spinpolarisierte Rechnungen ( $\uparrow$  und  $\downarrow$  separat rechnen)

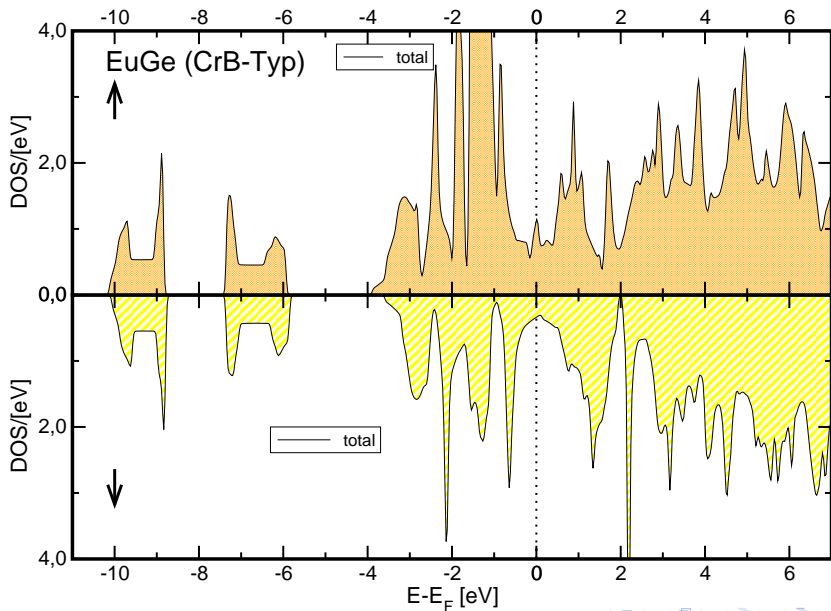
## Beispiele aus unserer 'Küche'

- ▶  $\text{Eu}^{2+}$  in intermetallischen Phasen  $\text{EuGe}$  (CrB-Typ) und  $\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_4$   
( $\text{Eu}^{2+}$ :  $f^7$ )

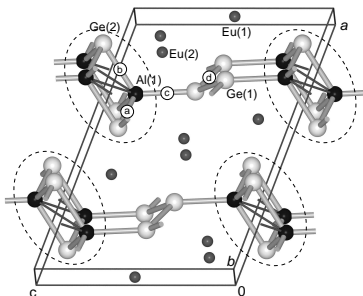
# EuGe: spinpolarisiert, ohne $U$



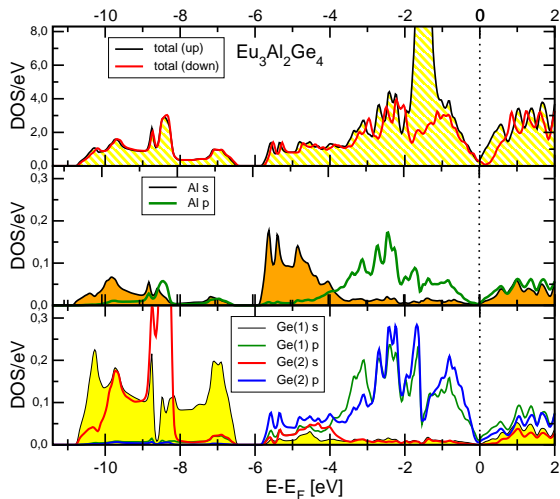
# EuGe: spinpolarisiert, mit $U = 6$ eV



# $\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_4$ : spinpolarisiert, mit $U = 6 \text{ eV}$



Kristallstruktur





## ① Klassische Halbleiter

## ② Schmalbandhalbleiter, Thermoelektrika

## ③ Metalle und Legierungen

Parameter der elektronischen Strukturen, Einfluss der Temperatur

Thermodynamik, spezifische Wärme  $c_e$

Transporteigenschaften: Wärme- und elektronische Leitfähigkeit

## ④ Supraleiter

$\text{Nb}_3\text{Sn}$

$\text{MgB}_2$

## ⑤ Systeme mit offenen $d/f$ -Schalen

MOTT-Isolatoren und der Parameter  $U$

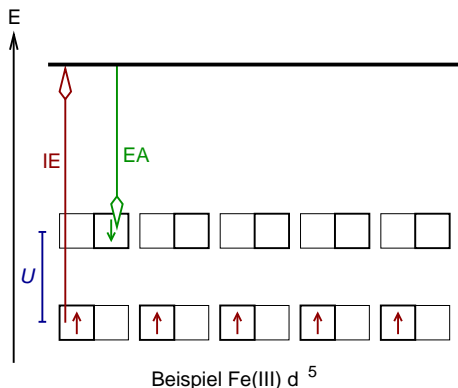
Übergangsmetall-Verbindungen, HUBBARD-MOTT-Modell

Magnetische Ordnung

## ⑥ Zusammenfassung

# Was ist das HUBBARD- $U$ ? ... Erinnerung

- ▶ s. Beispiel  $\text{Fe}^{3+}$  ( $d^5$ )
- ▶  $U = IE - EA$
- ▶  $U$  entspricht der Spinpaarungsenergie der Komplexchemie
- ▶ typische Werte: 3 bis 10 eV
- ▶ Resultat für die DOS: unteres ( $\uparrow$ ) und oberes ( $\downarrow$ ) HUBBARD-Band
- ▶ Verhältnis von  $U$  zur Bandbreite  $W$  beeinflusst physikalische Eigenschaften z.B. von Übergangsmetall-Salzen entscheidend



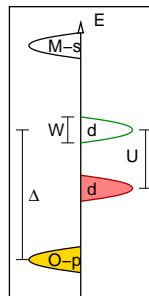
besondere, interessante elektrische (und magnetische) Eigenschaften:

▶ wichtige **Werkstoffe für Elektronik**:

- ▶ Spinelle/Ferrite  $AB_2O_4$ , z.B.  $Fe^{III}[(Fe^{II}Fe^{III})O_4]$ , auch mit Co, Mn
- ▶ Ilmenite:  $ABO_3$ , z.B.  $FeTiO_3$ ,  $LiTiO_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Ti_2O_3$
- ▶ Perowskite:  $LaMnO_3$ ,  $LaCoO_3$ ,  $LaNiO_3$
- ▶ NaCl-Ordnungsvarianten:  $LiMO_2$ , z.B.  $LiCoO_2$ ,  $LiNiO_2$

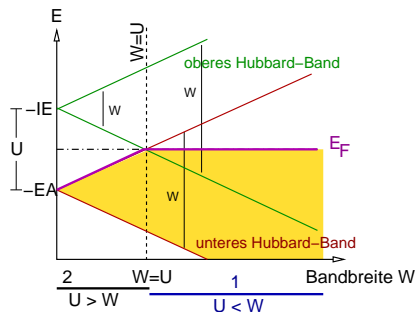
▶ charakteristische **Abfolge der Bänder**

- ▶ VB an O zentriert
- ▶ LB an den Metall-Atomen zentriert
- ▶ dazwischen Bänder der  $d$ -Zustände, durch  $U$  in oberes und unteres HUBBARD-Band aufgespalten



- ▶ **Übergangsmetalloxide  $AO$**  (meist NaCl-Typ)
  - ▶ nur TiO und VO sind Metalle
  - ▶ MnO, FeO, CoO, NiO: p-HL, z.T. verzerrte Strukturen
  - ▶ ZnO: n-HL
  - ▶ CuO:  $d^9$ -Sonderfall (verzerrter PtS-Typ, Cu quadratisch-planar koordiniert)
- ▶ **Perowskite  $AMO_3$** 
  - ▶ LaTiO<sub>3</sub>: Metall bis 4 K ( $d^1$ )
  - ▶ LaCrO<sub>3</sub>: Isolator ( $d^3$ )
  - ▶ LaMnO<sub>3</sub>: Isolator ( $d^4$ )
  - ▶ LaFeO<sub>3</sub>: Isolator ( $d^5$ )
  - ▶ LaCoO<sub>3</sub>: HL, mit  $\Delta E = 0.1$  eV,
  - ▶ LaNiO<sub>3</sub>: Metall bis 4 K ( $d^7$ )
  - ▶ LaCuO<sub>3</sub>: Metall bis 4 K ( $d^8$ )
- ▶  **$LiMO_2$** 
  - ▶ LiCoO<sub>2</sub>: Isolator
  - ▶ LiNiO<sub>2</sub>: Isolator, ferromagnetisch bis 10 K, darüber antiferromagnetisch

# MOTT-HUBBARD-Theorie zu Metall-Halbleiter-Übergängen



zwei Bereiche:

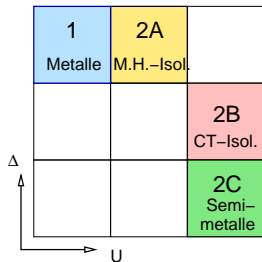
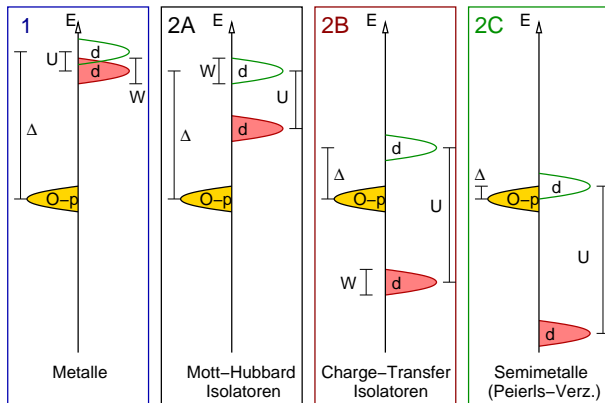
▶  $U < W$

- ▶ normale Bandstrukturbeschreibung (BLOCH) noch korrekt
- ▶ Spinpolarisation ohne Bedeutung für elektronische/magnetische Eigenschaften

▶  $U > W$

- ▶ Bandstrukturbeschreibung nicht mehr ausreichend
- ▶ weitere Klassifizierung nach relativer Größe von
  - $U$ :  $e^- - e^-$ -'Abstossung' (Spinpaarungsenergie)
  - $W$ : Bandbreiten der TM-Zustände
  - $\Delta$ :  $E$ -Abstand zwischen Anionen- ( $O-2p$ ) und TM- ( $d$ ) Zuständen

# ZAANEN-SAWATZKY-ALLEN Klassifizierung



z.B.  $\text{La}(2+) \text{ Ti}(2+)$   $\text{Ni}(2+)$   $\text{La}(3+)$   $\text{Mn}(4+) \text{ Cu}(3+) \text{ Ru}(4+)$

$U < W$   $U > W$

## ① $U$ klein gegen $W$ und $\Delta$

- ▶ Spinpaarungsenergie  $U$  klein gegen  $W$  und  $\Delta$
- ▶ Bandstruktur-Beschreibung bleibt korrekt
- ▶  $\mapsto$  Metalle (sog.  $d$ -Metalle)
- ▶ z.B. TiO, LaO

## ② $U$ groß gegen $W$ : Unterscheidung nach $\Delta$ $M-d - L$ [z.B. O( $2p$ )] Abstand

### A HUBBARD-MOTT-Isolatoren

- $\Delta \gg U$
- $U - W$  bestimmt Bandlücke
- $\mapsto$  Isolatoren, trotz teilgefüllter  $d$ -Schalen, z.B. NiO

### B Charge-Transfer-Isolatoren

- $\Delta < U$
- Isolatoren,  $\Delta$  bestimmt die Bandlücke

### C Semi-Metalle (mit Tendenz zur PEIERLS-Verzerrung)

- $\Delta \approx 0$  bzw.  $\Delta < W$
- bei Übergangsmetallen mit niedrig liegenden  $d$ -Niveaus
- z.B. MnO<sub>2</sub> (PEIERLS-verzerrte Rutil-Struktur)

## ① Klassische Halbleiter

## ② Schmalbandhalbleiter, Thermoelektrika

## ③ Metalle und Legierungen

Parameter der elektronischen Strukturen, Einfluss der Temperatur

Thermodynamik, spezifische Wärme  $c_e$

Transporteigenschaften: Wärme- und elektronische Leitfähigkeit

## ④ Supraleiter

$\text{Nb}_3\text{Sn}$

$\text{MgB}_2$

## ⑤ Systeme mit offenen $d/f$ -Schalen

MOTT-Isolatoren und der Parameter  $U$

Übergangsmetall-Verbindungen, HUBBARD-MOTT-Modell

Magnetische Ordnung

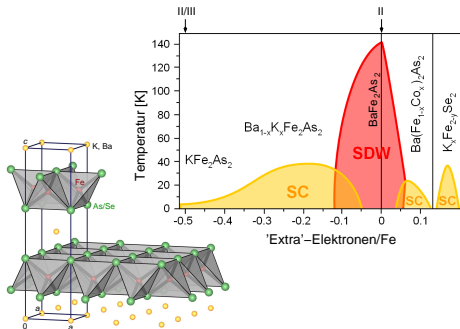
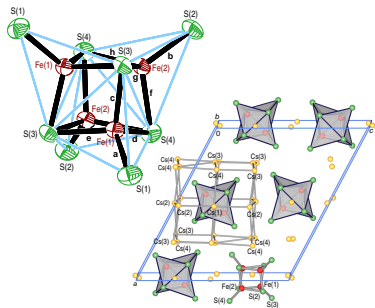
## ⑥ Zusammenfassung



- ▶ Berechnungen unter Vorgabe verschiedenster magnetischer Ordnungen möglich  
 ↳ Spindichten

## Beispiele aus unserer 'Küche'

- ▶ Magnetismus von alten<sup>[1]</sup> und neuen<sup>[2]</sup> Chalkogenido-Ferraten, -Cobaltaten und -Manganaten
- ▶ u.A. als Modellsysteme von Metalloproteine bis zu IBSC (Fe-basierte SL)



[1] z.B.  $\text{KFe}_2\text{S}_2$ ; [2]: M. Schwarz, C.R., *Inorg. Chem.* **54**, 1038-1048 (2015).

# $K_6[Fe^{III}_2S_6]$ , $m\text{-Rb}_6[Fe^{III}_2S_6]$ und $m\text{-Rb}_6[Fe^{III}_2Se_6]$

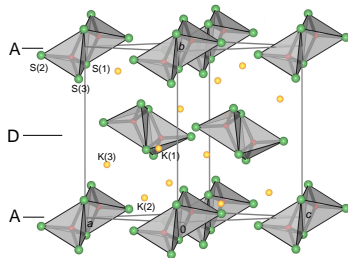
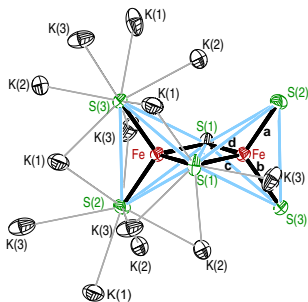
Synthese: K/S: K, Fe, S (5:1:4);  $T_{\max}=1100\text{ }^\circ\text{C}$

Rb/S:  $Rb_2S$ , Fe, S;  $T_{\max}=500\text{ }^\circ\text{C}$

Rb/Se: Rb, Fe, Se (stöchiom.),  $T_{\max}=700\text{ }^\circ\text{C}$

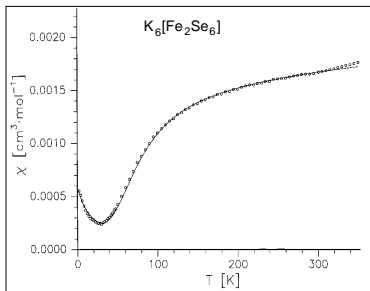
Kristalle: grünmetallisch glänzend

	$K_6[Fe_2S_6]^{[1]}$	$Rb_6[Fe_2S_6]^{[1]}$	$Rb_6[Fe_2Se_6]^{[2]}$	
Strukturtyp		$Cs_6[Ga_2Se_6]$		
Kristallsystem		monoklin		
Raumgruppe		$P2_1/c$ , Nr. 14		
Gitterparameter	$a$	772.50(1)	796.06(5)	827.84(5)
	$b$	1251.24(2)	1291.35(8)	1329.51(7)
	$c$	1002.80(1)	1032.40(6)	1074.10(6)
[ $\beta$ , $^\circ$ ]	$\beta$	127.526(1)	127.163(4)	127.130(5)
$Z$		2		
$R$ -Wert	$R1$	0.0356	0.0466	0.0443
Abstände [pm]	Fe-S <sup>t</sup>	224.3	224.9	237.4/239.3
	Fe-S <sup>br</sup>	230.5	231.0	241.0/243.3
	Fe-Fe	298.4	300.5	313.4
CN	S	1+7, 2+5		
	A	6 (2 $\times$ ), 7		



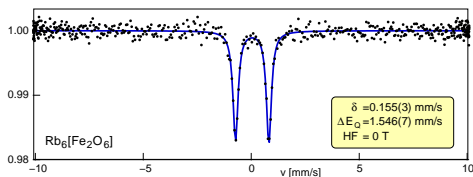
[1] M. Schwarz, M. Haas, C.R., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **639**, 360-374 (2013); [2] M. Schwarz, P. Stüble, C.R., *Z. Naturforsch.* **72b**, 529-547 (2017).

# $A_6[Fe_2Q_6]$ : Magnetische Wechselwirkungen

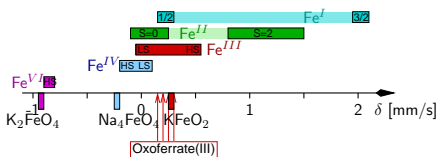


magn. Messung  $\chi - T$  für  $K_6[Fe_2Se_6]$ <sup>[1]</sup>

(besten Fit für  $S = \frac{3}{2}$ )



Mössbauer-Spektrum von  $Rb_6[Fe_2O_6]$ <sup>[2]</sup>



► Vergleiche für  $\delta$ :

►  $Na_5[Fe^{III}S_4]$ : 0.18 mm/s

►  $Na_6[Fe^{II}S_4]$ : 0.66 mm/s

► vgl. für  $\Delta E_Q$  von  $Rb_6[Fe_2O_6]$ :  
 $EFG = 8 \cdot 10^{21} \frac{V}{m^2}$ ;  $\eta = 0.251$

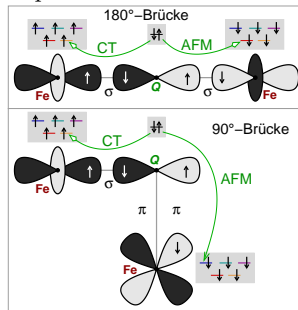
[1] W. Bronger, H. S. Genin, P. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625**, 274-278 (1999); [2] S. C. Engelhardt, G. Frisch, F. Emmerling, C.R., *Z. Kristallogr. Suppl.* **25**, (2007); [3] M. Schwarz, P. Stüble, C.R. *Z. Naturforsch.* **72b**, 529-547 (2017).

- ▶ starke AFM-Wechselwirkung ( $J \approx -20$  meV)
- ▶ hohe NÉEL-Temperaturen ( $\gg$  RT)
- ▶ gegenüber HS erniedrigte magnetische Momente  $\mu$  (?)
- ▶ starke (kovalente ?)  $\sigma$  ( $+\pi$  ?)  $L \mapsto M$ -Hinbindung
- ▶ kontroverse Diskussion der Mechanismen der magnetischen Wechselwirkung  $\mapsto$

## ① direkter Fe-Fe-Austausch ?

$d_{\text{Fe-Fe}}$  in reinem Eisen: 248 pm

## ② Superaustausch ?



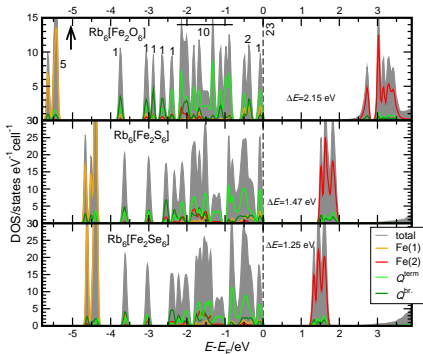
GOODENOUGH-KANAMORI-ANDERSON (GKA)

Regeln<sup>[1]</sup> für Superaustausch zwischen

HS- $d^5$ -Ionen

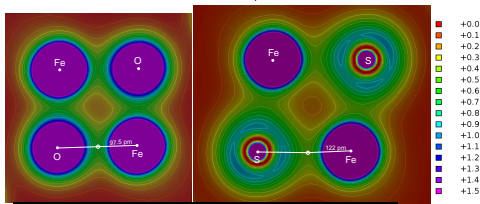
[1] J. B. Goodenough, J.-S. Zhou, *Struct. Bond.*, **98**, 17-114 (2001).

# (t) DOS, Elektronen- und Spin-Dichten der Rb-Diferrate $\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{Q}_6]$



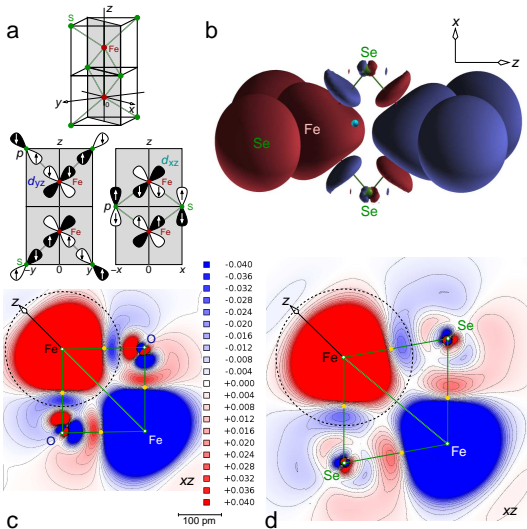
$$\underbrace{2 \times \text{Fe}^{\text{III}} d^5}_{10} + \underbrace{6 \times Qp^6}_{36} = 46 \quad (23\uparrow, 23\downarrow)$$

$Q$		O	S	Se
$q$	Fe	+1.61	+1.11	+0.97
	$Q^{\text{br.}}$	-1.32	-1.08	-0.99
	$Q^{\text{term.}}$	-1.34	-1.20	-1.15
$V$ [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	Fe	10.3	11.9	13.5
	$Q^{\text{br.}}$	18.2	32.6	29.3
	$Q^{\text{term.}}$	18.0	39.4	47.1
$\mu_{\text{Fe}}$		3.83	3.49	3.48
$\text{HF}^*$ [T]		27.4	21.3	19.8
$\rho_{\text{BCP}}$ [ $e^-/10^6 \text{ pm}^3$ ]	Fe-Q	0.66 -	0.52 -	0.51 -
		0.85	0.58	0.55
$\nabla^2 \rho_{\text{BCP}}$ [ $10^{-10} \text{ pm}^{-5}$ ]		+12.92	+3.55	+2.61



AFM, FP-LAPW, PBE-GGA+U,  $U=4.2/2.0/2.0$  eV, 250/126/126  $k$ -Pkte/IBZ. nur Fermi-Kontakt-Anteil

# pDOS und Spin-Dichten der Rb-Diferrate $\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{Q}_6]$



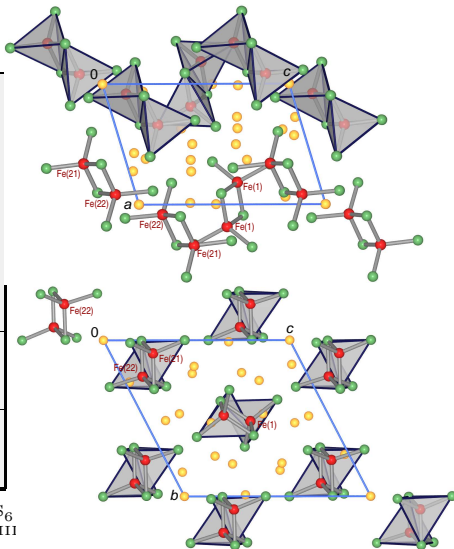
	↑			↓		
	O	S	Se	O	S	Se
<i>s</i>	0.077	0.111	0.116	0.064	0.095	0.098
$d_{z^2}$	0.899	0.915	0.915	0.163	0.129	0.122
$d_{x^2-y^2}$	0.904	0.915	0.915	0.143	0.152	0.148
$d_{xz}$	0.899	0.890	0.895	0.102	0.236	0.247
$d_{xy}$	0.902	0.895	0.901	0.157	0.254	0.267
$d_{yz}$	0.908	0.897	0.902	0.127	0.260	0.277
$\Sigma$	4.59	4.62	4.64	0.76	1.13	1.16
MM	3.83	3.49	3.48			



Synthese: Na, Pyrit (stöchiometrisch);  $T_{\text{max}}=800$

Strukturtyp		eigener
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$ , Nr. 2
Gitterkonstanten	$a$	764.15(2)
	$b$	1153.70(2)
	$c$	1272.58(3)
	$\alpha$	62.3325(7)
	$\beta$	72.8345(8)
	$\gamma$	84.6394(8)
$R$ -Wert	$R1$	0.0185
Abstände [pm]	Fe-S <sup>term.</sup>	227.7 - 230.8
	Fe-S <sup>br.</sup>	231.8 - 239.3
	Fe-Fe	279.5, 290.4
CN	S <sup>br.</sup>	2+4, 2+5
	S <sup>term.</sup>	1+6, 1+7
	Na	4+1 (2×), 5 (6×), 6 (3×)

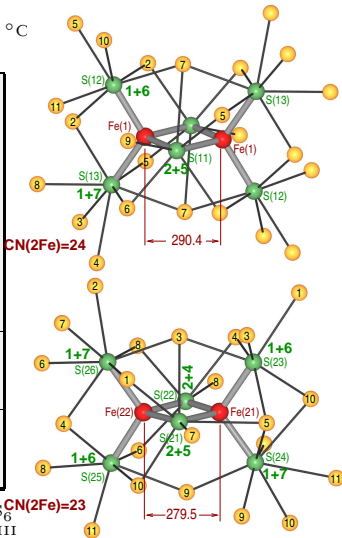
Gitterenergie: Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup>: 95 bis 118 kJ/mol Fe<sub>2</sub>S<sub>6</sub>  
günstiger als Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>II</sup> + Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>III</sup>



# Na<sub>7</sub>[Fe<sub>2</sub><sup>II,III</sup>S<sub>6</sub>]

Synthese: Na, Pyrit (stöchiometrisch);  $T_{\max}=800\text{ }^{\circ}\text{C}$

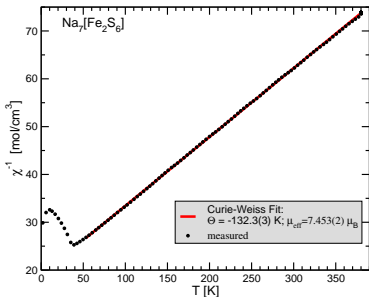
Strukturtyp		eigener
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$ , Nr. 2
Gitter-	$a$	764.15(2)
konstanten	$b$	1153.70(2)
[ $\text{pm}, ^{\circ}$ ]	$c$	1272.58(3)
	$\alpha$	62.3325(7)
	$\beta$	72.8345(8)
	$\gamma$	84.6394(8)
$R$ -Wert	$R1$	0.0185
Abstände [pm]	Fe–S <sup>term.</sup>	227.7 - 230.8
	Fe–S <sup>br.</sup>	231.8 - 239.3
	Fe–Fe	279.5, 290.4
CN	S <sup>br.</sup>	2+4, 2+5
	S <sup>term.</sup>	1+6, 1+7
	Na	4+1 (2 $\times$ ), 5 (6 $\times$ ), 6 (3 $\times$ )



Gitterenergie: Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup>: 95 bis 118 kJ/mol Fe<sub>2</sub>S<sub>6</sub>  
 günstiger als Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>II</sup> + Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>III</sup>

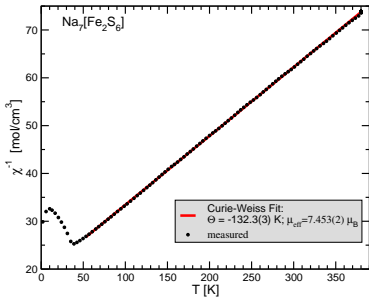


# $\text{Na}_7[\text{Fe}_2^{\text{II,III}}\text{S}_6]$ : magnetische Suszeptibilität



[1] P. Stüble, S. Peschke, D. Johrendt, C.R., *J. Solid State Chem.* **258**, 416-430 (2018); [2] S. Subramanian, E. C. Duin, S. E. J. Fawcett, F. A. Armstrong, J. Meyer, M. K. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 4567-4580 (2015); [3] A. T. P. Carvalho, M. Swart, *Chem. Inform. Model.* **54**, 613-620 (2014).

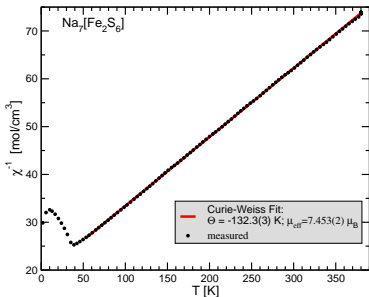
# $\text{Na}_7[\text{Fe}_2^{\text{II,III}}\text{S}_6]$ : magnetische Suszeptibilität



- ▶ CURIE-WEISS-Fit:  $\mu_{\text{eff}} = 7.453(2) \mu_B / [\text{Fe}_2\text{S}_6]$
- ▶ 'spin-only' für  $S = \frac{9}{2} (1 \times \text{HS-Fe}^{\text{III}} + 1 \times \text{HS-Fe}^{\text{II}})$ :  
$$\mu_{\text{eff}} = 2 \sqrt{\frac{5}{2} \left( \frac{5}{2} + 1 \right) + \frac{4}{2} \left( \frac{4}{2} + 1 \right)} \mu_B = 7.68 \mu_B$$
- ▶  $\mapsto$  valenz-delokalisierter FM HS-Situation
- ▶ einziges analoges Beispiel: Cys56Ser- bzw. Cys60Ser-Mutanten des  $[\text{Fe}_2\text{S}_2]$ -Ferredoxin aus *Clostridium pasteurianum*<sup>[2]</sup>
- ▶ idealer SO-Wert hier (FM)  $\mapsto$  **Die Spin-Reduktion bei allen anderen kondensierten Ferraten ist auf die AFM-Spinordnung im Anion zurückzuführen.**

[1] P. Stüble, S. Peschke, D. Johrendt, C.R., *J. Solid State Chem.* **258**, 416-430 (2018); [2] S. Subramanian, E. C. Duin, S. E. J. Fawcett, F. A. Armstrong, J. Meyer, M. K. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 4567-4580 (2015); [3] A. T. P. Carvalho, M. Swart, *Chem. Inform. Model.* **54**, 613-620 (2014).

# Na<sub>7</sub>[Fe<sub>2</sub><sup>II,III</sup>S<sub>6</sub>]: magnetische Suszeptibilität



- ▶ CURIE-WEISS-Fit:  $\mu_{\text{eff}} = 7.453(2) \mu_B / [\text{Fe}_2\text{S}_6]$
- ▶ 'spin-only' für  $S = \frac{9}{2}$  ( $1 \times \text{HS-Fe}^{\text{III}} + 1 \times \text{HS-Fe}^{\text{II}}$ ):  

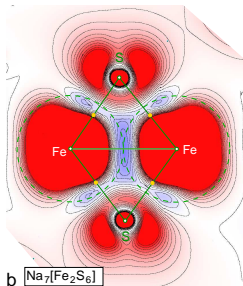
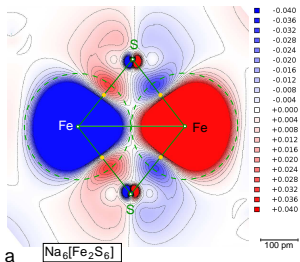
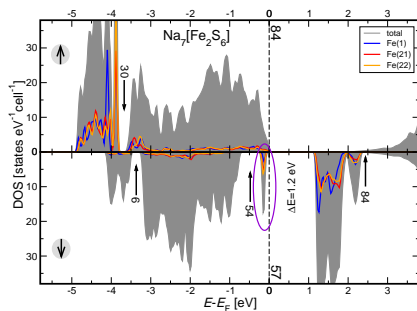
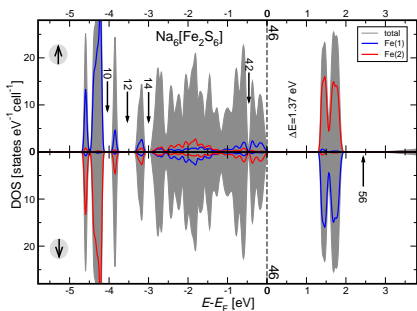
$$\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{\frac{5}{2}\left(\frac{5}{2} + 1\right) + \frac{4}{2}\left(\frac{4}{2} + 1\right)}\mu_B = 7.68\mu_B$$
- ▶  $\mapsto$  valenz-delokalisierter FM HS-Situation
- ▶ einziges analoges Beispiel: Cys56Ser- bzw. Cys60Ser-Mutanten des [Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]-Ferredoxin aus *Clostridium pasteurianum*<sup>[2]</sup>
- ▶ idealer SO-Wert hier (FM)  $\mapsto$  **Die Spin-Reduktion bei allen anderen kondensierten Ferraten ist auf die AFM-Spinordnung im Anion zurückzuführen.**

S	0	1/2	1	3/2	2	5/2	9/2	5	7	15/2	17/2	9
	AFM			FM								
[Fe <sub>2</sub> <sup>III/III</sup> S <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	0		563		1079			752				
[Fe <sub>2</sub> <sup>II/III</sup> S <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>		7		871		1024	0					
[Fe <sub>3</sub> <sup>3III</sup> S <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>		271		0		2.2				1004		
[Fe <sub>3</sub> <sup>II/2III</sup> S <sub>4</sub> ] <sup>0</sup>	0.9		631		0				867			
[Fe <sub>4</sub> <sup>II/III</sup> S <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	0		503		643							1620
[Fe <sub>4</sub> <sup>3II/III</sup> S <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>		0		631		685					663	

Energiedifferenzen [meV] zwischen den Gesamtspins in Fe/S-Clustern (-SCH<sub>3</sub>-Komplexe, OPBE/TZP DFT<sup>[3]</sup>)

[1] P. Stüble, S. Peschke, D. Johrendt, C.R., *J. Solid State Chem.* **258**, 416-430 (2018); [2] S. Subramanian, E. C. Duin, S. E. J. Fawcett, F. A. Armstrong, J. Meyer, M. K. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 4567-4580 (2015); [3] A. T. P. Carvalho, M. Swart, *Chem. Inform. Model.* **54**, 613-620 (2014).

# $\text{Na}_7[\text{Fe}_2^{\text{II,III}}\text{S}_6]$ (+ $\text{Na}_6[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{S}_6]$ ): Zustands- und Spindichten



## ① Klassische Halbleiter

## ② Schmalbandhalbleiter, Thermoelektrika

## ③ Metalle und Legierungen

Parameter der elektronischen Strukturen, Einfluss der Temperatur

Thermodynamik, spezifische Wärme  $c_e$

Transporteigenschaften: Wärme- und elektronische Leitfähigkeit

## ④ Supraleiter

$\text{Nb}_3\text{Sn}$

$\text{MgB}_2$

## ⑤ Systeme mit offenen $d/f$ -Schalen

MOTT-Isolatoren und der Parameter  $U$

Übergangsmetall-Verbindungen, HUBBARD-MOTT-Modell

Magnetische Ordnung

## ⑥ Zusammenfassung

- ▶  $E_g$ 
  - ▶  $T$ -Abhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit (Impedanz-Spektroskopie)
  - ▶ optische Messungen (direkte/optische Bandlücke)
- ▶  $\rho(\vec{r})$ 
  - ▶ Einkristallröntgenstrukturanalyse (nicht die Standardbeugung!)
- ▶ EFG
  - ▶ NMR- bzw. Mößbauer-Spektroskopie
- ▶ Art und Zahl der Ladungsträger
  - ▶ HALL-Messungen
- ▶ DOS
  - ▶ Inverse Photoelektronenspektroskopie (IPS)
- ▶ Bandstruktur
  - ▶ Winkel-aufgelöste Photoelektronenspektren (ARUPS)
- ▶ FERMI-Fläche
  - ▶ DE-HAAS-VAN-ALPHEN-Effekt

DANKE!