

Bandstrukturen V: Bandstruktur und Eigenschaften

Quantenchemische Rechenmethoden: Grundlagen und Anwendungen



http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Seminare/m+k_bs_V.pdf

Caroline Röhr

Universität Freiburg, Institut für Anorganische und Analytische Chemie

SS 2024

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

- ▶ 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

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

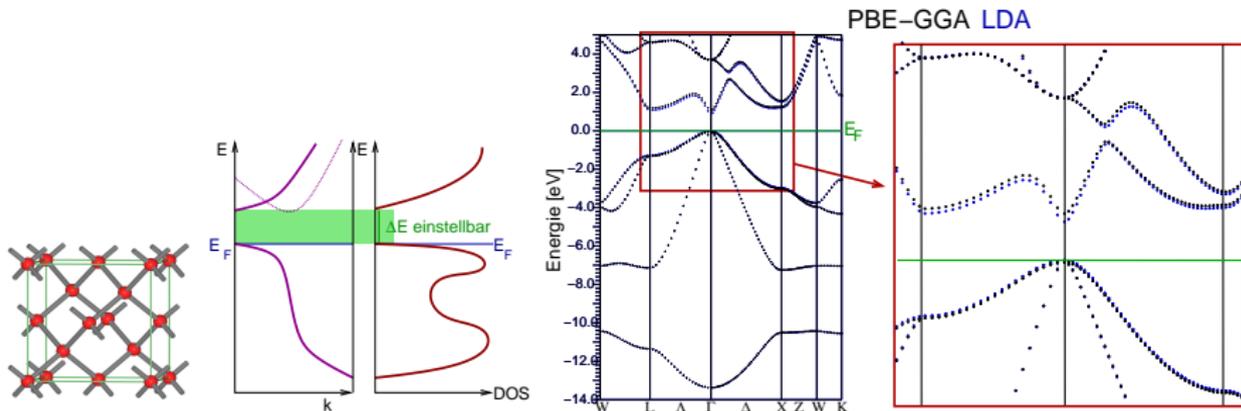
⑤ Systeme mit offenen d/f -Schalen

MOTT-Isolatoren und der Parameter U

Übergangsmetall-Verbindungen, HUBBARD-MOTT-Modell

Magnetische Ordnung

⑥ Zusammenfassung



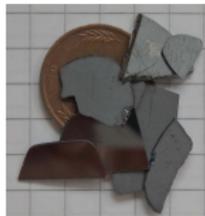
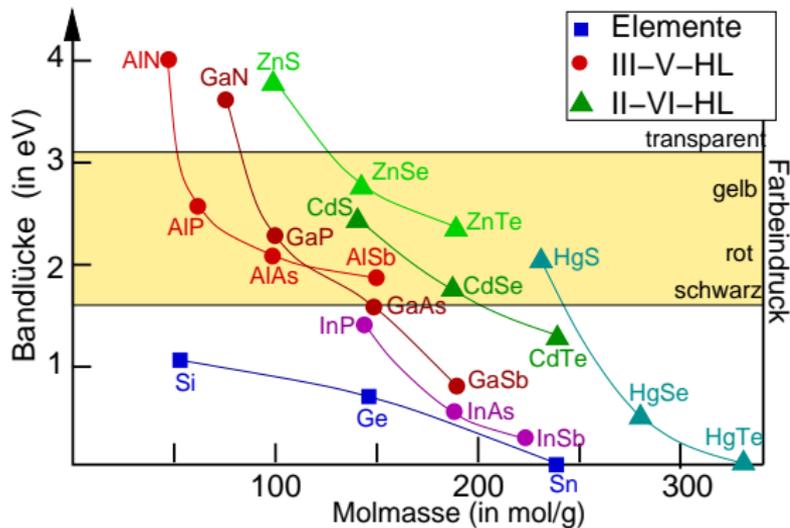
► klassische Halbleiter: Si, Ge, III-V-Halbleiter

- Diamantstruktur (CN=4, kubisch, Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ bzw. $F\bar{4}3m$)
- breites VB mit s - p -Mischung
- VB-Oberkante mit σ - p -Charakter \mapsto von Γ 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 (α)	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 ₂ (CIS)	d	1.02



GaAs

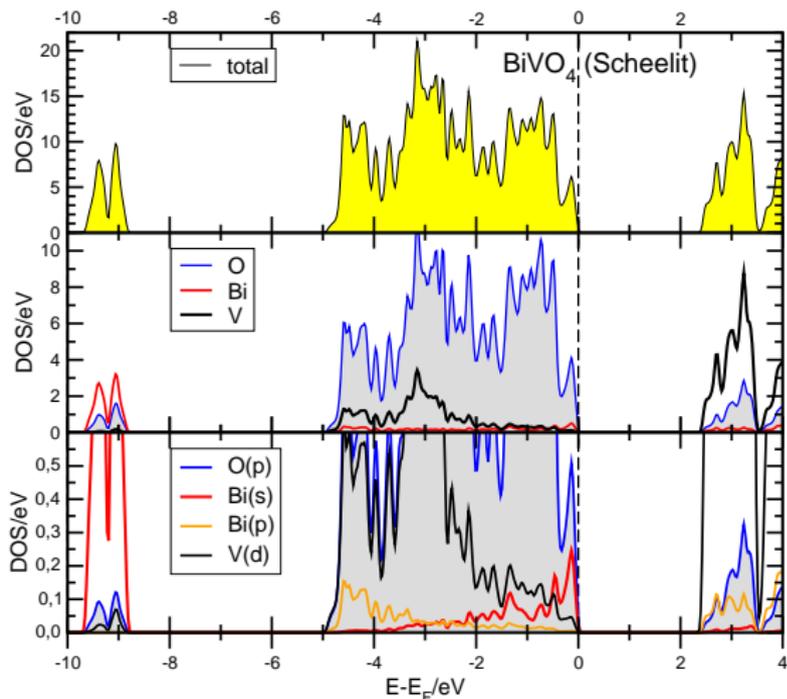


InSb



CuInSe₂

Beispiel: Bi-Vanadat, BiVO_4 (tetragonaler Scheelit-Typ)



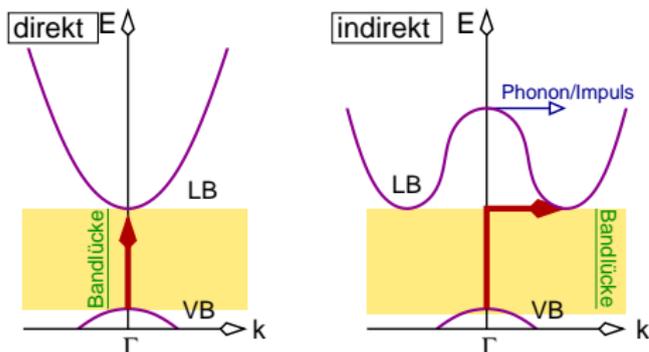
Klinobisvanit

Polymorphie von BiVO_4 ²:

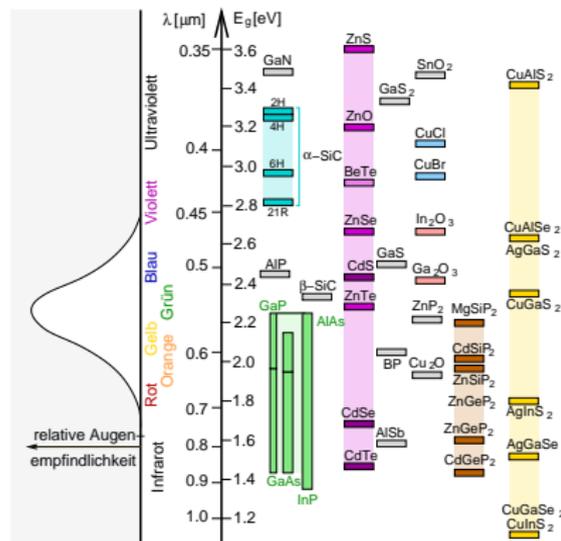
- ① Scheelit (CaWO_4) Typ (ts: $I4_1/a$, $5 \times 5 \times 11 \text{ \AA}$); 2.34 eV
- ② Klinobisvanit (ms: $I2/a$, $5 \times 5 \times 11$, $\beta \approx 90^\circ$); 2.40 eV
- ③ Dreyerit (tz: Zirkon (ZrSiO_4) Typ, $I4_1/amd$, $7 \times 7 \times 4 \text{ \AA}$); 2.90 eV
- ④ Pucherit ($Pnca$, $5 \times 5 \times 12 \text{ \AA}$, nur natürlich)
- ⑤ Fergusonit (orthorhombisch, nur natürlich)

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

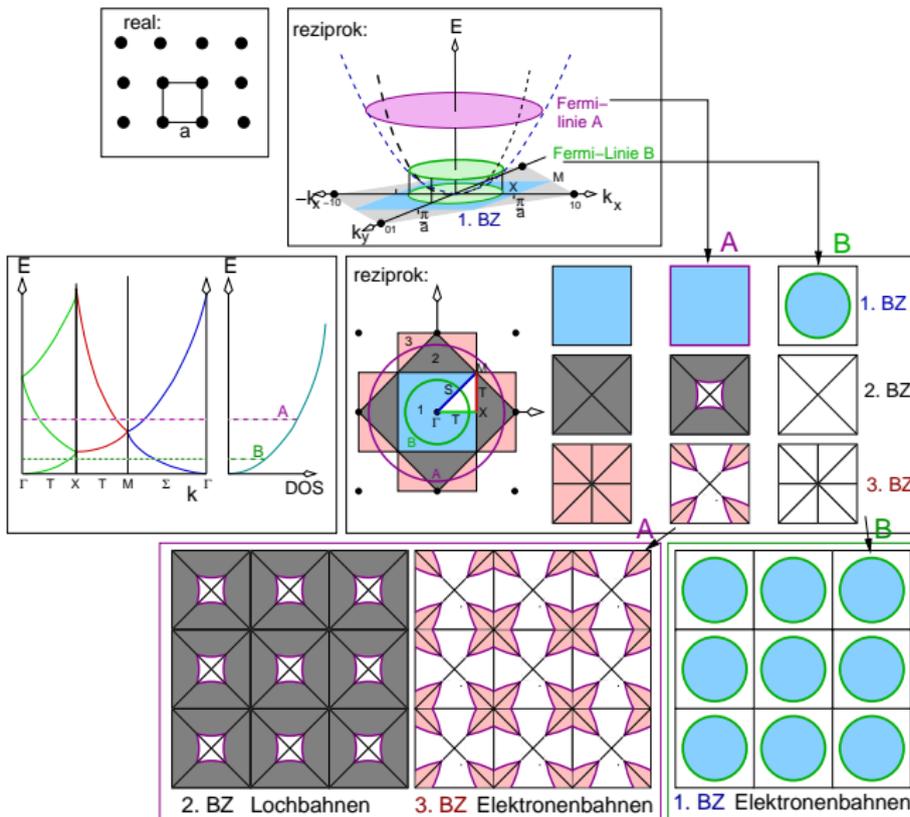
Art der Bandlücke – optische Eigenschaften (d/i)



- ▶ Auswahlregel für optische Übergänge:
 $\Delta k = 0$ (direkte Bandlücke)
- ▶ für LEDs, HL-Laser, Solarzellen
- ▶ nur senkrechte Übergänge wegen Impulserhaltung ($p = \hbar k$)
 - ▶ e^- (k_F ca. 10^8 cm^{-1}) \gg Photon (500 nm: 10^5 cm^{-1})
- ▶ bei Rekombination von Ladungsträgern (Anwendungen: LED, HL-Laser)
 - ▶ direkt: Emission von Licht der entsprechenden Wellenlänge
 - ▶ indirekt: E wird überwiegend als Wärme frei (verbotene Übergänge, gleichzeitige Abgabe von Phononen)



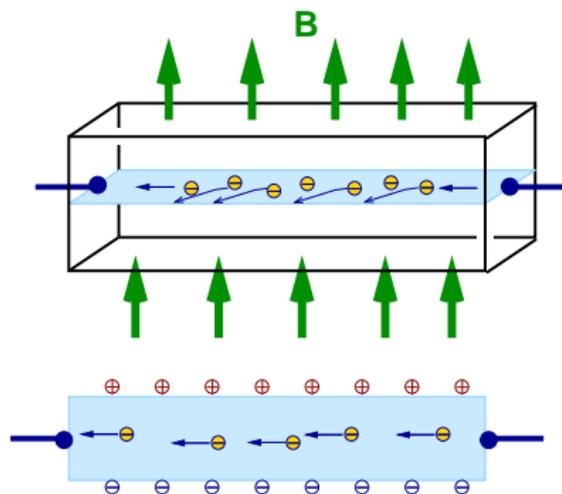
Art der Ladungsträger: periodisches Zonenschema



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 σ von Eigenhalbleitern

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

- ▶ μ : 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_{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_{eff} \mapsto stärker gebundene e^-
- ▶ \mapsto im \vec{E} -Feld größerer Impulsübertrag auf Gitter

Form der FERMI-Fläche (Gradient der Bänder)

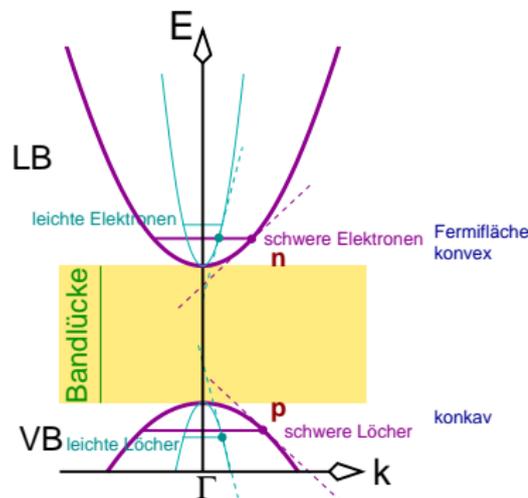
- ▶ Steigung der VB-Oberkante und der LB-Unterkante wichtig
- ▶ 1D, am Γ -Punkt ($k=0$) gilt in guter Näherung

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

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

▶ 3D

- ▶ FERMI-Flächen \mapsto Ellipsoide
- ▶ $m_{\text{eff}} \mapsto$ Tensor M
- ▶ Hauptachsen (effektive Massen m_{eff}) z.T. sehr unterschiedlich
- ▶ Beispiele für m_{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)
 - ▶ Cu_2O : 0.99 (sehr schwer, ionisch, flache Bänder)

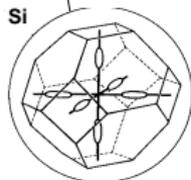
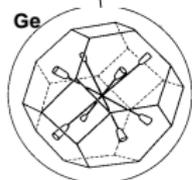
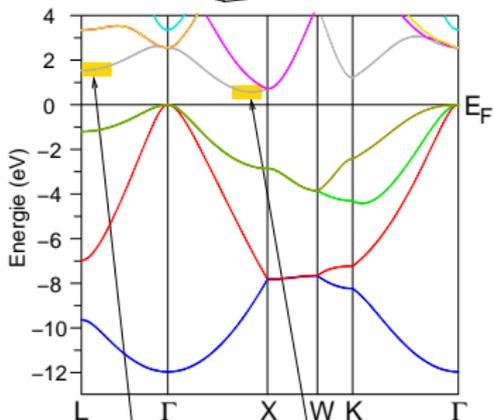
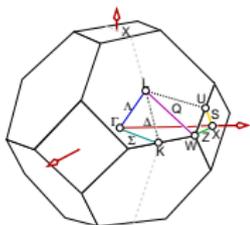


m_{eff} beeinflusst ...

- ▶ ... die Beweglichkeit μ 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_{eff}	n_i	μ
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 Γ ($k=0$)

- m_{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 Γ -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

Nb_3Sn

MgB_2

⑤ Systeme mit offenen d/f -Schalen

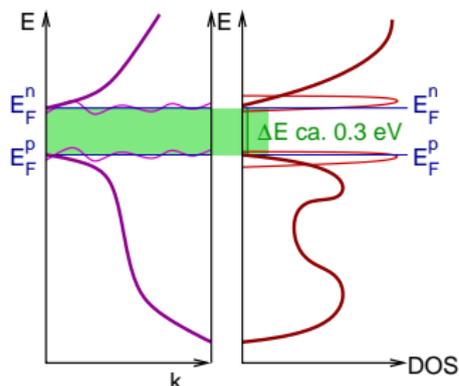
MOTT-Isolatoren und der Parameter U

Übergangsmetall-Verbindungen, HUBBARD-MOTT-Modell

Magnetische Ordnung

⑥ Zusammenfassung

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 !
- ▶ σ = elektronische Leitfähigkeit: $\sigma \propto \text{DOS}(E_F)$
groß bei Metallen !
- ▶ κ = 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

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

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

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

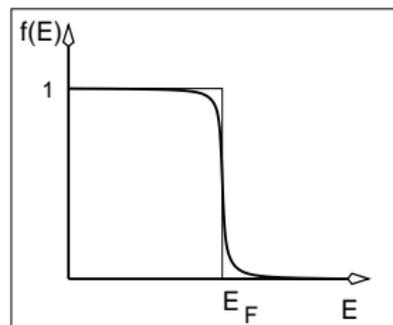
- ▶ typische Werte dieser Größen in Metallen:

Metall	e^- -Konzentration [cm^{-3}]	k_F [m^{-1}]	FERMI-Geschwindigkeit [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 ≈ 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

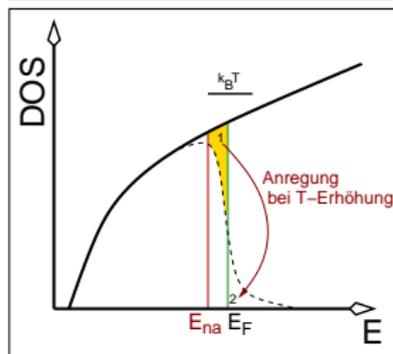
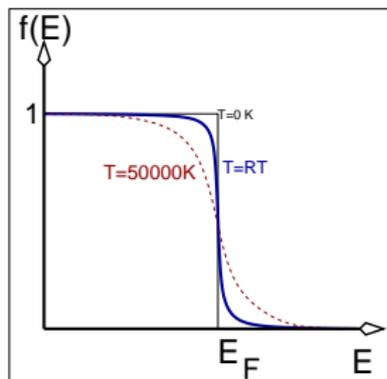
$$\text{DOS}(E_F) = \frac{3N}{2E_F} \quad (3)$$

- ▶ 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** γ (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_{th}

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

- ▶ Werte für m_{th}
 - ▶ **normale Metalle**: nur geringe Abweichungen von m_e (in beide Richtungen)
 - ▶ **'schwere FERMIONEN'**: γ bis $1000 \times$ größer
z.B. CeAl_3 , UBe_{13} , CeCu_2Si_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 $l = v_F \tau$ (τ : 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 κ_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**:
 - ▶ κ bei gewöhnlichen Temperaturen über Gitterschwingungen limitiert (τ und κ_e groß, κ_{Gitter} entscheidend)
- ▶ in **Legierungen**:
 - ▶ kleinere mittlere freie Weglänge
 - ▶ e^- - und Gitter-Anteil etwa vergleichbar (s. Thermoelektrika)

Werte für die Wärmeleitfähigkeit κ

	κ [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 τ 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 σ bei Metallen (σ steigt beim Abkühlen)

Elektrische Leitfähigkeiten: einige Werte

	E_g	Ladungsträgerkonzentration [e ⁻ /cm ³]	e ⁻ -Beweglichkeit μ [cm ² /Vs]	spezifische Leitfähigkeit σ [$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$]	T_c [K] (SL)	κ [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 (κ_e , Gl. (7)) und der elektronischer (σ , 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

Nb_3Sn

MgB_2

⑤ Systeme mit offenen d/f -Schalen

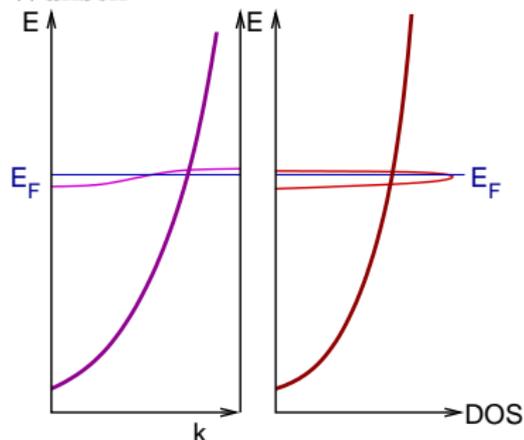
MOTT-Isolatoren und der Parameter U

Übergangsmetall-Verbindungen, HUBBARD-MOTT-Modell

Magnetische Ordnung

⑥ Zusammenfassung

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. Nb_3Ge : $T_c=23.2$ 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 MgB_2 ↓

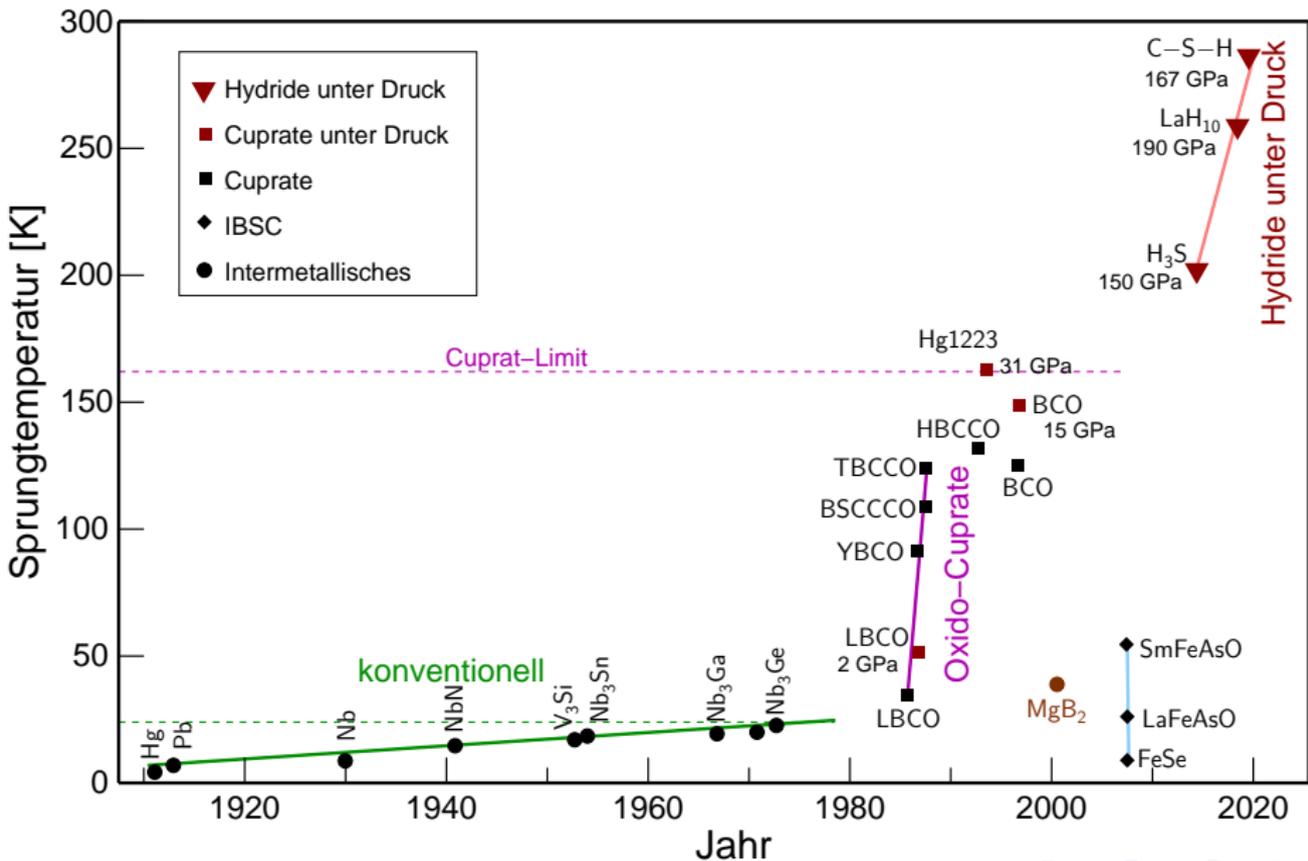
2005 Fe-Arsenide (IBSC), z.B. $A^I_x A^{II}_{1-x} [\text{Fe}_2\text{As}_2]$

2015 H_3S unter Druck

2019 Superhydride, z.B. 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

Nb_3Sn

MgB_2

⑤ Systeme mit offenen d/f -Schalen

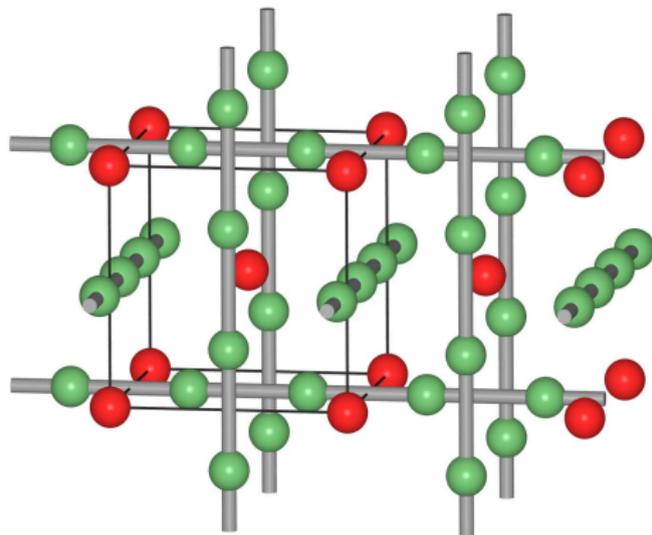
MOTT-Isolatoren und der Parameter U

Übergangsmetall-Verbindungen, HUBBARD-MOTT-Modell

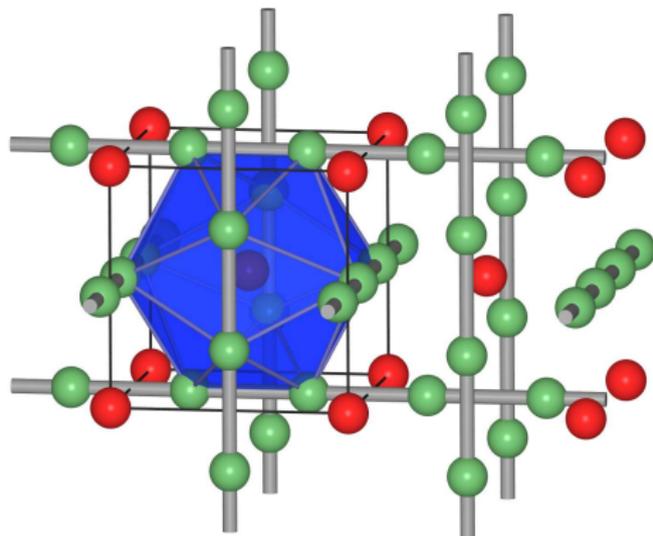
Magnetische Ordnung

⑥ Zusammenfassung

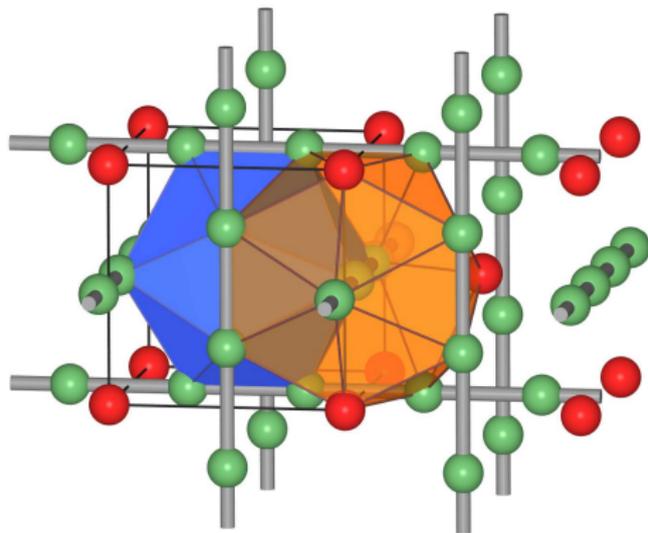
- ▶ FRANK-KASPER-Phase
- ▶ Cr₃Si-Typ, kubisch, Raumgruppe $Pm\bar{3}n$
- ▶ $d_{\text{Nb-Nb}} = 264.3 \text{ pm } (2\times)$
↳ Nb-Ketten mit starker d - d -Wechselwirkung
- ▶ einander durchdringende FK-Polyeder
 - ▶ CN_{Sn} = 12 (Ikosaeder, FK-12)
 - ▶ CN_{Nb} = 14 (doppelt überkapptes hexagonales Antiprisma, FK-14)
- ▶ ● ohne Polyeder (lokal, ruby)
- ▶ ● mit Ikosaeder (lokal, ruby)
- ▶ ● beide Polyeder (lokal, ruby)



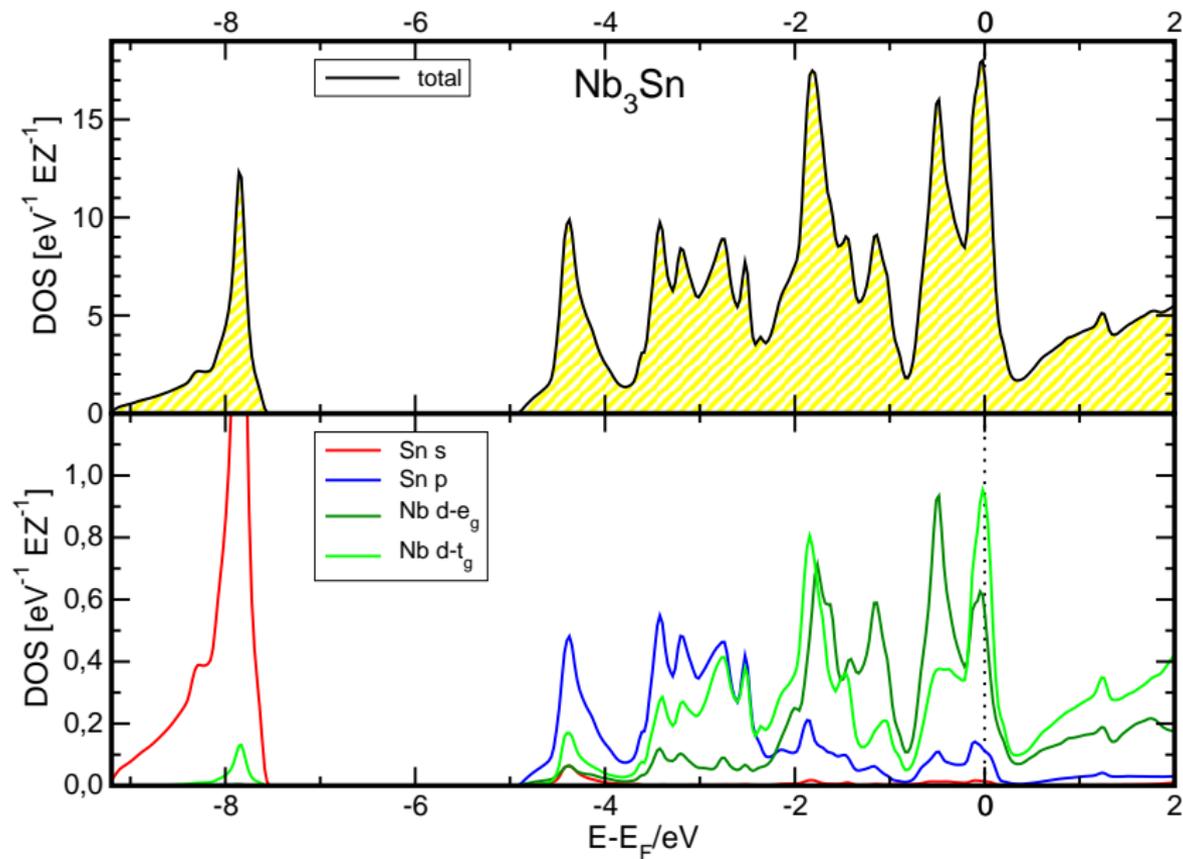
- ▶ FRANK-KASPER-Phase
- ▶ Cr₃Si-Typ, kubisch, Raumgruppe $Pm\bar{3}n$
- ▶ $d_{\text{Nb-Nb}} = 264.3 \text{ pm}$ ($2\times$)
↳ Nb-Ketten mit starker d - d -Wechselwirkung
- ▶ einander durchdringende FK-Polyeder
 - ▶ $\text{CN}_{\text{Sn}} = 12$ (Ikosaeder, FK-12)
 - ▶ $\text{CN}_{\text{Nb}} = 14$ (doppelt überkapptes hexagonales Antiprisma, FK-14)
- ▶ ● ohne Polyeder (lokal, ruby)
- ▶ ● mit Ikosaeder (lokal, ruby)
- ▶ ● beide Polyeder (lokal, ruby)



- ▶ FRANK-KASPER-Phase
- ▶ Cr₃Si-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_{Sn} = 12 (Ikosaeder, FK-12)
 - ▶ CN_{Nb} = 14 (doppelt überkapptes hexagonales Antiprisma, FK-14)
- ▶ ● ohne Polyeder (lokal, ruby)
- ▶ ● mit Ikosaeder (lokal, ruby)
- ▶ ● beide Polyeder (lokal, ruby)



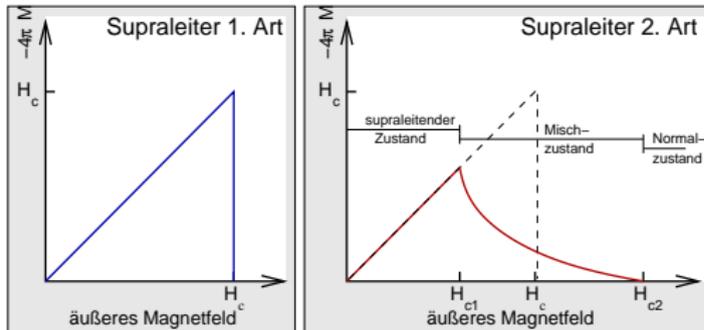
Nb₃Sn: elektronische Struktur (Zustandsdichten)



Nb₃Sn: Supraleitende Eigenschaften und Bandstruktur

► Sprungtemperatur: $T_c = 18.3$ K

► Supraleiter 2. Art

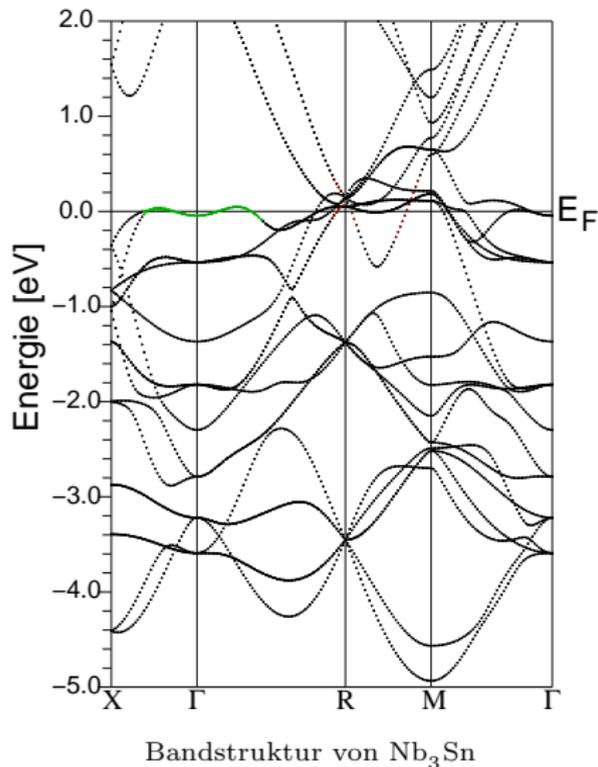


► kritische Magnetfeldstärke: $H_c=30$ T

► '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

Nb_3Sn

MgB_2

⑤ Systeme mit offenen d/f -Schalen

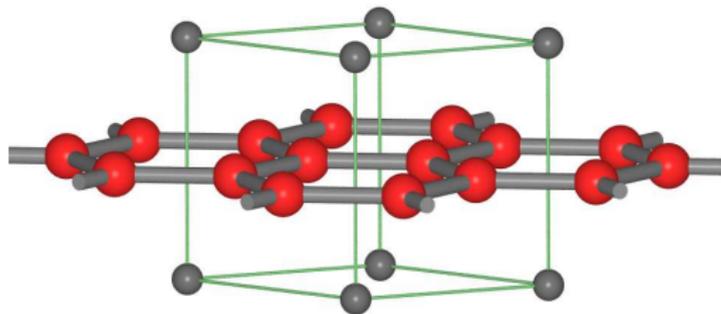
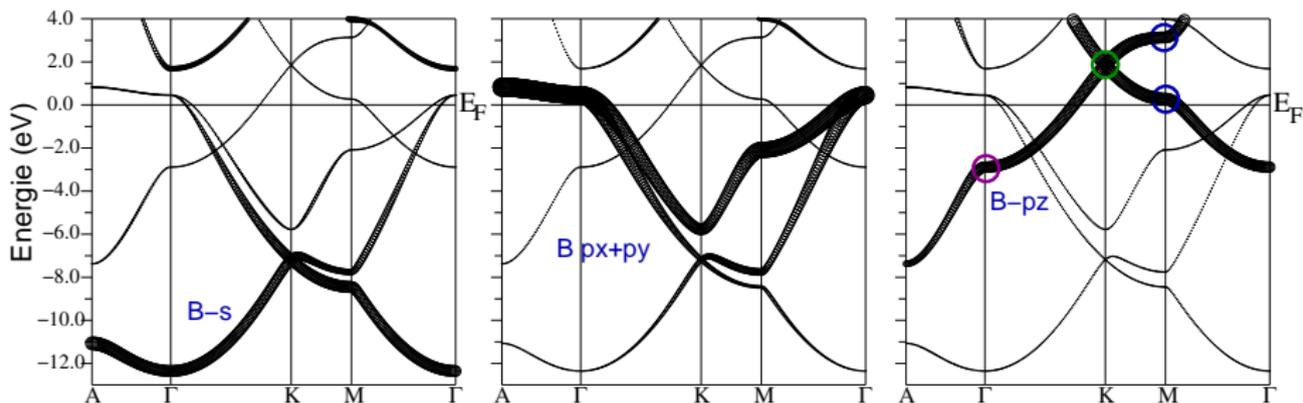
MOTT-Isolatoren und der Parameter U

Übergangsmetall-Verbindungen, HUBBARD-MOTT-Modell

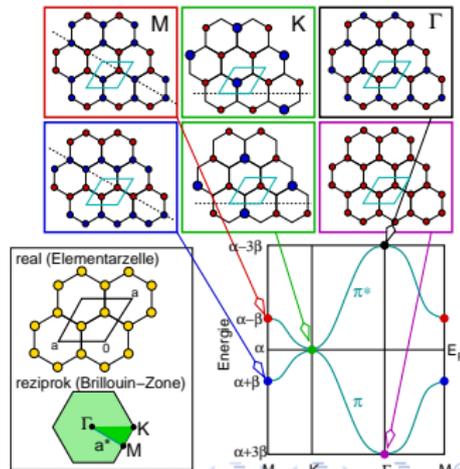
Magnetische Ordnung

⑥ Zusammenfassung

Supraleiter: MgB₂

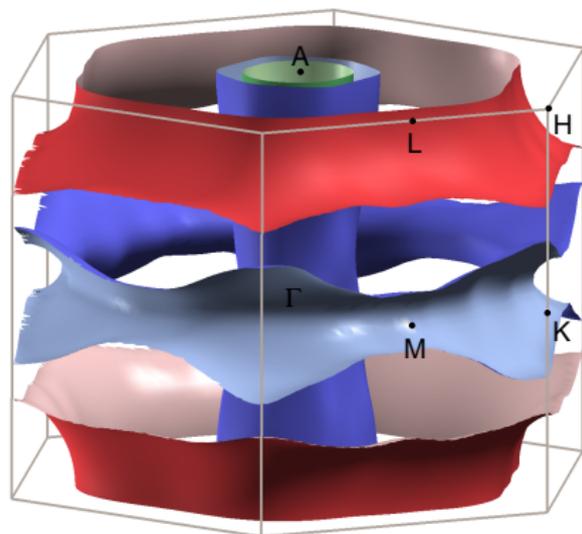
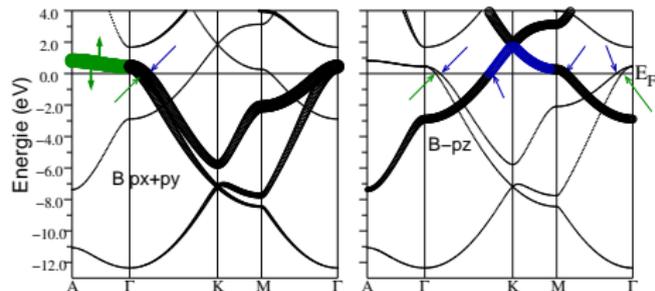


Kristallstruktur von MgB₂



MgB₂: 'FERMI-Surface-Nesting'

- ▶ 2-Band-Modell für die e⁻-Phonon-Kopplung
- ▶ e_{2g}-Phonon (B-B-Streckmode, $\omega = 0.075$ eV)
- ▶ Kopplung mit σ -Löchern (FERMI-Fläche konkav)
- ▶ Aufhebung der Entartung der p_x/p_y-Bänder bei Γ -A
- ▶ \mapsto Lücke: $\Delta E_{\Gamma-A} = 1-2$ eV
- ▶ π -bindend (nur bei $K - M > E_F$, lochartig, konkav)
- ▶ π -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

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

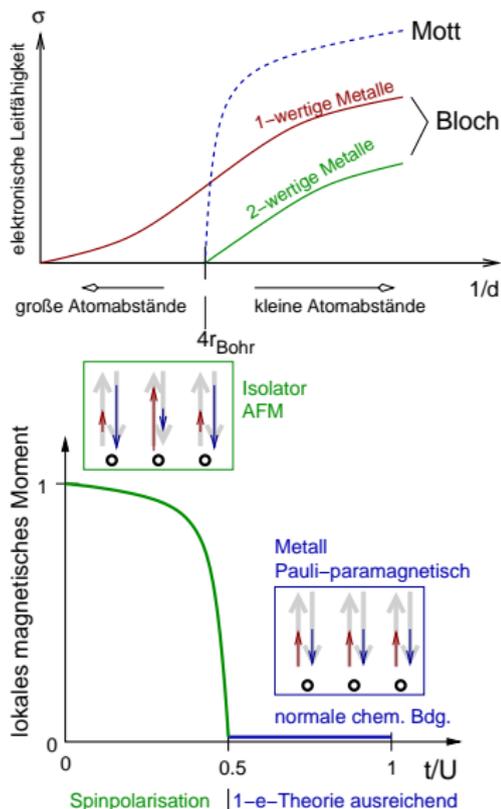
MOTT-Isolator (Band-Band-Isolatoren): einfachstes Modell

experimentelle Beobachtung

- ▶ bei großen Atomabständen
- ▶ σ sehr klein \mapsto Bandlücke
- ▶ Metall \mapsto Isolator-Übergang (MOTT¹)

berechnetes Modellsystem (MOTT)

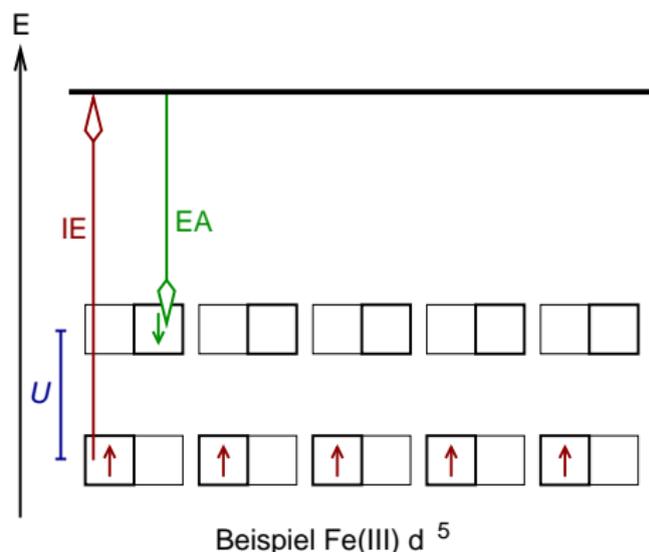
- ▶ H-Atomkette, halb gefülltes Band
- ▶ Spinpolarisation, Auftreten magnetischer Momente (Vermeiden der Spinpaarung)
- ▶ 1- e^- -Theorie und BLOCH-Ansatz zur Beschreibung nicht mehr ausreichend
- ▶ \mapsto Energie U für Spinpaarung (HUBBARD- U) (relativ zu t^*)
 - ▶ Werte z.B. für 3d-Metalle:
 U : einige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



¹: NEVILL FRANCIS MOTT (1905-1996); *: Transfer-Integral für Hüpfprozess

Was ist das HUBBARD- U ?

- ▶ s. Beispiel 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)

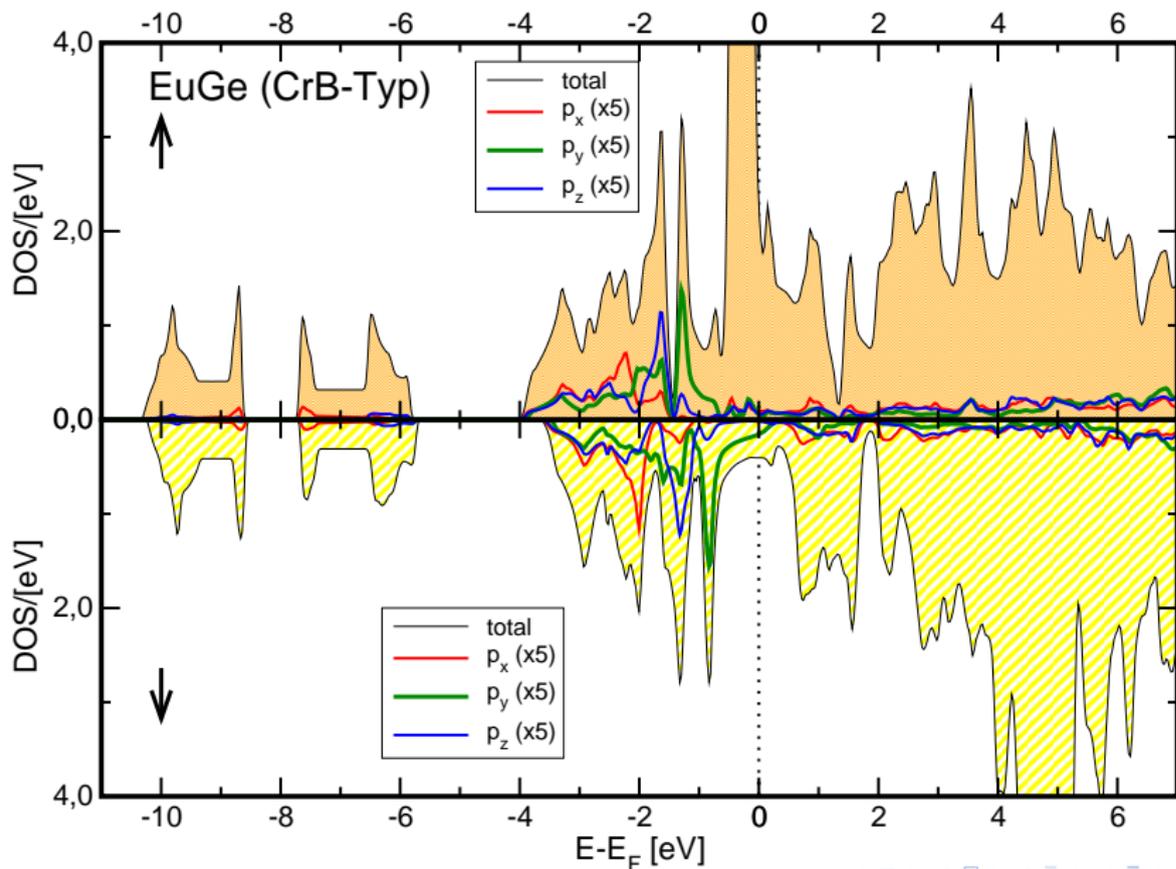
HUBBARD U -Parameter

- ▶ 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)

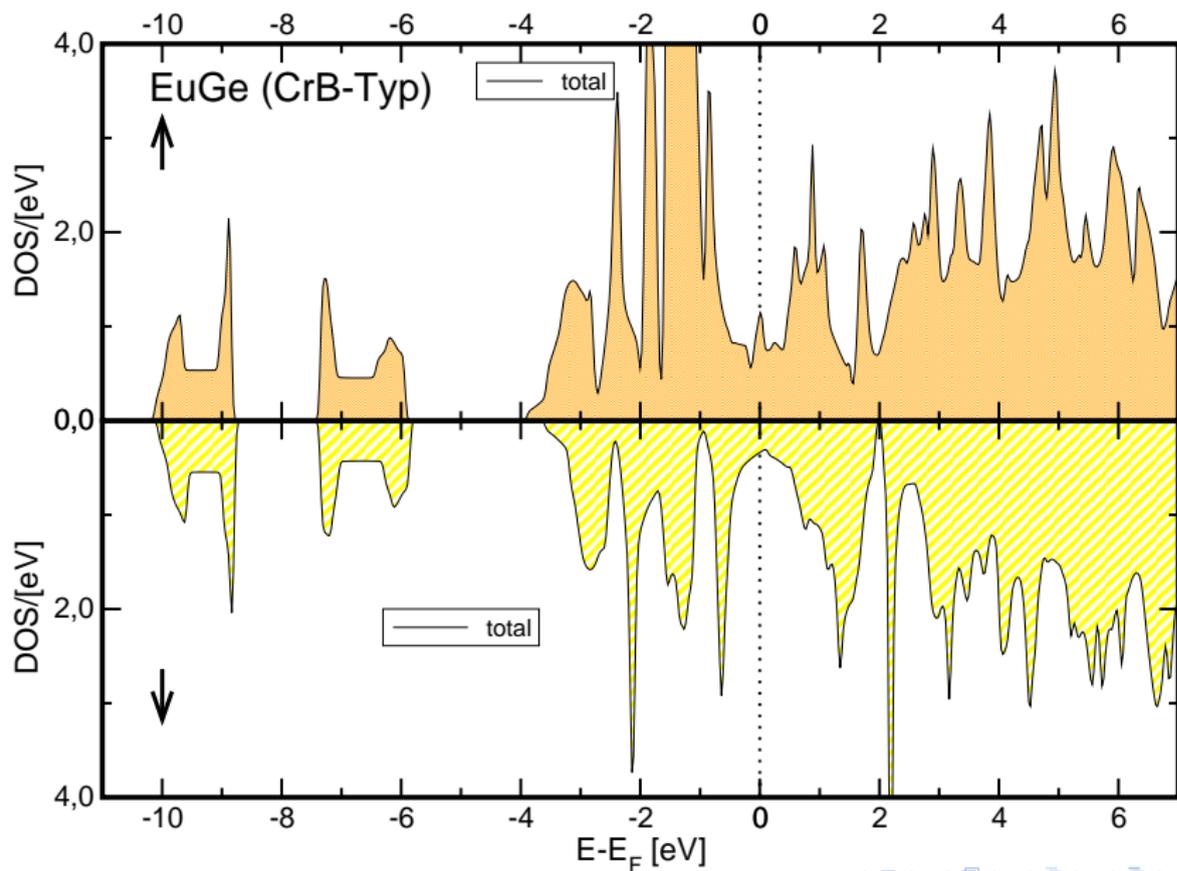
Beispiele aus unserer 'Küche'

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

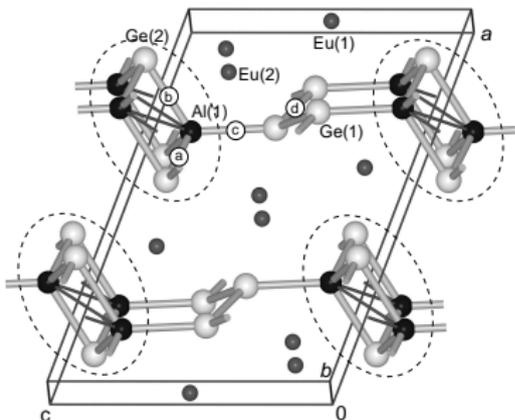
EuGe: spinpolarisiert, ohne U



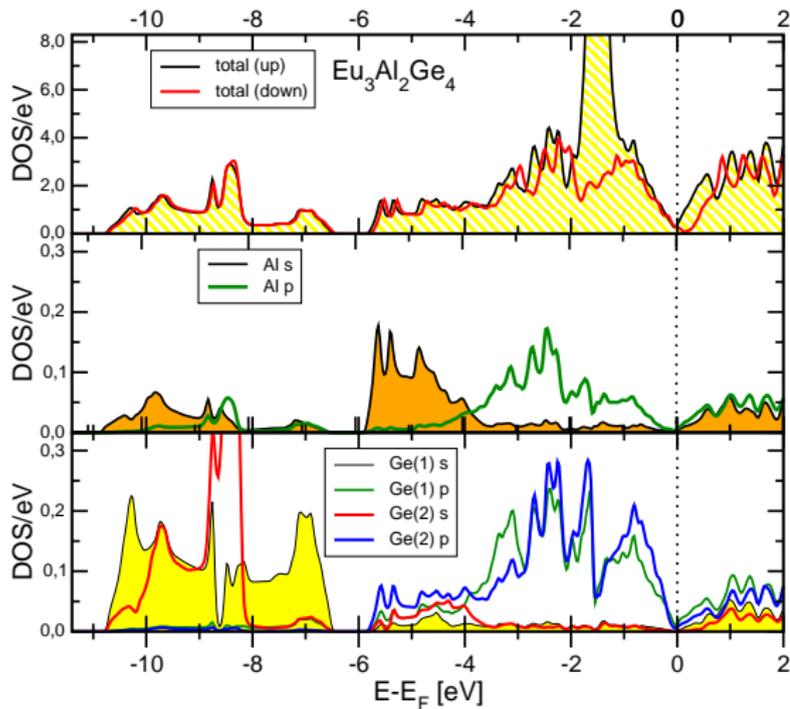
EuGe: spinpolarisiert, mit $U = 6$ eV



$\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_4$: 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

Nb_3Sn

MgB_2

⑤ Systeme mit offenen d/f -Schalen

MOTT-Isolatoren und der Parameter U

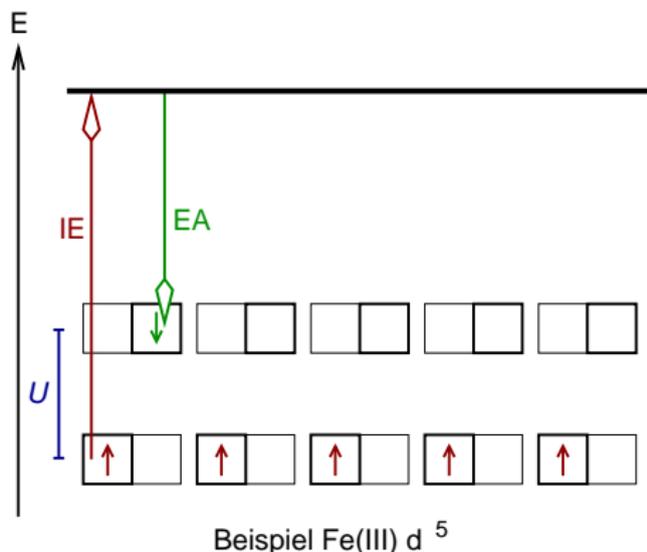
Übergangsmetall-Verbindungen, HUBBARD-MOTT-Modell

Magnetische Ordnung

⑥ Zusammenfassung

Was ist das HUBBARD- U ? ... Erinnerung

- ▶ s. Beispiel 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



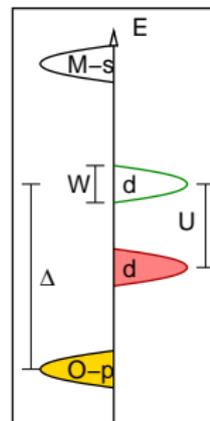
besondere, interessante elektrische (und magnetische) Eigenschaften:

▶ 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. $LiCoO_2$, $LiNiO_2$

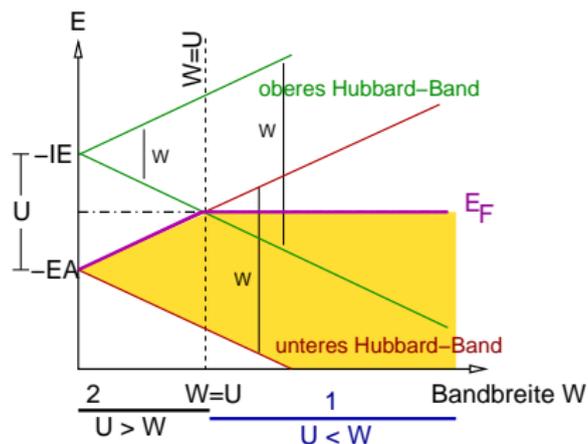
▶ charakteristische **Abfolge der Bänder**

- ▶ 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**
 - ▶ LaTiO₃: Metall bis 4 K (d^1)
 - ▶ LaCrO₃: Isolator (d^3)
 - ▶ LaMnO₃: Isolator (d^4)
 - ▶ LaFeO₃: Isolator (d^5)
 - ▶ LaCoO₃: HL, mit $\Delta E = 0.1$ eV,
 - ▶ LaNiO₃: Metall bis 4 K (d^7)
 - ▶ LaCuO₃: Metall bis 4 K (d^8)
- ▶ **$LiMO_2$**
 - ▶ LiCoO₂: Isolator
 - ▶ LiNiO₂: Isolator, ferromagnetisch bis 10 K, darüber antiferromagnetisch

MOTT-HUBBARD-Theorie zu Metall-Halbleiter-Übergängen



zwei Bereiche:

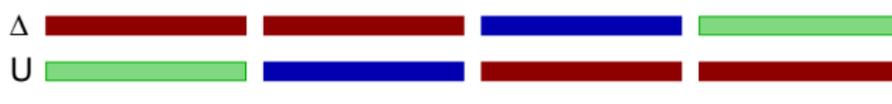
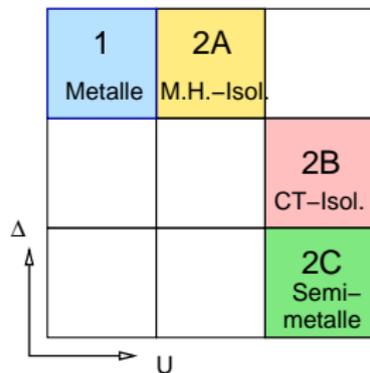
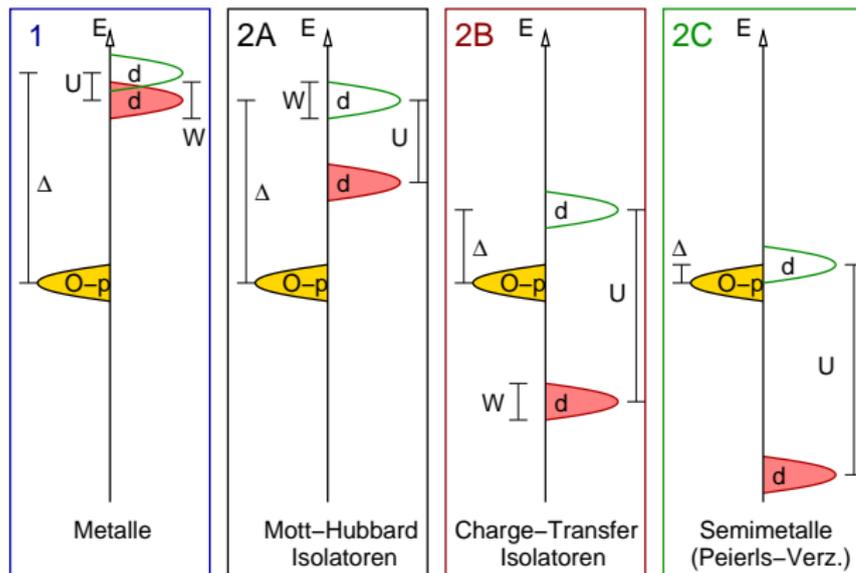
▶ $U < W$

- ▶ 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
 - Δ : 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 Δ

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

② U groß gegen W : Unterscheidung nach Δ $M-d - L$ [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, Δ 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. MnO₂ (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

Nb_3Sn

MgB_2

⑤ Systeme mit offenen d/f -Schalen

MOTT-Isolatoren und der Parameter U

Übergangsmetall-Verbindungen, HUBBARD-MOTT-Modell

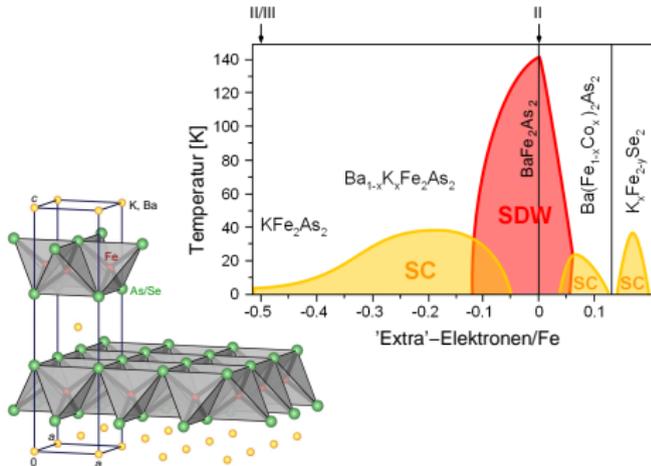
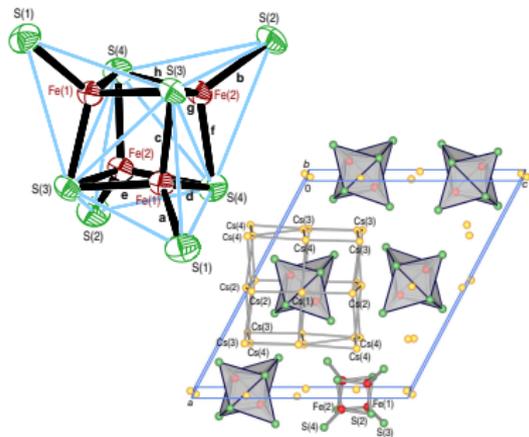
Magnetische Ordnung

⑥ Zusammenfassung

- ▶ Berechnungen unter Vorgabe verschiedenster magnetischer Ordnungen möglich
 ↳ Spindichten

Beispiele aus unserer 'Küche'

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



[1] z.B. KFe_2S_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 $m\text{-Rb}_6[Fe^{III}_2Se_6]$

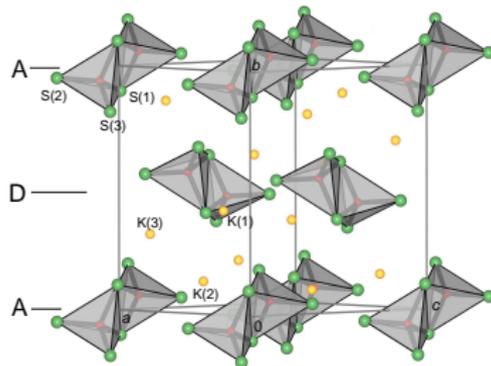
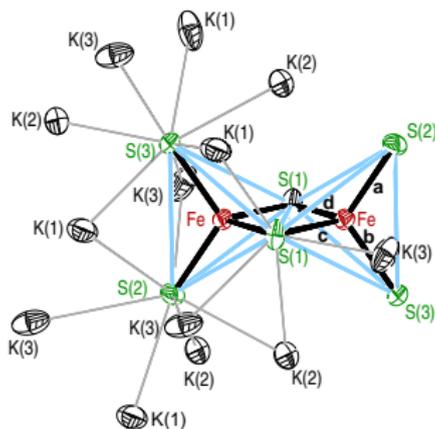
Synthese: K/S: K, Fe, S (5:1:4); $T_{\max}=1100\text{ }^\circ\text{C}$

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

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

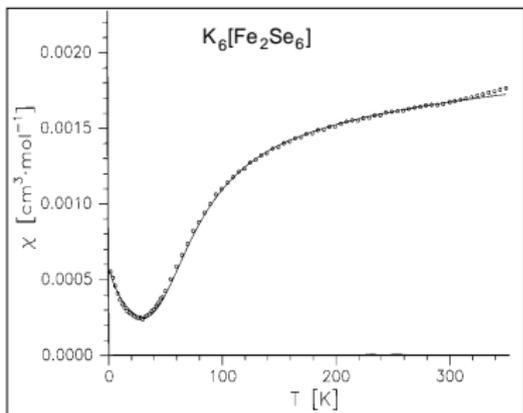
Kristalle: grünmetallisch glänzend

	$K_6[Fe_2S_6]^{[1]}$	$Rb_6[Fe_2S_6]^{[1]}$	$Rb_6[Fe_2Se_6]^{[2]}$
Strukturtyp	$Cs_6[Ga_2Se_6]$		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	$P2_1/c$, Nr. 14		
Gitterparameter	a	b	c
[pm, °]	β	Z	R -Wert
	$R1$		
Abstände [pm]	Fe-S ^t	Fe-S ^{br}	Fe-Fe
CN	S	A	



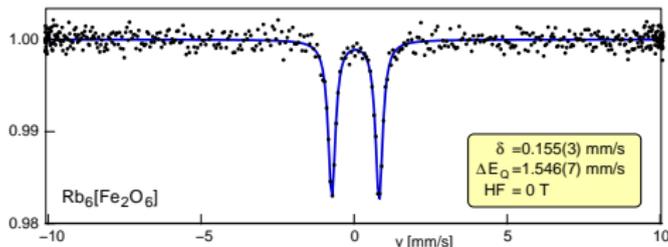
[1] M. Schwarz, M. Haas, C.R., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **639**, 360-374 (2013); [2] M. Schwarz, P. Stüble, C.R., *Z. Naturforsch.* **72b**, 529-547 (2017).

$A_6[Fe_2Q_6]$: Magnetische Wechselwirkungen

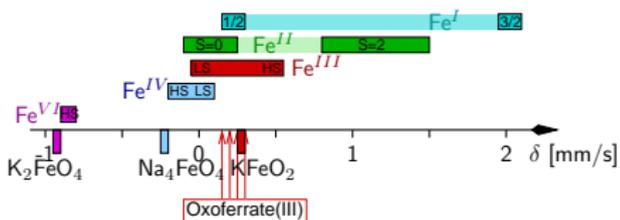


magn. Messung $\chi - T$ für $K_6[Fe_2Se_6]$ ^[1]

(besten Fit für $S = \frac{3}{2}$)



Mössbauer-Spektrum von $Rb_6[Fe_2O_6]$ ^[2]



► Vergleiche für δ :

► $Na_5[Fe^{III}S_4]$: 0.18 mm/s

► $Na_6[Fe^{II}S_4]$: 0.66 mm/s

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

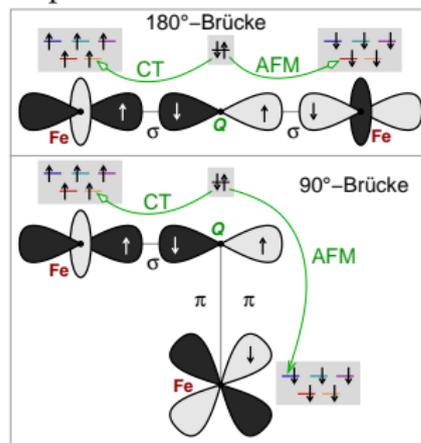
[1] W. Bronger, H. S. Genin, P. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625**, 274-278 (1999); [2] S. C. Engelhardt, G. Frisch, F. Emmerling, C.R., *Z. Kristallogr. Suppl.* **25**, (2007); [3] M. Schwarz, P. Stüble, C.R. *Z. Naturforsch.* **72b**, 529-547 (2017).

- ▶ starke AFM-Wechselwirkung ($J \approx -20$ meV)
- ▶ hohe NÉEL-Temperaturen (\gg RT)
- ▶ gegenüber HS erniedrigte magnetische Momente μ (?)
- ▶ starke (kovalente ?) σ ($+\pi$?) $L \mapsto M$ -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 ?



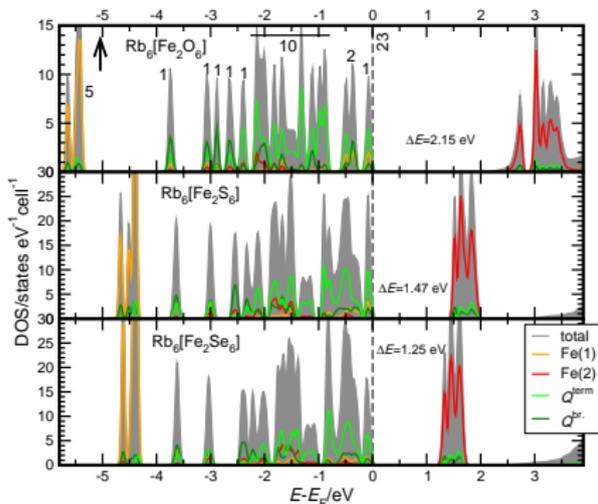
GOODENOUGH-KANAMORI-ANDERSON (GKA)

Regeln^[1] für Superaustausch zwischen

HS- d^5 -Ionen

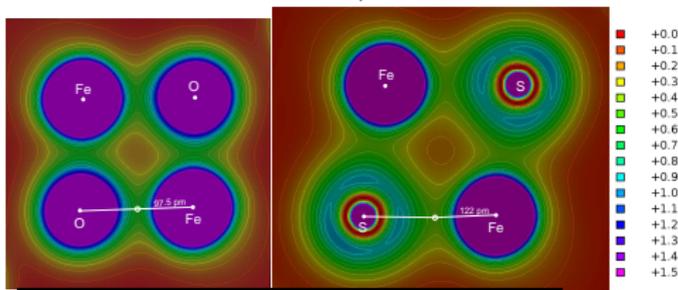
[1] J. B. Goodenough, J.-S. Zhou, *Struct. Bond.*, **98**, 17-114 (2001).

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



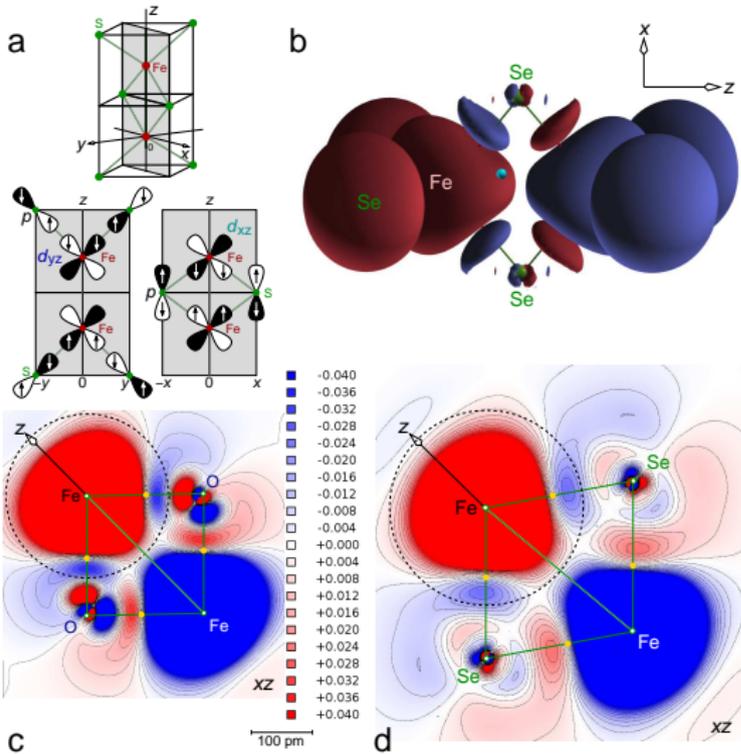
$$\underbrace{2 \times \text{Fe}^{\text{III}} d^5}_{10} + \underbrace{6 \times Qp^6}_{36} = 46 \quad (23\uparrow, 23\downarrow)$$

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 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
μ_{Fe}		3.83	3.49	3.48
HF^* [T]		27.4	21.3	19.8
ρ_{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} 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 $\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{Q}_6]$



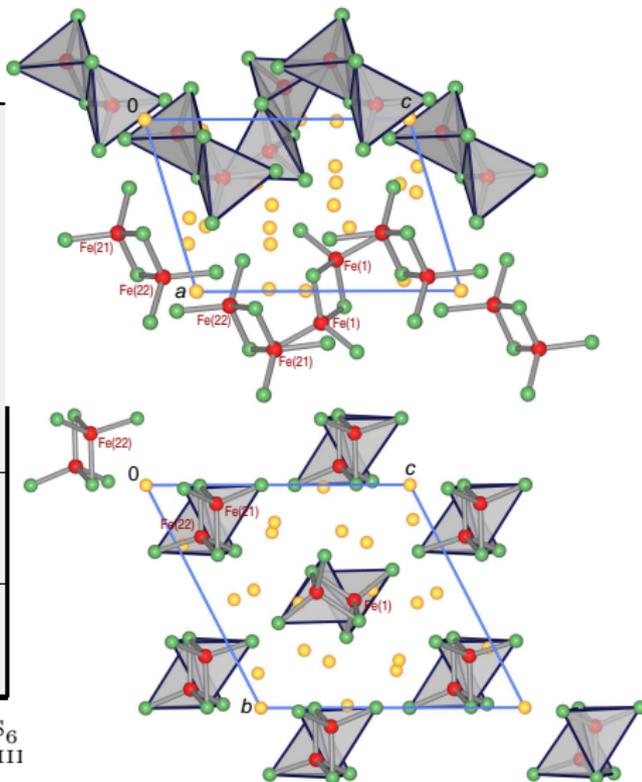
	↑			↓		
	O	S	Se	O	S	Se
<i>s</i>	0.077	0.111	0.116	0.064	0.095	0.098
d_{z^2}	0.899	0.915	0.915	0.163	0.129	0.122
$d_{x^2-y^2}$	0.904	0.915	0.915	0.143	0.152	0.148
d_{xz}	0.899	0.890	0.895	0.102	0.236	0.247
d_{xy}	0.902	0.895	0.901	0.157	0.254	0.267
d_{yz}	0.908	0.897	0.902	0.127	0.260	0.277
Σ	4.59	4.62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

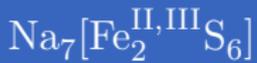


Synthese: Na, Pyrit (stöchiometrisch); $T_{\text{max}}=800$

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

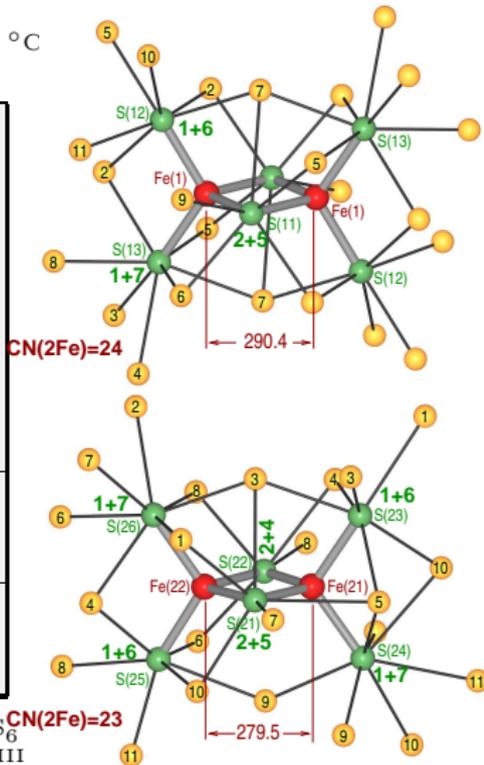
Gitterenergie: Fe^{II}/Fe^{III}: 95 bis 118 kJ/mol Fe₂S₆
 günstiger als Fe^{II}/Fe^{II} + Fe^{III}/Fe^{III}





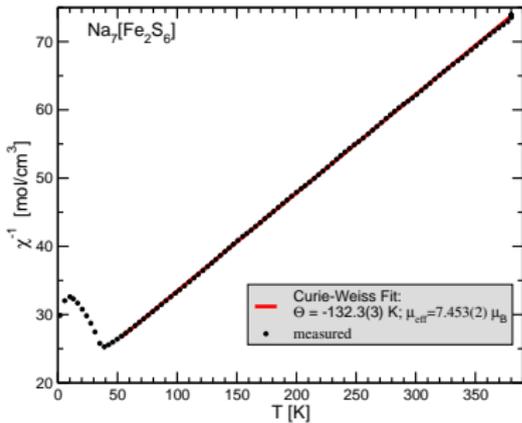
Synthese: Na, Pyrit (stöchiometrisch); $T_{\text{max}}=800\text{ }^\circ\text{C}$

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



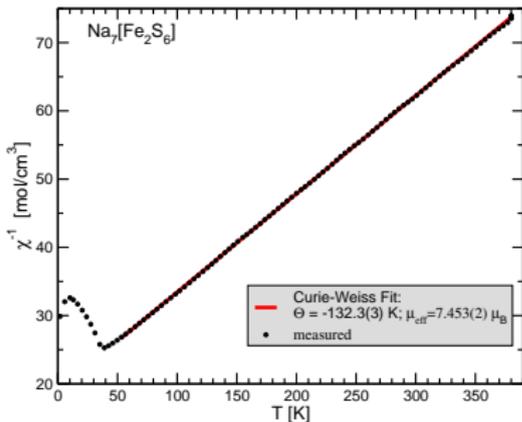
Gitterenergie: Fe^{II}/Fe^{III}: 95 bis 118 kJ/mol Fe₂S₆ **CN(2Fe)=23**
 günstiger als Fe^{II}/Fe^{II} + Fe^{III}/Fe^{III}

$\text{Na}_7[\text{Fe}_2^{\text{II,III}}\text{S}_6]$: 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).

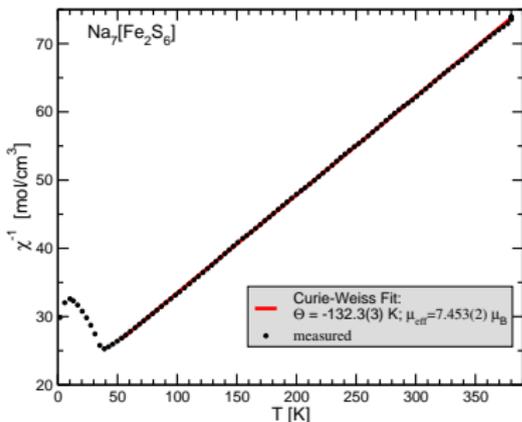
$\text{Na}_7[\text{Fe}_2^{\text{II,III}}\text{S}_6]$: magnetische Suszeptibilität



- ▶ 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*^[2]
- ▶ 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).

Na₇[Fe₂^{II,III}S₆]: magnetische Suszeptibilität



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

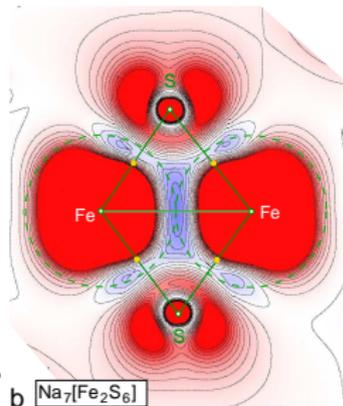
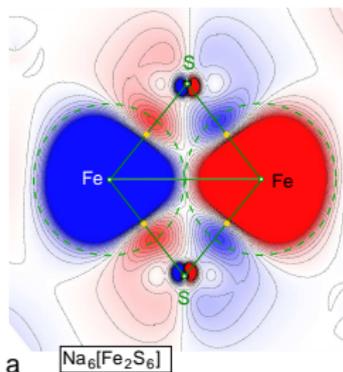
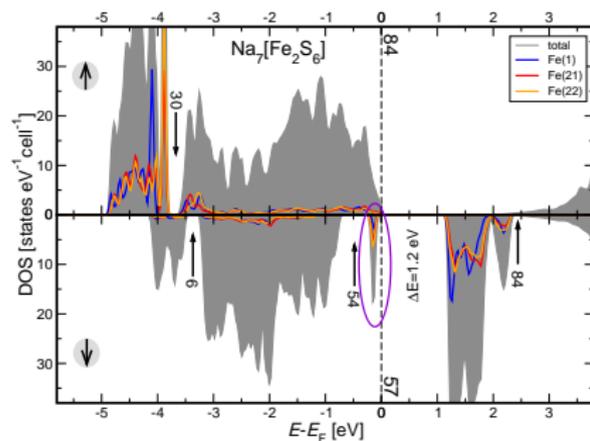
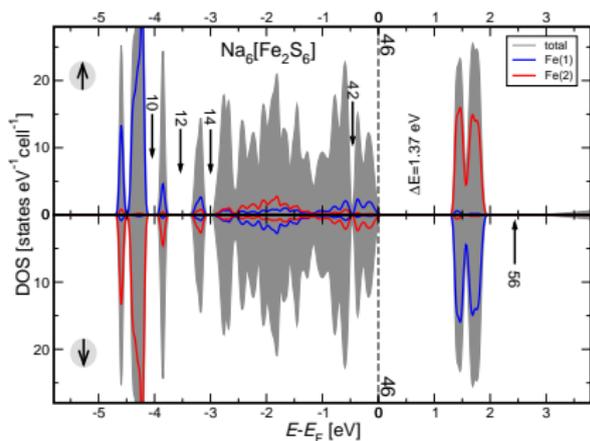
$$\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{\frac{5}{2}\left(\frac{5}{2} + 1\right) + \frac{4}{2}\left(\frac{4}{2} + 1\right)}\mu_B = 7.68\mu_B$$
- ▶ \mapsto valenz-delokalisierter FM HS-Situation
- ▶ einziges analoges Beispiel: Cys56Ser- bzw. Cys60Ser-Mutanten des [Fe₂S₂]-Ferredoxin aus *Clostridium pasteurianum*^[2]
- ▶ 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 ₂ ^{III/III} S ₂] ²⁺	0		563		1079			752				
[Fe ₂ ^{II/III} S ₂] ⁺		7		871		1024	0					
[Fe ₃ ^{3III} S ₄] ⁺		271		0		2.2				1004		
[Fe ₃ ^{II/2III} S ₄] ⁰	0.9		631		0				867			
[Fe ₄ ^{II/III} S ₄] ²⁺	0		503		643							1620
[Fe ₄ ^{3II/III} S ₄] ⁺		0		631		685					663	

Energiedifferenzen [meV] zwischen den Gesamtspins in Fe/S-Clustern (-SCH₃-Komplexe, OPBE/TZP DFT^[3])

[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

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

- ▶ 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!