

5. Isolator-Metall-Übergänge

Vanadiumdioxid durchläuft bei 68°C einen reversiblen Isolator-Metall-Übergang. Die Physik dieser Übergänge ist bis heute im wesentlichen unverstanden. Zahlreiche Ansätze und Theorien wurden in der Vergangenheit zur Erklärung herangezogen, wobei jedoch keines dieser Modelle in der Lage war alle experimentellen Befunde einheitlich zu integrieren. In den folgenden Kapiteln werden die wichtigsten Modelle vorgestellt.

5.1 Band-Isolatoren (Bloch-Wilson-Isolatoren)

Die Existenz eines elektrisch nichtleitenden Zustandes wird hierbei durch das Vorhandensein einer ausreichenden Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband begründet.

Das Modell basiert auf der Annahme eines idealen Kristallgitters ohne jegliche statische Deformation oder Fehlordnung. Des weiteren werden Elektron-Elektron Wechselwirkungen ausgeschlossen, damit das Problem als Ein-Elektron-Problem diskutiert werden kann.

Mathematisch liegt dem Modell das Bloch'sche Theorem zugrund. Hiernach haben alle Lösungen der Schrödingergleichung (Gln.36) die sogenannte Blochform (Gln.37), und $u_k(x,y,z)$ besitzt die selbe Periodizität wie das Gitterpotenzial $V(x,y,z)$.

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} \{E - V(x, y, z)\} = 0 \quad \text{Gln. 36}$$

$$\psi_k = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) u_k(x, y, z) \quad \text{Gln. 37}$$

Unter Berücksichtigung der Gitterperiodizität muss gelten:

$$u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{R}) \quad \text{Gln. 38}$$

wobei \mathbf{R} der Translations- bzw. Gittervektor ist.

Transformation in den k-Raum und detaillierte Rechnungen ergeben für die Energie im periodischen Potenzial des Festkörpers, in Abweichung zum freien Teilchen (gestrichelte Parabel in Abb. 29), Energielücken an den Rändern der Brillouin-Zonen. Nähern sich nächste Atome auf einen kritischen Abstand an, so überlappen die Bänder schließlich und es tritt metallische Leitfähigkeit auf (Abb. 30).

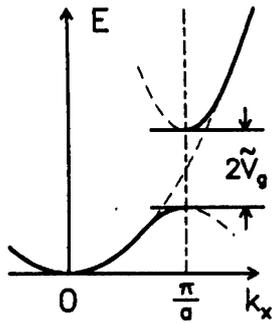


Abb. 29: Modell zur Bandaufspaltung [14].

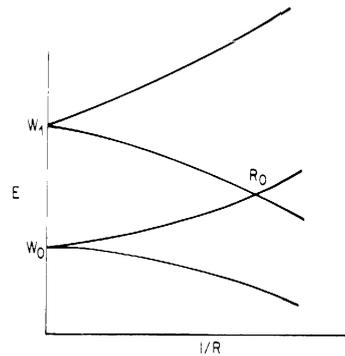


Abb. 30: Nimmt der Abstand zwischen den Atomen den Wert $R=R_0$ an, so findet der Isolator-Metall-Übergang statt [15].

5.2 Peierls Isolator-Metall-Übergang

Der Peierlsformalismus korrigiert einen offensichtlichen Mangel der Bloch-Wilson-Theorie, indem er berücksichtigt, dass auch am absoluten Nullpunkt, ohne das Vorhandensein statischer Deformationen, Fehlordnungen und ohne Elektron-Elektron-Wechselwirkungen, eine Rückkopplung zwischen Elektron und Ionenrümpfen auftritt. So kann das Elektron beispielsweise eine Gitterdeformation hervorrufen, wodurch sich ein neues Potenzial einstellt, das wiederum das Elektron beeinflusst. Bei ausreichend niedrigen Temperaturen kann die zur Deformation aufzubringende Energie durch den Energiegewinn der Elektronen überkompensiert werden (Peierls Effekt). Genauso kann natürlich umgekehrt ein neues Potenzial den Elektronentransport beeinflussen und einen Isolator-Metall-Übergang auslösen. Der Peierls-Übergang ist also direkt an eine Symmetriebrechung des ursprünglichen Gitters gekoppelt.

5.3 Anderson Isolator-Metall-Übergang

Auch die Wechselwirkung von freien, unabhängigen Elektronen eines Elektronengases mit zufällig verteilten Gitterfehlern kann einen nichtleitenden Zustand hervorrufen. Nach Anderson beruht die Lokalisierung von Elektronenwellenfunktionen im wesentlichen auf quantenmechanischer Kohärenz (Memory-Effekt). Die klassische Boltzmann'sche Transporttheorie für unabhängige, freie Elektronen in nicht reinen Systemen beruht im wesentlichen auf der Vorstellung, dass das Ergebnis der n-ten Streuung eines Elektrons nur von den herrschenden Bedingungen unmittelbar vor der Streuung abhängig ist, also vom Ergebnis der (n-1)-ten Streuung. Diese Voraussetzung ist quantenmechanisch allerdings nicht korrekt, da Elektronenwellen bei elastischer Streuung kohärent bleiben und zu Interferenzerscheinungen führen können.

5.4 Mott Isolator-Metall-Übergang

Das Mott-Modell berücksichtigt die Wechselwirkung der Elektronen untereinander. Den Ausgangspunkt bildet ein wechselwirkendes Elektronengas der Dichte ρ am absoluten Nullpunkt, das über einen positiv geladenen Hintergrund verschmiert ist, so dass nach außen Ladungsneutralität herrscht. Fügt man jetzt zusätzlich eine Punktladung Ze ein, so ändert sich die Elektronenenergie im Abstand r um die neue Ladung um $\delta U(r)$ (Vgl. Abb. 31).

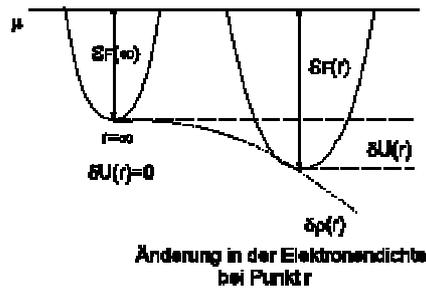


Abb. 31: Veränderung des Elektronenpotenzials und der Ladungsdichte beim Einbringen einer zusätzlichen Punktladung $Z \cdot e$

$$\varepsilon_F(\infty) - \varepsilon_F(r) = \delta U(r) \quad \text{Gln. 39}$$

$$\delta n(r) \cong \frac{\delta n(r)}{\delta \varepsilon_F(r)} = \frac{D(\varepsilon_F)}{V} (-\delta U(r)) \quad \text{Gln. 40}$$

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon) d\varepsilon \quad \text{Gln. 41}$$

n : Elektronendichte, ε_F : Fermienergie

Mit Hilfe der Poisson-Gleichung lässt sich schreiben :

$$\begin{aligned} \nabla^2 \varphi(r) &= -\frac{1}{\varepsilon_0} \delta \rho(r) && \text{Gln. 42} \\ &= -(-e) \frac{1}{e_0} \delta n(r) \\ &= -(-e) \frac{1}{e_0} \frac{D(\varepsilon_F)}{V} \underbrace{(-\delta U(r))}_{-(-e)\delta\varphi} \\ &= \frac{e^2}{\varepsilon_0} \frac{D(\varepsilon_F)}{V} \delta \varphi \end{aligned}$$

Unter der Annahme, dass die Lösung nah bei der Ladung Coulombgestalt besitzt, gilt:

$$\delta\varphi = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r} e^{-\lambda r} \quad \text{Gln. 43}$$

$$\lambda^2 = \frac{e^2}{\epsilon_0} \frac{D(\epsilon_F)}{V} \quad \text{Gln. 44}$$

Es ergeben sich hieraus für das Potenzial und die Ladungsdichte Oszillationen – die sogenannten Friedel-Oszillationen (Abb. 32).

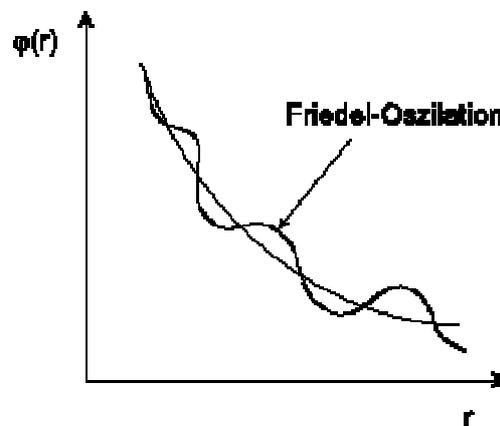


Abb. 32: Friedel-Oszillation

Für ein freies Elektronengas mit periodischen Randbedingungen ergibt sich die Zustandsdichte:

$$D'(E) = \frac{(2m)^{3/2} \sqrt{E}}{4\pi^2 \hbar^3} V \quad \text{Gln. 45}$$

Unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips, kann jeder Zustand mit zwei Elektronen besetzt werden, gilt:

$$\frac{D(E)}{V} = \frac{(2m)^{3/2} \sqrt{E}}{2\pi^2 \hbar^3} \quad \text{Gln. 46}$$

oder am Fermi-Niveau mit:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad \text{Gln. 47}$$

$$\frac{D(E_F)}{V} = \frac{(2m)^{3/2} \sqrt{E_F}}{2\pi^2 \hbar^3} = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}} = \frac{(3\pi^2)^{1/3} m n^{1/3}}{\pi^2 \hbar^2} \quad \text{Gln. 48}$$

also für λ :

$$\lambda = \frac{(3\pi^2)^{1/3} m e^2}{\epsilon_0 \pi^2 \hbar^2} n^{1/3} \quad \text{Gln. 49}$$

und mit:

$$\frac{(3\pi^2)^{1/3}}{\pi} \approx 1 \quad \text{Gln. 50}$$

$$a_H = \frac{\hbar^2}{m e^2} 4\pi \epsilon_0 \quad \text{Gln. 51}$$

ergibt sich:

$$\lambda^2 = \frac{4n^{1/3}}{a_H} \quad \text{Gln. 52}$$

Nach Mott [16] erfolgt ein Isolator-Metall-Übergang, wenn:

$$\boxed{\frac{1}{\lambda} \approx a_H \Rightarrow n^{1/3} \approx 4a_H} \quad \text{Gln. 53}$$

5.5 Hubbard Isolator-Metall-Übergang

Der Hubbard Hamilton Operator :

$$\boxed{H = U \sum_i c_{i\uparrow}^+ c_{i\uparrow} c_{i\downarrow}^+ c_{i\downarrow} - t \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} (c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^+ c_{i\sigma})} \quad \text{Gln. 54}$$

Erläuterung und Motivation der Terme:

i : Gitterplatz

σ : Spin \uparrow , Spin \downarrow

$c_{i\sigma}^+$: Erzeugungsoperator für Spin σ am Ort i

Die Wirkung des Erzeugungsoperators auf einen Zustand $|0\rangle_i$, bei dem ursprünglich keine Wahrscheinlichkeit dafür besteht ein Elektron am Ort i zu finden ist in Abb. 33 veranschaulicht.

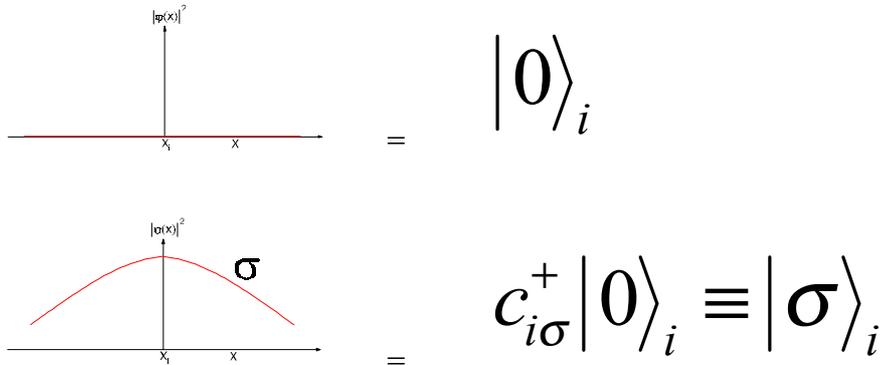


Abb. 33: graphische Veranschaulichung der Wirkungsweise des Erzeugungsoperators für den Spin

$c_{i\sigma}$: Vernichtungsoperator für Spin σ am Ort i

Die Wirkung des Vernichtungsoperators ist entsprechend:

$$c_{i\sigma} c_{i\sigma}^+ |0\rangle_i = c_{i\sigma} |\sigma\rangle_i = |0\rangle_i \quad \text{beachte: } c_{i\sigma} |0\rangle_i = 0$$

$c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma}$: Besetzungszahloperator für Spin σ am Platz i

$$\sigma:\uparrow \quad c_{i\uparrow}^+ c_{i\uparrow} |0\rangle_i = 0 \cdot |0\rangle_i$$

$$c_{i\uparrow}^+ c_{i\uparrow} |\uparrow\rangle_i = 1 \cdot |\uparrow\rangle_i$$

$$c_{i\uparrow}^+ c_{i\uparrow} |\downarrow\rangle_i = 0 \cdot |\uparrow\rangle_i$$

$$c_{i\uparrow}^+ c_{i\uparrow} |\uparrow\downarrow\rangle_i = 1 \cdot |\uparrow\downarrow\rangle_i$$

$\sigma:\downarrow$ analog

$c_{i\uparrow}^+ c_{i\uparrow} c_{i\downarrow}^+ c_{i\downarrow}$: Messung der Doppelbesetzung

$$c_{i\uparrow}^+ c_{i\uparrow} c_{i\downarrow}^+ c_{i\downarrow} |0\rangle_i = c_{i\uparrow}^+ c_{i\uparrow} 0 \cdot |0\rangle_i = 0 \cdot |0\rangle_i$$

$$c_{i\uparrow}^+ c_{i\uparrow} c_{i\downarrow}^+ c_{i\downarrow} |\uparrow\rangle_i = c_{i\uparrow}^+ c_{i\uparrow} 0 \cdot |\uparrow\rangle_i = 0 \cdot |\uparrow\rangle_i$$

$$c_{i\uparrow}^+ c_{i\uparrow} c_{i\downarrow}^+ c_{i\downarrow} |\downarrow\rangle_i = c_{i\uparrow}^+ c_{i\uparrow} 1 \cdot |\downarrow\rangle_i = 0 \cdot |\downarrow\rangle_i$$

$$c_{i\uparrow}^+ c_{i\uparrow} c_{i\downarrow}^+ c_{i\downarrow} |\uparrow\downarrow\rangle_i = c_{i\uparrow}^+ c_{i\uparrow} 1 \cdot |\uparrow\downarrow\rangle_i = 1 \cdot |\uparrow\downarrow\rangle_i$$

$\sum_i c_{i\uparrow}^+ c_{i\uparrow} c_{i\downarrow}^+ c_{i\downarrow}$: Anzahl aller doppelt besetzten Gitterplätze

U : das sogenannte „Hubbard U “

Coulombabstoßung zweier Elektronen auf dem selben Platz

$$U = \int dr_1 \int dr_2 |\psi(r_1 - x_i)|^2 \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} |\psi(r_2 - x_i)|^2 \quad \text{Gln. 55}$$

Der erste Teil des Hubbard-Hamilton-Operators (Gln. 54) behandelt demnach statisch die Coulombwechselwirkungen der Elektronen an den jeweils verschiedenen besetzten Gitterplätzen. Er stellt also die potentielle Energie des Systems dar:

$$\Rightarrow U \sum_i c_{i\uparrow}^+ c_{i\uparrow} c_{i\downarrow}^+ c_{i\downarrow}: \text{potentielle Energie aufgrund der Coulombabstoßung der Elektronen}$$

betrachtet man nun den zweiten Teil des Hubbard-Hamilton-Operators:

$\sum_{\langle ij \rangle}$: Summe über benachbarte Plätze

Es sei beispielsweise ein Zustand realisiert, bei dem sich das Elektron am Ort i befindet und einen nach oben gerichteten Spin besitzt, während sich zur gleichen Zeit am Ort $i+1$ kein Elektron befindet. Die Gesamtwellenfunktion für dieses binäre System ist in Abb. 34 schematisch dargestellt.

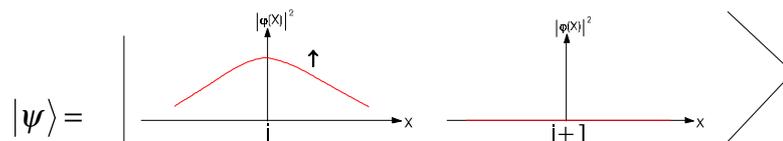


Abb. 34 : Schematische Darstellung der Gesamtwellenfunktion für zwei Gitterplätze i und $i+1$

Die Anwendung des Besetzungszahloperators wirkt nun so, dass die Wahrscheinlichkeit das Elektron mit Spin nach oben am Ort i zu finden verschwindet, und sich dieses nun am Ort $i+1$ befindet. Abb.35 veranschaulicht dieses wiederum graphisch:

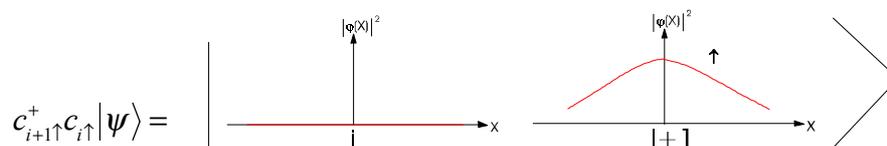


Abb. 35: Schematische Darstellung der Wirkung des Operators

Diese Terme beschreiben demnach das Hüpfen von Elektronen auf benachbarte Gitterplätze. Eingeschränkt wird dies durch das Pauli-Prinzip (Vgl. Abb. 36).

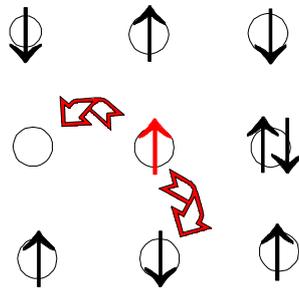


Abb. 36: erlaubte Übergänge

t : Überlapp-Integral der Wellenfunktion auf benachbarten Gitterplätzen

Man erkennt aus der vorangegangenen Betrachtung der Terme, dass der zweite Teil des Hubbard-Hamilton-Operators (Gln. 54) den dynamischen Teil des Prozesses, also die kinetische Energie, darstellt.

$$\Rightarrow -t \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} (c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^+ c_{i\sigma}) \text{ kinetische Energie}$$

Man kann nun 3 Grenzfälle untersuchen:

a) $U=0$

betrachtet man z.B. ein kubisches Gitter in d -Dimensionen mit

$$c_{\vec{k}\sigma} \equiv \sum_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} c_{i\sigma} \quad \text{Gln. 56}$$

so ergibt sich:

$$H = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} \quad \text{mit} \quad \epsilon_k = -2t \sum_{\alpha=1}^d \cos k_\alpha \quad \text{Gln. 57}$$

und für die Zustandsdichte:

$$N(E) = \sum_k \delta(E - \epsilon_k) \quad \text{Gln. 58}$$

Für drei Dimensionen ergibt dies den in Abb. 37 schematisch dargestellten Verlauf. Liegt die Fermienergie im Band (vgl. Abb. 38) so ergibt sich metallisches Verhalten.

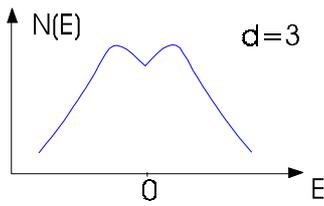


Abb. 37: schematische Darstellung der Zustandsdichte für den 3-dimensionalen Fall

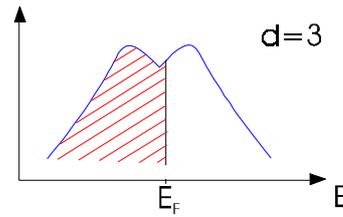


Abb. 38: schematische Darstellung bei teilweise gefülltem Band

b) $t=0$

In diesem Fall ist kein Hüpfen der Elektronen durch das Gitter möglich. Folglich gibt es keinen Ladungstransport. Das System ist ein Isolator. Detaillierte Berechnungen sind in diesem Fall wesentlich komplexer, da die Zustandsdichte in allgemein mit Hilfe von Spektralfunktionen formuliert werden muss. Abb. 39 verdeutlicht das Ergebnis solcher Berechnungen:

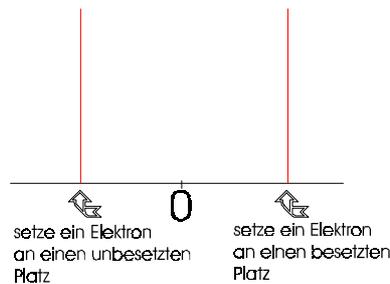


Abb. 39 : Energielücke im Grenzfall $t=0$

c) $t \ll U$

Für diesen Fall ergibt sich die in Abb. 40 dargestellte Situation. Im Hubbard Modell gilt nun:

Ein Metall-Isolator-Übergang erfolgt unter der Bedingung : $U=W$ (Vgl. Abb. 41)

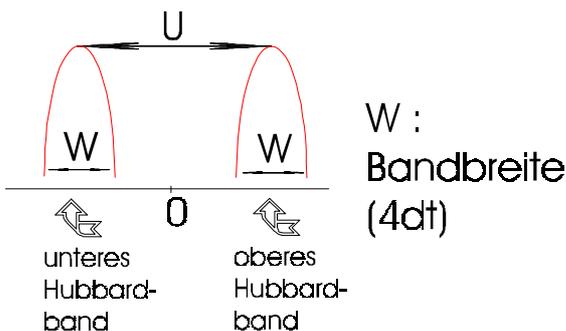


Abb. 40: Energielücke für $t \ll U$

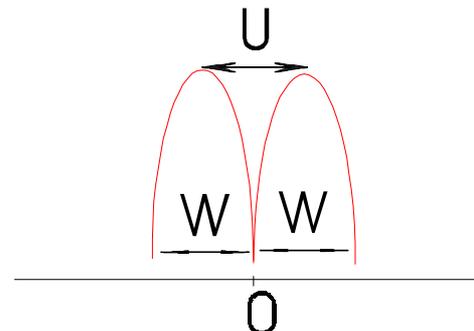


Abb. 41: Metall-Isolator-Übergang