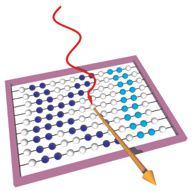
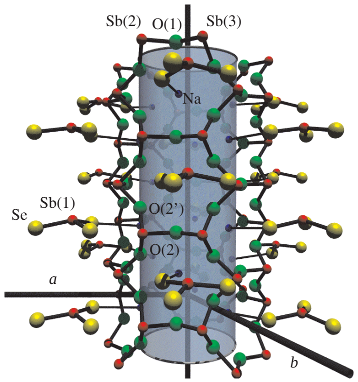


Cetineite: Elektronische und optische Eigenschaften einer neuen Familie nanoporöser Materialien

F. Starrost, E.E. Krasovskii, W. Schattke --- Institut für Theoretische Physik und Astrophysik, Universität Kiel, 24098 Kiel
X. Wang, F. Liebau --- Mineralogisch-Petrographisches Institut und Museum, Universität Kiel, 24098 Kiel
J. Jockel, U. Simon --- Institut für Anorganische Chemie - FB 8, Universität-GH Essen, 45127 Essen



Einleitung

Cetineite zeichnen sich gegenüber anderen nanoporösen Substanzen durch ihre photohalbleitenden Eigenschaften aus.
Es handelt sich bei den Cetineiten um kristalline Chalkogenoantimonate:

$A_6[Sb_{12}O_{18}][SbX_3]_2[D_x(H_2O,OH,O)_6]$

[siehe Poster 05.01].

Für diesen Beitrag haben wir die stark ungeordneten Gastmoleküle nicht betrachtet. Die berechnete Struktur ist ***A*;*X***,

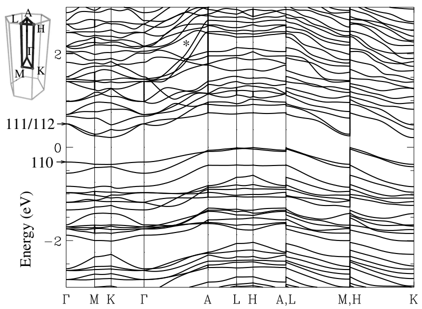
$A_6[Sb_{12}O_{18}][SbX_3]_2$

mit *A*: Alkali- und *X*: Chalkogenatom.

Methode

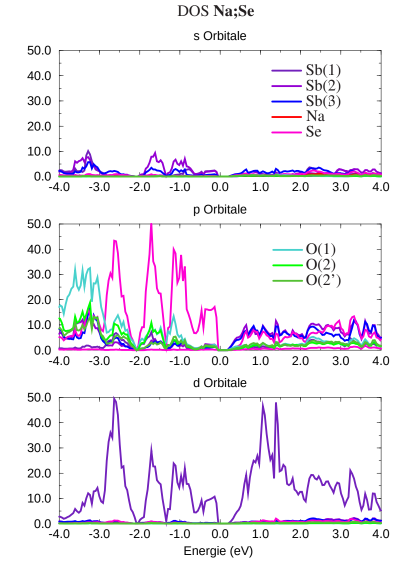
Das elektronische Potential der Cetineite **K;Se**, **Na;Se**, **K;S** und **Na;S** wurde selbstkonsistent im Rahmen der LAPW-Methode bestimmt.
Aufgrund des Potentials wurden die Bandstrukturen und daraus die Zustandsdichten errechnet.
Die Bandstruktur und die elektronischen Zustände selbst sind zur Berechnung des Imaginärteils der dielektrischen Funktion notwendig.

Bandstruktur des Cetineits Na;Se



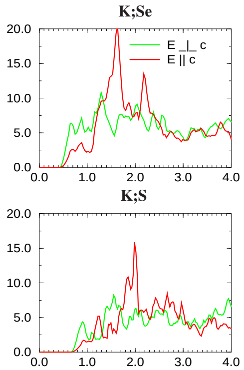
Besonders auffällig an der Bandstruktur ist, daß die Dispersion für Wellenvektoren parallel zur *c*-Achse größer ist als für die senkrecht dazu.
Typisch für alle vier Substanzen sind die beiden stark dispersiven Bänder (*).

Zustandsdichte um die Fermi-Energie



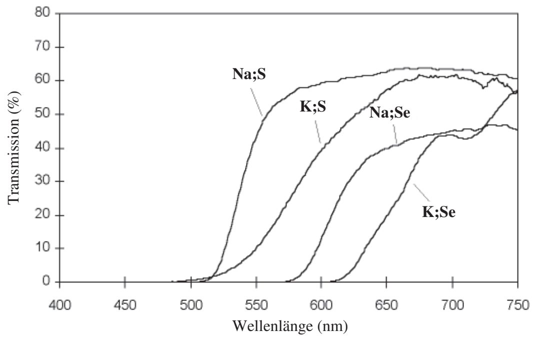
Die elektronische Struktur um das fundamentale Gap wird von Zuständen dominiert, die den Sb(1)-Se_3-Pyramiden zugeordnet werden können.
Für die gebundenen Energien sind besonders die Se-p- und die Sb(1)-d-Orbitale beteiligt, oberhalb des Gaps überwiegen die d-Orbitale.

Imaginärteile der dielektrischen Funktionen



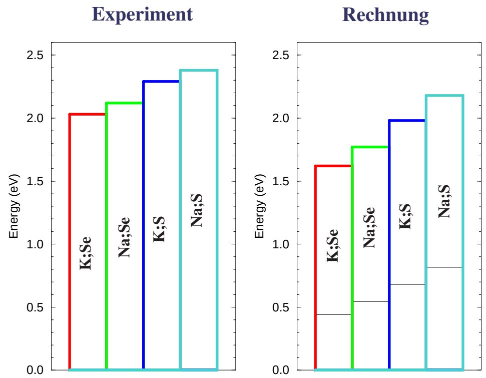
Der Imaginärteil der dielektrischen Funktion, der ein Maß für die Absorption von Strahlung ist, zeigt für die vier Cetineit-Kristalle ein typisches Verhalten.
Der minimale Gap sowie das auffällige Maximum verschieben sich je nach Aufbau des Kristalls. Die zugehörigen Energien sind jeweils größer für S als für Se und für Na als für K. Dieses Verhalten läßt sich physikalisch plausibel machen.

Messungen der Transmission im UV/vis Bereich



Aus den UV/vis-Spektren für die vier Kristalle werden mittels Tangentenverfahrens die experimentellen Bandlücken bestimmt.
Es zeigt sich die gleiche Abhängigkeit der Energien von der chemischen Zusammensetzung wie in den Rechnungen.
Die Ergebnisse sind in der folgenden Grafik zusammengestellt.

Chemischer Trend der Bandlücke



Zusammenfassung

Aus der ersten *ab initio* Berechnung der elektronischen Struktur der Cetineite läßt sich ableiten:

- Bindungsverhältnisse,
- Erklärung des Mechanismus der elektrischen Leitung,
- orbitale und atomare Zusammensetzung der leitenden Zustände,
- Anisotropie in der optischen Absorption,
- Ursache für den chemischen Trend in den gemessenen Bandlücken.

Weitere Untersuchungen werden insbesondere zum tieferen Verständnis der Leitfähigkeit unternommen.

Literatur

Cetineite:
F. Starrost, E.E. Krasovskii, W. Schattke, J. Jockel, U. Simon, X. Wang, F. Liebau, Physical Review Letters, accepted.
U. Simon, F. Schüth, S. Schunk, X. Wang, F. Liebau, Angewandte Chemie **109**, 1138 (1997); Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. **36**, 1121 (1997).
F. Liebau, X. Wang, Beih. z. Eur. J. Mineral **7**, 152 (1995).
X. Wang, Z. Kristallog. **210**, 693 (1995).

LAPW:
O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
E.E. Krasovskii, Phys. Rev. B **56**, 12886 (1997).

http://www.tp.cau.de/