

- [74] R. J. Laub, R. L. Pecsok: Physicochemical Applications of Gas Chromatography. Wiley, New York 1978.
- [75] D. C. Locke, Int. Lab. 1975 (July/Aug.), S. 13.
- [76] H. Kelker, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, 187 (1973).
- [77] M. S. Vigdergauz, V. I. Semkin, J. Chromatogr. 58, 95 (1971).
- [78] R. B. Spertell, G. T. Chang, J. Chromatogr. Sci. 10, 60 (1972).
- [79] H. D. Everett, Trans. Faraday Soc. 61, 2478 (1965).
- [80] U. van Wassen, G. M. Schneider, J. Phys. Chem. 84, 229 (1980).
- [81] J. C. Giddings, S. L. Seager, J. Chem. Phys. 33, 1579 (1960).
- [82] J. Boheman, H. J. Purnell, J. Chem. Soc. 1961, 360.
- [83] T. R. Marrero, E. A. Mason, J. Phys. Chem. Ref. Data 1, 3 (1972).
- [84] V. R. Maynard, E. Grushka, Adv. Chromatogr. 12, 99 (1975).
- [85] Z. Balenović, M. N. Myers, J. C. Giddings, J. Chem. Phys. 52, 915 (1970).
- [86] U. van Wassen, I. Swaid, G. M. Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 1130 (1979).
- [87] I. Swaid, Diplomarbeit, Universität Bochum 1979.
- [88] R. Feist, Diplomarbeit, Universität Bochum 1980.
- [89] W. L. Robb, H. G. Drickamer, J. Chem. Phys. 19, 1504 (1951).
- [90] Huang, Jun-Shung, Hua Hsueh Tung Pao (3), 50 (1974).
- [91] C. E. Cloete, T. W. Smuts, K. De Clerk, J. Chromatogr. 120, 1, 17 (1976).
- [92] V. R. Chaudhary, M. G. Parande, J. Chromatogr. 132, 344 (1977).
- [93] A. C. Ouano, Ind. Eng. Chem. Fundam. 11, 268 (1972).
- [94] E. Grushka, E. J. Kikta, J. Phys. Chem. 78, 2297 (1974).
- [95] J. Specovius, G. H. Findenegg, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 174 (1978); ibid., im Druck.
- [96] R. E. Jentoft, T. W. Gouw, J. Chromatogr. Sci. 8, 138 (1970).
- [97] S. T. Sie, G. W. A. Rijnders, Anal. Chim. Acta 38, 31 (1967).
- [98] R. E. Jentoft, T. H. Gouw, Anal. Chem. 44, 681 (1972).
- [99] M. N. Myers, J. C. Giddings, Prog. Sep. Purif. 3, 113 (1970).
- [100] A. P. Kudchadker, G. H. Alani, B. J. Zwolinski, Chem. Rev. 68, 659 (1968).
- [101] R. C. Weast: Handbook of Chemistry and Physics. 60. Aufl. CRC Press, Boca Raton, Florida, 1979-80.
- [102] G. Brunner, Habilitationsschrift, Universität Erlangen 1978.
- [103] K. Zosel, DBP 1493190 (1964), Studiengesellschaft Kohle.

## Flüssige Metalle und flüssige Halbleiter<sup>[\*\*]</sup>

Von Friedrich Hensel<sup>[\*]</sup>

*Professor Ernst Ulrich Franck zum 60. Geburtstag gewidmet*

Eine größere Zahl von flüssigen Systemen hat elektrische Eigenschaften, die denen kristalliner oder amorpher fester Halbleiter ähnlich sind. Die Beobachtung „halbleitenden“ Verhaltens an diesen Flüssigkeiten ist meist mit einem kontinuierlichen Übergang von metallischem zu „halbleitendem“ Zustand verbunden, wenn eine Zustandsvariable wie Temperatur, Dichte oder Konzentration geändert wird. Für diesen Übergang sind Änderungen der chemischen Wechselwirkung und die damit verbundenen Änderungen in der Nahordnung der Flüssigkeitsstruktur von grundlegender Bedeutung. Dies wird am Beispiel der ionischen Flüssigkeit CsAu und des kovalenten flüssigen Selens sowie an expandierten flüssigen Metallen diskutiert.

### 1. Einleitung

Die Entdeckung von nichtkristallinen halbleitenden Materialien und die Anwendung solcher „amorpher Halbleiter“ für technische Zwecke hat in den letzten 15 Jahren auch das Interesse an den elektrischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften elektronisch leitender Flüssigkeiten erhöht. Nach einem Vorschlag von Joffe und Regel<sup>[1]</sup> unterscheidet man zwei Klassen solcher Flüssigkeiten: „flüssige Metalle“ und „flüssige Halbleiter“. Die Abgrenzung zwischen beiden Klassen ist bis heute etwas willkürlich, da es allgemein akzeptierte theoretische oder experimentelle Kriterien dafür noch nicht gibt. Als unwidersprochen metallisch werden Flüssigkeiten mit elektrischen Leitfähigkeiten  $\sigma$  größer als etwa  $2000 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bezeichnet, da die aus  $\sigma$  mit dem Modell freier Elektronen<sup>[2,3]</sup> berechneten mittleren freien Weglängen der Elektronen meist größer als der mittlere interatomare Abstand sind. „Halbleitend“<sup>[4]</sup> nennt man Flüssigkeiten mit Leitfähigkeiten  $\sigma$  kleiner als  $300 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , da sie im allgemeinen Eigenschaften haben, die typisch für

feste kristalline oder amorphe Halbleiter sind, z. B. eine positive, durch eine Aktivierungsenergie charakterisierte Temperaturabhängigkeit von  $\sigma$ .

Die Schwierigkeit einer Abgrenzung zwischen den beiden Leitungstypen beruht im wesentlichen auf dem kontinuierlichen Übergang von halbleitendem zu metallischem Verhalten, der bei den meisten flüssigen Systemen mit halbleitenden Eigenschaften beobachtet wird, wenn eine Zustandsvariable wie Temperatur, Dichte oder Zusammensetzung sich ändert. Außerdem ist es wenigstens prinzipiell immer möglich, eine metallische Flüssigkeit in einen halbleitenden oder isolierenden Zustand zu überführen, und zwar durch Expansion zu sehr kleinen Dichten oder durch Zumischen eines Nichtmetalls. Folglich muß jede umfassende theoretische Beschreibung halbleitender flüssiger Systeme nicht nur die Eigenschaften im halbleitenden Bereich, sondern auch im Übergangsgebiet zum metallischen Bereich erklären, d. h. sie muß auch für solche Flüssigkeiten gelten, deren elektrische Eigenschaften in das Grenzgebiet zwischen typisch metallisch und typisch halbleitend gehören. Entsprechend sind auch für die Erforschung elektronisch leitender Flüssigkeiten besonders solche Experimente geeignet, die nicht nur den halbleitenden und metallischen Zustand, sondern auch das Übergangsgebiet zwischen beiden erfassen. In Tabelle 1 sind Gruppen von flüssigen Systemen zusammengestellt, bei de-

[\*] Prof. Dr. F. Hensel

Fachbereich Physikalische Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[\*\*] Nach einem Hauptvortrag auf der GDCh-Hauptversammlung in Berlin am 12. September 1979.

nen halbleitende Eigenschaften und ein Metall-Nichtmetall-Übergang beobachtet werden.

Tabelle 1. Zusammenstellung der wichtigsten flüssigen Systeme, bei denen ein Metall-Nichtmetall-Übergang ausgelöst werden kann.

Gruppe	System	auslösender physikalischer Effekt
1	Halbleitende Legierungen (Mg <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> , Li <sub>3</sub> Bi, CsAu etc.)	Änderung der Konzentration
2	Metall-Salz-Mischung (Cs—CsCl, Bi—BiCl, etc.)	Änderung der Konzentration
3	Legierung von Metallen mit S, Se, Te (Tl <sub>2</sub> Te, In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , Ga <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> etc.)	Änderung der Konzentration
4	Se, Te und ihre Mischungen (Se, Te, . . .)	Änderung der chemischen Struktur durch Temperatur und Druck
5	Metalle (Hg, Cs, Rb, K etc.)	Expansion zu kleiner Dichte bei hoher Temperatur

Änderungen der chemischen Wechselwirkung und damit verbundene Änderungen der Nahordnung sind von grundlegender Bedeutung für den Übergang von metallischem zu halbleitendem Verhalten. Dies zeigt sich besonders klar bei den halbleitenden flüssigen Legierungen (Tabelle 1, Gruppe 1). Obwohl z. B. geschmolzenes Li, Cs, Mg, Au, Bi, Pb und Sb sehr gute metallische Leiter sind, haben ihre flüssigen Mischungen relativ kleine Leitfähigkeiten bei den stöchiometrischen Zusammensetzungen Li<sub>3</sub>Bi, Li<sub>4</sub>Pb, Mg<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub>, Cs<sub>3</sub>Sb und CsAu. Zugleich ist die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit positiv. Hier interessiert vor allem, ob Ladungsübergang zwischen den Komponenten stattfindet, d. h. ob stark ionische Wechselwirkungen wie in Salzen bestehen. Falls dies zutrifft, ähnelt der Metall-Nichtmetall-Übergang in dieser Gruppe dem Übergang in geschmolzenen Metall-Salz-Mischungen (Tabelle 1, Gruppe 2), deren Eigenschaften besonders von *Bredig*<sup>[5, 6]</sup> untersucht worden sind und über die es neuere detaillierte Übersichten von *Nachtrieb*<sup>[7]</sup> und *Warren*<sup>[8]</sup> gibt. Wie diese Metall-Salz-Mischungen sollen auch die als Gruppe 3 in Tabelle 1 aufgeführten Legierungen von Metallen mit den Elementen S, Se und Te hier nicht diskutiert werden. Die Eigenschaften dieser Systeme sind ausführlich beschrieben worden<sup>[8-10]</sup>. Sie verhalten sich in vieler Hinsicht ähnlich wie die Legierungen aus zwei Metallen (Tabelle 1, Gruppe 1); auch hier hat die Leitfähigkeit ein Minimum bei stöchiometrischer Zusammensetzung.

Während die chemischen Wechselwirkungen bei den bisher genannten Systemen je nach der Elektronegativität der Komponenten überwiegend kovalenter oder ionischen Charakter haben, kommt der Extremfall rein kovalenter Wechselwirkung, zusammen mit Anteilen von van-der-Waals-Wechselwirkung, nur bei den flüssigen Elementhalbleitern S, Se und Te vor. Besonders interessant ist die Betrachtung der elektronischen und strukturellen Eigenschaften des Selens über einen größeren Temperatur- und Druckbereich. In der Nähe des Schmelzpunkts sind die Eigenschaften des flüssigen Selens konsistent mit der Annahme, daß es aus kettenförmigen Polymermolekülen besteht, die bis zu 10<sup>5</sup> Atome enthalten<sup>[11, 12]</sup>. Durch Temperatur- und Druckerhöhung können allerdings die Kettenlänge sowie die lokale Struktur und Koordinationszahl geändert werden. Diese kontinuierliche Änderung der molekularen Struktur ist mit einer deutlichen Änderung der elektronischen Struktur verbunden: Bei

erhöhten Temperaturen und Drücken wird ein kontinuierlicher Übergang zu einer Flüssigkeit mit fast metallischer Leitfähigkeit beobachtet<sup>[13]</sup>.

Zusätzlich zu den Übergängen zwischen metallischer und stark ionischer bzw. rein kovalenter Wechselwirkung, die im folgenden ausführlich am Beispiel von CsAu bzw. Selen diskutiert werden, sind Metall-Nichtmetall-Übergänge in expandierten flüssigen Metallen wie Hg, Cs oder Rb von erheblichem theoretischem und technischem Interesse (Tabelle 1, Gruppe 5). Ein solcher Übergang tritt in jedem Metall bei sehr hohen Temperaturen auf, wenn aufgrund der thermischen Ausdehnung die Dichte stark abgenommen hat<sup>[14]</sup>. Wie bei den anderen Systemen in Tabelle 1 ändert sich im Verlauf des Metall-Nichtmetall-Übergangs die Natur der chemischen oder der interatomaren Wechselwirkung. Da durch die interatomare Wechselwirkung aber alle thermodynamischen Eigenschaften eines Systems, z. B. die freie Energie, die aus ihr abzuleitende Zustandsgleichung oder die spezifischen Wärmen bestimmt werden, ist die Kenntnis der physikalisch-chemischen Vorgänge während des Übergangs von erheblicher Bedeutung. Dies gilt vor allem in Hinblick auf die potentielle technische Verwendung flüssiger Metalle bei höchsten Temperaturen. In diesem Fall müssen einige thermodynamische Daten bekannt sein; eine theoretische Vorhersage und Behandlung dieser Daten ist wünschenswert.

## 2. Flüssige ionische Legierungen

Bei einigen Legierungen zwischen zwei flüssigen Metallen beobachtet man ein Minimum der Leitfähigkeit bei wohldefinierten stöchiometrischen Konzentrationen. Am besten untersucht ist das Cs-Au-System, dessen elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  im Konzentrationsbereich zwischen 0 und 60 Atom-% Au bei 600 °C<sup>[15, 16]</sup> in Abbildung 1 dargestellt ist.  $\sigma$  ändert sich um fast vier Größenordnungen und hat bei der stöchiometrischen Zusammensetzung ein Minimum.

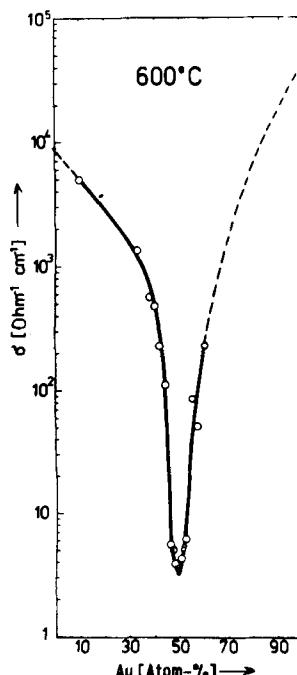


Abb. 1. Elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  flüssiger Cs-Au-Mischungen als Funktion des Goldgehalts bei 600 °C.

metrischen Zusammensetzung CsAu ein tiefes Minimum von  $3 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Dieser Wert ist von der gleichen Größenordnung wie die Leitfähigkeit geschmolzener Salze; so beträgt  $\sigma$  für CsCl am Schmelzpunkt ungefähr  $1 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

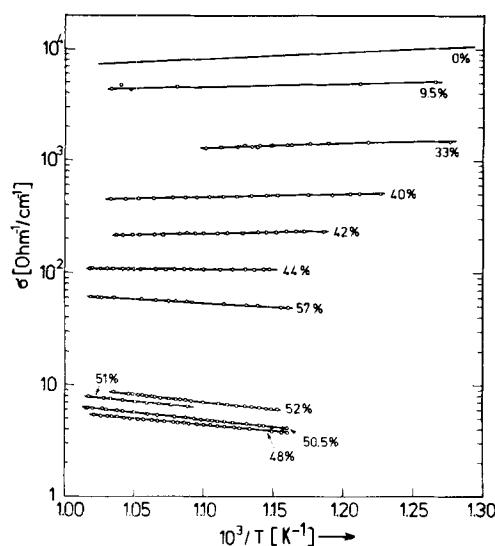


Abb. 2. Elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  flüssiger Cs-Au-Mischungen als Funktion der reziproken Temperatur. An den Kurven ist die Au-Konzentration in Atom-% angegeben.

Mit dem Übergang zu nichtmetallischem Verhalten ändert sich auch die Temperaturabhängigkeit von  $\sigma$ <sup>[15, 16]</sup>. In Abbildung 2 ist der Logarithmus von  $\sigma$  gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Bei einer Konzentration von etwa 44 Atom-% Au, entsprechend einer Leitfähigkeit von etwa  $100 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , wechselt die Temperaturabhängigkeit von negativ zu positiv. Die formal nach der Beziehung

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_A/RT) \quad (1)$$

ermittelte Aktivierungsenergie  $E_A$  der Leitfähigkeit erreicht bei der stöchiometrischen Zusammensetzung einen Maximalwert von etwa 20 kJ. Ob es sich dabei um die Aktivierungsenergie einer durch die diffusive Bewegung von Ionen, also  $\text{Cs}^+$  und  $\text{Au}^{++}$ , oder einer durch thermisch angeregte Elektronen bestimmten Leitfähigkeit handelt, kann mit Gl. (1) allein nicht entschieden werden, da sie formal für beide Leitungsmechanismen gültig ist. Dazu sind Messungen der optischen Absorption nötig. Ähnlich wie bei kristallinen

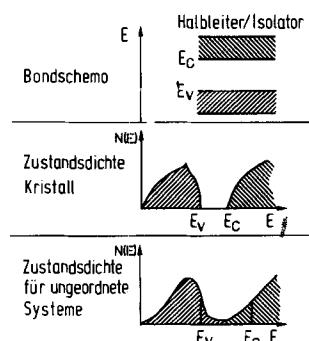


Abb. 3. Bandschema und Zustandsdichte  $N(E)$  als Funktion der Energie  $E$  für einen kristallinen Halbleiter oder Isolator und für ein entsprechendes ungeordnetes halbleitendes System, schematisch.  $E_c$  = Unterkante des Leitungsbandes.  $E_v$  = Oberkante des Valenzbandes.

Halbleitern existiert auch bei nichtkristallinen halbleitenden Systemen eine Korrelation zwischen dem aus der optischen Absorptionskante ermittelten Abstand von Valenzband und Leitungsband. Allerdings werden in ungeordneten Systemen – dazu gehören auch Flüssigkeiten – keine scharfen Absorptionskanten beobachtet, da immer ein paar Zustände für ein Elektron in Energiebereichen erlaubt sind, die in der entsprechenden kristallinen Anordnung verboten sind<sup>[14]</sup>. Dies ist schematisch in Abbildung 3 dargestellt. Die Singularitäten in der elektronischen Zustandsdichte  $N(E)$  an den Bandenkanten werden verschwommen. Die Energiedicke im Kristall ( $N(E)=0$ ) wird durch ein Minimum in  $N(E)$  ersetzt.

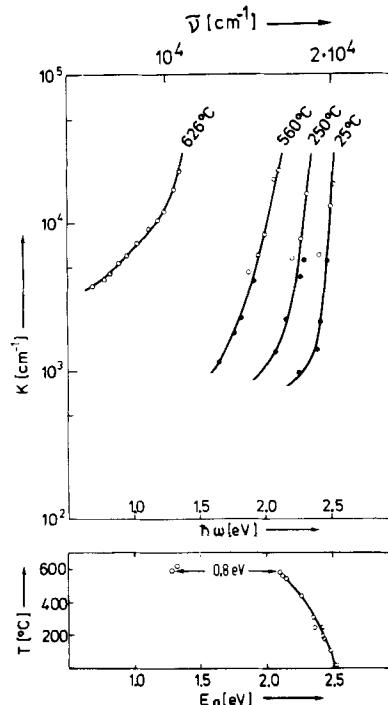


Abb. 4. Oben: Optische Absorption einer  $100 \mu\text{m}$  dicken festen oder flüssigen CsAu-Probe als Funktion der Photonenergie. Unten: Position der Absorptionskante als Funktion der Temperatur. Der Pfeil zeigt die abrupte Änderung der Position der Kante am Schmelzpunkt ( $590^\circ\text{C}$ ) an.

Abbildung 4 zeigt neuere Befunde zur optischen Absorption am festen und flüssigen CsAu<sup>[17]</sup>. Aufgetragen ist die Absorptionskonstante  $K(\omega)$  für festes CsAu (von 25 bis  $560^\circ\text{C}$ ; CsAu schmilzt bei  $590^\circ\text{C}$ <sup>[18]</sup>) und für flüssiges CsAu ( $626^\circ\text{C}$ ) als Funktion der Photonenergie. Die Absorptionskanten in der festen Phase zeigen die für kristalline Halbleiter oder ionische Isolatoren übliche Rotverschiebung mit zunehmender Temperatur<sup>[19]</sup>. Beim Schmelzen ändert sich die Position der Absorptionskante abrupt um etwa 0.7 bis 0.8 eV. Im unteren Teil von Abbildung 4 ist die Photonenergie, für die die Absorptionskante  $K = 10^4 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet wird, als ungenaues Maß für den Energieabstand zwischen Valenz- und Leitungsband aufgetragen. Ein Vergleich dieser Daten mit Befunden an geschmolzenen Salzen zeigt, daß sich CsAu fast genauso wie diese Substanzklasse verhält. In Abbildung 5 sind Messungen der Absorptionskante als Funktion der Temperatur für festes und geschmolzenes KI und KBr dargestellt<sup>[20]</sup>. Die experimentellen Punkte geben die Photonenergie wieder, für die eine  $0.1 \text{ cm}$  dicke Schicht des Salzes gerade noch durchlässig ist. Die sehr große Ähnlichkeit zwischen den für CsAu und die Salze beobachteten optischen

Daten stützt die Annahme einer überwiegend ionischen Bindung in festem und flüssigem CsAu.

Der Vergleich des für flüssiges CsAu optisch beobachteten Energieabstandes zwischen Valenz- und Leitungsband von etwa 1.3 eV mit der für die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  gemessenen Aktivierungsenergie führt direkt zu dem Schluß, daß  $\sigma$  durch Ionenleitung bestimmt ist. Für einen – auch nichtkristallinen – elektronischen Eigenhalbleiter würde die Aktivierungsenergie etwa halb so groß wie die optische Energiefülle-

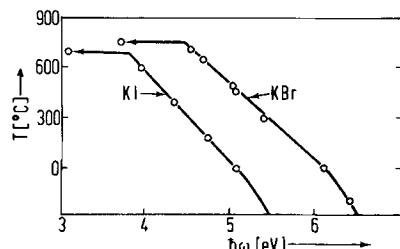


Abb. 5. Position der Absorptionskante von 1 mm dicken Salzproben im festen und flüssigen Zustand. Die abrupte Änderung der Position findet am Schmelzpunkt statt.

ke sein, also etwa  $E_A = 63$  kJ. Der gemessene Wert  $E_A = 20$  kJ ist dagegen von gleicher Größenordnung wie die Aktivierungsenergien für den Ionentransport in geschmolzenen Salzen<sup>[21]</sup>. Der direkte experimentelle Nachweis, daß flüssiges CsAu eine Ionenschmelze ist, gelang durch Messung der Elektromigration<sup>[22, 23]</sup>. Durch Beobachtung der Anreicherung von Cs im Kathodenraum bei einer Elektrolyse wurde nachgewiesen, daß innerhalb der üblichen Fehlertoleranzen pro geflossenen Ladungsequivalent ein g-Atom Cs im Kathodenraum abgeschieden wurde, d. h., daß das Faraday-Gesetz erfüllt ist. Auch Messungen der absoluten Thermokraft<sup>[16]</sup> zeigen, daß der Beitrag von Elektronen zum elektrischen Transport im flüssigen Cs-Au-System in der Nähe der stöchiometrischen Zusammensetzung vernachlässigbar klein ist.

Die elektrischen Eigenschaften der festen stöchiometrischen Verbindung CsAu sind im Gegensatz zu denen der Schmelze weit weniger gut untersucht und verstanden. Das Phasendiagramm<sup>[18]</sup> zeigt die Existenz einer kongruent bei 590 °C schmelzenden Verbindung mit engem Homogenitätsbereich. Sie hat Caesiumchlorid-Struktur<sup>[18]</sup> mit einer Gitterkonstanten von 4.263 Å<sup>[24]</sup>. Das daraus berechnete Molvolumen von 46.63 cm<sup>3</sup> ist um 42% kleiner als die Summe der Atomvolumina. Die optische Energiefülle (Abb. 4) beträgt bei 25 °C 2.6 eV<sup>[17, 25]</sup>. Aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  und der Thermokraft<sup>[26, 27]</sup> kann abgeleitet werden, daß die Leitung in der Substanz durch Störstellen bewirkt wird; das Vorzeichen der Thermokraft zeigt, daß festes CsAu n-leitend ist. Da die gemessenen Leitfähigkeiten  $\sigma$  immer relativ hoch (zwischen 5 und 100 Ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) und schlecht reproduzierbar sind und da zusätzlich die Temperaturabhängigkeit von  $\sigma$  leicht negativ (wie bei Metallen) ist, wird angenommen, daß in CsAu ein Überschuß an Cs Abweichungen von der exakten Stöchiometrie bedingt, so daß die Leitung im wesentlichen durch ein breites, eventuell mit dem Leitungsband überlappendes Störband verursacht wird. NMR-Messungen<sup>[24]</sup> zeigen, daß das Überschuß-Cs atomar im CsAu verteilt ist.

Die Bandstruktur für kristallines CsAu wurde mehrfach berechnet<sup>[27-29]</sup>; die Ergebnisse stimmen mit den Befunden

photoelektronenspektroskopischer Messungen<sup>[27, 30]</sup> recht gut überein. Dabei zeigt sich, daß CsAu im wesentlichen ionisch gebunden ist. Letzteres wird auch durch neuere Mößbauer-<sup>[31]</sup> und ESCA-spektroskopische Untersuchungen<sup>[32]</sup> bestätigt. Allerdings ist kristallines CsAu mit einer Energiefülle von 2.6 eV (bei 25 °C) zwischen Leitungs- und Valenzband im Grenzgebiet zwischen elektronisch leitenden Halbleitern und ionischen Isolatoren einzurichten. Daß es Eigenschaften von beiden zeigt (d. h. elektronische und ionische Leitfähigkeit), ist besonders deutlich ersichtlich aus dem Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit am Schmelzpunkt (Abb. 6).

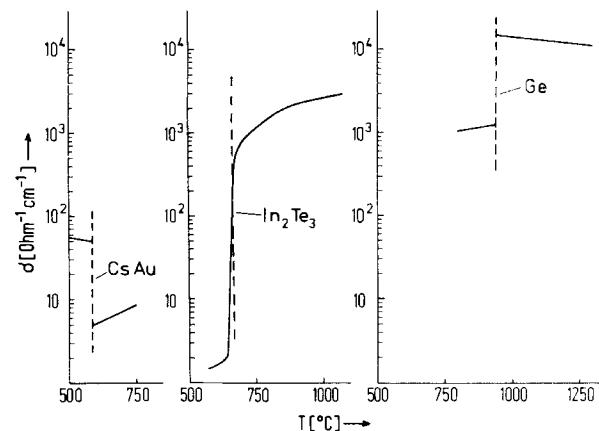


Abb. 6. Vergleich des Verhaltens der elektrischen Leitfähigkeit von Halbleitern am Schmelzpunkt: CsAu, In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> und Ge.

Die starke Änderung von  $\sigma$  am Schmelzpunkt zeigt, daß sich der Leitungsmechanismus der flüssigen Phase von dem der festen Phase unterscheidet. Bei anderen halbleitenden Substanzen wird anstelle der Abnahme der Leitfähigkeit immer ein mehr oder weniger großer Anstieg von  $\sigma$  am Schmelzpunkt beobachtet. Bei diesen Halbleitern müssen zwei Gruppen unterschieden werden. In der ersten Gruppe (Ge, Si, InSb usw.) vergrößert sich die Koordinationszahl am Schmelzpunkt; die Nahordnung und die Natur der chemischen Wechselwirkung ändern sich drastisch. Die Schmelze wird metallisch leitend, d. h. mit dem Schmelzen ist ein Halbleiter-Metall-Übergang verbunden<sup>[33]</sup>. In der zweiten Gruppe (Se, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> usw.) ändert sich die Koordinationszahl in der Schmelze nur wenig, und die Nahordnung des Festkörpers bleibt zum großen Teil erhalten, d. h. am Schmelzpunkt geht der kristalline in einen flüssigen Halbleiter über. Erst bei sehr hohen Temperaturen wird in diesen Systemen die Nahordnung verändert, und es findet ein kontinuierlicher Übergang zu metallischem Verhalten statt (siehe Abschnitt 3).

Wie die bisher beschriebenen experimentellen Befunde zeigen, gehört CsAu zu keiner dieser beiden Gruppen. Es ist möglich, daß für Halbleiter mit überwiegend ionischer Bindung und mit Energiefüllen von 2.5 bis 3 eV bei Raumtemperatur der Übergang von der festen zur flüssigen Phase mit einem Übergang von einem festen elektronischen Halbleiter zu einem flüssigen Ionenleiter zusammenfällt. CsAu ist das erste Beispiel, für das ein solcher Übergang beobachtet wurde.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit  $\sigma$  im System Cs-Au (Abb. 1 und 2) zeigt einen Übergang von metallischem zu nichtmetallischem Verhalten. Beim  $\sigma$ -Minimum bei der stöchiometrischen Konzentration CsAu wird

der elektrische Transport durch die diffusive Bewegung von  $\text{Cs}^+$  und  $\text{Au}^-$  bestimmt. Es scheint daher sinnvoll anzunehmen, daß bei Zugabe von Au zu Cs eine binäre Mischung entsteht, in der pro Au-Atom ein Elektron aus dem Leitungsband des Caesiums unter Bildung von  $\text{Au}^-$ -Ionen gebunden wird, d. h., daß im gesamten – auch metallischen – Zustandsgebiet die Flüssigkeit als Mischung aus  $\text{Cs}^+$  und  $\text{Au}^-$  und dem Überschuß an metallischem Caesium oder Gold aufzufassen ist. Einen direkten Hinweis auf die Gültigkeit dieser Annahme geben neueste Messungen der Konzentrationsabhängigkeit der Mischungsvolumina<sup>[34,35]</sup> und der radialen

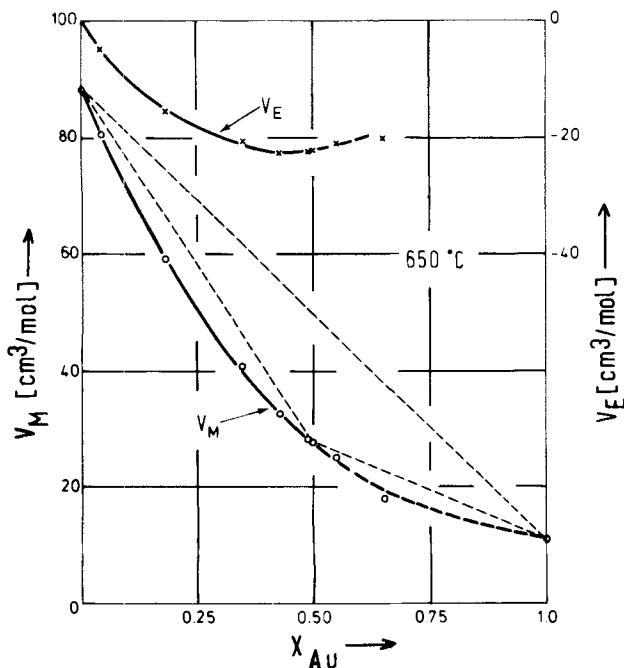


Abb. 7. Mischungsvolumina  $V_M$  und Exzeßvolumina  $V_E$  in flüssigen Cs-Au-Mischungen als Funktion des Molenbruchs von Gold.

Verteilungsfunktion<sup>[35,36]</sup>. Abbildung 7 zeigt Daten von Kempf und Schmutzler<sup>[34]</sup> für das Mischungsvolumen  $V_M(x)$  als Funktion des Molenbruchs  $x$  zusammen mit den daraus abgeleiteten Excessvolumina  $V_E$ .

$$V_E = V_M(x) - (1-x)V_M(0) + xV_M(1) \quad (2a)$$

$V_E$  hat ein breites Minimum in der Nähe der stöchiometrischen Zusammensetzung CsAu, dessen ungewöhnlich großer negativer Wert eine ähnlich starke Kontraktion widerspie-

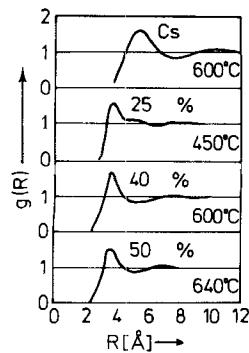


Abb. 8. Totale Paarverteilungsfunktion  $g(R)$  von Cs und Cs-Au-Mischungen für mehrere Konzentrationen in der Schmelze. An den Kurven ist die Au-Konzentration in Atom-% angegeben.

gelt, wie sie bei der Bildung von CsI und CsBr aus den reinen Komponenten beobachtet wird. Mit der Annahme, daß die Packungsdichte in der stöchiometrischen CsAu-Schmelze ähnlich der in geschmolzenen Caesiumhalogeniden ist, haben Kempf und Schmutzler<sup>[34]</sup> aus dem gemessenen  $V_M$ -Wert mit dem bekannten Ionenradius von  $\text{Cs}^+$  (1.65 Å) den Radius für das  $\text{Au}^-$ -Ion zu 1.8 Å abgeschätzt. Der daraus resultierende Wert von 3.45 Å für den Abstand nächster Nachbarn stimmt überraschend gut mit dem aus der gemessenen totalen Paarverteilungsfunktion gewonnenen Wert von 3.55 Å<sup>[35]</sup> überein. Abbildung 8 zeigt die Paarverteilungsfunktionen  $g(R)$  von mehreren flüssigen Cs-Au-Mischungen. Die mit Neutronenstreuexperimenten gewonnenen Funktionen sind einer Arbeit von Martin et al.<sup>[35]</sup> entnommen. Im Hinblick auf die Hypothese einer Bildung von  $\text{Au}^-$  auch in sehr verdünnten Lösungen von Au in Cs ist es besonders interessant, daß auch bei Goldkonzentrationen von nur 25 Atom-% ein erstes Maximum bei 3.55 Å beobachtet wird. Bei dieser Konzentration ist die Leitfähigkeit größer als  $10^3 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , also im metallischen Bereich. Dies ist ein eindeutiger Hinweis, daß schon in den verdünnten Lösungen  $\text{Cs}^+$  und  $\text{Au}^-$  vorliegen. Die anziehenden Kräfte zwischen den ungleich geladenen Ionen und die abstoßenden Kräfte zwischen den gleich geladenen Ionen führen zu einer Nahordnung wie in geschmolzenen Salzen. Die Bildung einer solchen Nahordnung in verdünnten Lösungen wird besonders

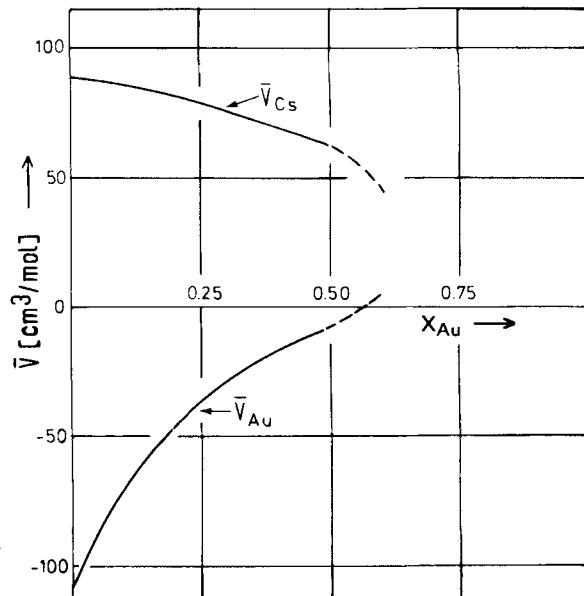


Abb. 9. Partielle Molvolumina  $\bar{V}_{\text{Cs}}$  und  $\bar{V}_{\text{Au}}$  als Funktion des Molenbruchs von Gold.

durch eine Analyse der Konzentrationsabhängigkeit der Mischungsvolumina verdeutlicht<sup>[34]</sup>. Abbildung 9 zeigt die partiellen Molvolumina von Cs und Au, d. h.

$$\begin{aligned} \bar{V}_{\text{Cs}} &= V_M(x) - x \left( \frac{\partial V_M(x)}{\partial x} \right) \\ \bar{V}_{\text{Au}} &= V_M(x) - (1-x) \left( \frac{\partial V_M(x)}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (2b)$$

als Funktion des Molenbruchs  $x$  von Gold. Im verdünnten metallischen Gebiet (d. h.  $x < 0.3$  und  $\sigma > 10^3 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) ist  $\bar{V}_{\text{Cs}}$  nahezu unabhängig von der Konzentration und sehr

dicht beim Wert für reines Cs<sup>[37]</sup>. Dagegen nimmt  $\bar{V}_{\text{Au}}$  für  $x \rightarrow 0$  sehr große Werte bis zu  $-107 \text{ cm}^3/\text{mol}$  an.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, daß flüssiges CsAu bei der stöchiometrischen Konzentration die Eigenschaften eines flüssigen Salzes hat. Der Metall-Nichtmetall-Übergang in diesem System kann wie bei Lösungen von Metallen in ihren Salzen beschrieben werden (z. B. Cs in CsCl<sup>[38]</sup>), nämlich als Bildung einer Lösung von Cs oder Au in CsAu. In diesem Modell läßt sich die Konzentrationsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit (Abb. 1) oder auch der magnetischen Suszeptibilität (Abb. 10) befriedigend erklären<sup>[39]</sup>. Die

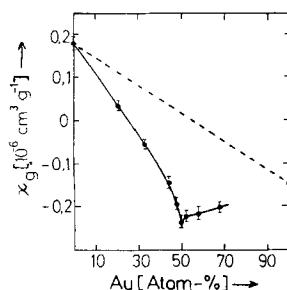


Abb. 10. Magnetische Grammsuszeptibilität  $\chi_g$  von flüssigen Cs-Au-Mischungen als Funktion des Goldgehalts.

Grammsuszeptibilität weist bei der stöchiometrischen Zusammensetzung CsAu ein tiefes diamagnetisches Minimum auf. Die Temperaturabhängigkeit in der Nähe des Minimums ist relativ klein und negativ<sup>[39]</sup>. Da diese Beobachtung wiederum konsistent ist mit der Annahme, daß CsAu überwiegend ionisch aufgebaut ist, haben Freyland und Steinleitner<sup>[40]</sup> aus ihren experimentellen Resultaten (Abb. 10) die molare diamagnetische Suszeptibilität von Au<sup>+</sup> mit dem bekannten<sup>[41]</sup> Wert für Cs<sup>+</sup> ( $-36 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) zu  $-48 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  abgeschätzt. Dieser Wert stimmt überraschend gut mit dem Wert von  $-50 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  überein, den man durch Extrapolation der Werte für die isoelektronischen Ionen Bi<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Te<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup> erhält<sup>[41]</sup>.

Es gibt relativ wenige direkte experimentelle Informationen über die Eigenschaften der anderen Alkalimetall-Gold-Systeme. Feste LiAu- und RbAu-Verbindungen haben wie

CsAu Caesiumchlorid-Struktur, während die Strukturen von NaAu und KAu komplex und im Detail noch unbekannt sind<sup>[18]</sup>. Neuere Meßwerte der elektrischen Leitfähigkeit der flüssigen MAu-Systeme (M = Alkalimetall) bei stöchiometrischer Zusammensetzung sind in Abbildung 11 als Funktion der Temperatur dargestellt<sup>[42]</sup>. Die Pfeile zeigen die Schmelztemperatur. Die Leitfähigkeiten reichen von typischen Werten für Ionenschmelzen (etwa  $5 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) bis zu Werten für Metallschmelzen ( $10^3$  bis  $10^4 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Aus der Ähnlichkeit der Leitfähigkeit von CsAu und RbAu kann geschlossen werden, daß auch in flüssigem RbAu Ionenleitung vorherrscht. Im Gegensatz dazu leitet LiAu metallisch. Die Leitfähigkeit von flüssigem NaAu beträgt allerdings nur  $3000 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  und liegt damit an der unteren Grenze für einen metallischen Leiter. Flüssiges KAu scheint ein Grenzfall mit Eigenschaften zwischen metallisch und halbleitend zu sein.

Die Resultate zeigen, daß der Übergangsbereich zwischen ionischem Halbleiter und Metall zwischen RbAu und NaAu liegt. Diese Beobachtung ist konsistent mit Bandstrukturberechnungen für die festen Verbindungen CsAu, RbAu und LiAu<sup>[27]</sup>. Die Berechnungen zeigen, daß CsAu und RbAu Halbleiter sind, während LiAu ein Metall ist. Das interessanteste Ergebnis der Berechnungen ist allerdings, daß die Ladung sich bei allen Substanzen im wesentlichen am Gold befindet. LiAu ist also überwiegend ionisch aufgebaut, obwohl es metallisch und sicher elektronisch leitet. Aus den wenigen vorliegenden Daten geht die Bedeutung des Größenverhältnisses zwischen Anion und Kation hervor. Der Übergang von einem ionischen Halbleiter zu einem Metall verläuft parallel zu einer relativ starken Verkleinerung der Alkalimetallatome.

Die Alkalimetall-Gold-Systeme (mit der Ausnahme von CsAu und vielleicht RbAu) verhalten sich ähnlich wie die gut untersuchten flüssigen Halbleiter Li<sub>3</sub>Bi<sup>[43-45]</sup>, Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub><sup>[46-49]</sup> und Li<sub>4</sub>Pb<sup>[50-52]</sup>. Für diese Systeme deuten Untersuchungen der thermodynamischen Eigenschaften<sup>[43, 48-51]</sup> und der Struktur<sup>[52]</sup> auf einen überwiegend ionischen Aufbau hin, während der Ladungstransport<sup>[43, 45-47]</sup> durch Elektronen bewirkt wird. Der Unterschied zu CsAu besteht bezüglich der elektrischen Daten wohl im wesentlichen darin, daß in CsAu die Energielücke zwischen Valenzband und Leitungsband relativ groß ist, so daß der elektronische Beitrag zur Leitfähigkeit im Vergleich zum Beitrag der in der flüssigen Phase beweglichen Ionen vernachlässigbar klein wird.

### 3. Flüssige Elementalhalbleiter

Der Einfluß der chemischen Wechselwirkung auf die elektronischen Eigenschaften geschmolzener Halbleiter wird besonders deutlich, wenn man ihr Verhalten über einen weiten Temperaturbereich untersucht (vgl. Abb. 6). Während das überwiegend ionisch aufgebaute CsAu seinen nichtmetallischen Charakter über einen weiten Temperaturbereich auch in der Schmelze beibehält, sind stärker kovalent gebundene Halbleiter dadurch charakterisiert, daß sie durch genügend große Temperaturerhöhung in einen stärker metallischen Zustand übergeführt werden können. Wie in Abbildung 6 gezeigt wurde, werden Halbleiter wie Ge oder In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> schon beim Schmelzen metallisch, während eine große Zahl von Stoffen, z. B. In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> oder Se, bei Temperaturerhöhung kontinuierlich in einen metallischen Zustand übergehen. Die ko-

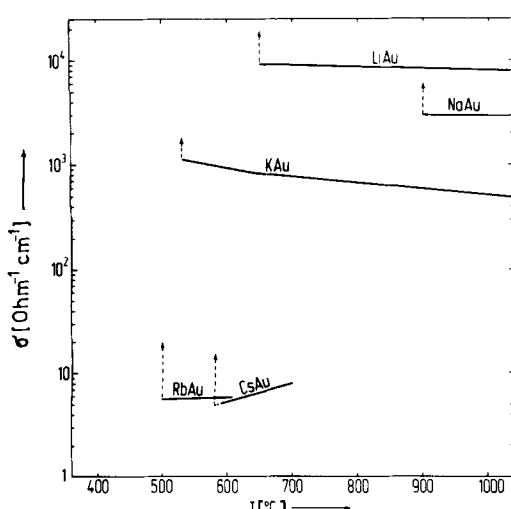


Abb. 11. Elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  von flüssigen MAu-Verbindungen (M = Alkalimetall) als Funktion der Temperatur. Die Pfeile zeigen die Schmelztemperatur an.

valente Struktur wird mit zunehmender Temperatur immer stärker aufgebrochen, so daß die Bindungselektronen delokalisieren und ein nahezu freies „Elektronengas“ bilden. Der Zusammenhang zwischen der Änderung der chemischen Struktur und dem Halbleiter-Metall-Übergang soll vor allem am Beispiel des Selens behandelt werden.

Ein Selenatom kann je eine kovalente Bindung zu zwei Nachbaratomen bilden. Dies führt in allen kristallinen Selen-Modifikationen zur Koordinationszahl zwei; im trigonalen Selen sind „unendlich“ lange Ketten, im monoklinen Selen  $\text{Se}_8$ -Ringe verwirklicht. Lange Zeit wurde angenommen, daß auch flüssiges Selen in der Nähe der Schmelztemperatur aus einer Mischung von  $\text{Se}_8$ -Ringen und langen Ketten<sup>[53]</sup> besteht. In neueren Untersuchungen<sup>[54]</sup> wird dagegen die experimentell nachgewiesene<sup>[55]</sup> Konzentration von  $\text{Se}_8$ -Ringen angezweifelt. In jedem Fall werden die physikalischen Eigenschaften, z. B. die ungewöhnlich hohe Viskosität von 25 Poise<sup>[56, 53]</sup> am Schmelzpunkt, hauptsächlich durch die Polymerketten bestimmt. Die Ketten bestehen nach Keezer und Baily<sup>[12]</sup> im Mittel aus  $10^5$ – $10^6$  Atomen. Strukturuntersuchungen durch Beugung von Röntgenstrahlen und Neutronen bestätigen, daß auch in der Schmelze die Koordinationszahl zwei vorherrscht<sup>[57–59]</sup>. Der Abstand nächster Nachbarn (2.38 Å)<sup>[59]</sup> ist genauso groß wie im kristallinen trigonalen Selen; allerdings hängt die Struktur des flüssigen Selens stark von der Temperatur ab. Die mittlere Kettenlänge muß mit zunehmender Temperatur sehr schnell kleiner werden. Beispielsweise nimmt die Viskosität stark ab und beträgt am normalen Siedepunkt ( $684.9^\circ\text{C}$ ) nur noch 1 cP – ein Wert, der in der gleichen Größenordnung wie bei anderen Flüssigkeiten liegt. Der starke Einfluß der Temperatur auf die Struktur von flüssigem Selen muß sich auch auf die elektronische Struktur und damit auf die elektrischen Eigenschaften auswirken. Allerdings zeigen Abschätzungen des mittleren Polymerisationsgrades<sup>[12, 53]</sup> mit Meßgrößen wie Viskosität, magnetische Suszeptibilität und Elektronenspinresonanz<sup>[60]</sup>, daß selbst bei der im Vergleich zur Schmelztemperatur von  $217^\circ\text{C}$  sehr hohen Temperatur von  $1000^\circ\text{C}$  noch mehr als 90% aller Atome ihre durch die chemische Bindung bestimmte Koordinationszahl zwei haben. Da aus der zweifachen Bindung zu den Nachbaratomen aber gerade die halbleitenden Eigenschaften des Selens resultieren, müssen Messungen, mit denen der Einfluß des Abbaus der Nahordnung auf die elektronischen Eigenschaften geprüft werden soll, bis zu sehr hohen Temperaturen ausgedehnt werden. Elektrische Leitfähigkeit<sup>[13, 61, 62]</sup>, absolute Thermo- kraft<sup>[63, 64]</sup> und kernmagnetischen Resonanz<sup>[65]</sup> wurden an flüssigem Selen bis zu überkritischen Temperaturen und Drücken gemessen. Der kritische Druck  $p_c$  und die kritische Temperatur  $T_c$  wurden zu 380 bar bzw.  $1590^\circ\text{C}$ <sup>[61]</sup> bestimmt. Abbildung 12 zeigt die Leitfähigkeit  $\sigma$  von Selen bei zwei Drücken zusammen mit je einer Leitfähigkeitsisobare von flüssigem Tellur<sup>[66]</sup> und einer Selen-Tellur-Mischung mit 50 Atom-% jeder Komponente<sup>[67]</sup>. Im unteren Temperaturbereich ändert sich  $\sigma$  sehr stark mit der Temperatur, wie man es für einen Halbleiter erwartet. Erst ab etwa  $1300^\circ\text{C}$  flachen die Isobaren des Selens ab. Sie erreichen kurz unterhalb der kritischen Temperatur ein Maximum mit stark vom Druck abhängigen Leitfähigkeitswerten von nahezu metallischer Größenordnung. In direkter Nähe des kritischen Punktes, wo durch relativ kleine Änderungen von Druck und Temperatur große Änderungen der Dichte hervorgerufen werden

können, sinkt  $\sigma$  mit zunehmender Temperatur sehr schnell auf Werte unter  $0.1 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . In diesem Gebiet besteht Selen hauptsächlich aus  $\text{Se}_2$  und etwas weniger Se, wie man aus Messungen der magnetischen Suszeptibilität von Selen-dampf<sup>[68]</sup>, aus dem Vergleich mit den optischen Daten von überkritischem Schwefeldampf<sup>[69]</sup> und durch Extrapolation der bekannten Zusammensetzung des Selendampfes bei tiefen Temperaturen<sup>[70]</sup> ableiten kann.

Ein Vergleich der Leitfähigkeitsisobaren in Abbildung 12 zeigt für das Se-Te-System ein ähnliches Leitfähigkeitsmaximum wie für Selen, nur bei tieferer Temperatur, während für Tellur nur ein flaches Maximum mit  $\sigma$ -Werten im metallischen Bereich beobachtet wird. Höhe und Lage der Maxima erscheinen direkt korreliert mit der Bindungsstärke in den

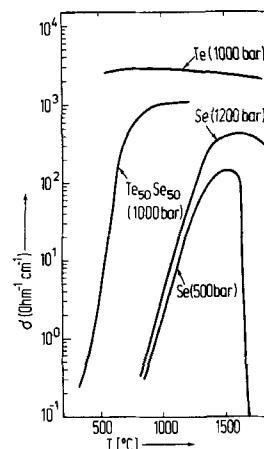


Abb. 12. Elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  von Se, Te und einer Se-Te-Mischung in der Schmelze bei konstantem Druck als Funktion der Temperatur.

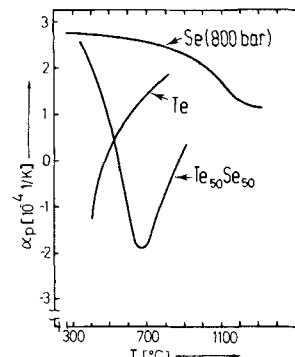


Abb. 13. Isobarer thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_p$  von flüssigem Se, Te und  $\text{Te}_{50}\text{Se}_{50}$  als Funktion der Temperatur;  $\alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ .

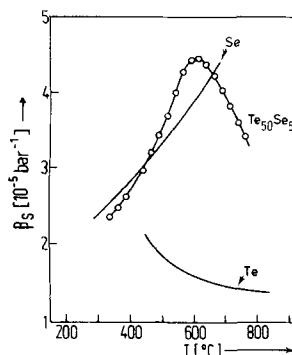


Abb. 14. Adiabatische Kompressibilität  $\beta_s$  von flüssigem Se, Te und  $\text{Te}_{50}\text{Se}_{50}$  als Funktion der Temperatur.

Kettenmolekülen, die in der Reihenfolge Se-Se, Se-Te<sup>[71]</sup>, Te-Te abnimmt. Dies spiegelt sich auch in den Struktureigenschaften dieser Systeme<sup>[72-75]</sup> wider. Während aus der Fläche unter dem ersten Maximum der radialen Verteilungsfunktion  $g(R)$  für Selen selbst bei 1000 °C und höher<sup>[74, 75]</sup> noch die mittlere Koordinationszahl zwei bestimmt wird, beträgt sie bei Tellur in der Nähe des Schmelzpunkts schon drei<sup>[73, 76]</sup> und steigt scheinbar mit zunehmender Temperatur schnell an. Auch wenn diese Zahlen nicht unbedingt mit der Zahl der Bindungen zwischen einem Atom und seinen Nachbarn gleichgesetzt werden können, so geben sie doch einen Hinweis, daß die lokale Struktur bei Te stärker gestört ist als bei Se.

Der wohl deutlichste Hinweis, daß der Übergang von halbleitendem zu nahezu metallischem Verhalten mit einer Änderung der Koordinationszahl verbunden ist, kann aus Messungen thermodynamischer Größen erhalten werden. Die Abbildungen 13 und 14 zeigen das Verhalten des isobaren thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_p$ , der aus Messungen der  $pVT$ -Daten<sup>[77, 78, 64]</sup> abgeleitet wurde, bzw. der adiabatischen Kompressibilität  $\beta_s$ , die Yao et al.<sup>[79]</sup> kürzlich aus Messungen der Schallgeschwindigkeit bestimmten. Für die Se-Te-Mischung wird ein  $\alpha_p$ -Minimum mit negativen Werten bzw. ein  $\beta_s$ -Maximum im Temperaturbereich beobachtet, in dem die Leitfähigkeit  $\sigma$  ihre Maximalwerte erreicht, die fast so hoch wie bei Metallen sind. Im eingezeichneten Temperaturbereich steigt die Kurve für Te und fällt die Kurve für Se, da Te den nahezu metallischen Bereich schon am Schmelzpunkt erreicht und z. B.  $\alpha_p$  nur in der unterkühlten Flüssigkeit (Schmelztemperatur 449.5 °C) negativ ist, während Se erst oberhalb 1300 °C bei erhöhtem Druck metallisch wird. Daß in diesem Gebiet auch für Se der thermische Ausdehnungskoeffizient ungewöhnlich kleine Werte hat, wird durch Abbildung 15<sup>[78]</sup> gezeigt, in der das Volumen

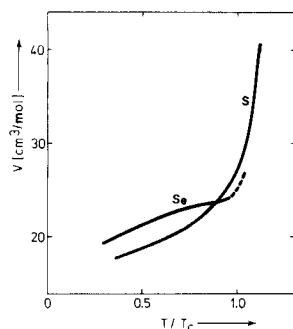


Abb. 15. Volumen  $V$  von Schwefel und Selen bei konstantem überkritischem reduziertem Druck  $p/p_c = 3$  als Funktion der reduzierten Temperatur  $T/T_c$ .

von Se und S jeweils beim dreifachen kritischen Druck  $p_c$  als Funktion der reduzierten Temperatur  $T/T_c$  aufgetragen ist. Während für Schwefel der für normale Flüssigkeiten übliche stetige Anstieg des Volumens bei Annäherung an die kritische Temperatur beobachtet wird, verläuft die Selenkurve etwa bei einer reduzierten Temperatur von 0.8 sehr flach und beginnt erst in der Nähe der kritischen Temperatur  $T_c$  wieder anzusteigen. Eine plausible Erklärung dafür ist, daß im Bereich des  $\alpha_p$ -Minimums bzw. des  $\beta_s$ -Maximums die Packung in den flüssigen Systemen dichter wird, so daß die Dichte trotz der normalen thermischen Ausdehnung mit steigender Temperatur zunimmt. Ein solches Verhalten entspricht dem bei kovalent gebundenen Halbleitern mit Diamantgitter (Ge, Si und InSb) beobachteten abrupten Halb-

leiter-Metall-Übergang beim Schmelzen, der ebenfalls mit einer plötzlichen Erhöhung der Koordinationszahl und einer entsprechenden Volumenabnahme verbunden ist. Für Se und die Se-Te-Mischungen ist dieser Übergang über einen weiten Temperaturbereich verschmiert. In Abbildung 16 ist das Verhalten des Volumens als Funktion der Temperatur schematisch dargestellt.

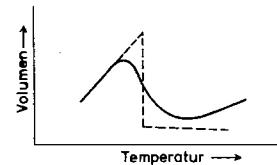


Abb. 16. Schematische Darstellung des Volumens als Funktion der Temperatur bei einem System, bei dem der Metall-Nichtmetall-Übergang mit dem Phasenübergang flüssig-fest verbunden ist (---, z. B. Ge), und bei einem System, bei dem die Umwandlung in einem breiten Temperaturbereich stattfindet (—, z. B. Se).

Auf der Grundlage der veröffentlichten Strukturdaten und einer kritischen Analyse ihrer NMR-Messungen haben Warren und Dupree<sup>[65]</sup> kürzlich ein Modell für den Halbleiter-Metall-Übergang in flüssigem Selen entwickelt. Die Autoren gehen davon aus, daß die elektronische Struktur im halbleitenden polymeren Selen aus der Bandstruktur des trigonalen kristallinen Selens abgeleitet werden kann. Von den sechs Valenzelektronen des Selenatoms ( $4s^2 4p^4$ ) liegen die beiden 4s-Elektronen energetisch etwa 4–5 eV tiefer als die tiefstliegenden 4p-Elektronen und spielen beim Ladungstransport keine Rolle. Zwei der 4p-Elektronen bewirken die Bindungen zu den beiden Nachbarn, während das doppelt besetzte 4p-Orbital ein nichtbindendes Niveau bildet. Das nichtbindende Niveau (n. b.) bildet in der kondensierten Phase das höchste besetzte Valenzband und das leere antibindende  $\sigma^*(p)$ -Niveau das Leitungsband (vgl. Abb. 17a). Mit zunehmender Temperatur wächst die Zahl der Selen-Polymermoleküle und damit die Zahl der neutralen Kettenenden mit ungepaartem Spin ( $C_1^0$ -Zentren). Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, daß im flüssigen Selen, wie von Mott und Street<sup>[80]</sup> sowie von Kastner, Adler und Fritzsche<sup>[81]</sup> für amorphes Selen diskutiert, ein Kettenende  $C_1^0$  bei günstiger Konfiguration der Umgebung mit einem nichtbindenden Elektronenpaar irgendeines Selenatoms reagiert, so daß man für dieses Selenatom ( $C_3^0$ ) die Koordinationszahl drei erhält. Rechnungen<sup>[82]</sup> zeigen, daß beide Zentren energetisch dicht

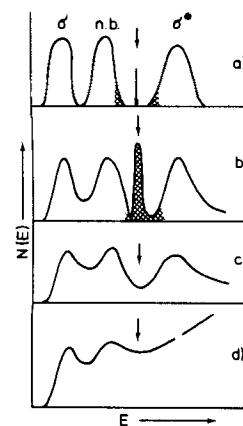


Abb. 17. Elektronische Struktur von flüssigem Selen bei verschiedenen Bedingungen (siehe Text).

benachbart sind;  $C_1^0$  liegt etwas tiefer. Die neutralen Zentren bilden ein schmales Störband ungefähr in der Mitte zwischen Valenz- und Leitungsband (durch Pfeile in Abb. 17a angedeutet), das mit zunehmender Temperatur (Abb. 17b) auf Kosten des Valenz- und Leitungsbandes wächst<sup>[82]</sup>. Vermutlich wird das Störband mit zunehmendem Abbau der langen Polymerketten breiter. Aus dem Verhalten der magnetischen Suszeptibilität kann abgeleitet werden<sup>[65]</sup>, daß das Störband bis  $1550^\circ\text{C}$  und 400 bar schmäler als  $kT=0.16\text{ eV}$  ist und lokalisierte Zustände enthält (schraffiert). Von diesem Punkt ab bewirkt Druckerhöhung schnelles Delokalisieren der Zustände zwischen Valenz- und Leitungsband (Abb. 17c). Noch weitere Druckerhöhung führt dann zu einem im wesentlichen metallischen Band ähnlich dem des flüssigen Tellurs (Abb. 17d). Die Ergebnisse neuerer<sup>[83]</sup> optischer Reflexionsmessungen an flüssigem Selen bei Temperaturen bis  $1400^\circ\text{C}$  und Drücken bis 1500 bar sind mit diesen Vorstellungen qualitativ sehr gut in Einklang. Während sich mit zunehmender Temperatur bei Drücken unter 500 bar der Charakter des Spektrums nur unwesentlich ändert, bewirkt Druckerhöhung bei Temperaturen oberhalb von  $1300^\circ\text{C}$  einen raschen Wechsel in der Form des Spektrums. Bei hohen Drücken ist das Reflexionsspektrum von flüssigem Selen sehr ähnlich wie das von flüssigem Tellur<sup>[84]</sup>.

Während die elektrischen, optischen und strukturellen Eigenschaften des flüssigen Selens bei hohen Temperaturen und leicht erhöhtem Druck den Eigenschaften des Tellurs in der Nähe seines Schmelzpunkts sehr ähnlich werden, sind die elektrischen Eigenschaften des Schwefels über sein gesamtes Flüssigkeitsgebiet bis zum kritischen Punkt hin deutlich anders als bei Selen und Tellur. In der Nähe seines Schmelzpunkts ist Schwefel ein Isolator mit einer Leitfähigkeit unterhalb  $10^{-12}\text{ Ohm}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ <sup>[85]</sup>. Dies ist in Einklang mit der großen optischen Energiedicke, die aus Abbildung

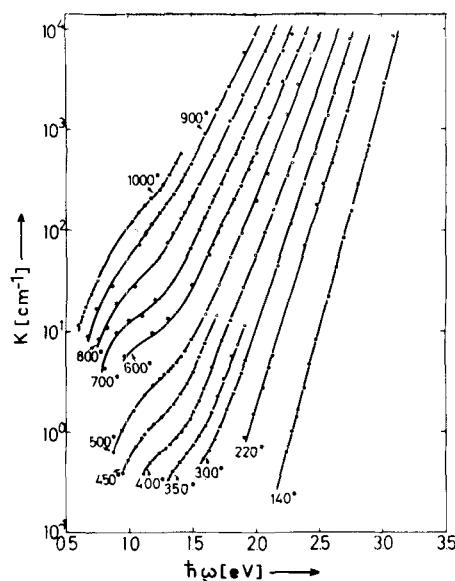


Abb. 18. Absorptionsspektrum von flüssigem Schwefel bei Sättigungsdruck als Funktion der Temperatur (Angaben in  $^\circ\text{C}$ ) ( $1\text{ eV} \approx 8065.46\text{ cm}^{-1}$ ).

18 abgelesen werden kann. Sie zeigt das Absorptionsspektrum<sup>[86]</sup> des Schwefels im Photonenenergierbereich von 0.5–3.5 eV ( $1\text{ eV} \approx 8065.46\text{ cm}^{-1}$ ) bei Temperaturen zwischen 140 und  $1000^\circ\text{C}$  und Drücken leicht oberhalb des Sättigungsdrucks. Mit zunehmender Temperatur wird eine konti-

nuierte Rotverschiebung beobachtet. Eine genaue Analyse des Spektrums zeigt, daß die Polymerisation des flüssigen Schwefels bei  $160^\circ\text{C}$ <sup>[87]</sup> erwartungsgemäß die Rotverschiebung nicht beeinflußt. Da die Zahl der nächsten Nachbarn und ihr Abstand sich bei der Polymerisation nicht ändern, werden die Elektronenniveaus durch den Übergang nur wenig verändert. Allerdings erscheint oberhalb der Polymerisationsstemperatur eine schnell mit zunehmender Temperatur intensiver werdende Schulter im IR-Bereich bei Energien von etwa 1.3 eV. Ein Versuch zur Korrelation der Intensitäten dieser Bande und der aus magnetischen Suszeptibilitäten<sup>[88]</sup> und ESR-Messungen<sup>[89, 90]</sup> bestimmten Temperaturabhängigkeit der Zahl von Diradikalketten zeigt eindeutig, daß die Absorption bei 1.3 eV von den ungepaarten Elektronen herrührt<sup>[86]</sup>. Theoretische Überlegungen<sup>[91]</sup> auf der Grundlage des CNDO-S-Modells führen zum gleichen Ergebnis. Die restliche Form der Absorptionskante, vor allem auch oberhalb der in Abbildung 18 gemessenen K-Werte von  $10^4\text{ cm}^{-1}$ , wird durch eine Reihe überlappender Absorptionsbanden bestimmt, die unterschiedlichen Schwefelspezies wie  $\text{S}_8$ ,  $\text{S}_2$ ,  $\text{S}_3$ ,  $\text{S}_4$  und wahrscheinlich  $\text{S}_6$  oder anderen zuzuordnen sind<sup>[86, 92, 93]</sup>. In der verdünnten Dampfphase ist die Existenz dieser Moleküle nachgewiesen und ihre Konzentration als Funktion von Druck und Temperatur mit mehreren Methoden<sup>[92, 96]</sup> untersucht worden. Für einen experimentellen Nachweis, daß die Absorptionsbanden der oben erwähnten Spezies Form und Intensität der optischen Absorptionskante des flüssigen Schwefels bei hohen Temperaturen bestimmen, sind vor allem Experimente bei überkritischen Temperaturen geeignet, da hier durch Variation des Druckes die Dichte kontinuierlich über weite Bereiche variiert werden kann. Abbildung 19<sup>[93]</sup> demonstriert dies für eine überkritische Temperatur von  $1100^\circ\text{C}$ . (Die kritischen Größen für Schwefel<sup>[78]</sup> sind:  $p_c = 205\text{ bar}$ ,  $T_c = 1040^\circ\text{C}$  und  $\rho_c = 0.6\text{ g/cm}^3$ .) Mit zunehmendem Druck oder entsprechend zunehmender Dichte wächst die Intensität der Banden (Abb. 19), z. B. der  $\text{S}_3$ -Bande

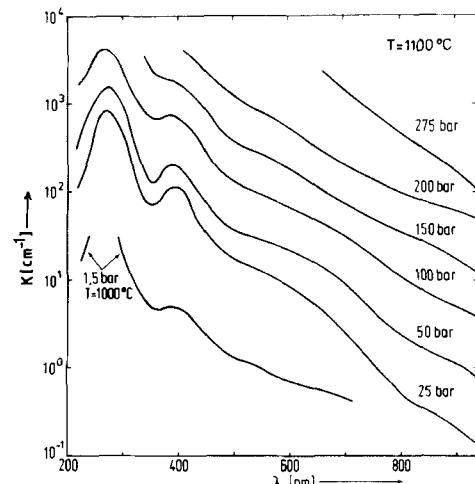


Abb. 19. Absorptionsspektrum von fluidem Schwefel bei konstanter überkritischer Temperatur von  $1100^\circ\text{C}$  als Funktion des Drucks.

de bei 400 nm oder der  $\text{S}_4$ -Bande bei 500 nm; man kann daraus schließen, daß flüssiger Schwefel bei hohen Temperaturen neben den durch die Bande bei ungefähr 1.3 eV nachgewiesenen längeren Diradikalketten mehrere kleinere, teils stark absorbierende Moleküle enthält<sup>[92, 86, 93]</sup>. Durch den log-

arithmischen Maßstab in Abbildung 19 werden manche Banden nur als Schultern wiedergegeben.

Die hier interessierenden elektrischen Eigenschaften des Schwefels werden bei erhöhten Temperaturen offenbar nur durch die Kettenenden der Polymermoleküle mit ungepaartem Spin bestimmt. Der experimentelle Nachweis dafür gelang kürzlich durch Messen der elektrischen Leitfähigkeit über einen großen Temperaturbereich<sup>[97]</sup>. Abbildung 20 zeigt

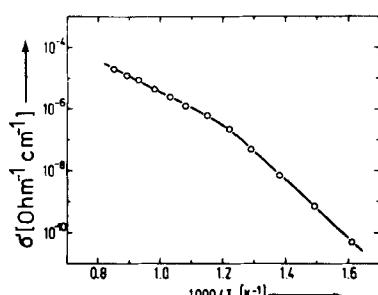


Abb. 20. Elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  von flüssigem Schwefel als Funktion der reziproken Temperatur.

den Logarithmus der Leitfähigkeit als Funktion der reziproken Temperatur [vgl. Gl. (1)]. Auffallend ist die relativ scharfe Änderung in der Steigung der Kurve bei  $550^{\circ}\text{C}$ , entsprechend Aktivierungsenergien  $E_A = 1.05 \text{ eV}$  für  $T > 550^{\circ}\text{C}$  und  $E_A = 1.9 \text{ eV}$  für  $T < 550^{\circ}\text{C}$ . Nach Edeling et al.<sup>[97]</sup> werden die Aktivierungsenergien der Leitfähigkeit  $\sigma$  bestimmt durch die Temperaturabhängigkeit der aus ESR-Messungen erhaltenen Konzentration von Kettenenden mit ungepaartem Spin und der durch die Endzustände bedingten optischen Übergangsenergie von 1.3 eV. Die Ladungsträgerkonzentration, die zu der in Abbildung 20 gezeigten Form der Temperaturabhängigkeit von  $\sigma$  führt, hängt also von den Kettenenden ab. Da im flüssigen Schwefel bei nicht zu hohen Temperaturen eine geringe Konzentration  $N_x$  an Verunreinigungen X<sup>[98]</sup>, die das Polymerisationsgleichgewicht<sup>[60]</sup> beeinflussen, unvermeidbar vorhanden ist, gibt es Kettenenden mit ungepaartem Spin und mit S—X-Bindungen<sup>[60]</sup>. Die Konzentration der freien Kettenenden  $N^*$  hängt nicht stark von X ab, aber die mittlere Kettenlänge nimmt mit zunehmendem  $N_x$  ab. Unter diesen Bedingungen verhält sich flüssiger Schwefel wie ein Halbleiter mit  $(N^* + N_x)$  Störstellen und  $N^*$  Acceptoren<sup>[97]</sup>. Bei einem solchen Halbleiter ändert sich die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit bei einer bestimmten, von  $N_x$  abhängigen Temperatur um den Faktor 2<sup>[99]</sup>.

#### 4. Metalle bei hohen Temperaturen

Der Gebrauch flüssiger Metalle als Arbeitsflüssigkeiten in technischen Anlagen bei hohen Temperaturen ist wegen der Kombination mehrerer äußerst günstiger physikalischer Eigenschaften, z. B. hohe Verdampfungswärme, hohe Wärmeleitfähigkeit und sehr großer Flüssigkeitsbereich, in den letzten Jahren intensiv diskutiert worden. Trotz des technischen Interesses sind die meisten physikalisch-chemischen Grundgrößen wie  $pVT$ -Daten, kritische Punkte oder spezifische Wärmen bei erhöhten Temperaturen für die meisten Metalle nicht mit ausreichender Genauigkeit bekannt. Zuverlässige theoretische Berechnungen solcher Daten sind nicht mög-

lich. Für die experimentelle Untersuchung von Eigenschaften wie Zustandsgleichung und kritische Daten sind Experimente bei hohen Temperaturen und relativ hohen Drücken erforderlich; der flüssige Bereich der Metalle erstreckt sich bis zu sehr hohen Temperaturen (Abb. 21). Nur die kritischen Daten für Hg<sup>[100, 101]</sup>, Cs<sup>[102, 103]</sup>, Rb<sup>[103]</sup>, K<sup>[104]</sup> und Na<sup>[105]</sup> sind mit statischen experimentellen Methoden gemessen worden. Focke und Seydel<sup>[106]</sup> haben die Werte für Mo in einem Kurzzeitexperiment mit explodierenden Drähten bestimmt.

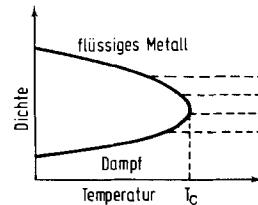


Abb. 21. Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewicht für ein Metall, schematisch. Kritische Daten einiger Metalle ( $T_c, p_c$ ): Hg 1490 °C, 1530 bar; Cs 1740 °C, 115 bar; Rb 1820 °C, 130 bar; K 1950 °C, 155 bar; Na 2230 °C, 250 bar; Mo 14000 °C, 5700 bar.

Die Hauptschwierigkeit bei der theoretischen Berechnung der Eigenschaften von Metallen, vor allem der thermodynamischen Größen, besteht darin, daß es kein passendes interatomares Wechselwirkungspotential gibt, das über den gesamten Flüssigkeitsbereich gilt. Wie auch immer man die interatomaren Kräfte in einem Metall beschreibt – die Beschreibung muß die Abschirmung der Ionenrumpfe durch das Elektronengas widerspiegeln und muß daher immer eine Funktion der Elektronendichte, d. h. der Metalldichte, sein. Zusätzlich muß bedacht werden, daß ein Übergang von metallischem zu nichtmetallischem, meist halbleitendem, Verhalten prinzipiell auch bei einem reinen flüssigen Metall stattfindet, wenn man es z. B. durch Temperaturerhöhung bei Drücken oberhalb des kritischen Drucks (d. h. unter Vermeidung der Verdampfung) zu kleinen Dichten expandiert<sup>[14]</sup>. Der Übergang zu nichtmetallischem Verhalten bedeutet natürlich auch, daß die Natur der chemischen Wechselwirkung oder interatomaren Kräfte sich ändert. Jede Beschreibung der Wechselwirkungskräfte in einem flüssigen Metall muß also die Dichteänderungen berücksichtigen. Dies ist ein grundsätzlicher Unterschied zu nichtleitenden einfachen Flüssigkeiten wie Argon, für die in erster Näherung die thermodynamischen Daten mit einem einzigen Wechselwirkungspotential für den gesamten Dichtebereich vom verdünnten Gas bis zur Flüssigkeit beschrieben werden können.

Da 1974 über die elektrischen Eigenschaften expandierter Metalle im Übergangsgebiet zum nichtmetallischen Verhalten zusammenfassend berichtet wurde<sup>[14]</sup>, sollen hier nur wenige Probleme diskutiert werden, z. B.: Wo im Phasendiagramm (Abb. 21) findet der Metall-Nichtmetall-Übergang statt? Gibt es ein „Theorem der übereinstimmenden Zustände“ für Metalle? Wie spiegelt sich der Übergang in den thermodynamischen Größen und in der Struktur wider?

Da die Metalle Hg, Cs und Rb die niedrigsten kritischen Temperaturen haben, sind an ihnen auch die meisten Messungen über einen großen Temperaturbereich – meist bis zu überkritischen Temperaturen – durchgeführt worden. So sind für Hg die elektrische Leitfähigkeit<sup>[100, 101, 107, 108]</sup>, die Thermokraft<sup>[109]</sup>, der Hall-Effekt<sup>[110]</sup>, die optische Absorp-

tion<sup>[111]</sup> und Reflexion<sup>[112, 113]</sup>, die Schallgeschwindigkeit<sup>[114]</sup>, die spezifische Wärme<sup>[115]</sup>, die kernmagnetische Resonanz<sup>[116]</sup> sowie  $pVT$ -Daten<sup>[100, 101, 108]</sup> gemessen worden. Für die weitaus korrosiveren Alkalimetalle Cs und Rb sind bedeutend weniger Daten bekannt. Gemessen wurden bisher die elektrische Leitfähigkeit<sup>[117, 103, 118]</sup>, die Thermoemf<sup>[117, 118]</sup>, die magnetische Suszeptibilität<sup>[119, 120]</sup> und die  $pVT$ -Daten<sup>[118, 103]</sup>; aus Neutronenstreuexperimenten wurde auf die radiale Verteilungsfunktion und damit auf die Struktur geschlossen<sup>[103, 120, 121]</sup>.

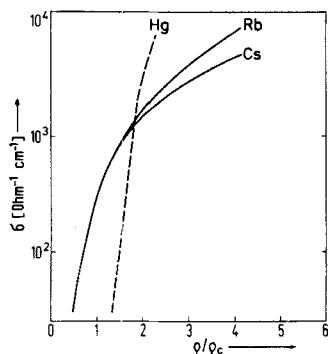


Abb. 22. Elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  von Hg, Cs und Rb bei der überkritischen, konstanten reduzierten Temperatur  $T/T_c = 1.05$  als Funktion der reduzierten Dichte  $\rho/\rho_c$ .

In Abbildung 22 wird das Leitfähigkeitsverhalten von Hg<sup>[108]</sup>, Cs und Rb<sup>[103]</sup> verglichen. Aufgetragen ist die Leitfähigkeit  $\sigma$  als Funktion der reduzierten Dichte  $\rho/\rho_c$  bei konstanter reduzierter Temperatur  $T/T_c$ . Die Kurve für Hg unterscheidet sich sehr stark von den beiden anderen; dies liegt daran, daß Hg schon im Flüssigkeitsbereich für Dichten kleiner als  $9 \text{ g/cm}^3$  ( $\rho_c = 5.3 \text{ g/cm}^3$ ) alle Charakteristika eines flüssigen Halbleiters zeigt<sup>[14]</sup>. Die Existenz einer Aktivierungsenergie nach Gl. (1) für Dichten kleiner als  $9 \text{ g/cm}^3$  konnte kürzlich nachgewiesen werden<sup>[108]</sup>.

Dagegen ist der Kurvenverlauf für Cs und Rb sehr ähnlich. Für Dichten kleiner als  $2\rho_c$  fallen die Kurven zusammen. Bei der Dichte  $2\rho_c$  wird die mit dem Modell freier Elektronen<sup>[2]</sup> berechnete mittlere freie Weglänge der Elektronen vergleichbar mit dem interatomaren Abstand, und die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ändert ihr Vorzeichen von negativ zu positiv<sup>[103]</sup>. Am kritischen Punkt beträgt die Leitfähigkeit für beide Metalle ungefähr  $300 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . In mehreren theoretischen Arbeiten<sup>[122, 4]</sup> hat Mott diesen Wert als kleinste mögliche metallische Leitfähigkeit postuliert. Unter der Voraussetzung, daß dieses Kriterium auch

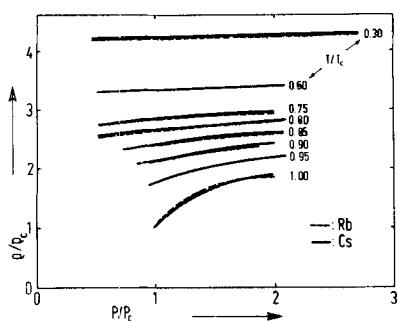


Abb. 23. Reduzierte Darstellung der  $pVT$ -Daten von Cs und Rb. Reduzierte Dichte  $\rho/\rho_c$  als Funktion des reduzierten Drucks  $p/p_c$  bei mehreren reduzierten Temperaturen  $T/T_c$ . Für  $T/T_c = 0.6$  und 0.95 sind die Cs- und Rb-Kurven ununterscheidbar.

für die fluiden Metalle gilt, folgt dann, daß in flüssigen Alkalimetallen (für Kalium wird ein ähnlicher Wert am kritischen Punkt gefunden<sup>[14]</sup>) der Metall-Nichtmetall-Übergang mit dem Übergang von der Flüssigkeits- zur Dampfphase zusammenfällt.

Da bei einem flüssigen Metall die thermodynamischen Daten ähnlich wie die elektrische Leitfähigkeit vor allem durch das Elektronengas<sup>[2]</sup>, insbesondere durch dessen Dichte, bestimmt werden, kann nach Abbildung 22 erwartet werden, daß die  $pVT$ -Daten von Cs und Rb in reduzierter Darstellung weitgehend übereinstimmen. Abbildung 23<sup>[103]</sup> bestätigt diese Vermutung. Der kritische Kompressibilitätskoeffizient  $Z_c = p_c V_c / (RT_c) = 0.22$  ist für beide Metalle gleich und deutlich unterschieden von  $Z_c = 0.385$  des am kritischen Punkt schon nichtmetallischen Quecksilbers. Eine theoretische Begründung dieser Beobachtung sollte zu einem „Theorem übereinstimmender Zustände“ für Gruppen ähnlicher Metalle führen. Ein solches Theorem wäre im Hinblick auf mögliche technische Anwendungen flüssiger Metalle bei hohen Temperaturen von erheblicher Bedeutung. In diesem Zusammenhang interessieren Struktur und isochore Spannungskoeffizienten  $\gamma_V = (dp/dT)_V$  der Metalle über einen weiten Dichte- und Temperaturbereich. Beide Größen können in der Nähe des Schmelzpunkts der Metalle<sup>[124, 125]</sup> in grober Näherung mit dem Modell harter Kugeln<sup>[126]</sup> beschrieben werden, allerdings müssen wegen der prinzipiell vorhandenen Dichteabhängigkeit der interatomaren Wechselwirkung in flüssigen Metallen die Durchmesser der harten Kugeln sowohl Funktionen der Dichte als auch der Temperatur sein. Abbildung 24 zeigt neuere Messungen des stati-

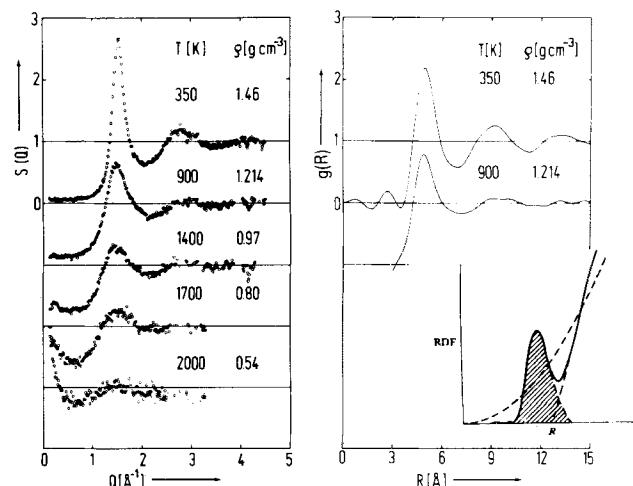


Abb. 24. Links: Statischer Strukturfaktor  $S(Q)$  von flüssigem Rb als Funktion von Temperatur und Dichte. Die Paarverteilungsfunktion  $g(R)$  (rechts oben) wird daraus erhalten über

$$g(R) = 1 + [1/(2\pi n R)] \int_0^\infty [(S(Q) - 1) Q \cdot \sin(QR)] \cdot dQ$$

Die mittlere Zahl nächster Nachbarn wird aus  $RDF = 4\pi R^2 g(R)$  (rechts unten) erhalten aus

$$N_1 = 2 \cdot 4\pi \cdot n \int_0^{R_1} g(R) R^2 dR$$

$R_1$  = Position des ersten Maximums in  $g(R)$ .

schen Strukturfaktors  $S(Q)$  für flüssiges Rubidium<sup>[103, 121, 120, 123]</sup> mit Neutronenstreuexperimenten.  $S(Q)$  hängt direkt mit der Paarverteilungsfunktion  $g(R)$  zusammen, die bei einfachen Flüssigkeiten die Wahrscheinlichkeit angibt, daß zwei Flüssigkeitspartikeln den Abstand  $R$  voneinander haben.  $g(R)$  hängt also nur vom Betrag des Ab-

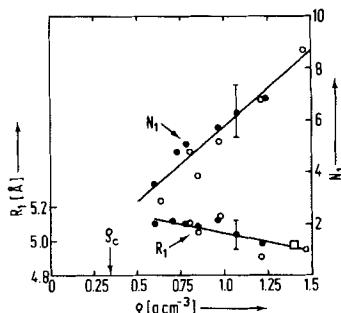


Abb. 25. Anzahl  $N_1$  und Abstand  $R_1$  nächster Nachbarn in flüssigem Rb als Funktion der Dichte  $\rho$ .

stands  $R$  ab (siehe Abb. 24). Die Paarverteilungsfunktion ermöglicht Aussagen über die Änderung der Anzahl  $N_1$  und des Abstands  $R_1$  nächster Nachbarn. Beide Größen sind in Abbildung 25 als Funktion der Rubidiumdichte dargestellt. Dabei ist  $R_1$  durch die Position des ersten Maximums in  $g(R)$  definiert.  $N_1$  wurde, wie in der Legende von Abbildung 24 beschrieben, berechnet. Im Meßbereich bleibt der Abstand nächster Nachbarn innerhalb der eingezeichneten Fehlerbreite annähernd konstant, während die mittlere Koordinationszahl, die Zahl nächster Nachbarn  $N_1$ , ungefähr linear mit der Dichte abnimmt. Ähnlich verhalten sich auch die Edelgase Ar und Ne<sup>[127]</sup>. Diese Ähnlichkeit lässt vermuten, daß das weiter oben erwähnte, in der Nähe des Schmelzpunkts brauchbare Modell harter Kugeln die Struktur der flüssigen Metalle über einen weiten Dichtebereich beschreibt, d. h. daß die lokale Struktur entscheidend durch die Packung der Ionen bestimmt wird. In Abbildung 26 werden

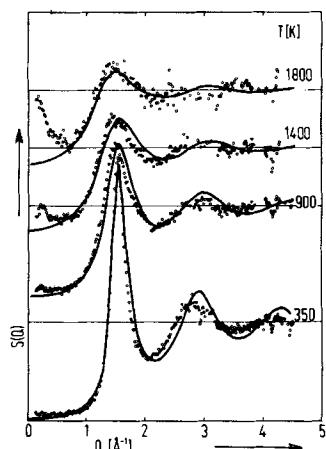


Abb. 26. Vergleich zwischen gemessenem statischem Strukturfaktor  $S(Q)$  (Punkte) und mit dem Hartkugelmodell berechnetem Strukturfaktor (Kurve).

der gemessene und der mit dem Modell harter Kugeln berechnete Strukturfaktor  $S(Q)$  verglichen<sup>[126]</sup>. Für die Berechnung von  $S(Q)$  ist der Durchmesser der harten Kugeln der einzige anpaßbare Parameter. Wenn man vom Bereich kleiner Wellenvektoren absieht, läßt sich die Struktur von flüssigem Rubidium in grober Näherung über einen erstaunlich weiten Dichte- und Temperaturbereich mit dem Modell harter Kugeln beschreiben, wobei der Durchmesser der Kugeln sich im Meßbereich von 4.4 auf 4 Å verkleinert. Dieser Befund hat zu Versuchen<sup>[103, 118, 130]</sup> geführt, die  $pVT$ -Daten der flüssigen Metalle mit einem der van-der-Waals-Theorie<sup>[128]</sup> ähnlichen Konzept zu beschreiben. Dabei wird angenom-

men, daß die Flüssigkeit aus harten Kugeln besteht, die in ein gleichförmiges, nur vom Volumen abhängiges Potential eingebettet sind, das für die dem Hartkugel-System fehlende Kohäsion sorgt. Diese Beschreibung ist besonders für ein Metall plausibel, dessen Kohäsion im wesentlichen auf das gleichförmig verteilte Elektronengas und nur wenig auf die Kräfte zwischen benachbarten Atomen zurückzuführen ist. Mit diesen Annahmen ist der Druck in erster Näherung gegeben als:

$$p = p_0 - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \gamma_V \cdot T - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad (3)$$

Dabei ist  $p_0$  der Druck eines Hartkugelgases,  $\gamma_V = (\partial p / \partial T)_V$  der Spannungskoeffizient und  $U$  die innere Energie der Flüssigkeit. Abbildung 27 zeigt die aus den experimentellen

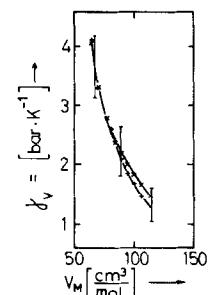


Abb. 27. Isochorer Spannungskoeffizient  $\gamma_V = (\partial p / \partial T)_V$  von flüssigem Rb als Funktion des Molvolumens. (x) Experimentelle Meßpunkte, (+) mit dem Hartkugel-Modell berechnete Werte.

$pVT$ -Daten abgeleiteten Spannungskoeffizienten  $\gamma_V$  von Rb. Sie stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit mit den nach dem Hartkugel-Modell berechneten Werten gut überein. Der experimentell bestimmte Binnendruck  $(\partial U / \partial V)_T$  hängt in der Tat in erster Näherung nur vom Volumen ab<sup>[109, 118]</sup>, und sein Verlauf wird zwischen der Dichte beim Schmelzpunkt und etwa der doppelten kritischen Dichte  $2\rho_c$  wesentlich durch die Existenz des Elektronengases bestimmt<sup>[103]</sup>. Für Dichten kleiner als  $2\rho_c$  treten auch für die elektrische Leitfähigkeit Abweichungen vom Verhalten freier Elektronen auf. Die experimentell beobachteten einfachen Abhängigkeiten der Terme in Gl. (3) vom Volumen  $V$  und von der Temperatur  $T$  lassen die Existenz eines „Theorems übereinstimmender Zustände“ für die Gruppe der Alkalimetalle als sehr wahrscheinlich erscheinen.

Das (zweiwertige) Metall Quecksilber zeigt für einige physikalische Eigenschaften<sup>[14]</sup> (siehe Abb. 22) bei Dichten unter 9 g/cm<sup>3</sup> „halbleitendes“ Verhalten. In diesem Bereich hat z. B. die Leitfähigkeit  $\sigma$  eine Aktivierungsenergie, und Zugabe

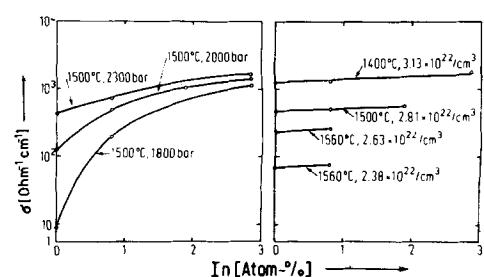


Abb. 28. Vergleich der Konzentrationsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  von Hg mit geringem In-Zusatz bei konstantem Druck (links) und bei konstanter Teilchenzahldichte (rechts).

einer geringen Konzentration von Exzeßelektronen bei konstantem Druck führt zu einer starken Erhöhung der Leitfähigkeit<sup>[129]</sup>. Allerdings konnte vor einiger Zeit nachgewiesen werden<sup>[130, 131]</sup>, daß diese Leitfähigkeitsverhöhung nichts mit dem „halbleitenden“ Charakter der elektronischen Struktur von Hg zu tun hat, sondern durch den flüssigen und zusätzlich expandierten Zustand bewirkt wird. Das ist aus den Abbildungen 28 und 29 ersichtlich. In Abbildung 28 wird das Leitfähigkeitsverhalten von Hg bei Zugabe von (dreiwertigem) In sowohl bei konstantem Druck als auch bei konstanter Anzahldichte verglichen. Es ist klar, daß die bei konstantem Druck beobachtete Leitfähigkeitsverhöhung auf einer starken Volumenkontraktion von Hg bei Zugabe von In be-

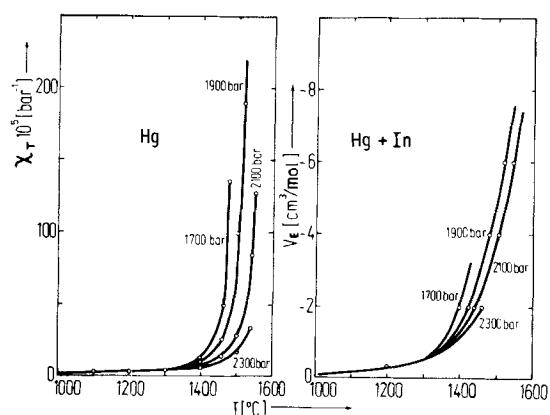


Abb. 29. Isotherme Kompressibilität  $\chi_T$  von reinem Hg und Exzeßvolumen  $V_E$  von In in Hg (Hg mit 2.8 Atom-% In) als Funktion der Temperatur bei konstanten Drücken.

ruht. Eine solche starke Kontraktion tritt grundsätzlich in Flüssigkeiten mit sehr großer Kompressibilität bei Zugabe von geringen Mengen eines Stoffes auf, dessen Moleküle eine anziehende Wechselwirkung auf die Moleküle der Flüssigkeit<sup>[132]</sup> ausüben. Der Zusammenhang zwischen der Kompressibilität  $\chi_T$  von reinem Hg und dem Exzeßvolumen  $V_E$  von In in Hg ist in Abbildung 29 dargestellt. Für Dichten unter  $9 \text{ g/cm}^3$  (entsprechend einer Temperatur von ungefähr  $1400^\circ\text{C}$ ) steigen sowohl  $\chi_T$  als auch  $V_E$  stark an. Der Anstieg der Kompressibilität fällt in den Dichtebereich, in dem der Übergang von metallischem zu nichtmetallischem Verhalten stattfindet. Da in diesem Gebiet sich auch die Natur der interatomaren Wechselwirkung ändert, durch die  $\chi_T$  bestimmt wird, besteht ein direkter Zusammenhang zwischen dem für metallische Systeme charakteristischen Übergangsgebiet in der elektronischen Struktur und dem anomalen Verhalten einiger thermischer Eigenschaften. Es sei hervorgehoben, daß das Übergangsgebiet vom wohldefinierten flüssigen Metall hoher Dichte zum gasförmigen Dielektrikum niedriger Dichte sich über einen weiten Dichtebereich erstreckt. Erste Messungen des dielektrischen Verhaltens von gasförmigem Hg bei Dichten unter  $3.5 \text{ g/cm}^3$  (d. h. bei Leitfähigkeiten unter  $10^{-2} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) von Hefner<sup>[133]</sup> zeigen einen drastischen Anstieg des Brechungsindex für Dichten über  $2 \text{ g/cm}^3$  (Abb. 30). Zum Vergleich ist der nach Clausius-Mosotti mit der konstanten Polarisierbarkeit des isolierten Hg-Atoms berechnete Brechungsindex eingetragen. Innerhalb eines relativ kleinen Dichteberreichs steigt die Abweichung zwischen dem Clausius-Mosotti-Wert und dem gemessenen Wert um einen Faktor 2.5. In diesem Bereich führen die weitreichenden Polarisationskräfte zwischen den neutralen Hg-Atomen und den Ionen und Elektronen des bei  $1530^\circ\text{C}$  schwach io-

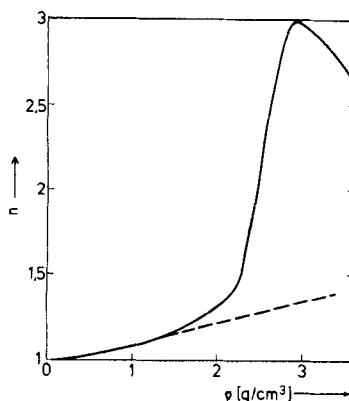


Abb. 30. Brechungsindex  $n$  von Quecksilberdampf bei  $\lambda = 2 \mu\text{m}$  als Funktion der Quecksilberdichte  $\rho$  bei  $T = 1530^\circ\text{C}$ ; gestrichelt: nach Clausius-Mosotti berechneter Brechungsindex.

nisierten Quecksilbers dazu, daß die Ionisierungsenergie rasch mit zunehmender Gasdichte abnimmt<sup>[133]</sup>. Bei der relativ niedrigen Dichte von  $3 \text{ g/cm}^3$  ( $\rho_c = 5.3 \text{ g/cm}^3$ ) und einer Temperatur von  $1530^\circ\text{C}$  ändert sich der Charakter der optischen Eigenschaften des Hg-Dampfes ziemlich abrupt innerhalb eines Dichteberreichs, der so klein ist, daß er bei den experimentellen Bedingungen nicht aufgelöst werden kann. Dieser Wechsel ist in Abbildung 30 durch das Absinken der steil ansteigenden Brechungsindexkurve angedeutet. Oberhalb von  $\rho = 3 \text{ g/cm}^3$  hat Hg-Dampf nach seinen optischen Daten alle Eigenschaften eines Systems aus kleinen metallischen Clustern, die in ein Medium hoher Dielektrizitätskonstante eingebettet sind. Die frequenzabhängige Leitfähigkeit hat im IR-Bereich ein Maximum, dessen Intensität mit zunehmender Dichte schnell zunimmt<sup>[133]</sup>. Die Gleichstromleitfähigkeit  $\rho$  ist dagegen kleiner als  $10^{-2} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  und nichtmetallisch. Die abrupte Bildung von stabilen Metalclustern in der dichten Gasphase, vor allem der Mechanismus ihrer Bildung und die Untersuchung der chemischen Wechselwirkungen, die zu ihrer Stabilisierung führen, sind im Zusammenhang mit Metalcluster-Komplexen von aktuellem Interesse<sup>[134]</sup>.

Eingegangen am 27. März 1980 [A 327]

- [1] A. F. Joffe, A. R. Regel in A. F. Gibson: Progress in Semiconductors. Wiley, New York 1960.
- [2] T. E. Faber: Theory of Liquid Metals. Cambridge University Press, London 1972.
- [3] N. E. Cusack, Rep. Prog. Phys. 26, 361 (1963).
- [4] N. F. Mott, E. A. Davis: Electronic Processes in Noncrystalline Materials. Clarendon Press, Oxford 1971.
- [5] M. A. Bredig, J. W. Johnson, J. Phys. Chem. 64, 1899 (1960).
- [6] M. A. Bredig in M. Blander: Molten Salt Chemistry. Wiley, New York 1964.
- [7] N. H. Nachtrieb, Adv. Chem. Phys. 31, 465 (1975).
- [8] W. W. Warren, Adv. Molten Salt Chem. 4 (1979).
- [9] M. Cutler: Liquid Semiconductors. Academic Press, New York 1977.
- [10] J. E. Enderby in J. Tauc: Amorphous and Liquid Semiconductors. Plenum Press, New York 1974.
- [11] K. Suzuki, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 689 (1976).
- [12] R. U. Keezer, M. W. Bailey, Mater. Res. Bull. 2, 185 (1967).
- [13] H. Hoshino, R. W. Schmutzler, W. W. Warren, F. Hensel, Phil. Mag. 33, 255 (1976).
- [14] F. Hensel, Angew. Chem. 86, 459 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 446 (1974).
- [15] H. Hoshino, R. W. Schmutzler, F. Hensel, Phys. Lett. A 51, 7 (1975).
- [16] R. W. Schmutzler, H. Hoshino, R. Fischer, F. Hensel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 113 (1976).
- [17] P. Münter, W. Freyland, Phil. Mag. B 39, 93 (1979).
- [18] G. Kienast, J. Verma, Z. Anorg. Allg. Chem. 310, 143 (1961).
- [19] H. G. Far, Phys. Rev. 82, 900 (1951).

- [20] E. Mollwo, Z. Phys. 124, 118 (1948).
- [21] A. Klemm in M. Blander: Molten Salt Chemistry. Wiley, New York 1964.
- [22] K.-D. Krüger, R. Fischer, R. W. Schmutzler in R. Evans, D. A. Greenwood: Liquid Metals 1976. Conference Series No. 30. Institute of Physics. Bristol 1977.
- [23] K.-D. Krüger, R. W. Schmutzler, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 816 (1976).
- [24] G. A. Tinelli, D. F. Holcomb, Materials Science Center, Cornell University Report No. 2935, 1977.
- [25] W. E. Spicer, A. H. Sommer, J. G. White, Phys. Rev. 115, 57 (1959).
- [26] F. Wooten, G. A. Condas, Phys. Rev. 131, 657 (1963).
- [27] H. Overhof, J. Knecht, R. Fischer, F. Hensel, J. Phys. F 8, 1607 (1978).
- [28] H. Overhof, R. Fischer, M. Vulli, F. Hensel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 872 (1976).
- [29] A. Hasegawa, M. Watabe, J. Phys. F 7, 75 (1977).
- [30] G. K. Wertheim, C. W. Bates, D. N. E. Buchanan, Solid State Commun. 30, 473 (1979).
- [31] G. K. Wertheim, R. L. Cohen, G. Crecelius, K. W. West, J. H. Wernick, Phys. Rev. B 20, 860 (1979).
- [32] J. Knecht, R. Fischer, H. Overhof, F. Hensel, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 905.
- [33] V. M. Glazov, S. N. Chizhevskaya, N. N. Glagoleva: Liquid Semiconductors. Plenum Press, New York 1969.
- [34] A. Kempf, R. W. Schmutzler, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84, 5 (1980).
- [35] W. Martin, P. Lamparter, S. Steeb, W. Freyland in E. Lüscher: Liquid and Amorphous Metals. Nato Advanced Study Institute 1980.
- [36] W. Martin, Dissertation, Universität Stuttgart 1979.
- [37] P. Y. Achener, Aerojet General Nucleonics, Report No. AGN-8195, Vol. I, 1968.
- [38] N. H. Nachtrieb, Konferenz Physical Chemistry of Fluid Metals, Königstein 1976.
- [39] G. Steinleitner, W. Freyland, Phys. Lett. A 55, 163 (1975).
- [40] W. Freyland, G. Steinleitner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 815 (1976).
- [41] A. Weiss, H. Witte: Magnetochemistry. Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- [42] N. Nikoloso, R. W. Schmutzler, F. Hensel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 79, 1186 (1978).
- [43] F. Hensel, Adv. Phys. 28, 555 (1979).
- [45] V. T. Nguyen, J. E. Enderby, Phil. Mag. 35, 1013 (1977).
- [46] B. R. Hochner, C. Wagner, Acta Metall. 6, 712 (1958).
- [47] J. E. Enderby, E. W. Collings, J. Non-Cryst. Solids 4, 161 (1970).
- [48] K. Hauffe, C. Wagner, Z. Elektrochem. 46, 160 (1940).
- [49] J. J. Egan, Acta Metall. 7, 560 (1959).
- [50] M. L. Saboungi, J. Marr, M. Blander, J. Chem. Phys. 68, 1375 (1978).
- [51] H. Ruppertsberg, W. Speicher, Z. Naturforsch. A 31, 47 (1976).
- [52] H. Ruppertsberg, J. Egger, J. Chem. Phys. 63, 4095 (1975).
- [53] A. Eisenberg, A. V. Tobolsky, J. Polym. Sci. 46, 19 (1960).
- [54] G. Lucovsky in E. Gerlach, P. Grosse: Selenium and Tellurium. Springer, Berlin 1979.
- [55] G. Briegleb, Z. Phys. Chem. A 144, 321 (1929).
- [56] S. Dobinski, J. Weselowski, Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. A 9 (1937).
- [57] J. Moscinski, A. Renninger, A. L. Averbach, Phys. Lett. A 42, 453 (1973).
- [58] G. Tourand, J. Phys. (Paris) 34, 937 (1973).
- [59] M. Miscawa, K. Suzuki, Trans. Jpn. Inst. Met. 18, 427 (1977).
- [60] D. C. Koningsberger, Dissertation, Eindhoven 1971.
- [61] H. Hoshino, R. W. Schmutzler, F. Hensel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 27 (1976).
- [62] V. A. Alekseev, V. G. Ovecharenko, Yu. F. Ryshkov, M. V. Sadovskii, JETP Lett. 24, 189 (1977).
- [63] H. Hoshino, R. W. Schmutzler, F. Hensel in R. Evans, D. A. Greenwood: Liquid Metals 1976. Conference Series No. 30. Institute of Physics. Bristol 1977, S. 404.
- [64] R. Fischer, R. W. Schmutzler in E. Gerlach, P. Grosse: Selenium and Tellurium. Springer, Berlin 1979.
- [65] W. W. Warren, R. Dupree, Phys. Rev. B, im Druck.
- [66] H. Endo, H. Hoshino, R. W. Schmutzler, F. Hensel in R. Evans, D. A. Greenwood: Liquid Metals 1976. Conference Series No. 30. Institute of Physics, Bristol 1977, S. 404.
- [67] M. Yao, M. Misonou, K. Tamura, K. Ishida, K. Tsuji, H. Endo, J. Phys. Soc. Jpn., im Druck.
- [68] W. Freyland, M. Cutler, Trans. Faraday Soc., im Druck.
- [69] G. Weser, W. W. Warren, F. Hensel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 588 (1978).
- [70] H. Rau, J. Chem. Thermodyn. 6, 525 (1974).
- [71] P. Boolchand, P. Suromyi, Phys. Rev. B 7, 57 (1973).
- [72] G. Tourand, J. Physique 34, 937 (1973).
- [73] G. Tourand, Phys. Lett. A 54, 209 (1975).
- [74] R. Bellissent, G. Tourand, J. Non-Cryst. Solids 35, 1221 (1980).
- [75] M. Edeling, Dissertation, Universität Marburg 1980.
- [76] J. E. Enderby, M. Gay, J. Non-Cryst. Solids 35, 1269 (1980).
- [77] H. Thurn, J. Ruska, J. Non-Cryst. Solids 22, 331 (1976).
- [78] R. Fischer, R. W. Schmutzler, F. Hensel, J. Non-Cryst. Solids 35, 1295 (1980).
- [79] M. Yao, R. Suzuki, H. Endo, Solid State Commun., im Druck.
- [80] R. A. Street, N. F. Mott, Phys. Rev. Lett. 35, 1293 (1975).
- [81] M. Kastner, D. Adler, H. Fritzsche, Phys. Rev. Lett. 37, 1504 (1976).
- [82] D. Vanderbilt, J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. Lett. 42, 1012 (1979).
- [83] H. P. Seyer, Diplomarbeit, Universität Marburg 1979.
- [84] J. N. Hodgson, Phil. Mag. 8, 735 (1963).
- [85] B. Meyer: Sulfur. Energy and Environment. Elsevier, New York 1977.
- [86] G. Weser, F. Hensel, W. W. Warren, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 588 (1978).
- [87] A. V. Tobolsky, W. J. MacKnight: Polymeric Sulfur and Related Polymers. Interscience, New York 1965.
- [88] J. A. Poulis, C. H. Massen, P. van der Leeden, Trans. Faraday Soc. 58, 474 (1962).
- [89] D. M. Gardner, G. K. Fränkel, J. Am. Chem. Soc. 78, 3279 (1956).
- [90] D. C. Koningsberger, T. de Neets, Chem. Phys. Lett. 4, 615 (1970); 14, 453 (1972).
- [91] W. R. Salaneck, persönliche Mitteilung.
- [92] B. Meyer, T. V. Oommen, D. Jensen, J. Phys. Chem. 75, 912 (1971).
- [93] G. Weser, Dissertation, Universität Marburg 1980.
- [94] J. Berkowitz, J. R. Marquardt, J. Chem. Phys. 39, 275 (1963).
- [95] D. Detry, J. Drowart, P. Goldfinger, H. Keller, H. Rickert, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) 55, 314 (1967).
- [96] H. Rau, T. R. N. Kutty, J. R. F. Guedes De Carvalho, J. Chem. Thermodyn. 5, 833 (1973).
- [97] M. Edeling, R. W. Schmutzler, F. Hensel, Phil. Mag. 39, 547 (1979).
- [98] B. Meyer, Chem. Rev. 76, 367 (1976).
- [99] N. F. Mott, R. W. Gurney: Electronic Processes in Ionic Crystals. Clarendon Press, Oxford 1940.
- [100] F. Hensel, E. Franck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 1154 (1966).
- [101] I. K. Kikoin, A. R. Sechenkov, Phys. Met. Metallogr. (USSR) 24, 5 (1967).
- [102] V. S. Bhise, C. F. Bouilla, Proc. 7th Symp. Thermophys. Prop., A. S. M. E., Gaithersburg, Md. 1977.
- [103] G. Franz, Dissertation, Universität Marburg 1980.
- [104] W. Freyland, F. Hensel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 347 (1972).
- [105] V. S. Bhise, Dissertation, Columbia University, New York 1976.
- [106] U. Seydel, F. Fucke, J. Phys. F 8, L 157 (1978).
- [107] D. R. Postill, R. G. Ross, N. E. Cusack, Adv. Phys. 16, 493 (1967).
- [108] G. Schönher, R. W. Schmutzler, F. Hensel, Phil. Mag. B 40, 411 (1979).
- [109] R. W. Schmutzler, F. Hensel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 531 (1972).
- [110] U. Even, J. Jortner, Phys. Rev. Lett. 28, 31 (1972).
- [111] H. Uchtmann, F. Hensel, Phys. Lett. 53A, 239 (1975).
- [112] H. Ikezi, K. Schwarzenegger, A. L. Simons, A. L. Passner, S. L. McCall, Phys. Rev. B 18, 2494 (1978).
- [113] W. Hefner, Dissertation, Universität Marburg 1980.
- [114] M. Inutake, K. Suzuki, Frijiwaka, Proc. 14th Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases 1979.
- [115] R. W. Schmutzler, Habilitationsschrift, Universität Marburg 1979.
- [116] V. El-Hanany, W. W. Warren, Phys. Rev. Lett. 34, 1276 (1975).
- [117] H. P. Pfeifer, W. Freyland, F. Hensel, Phys. Lett. A 43, 111 (1973).
- [118] H. P. Pfeifer, W. Freyland, F. Hensel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 204 (1979).
- [119] W. Freyland, Phys. Rev. B 20, 5104 (1979).
- [120] W. Freyland, Habilitationsschrift, Universität Marburg 1980.
- [121] W. Freyland, F. Hensel, W. Glaser, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 884 (1979).
- [122] N. F. Mott: Metal-Insulator Transition. Taylor and Francis, London 1974.
- [123] E. Schneider, G. Franz, W. Freyland in E. Lüscher: Liquid and Amorphous Metals. Nato Advanced Study Institute 1979.
- [124] N. W. Ashcroft, J. Lekner, Phys. Rev. 145, 83 (1966).
- [125] M. Shimoji: Liquid Metals. Academic Press, London 1977.
- [126] E. Thiele, J. Chem. Phys. 39, 474 (1963).
- [127] F. Kohler: The Liquid State. Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- [128] D. A. Young, B. J. Alder, Phys. Rev. A 3, 364 (1971).
- [129] M. Zillgitt, R. W. Schmutzler, F. Hensel, Phys. Lett. A 39, 419 (1972).
- [130] G. Schönher, Dissertation, Universität Marburg 1978.
- [131] U. Even, J. Magen, J. Phys. E 7, 902 (1975).
- [132] J. C. Wheeler, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 308 (1972).
- [133] H. Uchtmann, F. Hensel, H. Overhof, Phil. Mag., im Druck.
- [134] M. J. Taylor: Metal-To-Metal Bounded States of the Main Group Elements. Academic Press, New York 1975.