

## Freie Elektronenpaare

DOI: 10.1002/ange.200502673

## Ungewöhnliche freie Elektronenpaare in Tellur und ihre Bedeutung für die Supraleitfähigkeit\*\*

Shuiquan Deng, Jürgen Köhler und Arndt Simon\*

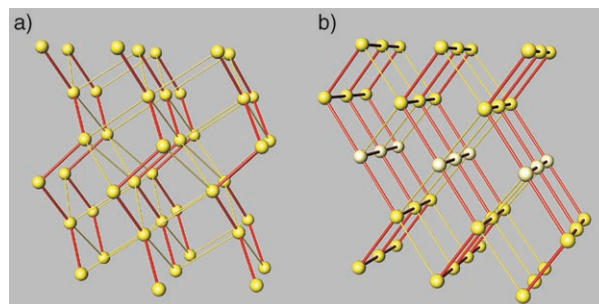
Freie Elektronenpaare, auf deren Basis sich Strukturen von Elementen, Molekülen und Festkörpern verstehen lassen, haben schon immer die Aufmerksamkeit von Chemikern und Physikern auf sich gezogen.<sup>[1,2]</sup> Bekannte Beispiele sind Molekülstrukturen, die innerhalb des Valence-Shell-Electron-Repulsion(VSEPR)-Modells<sup>[3]</sup> beschrieben wurden, hypervalente Verbindungen<sup>[4]</sup> sowie strukturelle Eigenschaften von Ionen mit  $ns^2$ -Konfiguration, z. B. von  $In^+$ ,  $Sn^{2+}$  und  $Sb^{3+}$ . Der stereochemische Effekt eines freien Elektronenpaares hängt von der Art der Liganden, der Temperatur, dem Druck<sup>[2,5]</sup> und insbesondere von der Kernladung ab. Durch relativistische Effekte wird die Energie von  $s$ -Zuständen bei gleicher Hauptquantenzahl stärker abgesenkt als die von  $p$ -Zuständen, woraus sich der Effekt des inerten Elektronenpaares ergibt.<sup>[1c,d,6]</sup> Dieser spielt auch bei einer  $s^2p^n$ -Konfiguration eine große Rolle, beispielsweise bei der  $s^2p^4$ -Konfiguration der Chalkogenelemente,<sup>[7]</sup> die eine vielfältige Strukturchemie aufweisen,<sup>[8]</sup> mit elektrischen Eigenschaften vom Nichtleiter bis zum Supraleiter.<sup>[9]</sup>

Die chemische Bindung in den Chalkogenen wurde mit dem Vektor-Ladungsdichtewelle(VCDW)-Modell analysiert,<sup>[7b,c]</sup> wobei das  $ns^2$ -Paar wegen der  $s$ - $p$ -Aufspaltung als zur inneren Schale gehörend behandelt wird.<sup>[10]</sup> Die resultierende Valenzelektronenkonfiguration  $np^4$  ist interessanterweise dreifach entartet [( $p_xp_y$ ), ( $p_xp_z$ ) und ( $p_yp_z$ )], was bedeutet, dass das freie Elektronenpaar drei unterschiedliche Orientierungen aufweisen kann. Trotz ihrer großen Bedeutung innerhalb des VCDW-Modells sind die Existenz und Ordnung der freien Elektronenpaare vom  $p^2$ -Typ in der Struktur der Chalkogene noch nicht ausreichend quantitativ definiert worden.

Die hier vorgestellten Ergebnisse von Ab-initio-Rechnungen ermöglichen eine quantitative Beschreibung dieser Art von freien Elektronenpaaren im lokalisierten Zustand, ihrer Delokalisierung unter Druck sowie ihrer Relevanz für die Supraleitung. Wir haben das Element Tellur gewählt, da Te-I und Te-II, die beiden ersten Glieder in einer Reihe von Hochdruckphasen bis hin zu Te-V, strukturell gut charakterisiert sind und halbleitende, metallische und supraleitende Eigenschaften aufweisen.

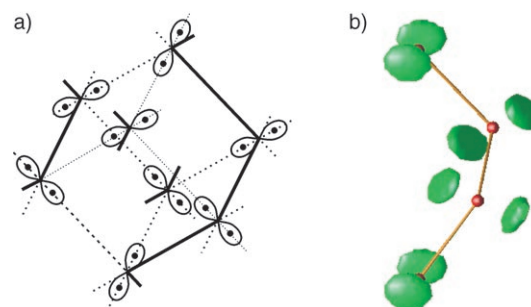
Die Normaldruckphase Te-I ist aus helicalen Ketten mit Te-Te-Abständen von 283.5 pm innerhalb der Ketten und von

349.1 pm zwischen den Ketten aufgebaut.<sup>[11]</sup> In der Struktur von Te-II, die sich oberhalb von ungefähr 4 GPa bildet, sind diese diskreten Ketten zu gewellten Schichten kondensiert; diese weisen kleine Te-Te-Abstände von 333.3 pm zwischen den Schichten und von 284.8–309.8 pm innerhalb der Schichten auf.<sup>[12]</sup> Beide Strukturen sind in Abbildung 1 gegenübergestellt.



**Abbildung 1.** Perspektivische Darstellung der Kristallstrukturen von a) Te-I und b) Te-II (Te1: hellgelbe Kugeln, Te2: gelbe Kugeln). Die roten Stäbe entsprechen kleinen Te-Te-Abständen (284 pm in Te-I; 285–310 pm in Te-II) und dünnere, gelbe Stäbe größeren Te-Te-Abständen (349 pm in Te-I; 333–340 pm in Te-II).

Die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF)<sup>[13]</sup> ist ein Maß für die Lokalisierung von Elektronen und basiert auf dem Pauli-Prinzip.<sup>[13a]</sup> Sie ist so definiert, dass sie einen maximalen Wert in dem „bosonischen“ Bereich eines elektronischen Zustands erreicht.<sup>[13c]</sup> Da ein freies Elektronenpaar aus einem Paar von Elektronen mit entgegengesetztem Spin besteht, kann es auch als lokalisiertes Boson aufgefasst und somit durch die ELF, die oft zur Visualisierung freier Elektronenpaare verwendet wird, dargestellt werden.<sup>[13]</sup> In Abbildung 2a sind die freien Elektronenpaare für Te-I gezeigt, wie sie sich aus dem VCDW-Modell ergeben, und zum Vergleich ist die auf einer Ab-initio-Rechnung mit dem Programm TB-LMTO basierende ELF<sup>[14,15]</sup> in Abbildung 2b wiedergegeben. Bezogen auf eine kubisch primitive Anordnung der Atome sind die vier nächsten Abstände um jedes Te-Atom durch die freien Elektronenpaare vergrößert, wobei die zwei Einelektronenkomponenten die durch stärkere Linien hervorgehobenen Bindungen bilden. Im VCDW-Modell wird



**Abbildung 2.** a) Vektor-Ladungsdichtewelle (VCDW) für ein kubisch primitives Gitter von Tellur. Zur besseren Übersichtlichkeit sind nur die freien Elektronenpaare und kovalenten Bindungen (dicke Linien) gezeigt; die zwei Einelektronenkomponenten des Vektorfelds eines jeden Gitterplatzes wurden weggelassen. b) Die berechnete ELF-Iso-Oberfläche, die einem Wert von 0.8 entspricht, ist für eine einzelne helikale Kette von Te-I gezeigt.

[\*] Dr. S. Deng, Priv.-Doz. Dr. J. Köhler, Prof. Dr. A. Simon  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)  
Fax: (+49) 711-689-1642  
E-mail: a.simon@fkf.mpg.de

[\*\*] Die Autoren danken Dr. O. Gunnarsson für hilfreiche Diskussionen.

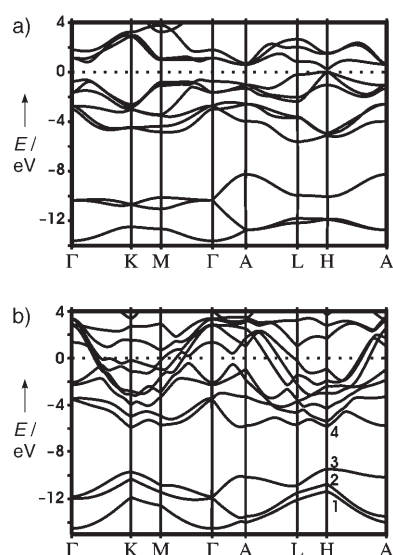
somit die Entartung der freien Elektronenpaare durch Herabsetzen der Symmetrie von kubisch nach trigonal aufgehoben.

Die strukturelle Bedeutung der Elektron-Elektron-Abstoßung ist im VSEPR-Modell berücksichtigt, wird jedoch nur qualitativ als Abstoßung zwischen freien Elektronenpaaren oder zwischen freien und bindenden Elektronenpaaren diskutiert. Wie zuerst von Fukutome vorgeschlagen,<sup>[7b,c]</sup> ergibt sich die ungewöhnliche  $np^4$ -Konfiguration der freien Elektronenpaare aus der Coulomb-Wechselwirkung ( $U$ ) zwischen den Elektronen in den p-Zuständen untereinander, da andernfalls die vier Valenzelektronen gleichmäßig mit einer Besetzung von  $4/3$  auf die  $p_x$ -,  $p_y$ - und  $p_z$ -Orbitale verteilt sein sollten.

In unserem Falle berechnen wir  $U_p$  am Te-Atom<sup>[16]</sup> für Te-I<sup>[17]</sup> unter Verwendung eines speziellen Ansatzes für Besetzungszahlen auf Ab-initio-Basis.<sup>[18]</sup> Für das Te-Atom wird  $U_p^o = 8.31$  eV berechnet, was gut mit dem Wert 8.59 eV übereinstimmt, der halbempirisch aus den experimentellen Atomspektren ermittelt wurde.<sup>[19]</sup> Die Abstoßung ist durch Coulomb-Abschirmung stark vermindert, was zu einem berechneten Wert  $U_p = 1.16$  eV für das Atom und  $U_p^{\text{fest}} = 1.09$  eV für Te-I führt.<sup>[20]</sup> Die geringe Differenz zwischen den beiden Werten verdeutlicht, dass die Abschirmung hauptsächlich von der Wechselwirkung der Elektronen mit dem einzelnen Atom stammt und der kleine Wert von  $U_p$  als Ursprung des freien Elektronenpaares zu sehen ist. Der Wert von  $U_p^{\text{fest}}$  liefert eine grobe Abschätzung für die Stabilität des freien Elektronenpaares in Te-I. Infolgedessen können Energieänderungen in der Größenordnung von 1 eV die freien Elektronenpaare aufbrechen, z.B. durch eine gegenseitige Annäherung der Te-Atome unter hohem Druck.

Vergleichende Bandstrukturrechnungen für Te-I<sup>[21]</sup> und Te-II<sup>[22]</sup> zeigen die Unterschiede in der chemischen Bindung der beiden Modifikationen auf. Innerhalb des Energiefensters zwischen  $-14$  und  $4$  eV besteht die Bandstruktur von Te-I aus vier Gruppen von Bändern (Abbildung 3a). Jede Gruppe enthält wegen der helicalen Modulation der Te-Kette drei Bänder. Die Gruppe um  $-12$  eV hat hauptsächlich s-Charakter, die um  $-3$ ,  $-1$  und  $1$  eV gruppierten Bänder entsprechen dagegen Bindungen vom p-Typ oder freien Elektronenpaaren mit antibindendem p-Charakter.<sup>[23]</sup> Die mittels TB-LMTO berechnete Bandlücke<sup>[24]</sup> von  $0.336$  eV ist gut in Einklang mit dem experimentellen Wert von  $0.334$  eV.<sup>[25]</sup> Dabei ist hervorzuheben, dass die Ergebnisse sowohl der TB- als auch der FP-LMTO-Rechnungen die Bedeutung eines s-Beitrags zum Grenzorital zeigen. Ohne sp-Hybridisierung ergäben sich deutlich verschiedene Bandstrukturen und ein metallischer Charakter für Te-I. Dies ist in Einklang mit den in Abbildung 2b gezeigten Strukturen, wobei allerdings die Te-Te-Te-Winkel nicht bei  $90^\circ$ , sondern bei  $103.14^\circ$  liegen und die relative Orientierung der freien Elektronenpaare, wie die ELF zeigt, von der im VCDW-Modell vorausgesagten Rechtwinkligkeit abweicht. Qualitativ ergibt sich jedoch eine zufrieden stellende Übereinstimmung mit der ELF.

Offensichtlich ist die Behandlung der  $5s^2$ -Zustände als kernnahe Zustände im VCDW-Modell zu sehr vereinfacht. Vielmehr stabilisiert die sp-Hybridisierung die freien Elektronenpaare und ändert deren Orientierungen gegenüber



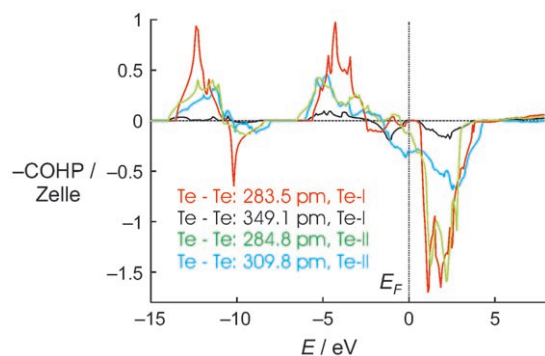
**Abbildung 3.** Bandstrukturen aus FP-LMTO-Rechnungen entlang ausgewählter Symmetrierichtungen für a) Te-I und b) Te-II. In b) sind die Bandzustände am H-Punkt fortlaufend von unten nach oben nummeriert (zur besseren Übersichtlichkeit sind nur 1–4 angegeben).

dem VCDW-Modell. Die Bedeutung der Mischung von s- und p-Zuständen für das Verständnis vieler ungewöhnlicher struktureller Phänomene in hypervalenten Verbindungen ist häufig betont worden.<sup>[4]</sup>

Im metallischen Te-II sind die freien Elektronenpaare als Folge des Drucks verschwunden. Diese Veränderung ist klar in der berechneten Bandstruktur von Te-II in Abbildung 3b erkennbar. Zum besseren Vergleich wurde die erste Brillouin-Zone (BZ)<sup>[26]</sup> identisch zu der von Te-I gewählt, was wegen der Ähnlichkeit beider Strukturen möglich ist. Frühere Ergebnisse aus Bandstrukturrechnungen<sup>[27]</sup> müssen revidiert werden, da sie auf einer monoklinen anstelle der kürzlich entdeckten triklinen Symmetrie von Te-II basieren.<sup>[12]</sup>

Die Trennung von s- und p-Bändern bleibt für Te-II erhalten, und die tief liegenden s-Bänder ändern sich nicht sehr in ihrem Verlauf, mit Ausnahme der Entartung am Zonenrand, die wegen der triklinen Verzerrung aufgehoben ist. Insbesondere die Banddispersionen längs  $\Gamma$ -A sind fast unverändert und spiegeln ähnliche Wechselwirkungen in den Kettenrichtungen für beide Modifikationen wider. Ausgesprochen starke Veränderungen gibt es jedoch bei den Bändern mit p-Charakter, da sich Bindungen zwischen den Ketten in Te-II bilden. Abbildung 4 zeigt die vergleichende Analyse der chemischen Bindung in Te-I und Te-II mithilfe der Kristallorbital-Hamilton-Population (COHP).<sup>[28]</sup> In Te-I ist die Wechselwirkung innerhalb der Ketten viel stärker als zwischen den Ketten. Die Oberkante des Bands des freien Elektronenpaares hat übereinstimmend mit einer früheren Analyse antibindenden Charakter.<sup>[29]</sup>

Aus Abbildung 4 wird ersichtlich, dass die Wechselwirkungen in und zwischen den Ketten für Te-II unterhalb der Fermi-Kante vergleichbar sind, jedoch mit einem stärker ausgeprägten antibindenden Charakter in der Nähe des Fermi-Niveaus. Die letzte Beobachtung lässt sich leicht verstehen, bedenkt man die wegen der kleineren Abstände zwischen den Ketten verstärkte Coulomb-Abstoßung zwi-



**Abbildung 4.** Ausgewählte COHP-Kurven für Te-Te-Bindungen in und zwischen den Ketten in Te-I und Te-II.

schen den freien Elektronenpaaren. Sowohl der relativ kleine Absolutwert von COHP um das Fermi-Niveau als auch die Bandlücke in Te-I und deren Änderung beim Übergang von Te-I zu Te-II liefern einen weiteren Beleg für das Vorhandensein freier Elektronenpaare in Te-I und deren Aufbrechen in Te-II. Die berechneten Orbitalbeiträge<sup>[23]</sup> enthüllen ihren p-Charakter.

Die stark antibindende Wechselwirkung überführt Bänder von freien Elektronenpaaren in hochdispersive („steile“) Bänder längs mehrerer Raumrichtungen, z. B. längs H-A oder A-L (siehe Abbildung 3b). Zusätzlich werden Teile des Leitungsbands, das vom p-Typ und antibindend ist, energetisch abgesenkt, z. B. jeweils am H-, K-, L- und M-Punkt. Dies ergibt ein Band mit kleiner Dispersion längs  $\Gamma$ -K und ein kleines, flaches Teilstück entlang M- $\Gamma$  am Fermi-Niveau. Solch kleine charakteristische Abschnitte von Bändern stellen damit „flache Bänder“, um die notwendige Voraussetzung für Supraleitung im „Flach/Steil“-Bandszenario zu erfüllen.<sup>[30]</sup> Die im Te-I lokalisierten freien Elektronenpaare sind unter Bildung itineranter Elektronen aufgebrochen, und in der Tat zeigen ELF-Darstellungen, die für Te-II mit dem gleichen Wert von 0.8 wie für Te-I durchgeführt wurden, kaum signifikante Merkmale freier Elektronenpaare für die beiden unterschiedlichen Te-Atome in Te-II (siehe Abbildung 1b).

Te-I ist halbleitend, Te-II dagegen ein Supraleiter;<sup>[31]</sup> seine Bandstruktur erfüllt die Bedingung für Supraleitung in unserem „Flach/Steil“-Bandszenario. Wir haben schon früher gezeigt, dass dies eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung ist.<sup>[32]</sup> Die notwendige Bedingung ist eng mit der Konfiguration der Elektronenpaare in Te-I und ihrem „virtuellen“ Vorhandensein über Elektron-Phonon-Kopplung in Te-II verknüpft. Das „Flach/Steil“-Bandszenario für Te-II stammt von freien Elektronenpaaren, d. h. von Paaren aus Elektronen mit entgegengesetztem Spin, die als echte Bosonen oder Anderson-Bipolaronen<sup>[33]</sup> betrachtet werden können. Unter Normalbedingungen in Te-I bilden diese ein Bosonen-Gitter mit vernachlässigbarer Wahrscheinlichkeit für einen Platzwechsel. In Te-II existieren diese Bosonen virtuell und sind in einem „gasförmigen“ Zustand, um beim Übergang in den supraleitenden Zustand zu einer Flüssigkeit zu „kondensieren“.

Wir konnten einen ungewöhnlichen Typ einer durch Coulomb-Wechselwirkung getriebenen Konfiguration von freien Elektronenpaaren quantitativ charakterisieren. Ihr

Übergang von einem lokalisierten zu einem itineranten Zustand wurde auf der Basis von First-Principles-Rechnungen analysiert. Unsere Arbeit dokumentiert den Ursprung des in der elektronischen Struktur der Hochdruckmodifikation von Tellur (Te-II) auftretenden „Flach/Steil“-Bandmerkmals, das eine Voraussetzung für das Auftreten von Supraleitung in dieser Modifikation ist. Die Argumente können auf andere Elemente wie Bismuth und dessen Übergang vom Halbmetall zum Metall und letztlich zum Supraleiter unter Druck<sup>[34]</sup> oder im amorphen Zustand<sup>[35]</sup> übertragen werden. Eine ganz allgemeine Perspektive eröffnet sich mit der Einführung von Löchern (z. B. durch chemische Dotierung) in entsprechende Bänder, die von freien Elektronenpaaren stammen, um Verbindungen mit freien Elektronenpaaren metallisch und letztlich supraleitend zu machen.

Eingegangen am 29. Juli 2005,

veränderte Fassung am 8. September 2005

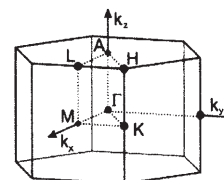
Online veröffentlicht am 19. Dezember 2005

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen · ELF (Elektronenlokalisierungsfunktion) · Hochdruckchemie · Supraleitung · Tellur

- [1] a) H. G. Grimm, A. Sommerfeld, *Z. Phys.* **1926**, 36, 36; b) N. V. Sidgwick, H. M. Powell, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1940**, 176, 153; c) M. L. Cohen, V. Heine, *Solid State Phys.* **1970**, 24, 37; d) V. Heine, D. Weaire, *Solid State Phys.* **1970**, 24, 250.
- [2] a) U. Häussermann, P. Berastegui, S. Carlson, J. Haines, J.-M. Léger, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4760; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4624; b) I. Lefebvre, M. A. Szymanski, J. Olivier-Fourcade, J. C. Jumas, *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 1896.
- [3] R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1957**, 11, 339.
- [4] a) G. A. Papoian, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2500; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2408; b) A. Ienco, R. Hoffmann, G. Papoian, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2317.
- [5] U. Schwarz, H. Hillebrecht, M. Kaupp, K. Syassen, H. G. von Schnering, G. Thiele, *J. Solid State Chem.* **1995**, 118, 20.
- [6] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563.
- [7] a) J. D. Joannopoulos, M. Schlüter, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **1975**, 11, 2186; b) H. Fukutome, *Prog. Theor. Phys.* **1984**, 71, 1; c) T. Oka, H. Fukutome, *Prog. Theor. Phys.* **1988**, 79, 608.
- [8] a) Y. Akahama, M. Kobayashi, H. Kawamura, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 20; b) Y. Akahama, M. Kobayashi, H. Kawamura, *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 6862; c) H. Fujihisa, Y. Akahama, H. Kawamura, H. Yamamaki, M. Sakashita, T. Yamada, K. Honda, T. Le Bihan, *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 134106.
- [9] E. Gregoryanz, V. Struzhkin, R. J. Hemley, M. I. Erements, H.-K. Mao, Y. A. Timofeev, *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 064504.
- [10] Die Energielücke zwischen dem  $ns^{1/2}$ - und  $np^{1/2}$ -Niveau wurde aus einer voll relativistischen Lokale-Dichte-Näherungs(LDA)-Rechnung<sup>[10a,b]</sup> für die jeweiligen Atome erhalten. Die Werte sind 10.00, 10.46 und 8.57 eV für S ( $n=3$ ), Se ( $n=4$ ) und Te ( $n=5$ ). a) J. F. Janak, V. L. Moruzzi, A. R. Williams, *Phys. Rev. B* **1975**, 12, 1257; b) D. A. Liberman, D. T. Cromer, J. T. Waber, *Comput. Phys. Commun.* **1971**, 2, 107.
- [11] C. Adenis, V. Langer, O. Lindqvist, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1989**, 45, 941.
- [12] C. Hejny, M. I. McMahon, *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 184109.
- [13] a) A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 5397; b) A. Savin, O. Jepsen, O. K. Andersen, H. Preuss, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 186; *Angew. Chem.* **1992**, 31, 187; c) B. Silvi, A. Savin, *Nature* **1994**, 371, 683; d) J. K. Burdett, T. A. McCormick, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 6366.



- [14] R. Tank, O. Jepsen, A. Burkhardt, O. K. Andersen, *TB-LMTO-ASA (version 4.7)*, MPI für Festkörperforschung, Stuttgart, **1998**.
- [15] Die in Lit. [11] angegebenen kristallographischen Daten für Te-I waren Grundlage in dieser Arbeit. Die „kombinierte Korrektur“<sup>[15a]</sup> auf die atomare Kugelnäherung wurde verwendet, um genauere Hamilton-Operatoren und Überlappmatrizen zu erhalten. Das Austauschkorrelationspotential der Dichtefunktionaltheorie wurde nach Barth und Hedin<sup>[15b]</sup> berechnet. Falls nicht anders angegeben, wurde der relativistische Effekt stets nach Darwin und mit einer Massen-Geschwindigkeits-Korrektur berücksichtigt. Alle  $k$ -Raum-Integrationen wurden mit der Tetraedermethode<sup>[15c]</sup> und 3050 irreduziblen  $k$ -Punkten durchgeführt. Die 5s-, 5p-, 5d- und 5f-Orbitale von Te wurden in der Rechnung berücksichtigt, wobei die 5d- und 5f-Orbitale als „down-folded“ behandelt wurden und damit nicht im Basissatz enthalten waren. Diese zwei Orbitale können ohne jeden Beitrag zu den Hamilton-Operatoren und Überlappungsmatrizen Ladungen tragen. Um eine zu große Überlappung der atomaren Kugeln zu vermeiden, wurden die Zwischenräume mit Leerkugeln aufgefüllt, für die nur die s-Orbitale im Basissatz berücksichtigt wurden. a) O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **1975**, *12*, 3060; b) U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C* **1971**, *4*, 2064; c) P. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 2439.
- [16] Die Definitionen der jeweiligen Parameter sind die gleichen wie für O in Lit. [18c].  $U_p^r: E(p^4s^0) + E(p^2s^0) - 2E(p^3s^0)$ ,  $U_p: E(p^4s^0) + E(p^2s^2) - 2E(p^3s^1)$ , wobei die hochgestellte 0 bei  $U$  den reinen Parameter anzeigt.
- [17] In einer idealen Situation muss man ein „Störstellen“-Atom betrachten, das in einen unendlichen Kristall eingebettet ist. In der Praxis kann aber auch eine Superzelle geeigneter Größe befriedigende Ergebnisse liefern. Für Te wurde eine Superzelle gewählt, in der die ursprüngliche Elementarzelle längs der  $c$ -Achse verdoppelt wurde, da entlang der  $a$ - und  $b$ -Achse die Abstände zu den nächsten Nachbarn bereits sehr groß sind. Diese Superzelle schließt die zweit- und drittnächsten Nachbarn bezogen auf das Störstellen-Te-Atom mit ein, wohingegen in anderen Fällen<sup>[18b,c]</sup> gefunden wurde, dass eine Superzelle ausreicht, in der nur die nächsten Nachbarn berücksichtigt sind.  $U$  kann aus der Differenz der Gesamtenergie zweier Kristalle mit unterschiedlichen Besetzungen der relevanten Orbitale bestimmt oder durch Änderung des Eigenwerts des jeweiligen Orbitals berechnet werden [Gl. (1)], wobei  $i$  das zu betrachtende Orbital des „Störstellen“-Atoms bezeichnet und  $\varepsilon_F$  die Fermi-Energie ist, die eingesetzt wird, um den limitierenden Effekt durch Superzellen zu korrigieren.<sup>[18b]</sup> Die Zahlen in Klammern
- $$U = \varepsilon_i(n/2 + 1/2, n/2) - \varepsilon_i(n/2 + 1/2, n/2 - 1) - \varepsilon_F(n/2 + 1/2, n/2) + \varepsilon_F(n/2 + 1/2, n/2 - 1) \quad (1)$$
- bezeichnen die Besetzungen für die beiden verschiedenen Spinzustände. In unseren Rechnungen haben alle Te-Atome anfangs die gleiche Elektronenkonfiguration ( $5s^25p^4$ ) mit Ausnahme des Störstellen-Te-Atoms, für das die Besetzung des 5p-Orbitals gemäß Gleichung (1) eingesetzt wurde. Die Gesamtzahl der Elektronen wurde nicht verändert. Für die Rechnungen wurde die Gesamtpotential-LMTO-Methode (full potential, FP) (NMTASA code)<sup>[17a]</sup> mit einer LDA-Formel nach Lit. [17b] verwendet. Das 5p-Orbital des Störstellen-Te-Atoms ist bezogen auf das System isoliert, um eine doppelte Zählung zu vermeiden und eine Änderung der Besetzung zu verhindern. a) S. Y. Savrasov, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 16470; b) J. F. Janak, V. L. Moruzzi, A. R. Williams, *Phys. Rev. B* **1975**, *12*, 1257.
- [18] a) O. Gunnarsson, O. K. Andersen, O. Jepsen, J. Zaanen, *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 1708; b) V. I. Anisimov, O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 7570; c) A. K. McMahon, R. M. Martin, S. Satpathy, *Phys. Rev. B* **1988**, *38*, 6650.
- [19] S. Fraga, J. Karwowski, K. M. S. Saxena, *Atomic energy levels*, Vol. 4, Elsevier, New York, **1979**.
- [20] Für festes Te-I wurden die 6s- und 5d-Orbitale als Bänder behandelt. Dadurch kann die Änderung der Leitungselektronen wegen der wechselnden Besetzung des „Störstellen“-Te-5p-Orbitals über den gesamten Kristall angepasst werden. Die Besetzungen aller Orbitale in dem Atom sind festgelegt, wodurch alle dynamischen Effekte der Abschirmung in den Rechnungen unberücksichtigt bleiben.
- [21] Für die TB-LMTO-ASA-Rechnungen haben wir die gleichen Parameter wie in Lit. [15] verwendet. Der Code wurde jedoch geändert, um sowohl die kristallographische  $c$ -Achse mit der  $z$ -Achse des kartesischen Koordinatensystems zusammenfallen zu lassen als auch um die  $a$ -Achse in der  $x$ - $z$ -Ebene liegen zu lassen. Diese Änderung wurde für einen besseren Vergleich der elektronischen Strukturen der Modifikationen von Te vorgenommen. In den Gesamtpotential-LMTO-Rechnungen (NMTPLW code)<sup>[17a]</sup> wurde ein  $2\kappa$ -5s,5p,5d-Basissatz für die Valenzzustände von Te verwendet, während der 4d-Zustand als ein Semi-Core-Zustand behandelt wurde. In den Zwischenbereichen wurden die Pseudo-LMTOs in ebene Wellen bis zu 10.2, 15.4 bzw. 22.0 Ryd (388, 708 bzw. 1204 ebene Wellen) für die 5s-, 5p- und 5d-Orbitale entwickelt. Ein  $18 \times 18 \times 18$   $k$ -Raster wurde in der selbstkonsistenten Rechnung für die Energiezustände verwendet. Zur Korrektur der LDA aus Lit. [17b] wird als Näherung die „general gradient approximation“ (GGA)<sup>[21a]</sup> genutzt. a) J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- [22] Die kristallographischen Daten von Te-II wurden aus Lit. [12] übernommen. Da die ursprünglich gewählte Aufstellung jedoch nicht der Standardaufstellung entspricht, haben wir sie entsprechend umgestellt. Die letztlich eingesetzten Elementarzellenparameter sind  $a = 776.07$ ,  $b = 780.29$ ,  $c = 735.77$  pm,  $\alpha = 156.66$ ,  $\beta = 148.42$ ,  $\gamma = 45.75^\circ$ . Die Atomkoordinaten wurden entsprechend umgestellt. In dieser Aufstellung läuft die helicale Kette von Te-Atomen entlang der  $c$ -Achse, die derjenigen in Te-I entspricht. Für die Tight-Binding-Rechnungen von Te-II wurde ein  $18 \times 18 \times 18$   $k$ -Raster zugrunde gelegt. Die anderen Parameter wurden wie für Te-I gewählt (siehe Lit. [15]). Für die Gesamtpotential-Rechnungen (FP-LMTO) für Te-II wurden die Pseudo-LMTOs in ebene Wellen bis zu 8.54, 12.4 bzw. 18.1 Ryd. (240, 412, 722 ebene Wellen) für die 5s-, 5p- und 5d-Orbitale von Te1 entwickelt, während für Te2 die Pseudo-LMTOs bis zu 10.0, 14.6 und 21.4 Ryd. (286, 536, 946 ebene Wellen) für die 5s-, 5p- und 5d-Orbitale in ebene Wellen entwickelt wurden.
- [23] Die berechneten Beiträge für einige Bandzustände sind  $\psi(H1) = 95.5\% \text{ Te}(5s) + 4.14\% \text{ Te}(5p) + 0.36\% \text{ Te}(5d)$ ;  $\psi(H5) = 1.12\% \text{ Te}(5s) + 96.88\% \text{ Te}(5p) + 1.99\% \text{ Te}(5d)$ ;  $\psi(H9) = 4.31\% \text{ Te}(5s) + 93.16\% \text{ Te}(5p) + 2.53\% \text{ Te}(5d)$ ;  $\psi(H10) = 3.42\% \text{ Te}(5s) + 88.17\% \text{ Te}(5p) + 8.41\% \text{ Te}(5d)$ .
- [24] Die sehr gute Übereinstimmung zwischen der TB-LMTO-Energielücke und dem experimentellen Wert ist eher zufällig, da bekannt ist, dass Bandlücken auf der Basis von LDA oft zu klein berechnet werden. Bemerkenswerterweise liefert unsere FP-LMTO-Methode eine Bandlücke von nur 0.247 eV.
- [25] C. B. à la Guillaume, J. M. Debever, *Solid State Commun.* **1965**, *3*, 19.
- [26] Brillouinzone für Te-I und Te-II:



- [27] a) G. Doerre, J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. Lett.* **1979**, *43*, 1040; b) Y. Shimoi, H. Fukutome, *Prog. Theor. Phys.* **1992**, *87*, 307.
- [28] R. Dronskowski, P. E. Blöchl, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8617.

- [29] A. Decker, G. A. Landrum, R. Dronskowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 295.
- [30] a) A. Simon, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1872; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1788; b) S. Deng, A. Simon, J. Köhler, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 664; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 640; c) S. Deng, A. Simon, J. Köhler, *Struct. Bonding (Berlin)* **2005**, 114, 103.
- [31] a) F. P. Bundy, K. J. Dunn, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 44, 1623; b) Y. Akahama, M. Kobayashi, H. Kawamura, *Solid State Commun.* **1992**, 84, 803.
- [32] S. Deng, A. Simon, J. Köhler, *Solid State Sci.* **2000**, 2, 31.
- [33] R. Micnas, J. Ranninger, S. Robaszkiewicz, *Rev. Mod. Phys.* **1990**, 62, 113.
- [34] M. A. Il'ina, E. S. Itskevich, E. M. Dizhur, *Sov. Phys.-JETP* **1972**, 34, 1263.
- [35] a) J. S. Moodera, R. Meservey, *Phys. Rev. B* **1990**, 42, 179; b) T. T. Chen, J. T. Chen, J. D. Leslie, H. J. T. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **1969**, 22, 526.