

7 Struktur und physikalische Eigenschaften

Die Eigenschaften der Festkörper sind eng mit dem Aufbau der Elektronenhüllen verbunden. So bestimmt die Form der Orbitale und die Art ihrer Überlappung bei der kovalenten Bindung die Richtung der Bindung. Der Zusammenhang zwischen der kristallographischen Struktur und den physikalischen Eigenschaften ist an den Modifikationen des Kohlenstoffs besonders gut zu erkennen: Kohlenstoff gibt es als isolierenden, harten Diamant oder als weichen, elektrisch leitenden Graphit und in einer weiteren Modifikation als Fulleren, indem im Käfig bewegliche Elektronen ein magnetisches Moment erzeugen können.

7.1 Aufbau der Orbitale: Das Pauli-Prinzip

Das Pauli-Prinzip besagt, dass zwei gleichartige Teilchen (Fermionen) nie an gleichem Ort mit gleichem Eigendrehimpuls (Spin) oder mit gleichem Impuls und gleichem Spin angetroffen werden. Aus diesem Prinzip folgt der Aufbau der Atomhülle: Die Elektronenschalen werden so aufgefüllt, dass keine Teilchen in allen 4 Quantenzahlen übereinstimmen.

Beginnend mit dem Einteilchensystem (H) werden die Schalen so aufgefüllt, dass die bestehende Ordnung möglichst wenig verändert wird (Bohr-Sommerfeldsches Bausteinprinzip). Auch die Elektronen eines „Elektronengases“ werden nach diesem Prinzip auf die möglichen Impulse verteilt.

Hauptquantenzahl		Drehimpuls- oder Nebenquantenzahl		Orientierungs-Quantenzahl	Max. Zahl der Zustände		Form der Orbitale
N	Schale	$0 \leq l \leq N-1$	Schale, Orbital Typ	$-l \leq m \leq l$	Spin		
1	K	0	s	0	$\uparrow\downarrow$	2	
2	L	0	s	0	$\uparrow\downarrow$	2	
		1	p	-1	$\uparrow\downarrow$	2	
				1	$\uparrow\downarrow$		
3	M	0	s	0	$\uparrow\downarrow$	6	
		1	p	-1	$\uparrow\downarrow$		
				1	$\uparrow\downarrow$		
		2	d	-2	\uparrow	5	
		-1		\uparrow			
0	\uparrow						
1	\uparrow						
2	\uparrow						
4	N	0	s	0	$\uparrow\downarrow$		

Tabelle 1 Aufbau der K, L und M und N Schalen im Grundzustand von Mn. Der grün unterlegte Bereich zeigt die Konfiguration von Argon, mit abgeschlossenen Elektronenschalen

7.1.1 Ein Beispiel für die Wechselwirkung zwischen der Struktur und den Orbitalen: Die Manganate

Mangan ist ein Element mit vier unterschiedlichen Wertigkeiten. Jede Wertigkeit ist mit einer eigenen Form der Orbitale verbunden, die sich sowohl auf die Struktur als auch auf die magnetischen und elektrischen Eigenschaften auswirkt. In dieser Materialklasse sind elektrische Leitfähigkeit und magnetischen Eigenschaften an das Gitter gebunden, über das Gitter sind beide miteinander gekoppelt.

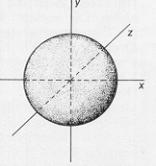
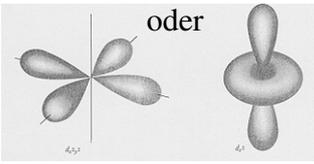
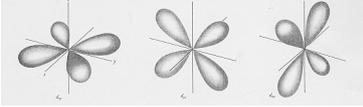
Zustand	Elektronenzahl	Elektronenkonfiguration	
Mn (Grundzustand)	18+5+2	$[\text{Ar}] + 3d^5 + 4s^2$	s^2 
Mn^{3+}	18+4	$[\text{Ar}] + (3d^4, t_{2g}^3 e_g^1)$	e_g^1 
Mn^{4+}	18+3	$[\text{Ar}] + (3d^3, t_{2g}^3 e_g^0)$	t_{2g}^3 Linearkombination aus: 

Tabelle 2 Elektronenkonfigurationen von Mangan mit unterschiedlicher Wertigkeit

Durch die unterschiedlichen Formen der e_g^1 Orbitale - jede Linearkombinationen aus den e_g Basisfunktionen ist erlaubt - können unterschiedliche Strukturen realisiert werden. Die Struktur hängt vom Feld der umgebenden Bausteine ab, von ihrem Abstand, der durch die Radien der Bausteine gegeben ist, von der Wechselwirkung zwischen den Spins und den Bahndrehimpulsen, und von der Temperatur. In oktaedrischer Umgebung von Sauerstoff kann für Mn^{3+} eine von zwei Orbitalformen vorkommen, jede hebt die kubische Symmetrie des Oktaeders auf (Jahn-Teller Effekt):

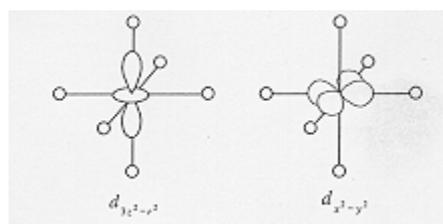


Abbildung 1 Mögliche Form der e_g^1 Orbitale von Mn^{3+} in einem Sauerstoff-Oktaeder

Für dreiwertiges Mangan gibt es in Abhängigkeit vom Kristallfeld unterschiedliche Strukturen, die sich in der Orbitalordnung und in ihren physikalischen Eigenschaften unterscheiden:

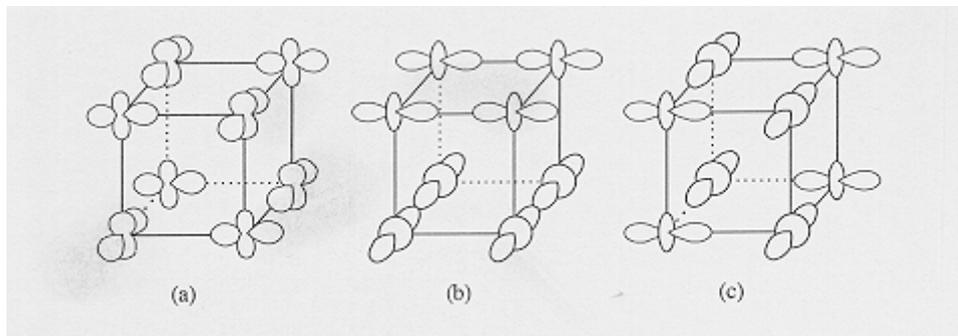


Abbildung 2 Mögliche Ordnung durch kovalente Bindung in Manganaten mit Mn^{3+} . (a) Ferromagnet, Isolator, (b) Ferromagnet, durch überlappende Ladungswolken metallischer Leiter, (c) LaMnO_3 Isolator, Antiferromagnet (mehrere Phasenumwandlungen, vgl. [Landolt-Börnstein](#))

Bei der Mischung von Mn^{3+} und Mn^{4+} können durch Ladungsordnung und Austausch-Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten antiferromagnetische Strukturen entstehen. Die vielen Parameter dieser Strukturen können durch Wahl einer den einzustellenden Ladungen angepassten Stöchiometrie in weitem Rahmen beeinflusst werden. In einigen der Substanzen gibt es Temperatur abhängige Phasenumwandlungen mit Änderungen der magnetischen oder der nuklearen Struktur und der elektrischen Leitfähigkeit.

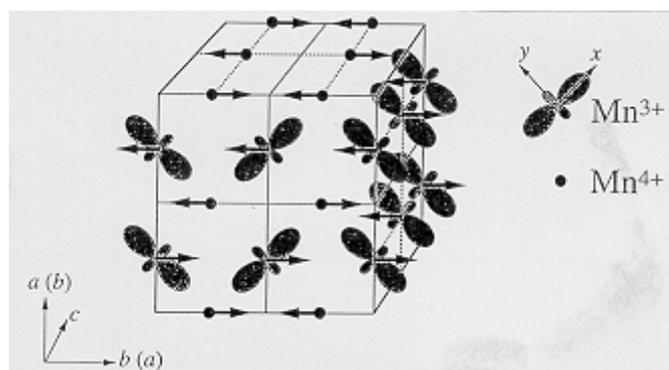


Abbildung 3 Antiferromagnetische Struktur durch Ladungs- und Orbitalordnung in Mn^{3+} und Mn^{4+} Mischkristallen

7.2 Elektrische und magnetische Materialeigenschaften

7.2.1 Di- und Parelektrika

Di- und Parelektrika sind nicht an den kristallinen Zustand gebunden. Beides sind Eigenschaften der Atome oder Moleküle. Im Kristallgitter beeinflussen die Eigenschaften dieser Baugruppen aber auch das elektrische Verhalten des Kristalls.

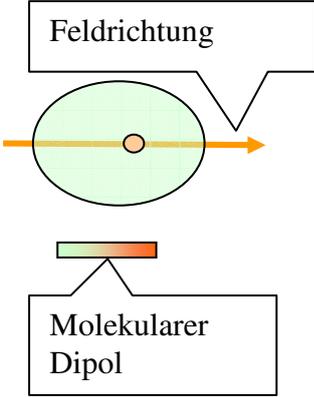
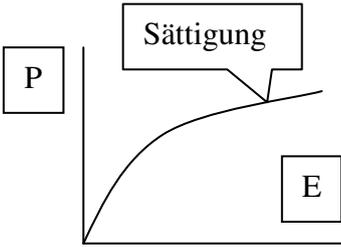
Elektrische Materialeigenschaft	Verhalten im elektrischen Feld	Die Dielektrizitätskonstante und ihre Temperaturabhängigkeit
<p>Dielektrika</p> <p>Alle Materialien, unabhängig vom Aggregatzustand</p>	 <p>Durch das elektrische Feld werden Dipole erzeugt, $\vec{p} = \alpha \cdot \vec{E}$ Schnell, die „Verschiebungspolarisation“ folgt dem Feld ohne Verzögerung</p>	<p>Temperatur unabhängige Stoffkonstante, klein $1 < \epsilon < 10$</p>
<p>Parelektrika</p> <p>Materialien mit polaren Molekülen, vor allem in Flüssigkristallen</p>	 <p>Polare Moleküle werden im elektrischen Feld ausgerichtet, „Orientierungspolarisation“, es gibt Sättigung und bei hohen Frequenzen fällt nimmt die Dielektrizitätskonstante ab.</p>	<p>Stoffkonstante, klein, Temperatur abhängig nach dem <i>Curie-Weiss'schen Gesetz</i>:</p> $\chi = n \left(\alpha + \frac{P_p^2}{3kT} \right)$ <p>$10 < \epsilon < 100$</p> <p>n Anzahl der Teilchen $\chi = \epsilon - 1$</p>

Tabelle 3 Dielektrika, Parelektrika

Mehr zu Begriffen der elektrischen Eigenschaften:

http://www.uni-tuebingen.de/uni/pki/skripten/V6_1Stoff.DOC

7.2.2 Ferro- Piezo- Pyroelektrika und Elektrete

Befinden sich Ionen im Gitter, dann kann durch Umlagerung geladener Teilchen ein permanentes elektrisches Moment entstehen, benachbarte Teilchen können sich zu polarisierten Domänen ausrichten. Aber auch in Materialien mit Anteilen kovalenter Bindung gibt es Baugruppen mit permanentem elektrischen Dipolmoment. Die Strukturen der Materialien im ferroelektrischen Zustand zeigen, wegen der durch Polarisation ausgezeichneten Richtung, kein Inversionszentrum.

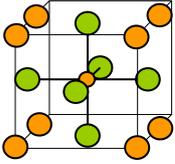
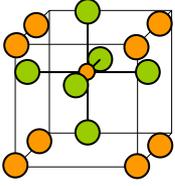
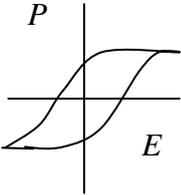
<p>Ferroelektrika:</p> <p>Nur im kristallinen Zustand. In Domänen richten sich benachbarte Zellen zu einem resultierenden hohen elektrischen Moment aus. Beim Umpolen bleiben manche Domänen im alten Zustand hängen: Hysterese</p>	<p>Beispiel: BaTiO₃</p>  <p>Elementarzelle des BaTiO₃ Kristalls bei $T > T_c$. Die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen liegen in einem Punkt, makroskopisch erscheint die Struktur isotrop.</p>  <p>Bei $T < T_c$ verschiebt sich der Schwerpunkt der negativen gegenüber dem der positiven Ladung. Die Zelle wird zum elektrischen Dipol, der sich im Feld ausrichten kann.</p>	<p>Bei $T < T_c$: Hysterese beim Umpolen:</p>  <p>Hohe Dielektrizitätskonstante: $10^3 < \epsilon < 10^5$</p>
<p>Piezo-Elektrika</p>	<p>Es gibt polare Baugruppen, die bei Längenänderung des Kristalls Oberflächenladungen erzeugen: Die Ladung ist zur Längenänderung proportional. Umgekehrt ändert sich die Länge bei angelegter Spannung</p>	$\Delta Q \sim \Delta l$
<p>Pyro-Elektrika</p>	<p>Analog den Piezo-Elektrika, die Längenänderung wird aber durch Wärme verursacht</p>	$\Delta Q \sim \Delta T$
<p>Elektrete</p>	<p>Eingefrorene polare Baugruppen, die eine Oberflächenladung erzeugen: z. B. Nylon oder Wachs werden oberhalb der Curie-Temperatur im elektrischen Feld ausgerichtet, bei Abkühlung werden die Dipole eingefroren</p>	

Tabelle 4 Ferroelektrische Materialeigenschaften, Piezo-, Pyro-Elektrika und Elektrete

Ferroelektrische Kristalle lassen sich in drei Klassen einteilen:

- 1) Ferroelektrika, die im nichtpolaren Zustand oberhalb der Curie-Temperatur piezoelektrisch sind: Die Kristallklasse ist orthorhombisch oder tetragonal. Es gibt nur eine polare Achse und damit nur zwei Polarisationsrichtungen. Die spontane Polarisation lässt sich durch mechanische Spannungen umkehren. (z.B. Seignettesalze und KDP-Typen). Diese Kristalle zeigen kein Inversionzentrum.
- 2) Ferroelektrika, die im nichtpolaren Zustand nicht piezoelektrisch sind: Die Kristalle weisen eine kubische Symmetrie auf, wodurch mehrere gleichwertige Richtungen der Polarisation entstehen (z. B. BaTiO₃-Typen, Perowskite).
- 3) Ferroelektrika, die bisher keiner der beiden erstgenannten Gruppen zugeordnet werden können (z. B. Sulfate, Alaune etc.).

	Kristall	Curie-Temperatur T _C in K	Spontane Polarisation	
			C / m ²	bei der Temperatur in K
KDP-Gruppe (einachsige polar)				
	KH ₂ PO ₄	123	0,53	96
	KD ₂ PO ₄	213	0,45	
	RbH ₂ PO ₄	147	0,56	90
	RBH ₂ AsO ₄	111		
	KH ₂ AsO ₄	96	0,50	80
	KD ₂ AsO ₄	162		
	CsH ₂ AsO ₄	143		
	CsD ₂ AsO ₄	212		
Perowskit-Gruppe (mehrachsig polar)				
	BaTiO ₃	393	2,60	296
	SrTiO ₃	32	0,30	4
	WO ₃	223		
	KNbO ₃	712	3,00	523
	PbTiO ₃	763	0,50	300
TGS-Gruppe (Sonstige)				
	Triglyzininsulfat	322	0,28	293
	Triglyzininselenat	295	0,32	273
	LiTaO ₃			
	LiNbO ₃	147		
	andere Sulfate			
	andere Selenate			
	Alaune			

Tabelle 5 Ferroelektrika, Curie-Temperatur und Polarisation

Eine andere Klassifizierung unterteilt in die Ordnungs-, Unordnungs- und die Verschiebungsgruppe, je nachdem, ob die „ferroelektrische Phasenumwandlung“ mit der Umordnung einzelner Ionen oder mit der Verschiebung eines ganzen Untergitters aus Ionen einer Sorte relativ zu einem anderen Untergitter verbunden ist.

7.2.3 Dia- Para- und Ferromagnetika

Die magnetischen Dipole in der Materie sind mit dem Spin der Elektronen oder dem Bahn Drehimpuls verknüpft. Es gibt induzierte Momente in Diamagneten, permanente in Paramagneten und Ferromagneten, in denen die Wechselwirkung zwischen den atomaren Momenten im Kristall eine Ausrichtung in einzelnen Domänen erzeugen, daraus folgt ein hohes magnetisches Moment.

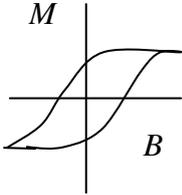
Magnetische Materialeigenschaft		Verhalten im magnetischen Feld	Die Suszeptibilität und ihre Temperaturabhängigkeit	
Dia-	Supraleiter, kristalliner Zustand	Im Supraleiter fließen Ströme widerstandslos, die dem äußeren Feld ein gleiches entgegengesetzten: Im Innern des Supraleiters gilt $B = 0$.	Bei $T > T_C$ geht der Supraleiter in einen dia- oder paramagnetischen Zustand über	$T < T_C$ -1
	In allen Materialien, unabhängig vom Aggregatzustand	Quanteneffekt: Unter dem Einfluss eines äußeren Feldes werden in den Elektronenhüllen Ströme induziert, die dem äußeren Feld entgegenwirken	Temperatur unabhängige Stoffkonstante, klein	$\approx -10^{-6}$
Para-	Materialien mit ungepaarten Elektronenbahnen	Im Material permanent vorhandene mag. Dipole richten sich nach dem äußeren Feld aus, die Temperaturbewegung arbeitet dagegen	Stoffkonstante, klein, Temperatur abhängig nach dem Curie-Gesetz: $\chi = \frac{1}{T}$	$\approx 10^{-4}$
Ferro-	Nur im kristallinen Zustand	Permanent vorhandene Dipole ordnen sich durch Austauschwechselwirkung auch ohne äußeres Feld in ganzen Bereichen, den Weiss'schen Bezirken. Mit äußerem Feld wachsen Bezirke, die in Feld Richtung liegen, durch Verschieben der Blochwände. Teilweise klappt auch in ganzen Bezirken die Magnetisierung gleichzeitig um.	Keine Stoffkonstante, abhängig von der Feldstärke und der Vorgeschichte, kann sehr groß werden, zeigt die typische Hysterese 	$T < T_C$ bis zu 10^4
			Nimmt ab mit zunehmender Temperatur, über der Curie Temperatur T_C paramagnetisch: $\chi = \frac{1}{T - T_C}$ Curie-Weiß Gesetz	$T > T_C$ $\approx 10^{-6}$

Tabelle 6 Magnetische Materialeigenschaften und die Größenordnung der Suszeptibilität

Weitere Information über magnetische Eigenschaften

http://www.uni-tuebingen.de/uni/pki/skripten/V6_5Mag_Eigen.DOC

7.3 Leiter, Isolatoren und Halbleiter

Die Energieniveaus der Valenzelektronen werden durch das periodische Potential der Atome modifiziert. Zum Verständnis der daraus resultierenden Eigenschaften beschreibt man die Elektronendichte durch periodische Zustandsfunktionen. Zu jedem Elektron gehört eine Zustandsfunktion, die durch ihre Wellenlänge und Energie charakterisiert ist. Das Quadrat dieser Wellenfunktion zeigt die Ladungsdichte, das ist die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron anzutreffen.

Die größte Wellenlänge gewinnt man aus der Forderung nach immer gleicher Dichte an beiden Seiten des Kristalls, der „periodischen Randbedingung“. Im Beispiel eines 1-dimensionalen Kristalls ist sie gerade gleich der doppelten Kristalllänge. Alle anderen, kürzeren Wellen erhält man durch Division von $2L$ durch eine natürliche Zahl. Zu jeder Wellenlänge gehört auch eine bestimmte Energie, die mit dem Quadrat des Kehrwerts der Wellenlänge, der Wellenzahl, anwächst. Man erhält dieses Ergebnis aus der Schrödingergleichung.

Zu dem Spektrum der Wellen gehört also ein den Wellen zugeordnetes Spektrum der Energien. Nach der Fermi-Dirac Statistik kann aber jede Energie nur an höchstens zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin vergeben werden. Wegen der Kopplung von Energie und Wellenlänge kann also jede Welle an nur zwei Elektronen vergeben werden. Beginnt man mit der Welle zur niedersten Energie, also mit größter Wellenlänge $\lambda = 2L$, dann kann man die Wellen in der Reihe nach aufsteigender Energie an die Elektronen vergeben.

Hat der Kristall die Gitterkonstante a , dann gibt es $N = L/a$ Elementarzellen. Wenn zwei Elektronen in einer Elementarzelle liegen, dann bekommen die letzten beiden Elektronen die Wellenlänge $(2L)/N = 2Na/N = 2a$. Diese Wellenlänge ist also gerade gleich der doppelten Gitterkonstanten, alle anderen sind größer.

Diese Welle ist ausgezeichnet: Weil ihr Quadrat gerade die Periode des Gitters zeigt, gibt es Resonanz. Für Wellen mit Wellenlängen zu beiden Seiten dieser Resonanzwellenlänge schließen die Energien der Zustandsfunktionen nicht stetig an, es kann eine Lücke entstehen. Will man ein weiteres Elektron im Kristall unterbringen, oder möchte man die Energie der vorhandenen Elektronen erhöhen, dann muss die dieser Lücke entsprechende Energie aufgebracht werden.

Wenn die Lücke sehr groß ist, dann ist die zu ihrer Überwindung erforderliche Energie sehr hoch. Strom fließt nur, wenn den Elektronen durch eine äußere Spannung Energie zugeführt wird. Reicht sie nicht aus, die Lücke zu überwinden, dann ist der Kristall ein Nichtleiter. Wenn die Lücke klein ist, dann kann sie durch eine mäßige „Schwellenspannung“ überwunden werden: Der Kristall ist ein Halbleiter.

Ein Leiter ist der Kristall dann, wenn nicht alle Wellenlängen bis zur Kürze der Gitterkonstanten doppelt vergeben sind, z. B. wenn in jeder Zelle nur ein Valenzelektron liegt. Elektrische Energie kann aufgenommen werden, weil genügend unbesetzte Energiewerte zur Verfügung stehen.

Weitere Information: http://www.uni-tuebingen.de/uni/pki/skripten/V7_4Leit_Fest.DOC:

Zur Grundzüge der Energieverteilung der Elektronen im Valenzband:

http://www.uni-tuebingen.de/uni/pki/skripten/V7_4AElektronengas.DOC)

Zu Halbleitern: http://www.uni-tuebingen.de/uni/pki/skripten/V7_4Halbleiter.DOC