

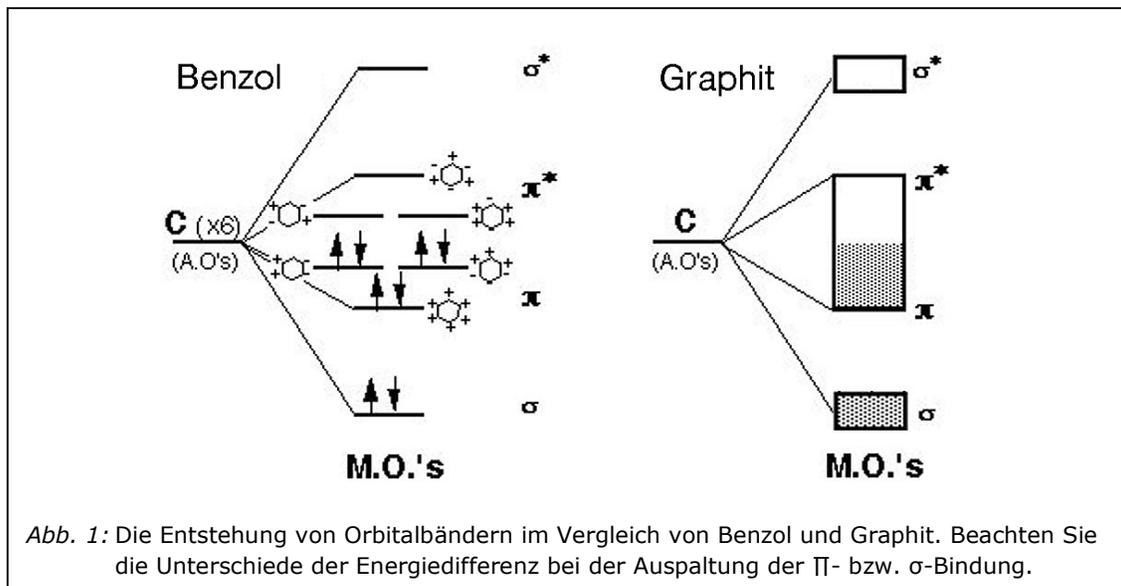
Elektrische Leitfähigkeit in der MO-Theorie

1. Graphit und Diamant

Gemäss MO-Theorie spalten sich die bei einer Elektronenpaarbindung beteiligten Atomorbitale bei der Überlappung auf. Dabei entstehen durch positive Interferenz bindende - und durch negative Interferenz antibindende Molekülorbitale.

In gitterförmigen Strukturen von Festkörpern sind die einzelnen Molekülorbitale so nahe beieinander, dass sie ebenfalls aufgespalten werden. Diese Aufspaltung ist allerdings so schwach, dass die Energien der Orbitale sehr nahe nebeneinander liegen, sodass man von „Orbitalbändern“ spricht.

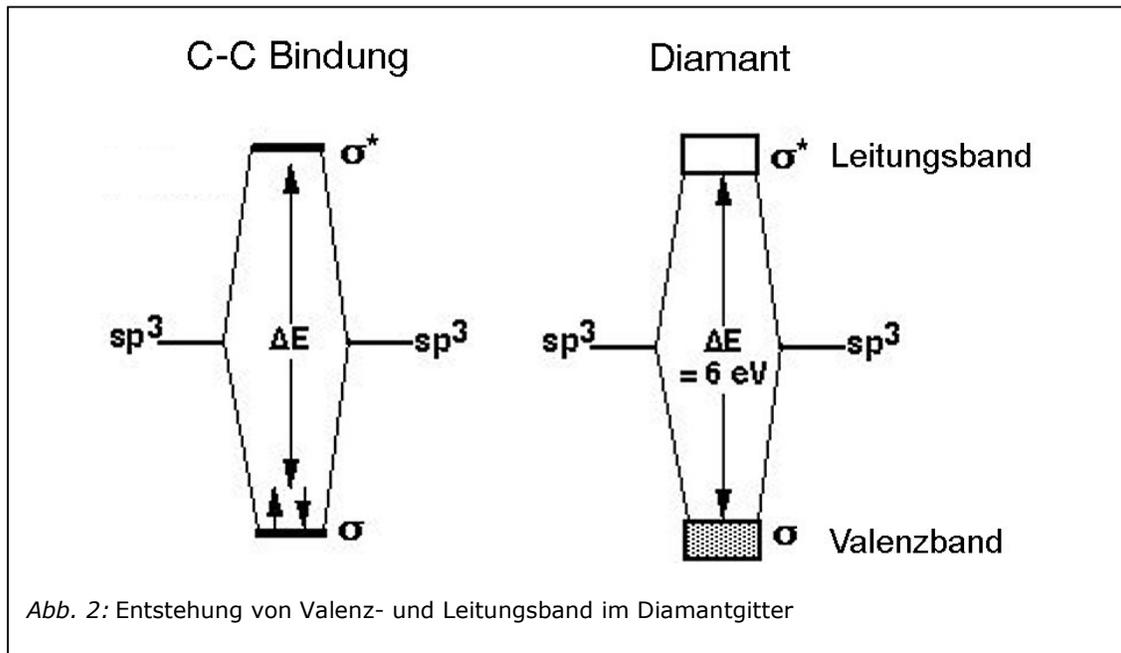
Das Zustandekommen dieser Bänder kann sehr schön im Vergleich von Benzol und Graphit nachvollzogen werden (siehe Abb. 1)



Damit ein Stoff elektrische Leitfähigkeit aufweist, muss das Gitter beim angelegten negativen Pol Elektronen aufnehmen - und beim positiven Pol Elektronen abgeben können. Dazu müssen Elektronen im Gitter den beim negativen Pol eindringenden Elektronen Platz machen können. Dazu sind zwei Voraussetzungen nötig:

1. Es müssen unbesetzte Orbitale vorhanden sein.
2. Diese Orbitale müssen energetisch sehr nahe bei den besetzten Orbitalen liegen, damit die vorhandene kinetische Energie der Elektronen für den energetischen Sprung ausreicht.

Im Unterschied zu Graphit kommen im Diamant ausschliesslich σ -Bindungen vor. Die σ -Orbitale führen dabei zum energieärmeren Valenzband, die σ^* -Orbitale zum energiereicheren Leitungsband (siehe Abb. 2)



Aufgabe

Erklären Sie, warum Graphit im Gegensatz zu Diamant elektrisch leitfähig ist. Berücksichtigen Sie bei der Erklärung die beiden oben besprochenen Voraussetzungen der elektrischen Leitfähigkeit.

Graphit:

Das mittlere Orbitalband, das durch die π -Orbitale der C-Atome entsteht, ist nur halb gefüllt. Dadurch sind beide Voraussetzungen für die elektrische Leitfähigkeit erfüllt: Die Elektronen im Gitter können den eindringenden Elektronen Platz machen.

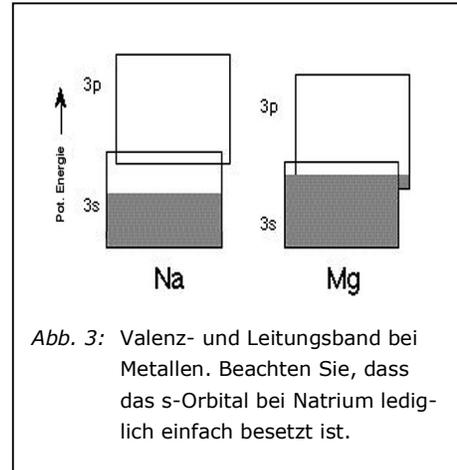
Diamant:

Der Energieunterschied zwischen dem σ -Valenzband und dem σ^* -Leitungsband ist zu gross: Er kann durch die kinetische Energie der Elektronen nicht überwunden werden.

2. Leiter, Nichtleiter und Halbleiter

a) Leiter:

Die besten Leiter sind Metalle. Da bei Metallgittern keine Hybridisierung vorliegt, spalten die s- und p-Orbitale separat zu zwei Orbitalbändern auf. Diese liegen allerdings energetisch so nahe beieinander, dass sie überlappen (siehe Abb. 3). In diesem Fall nennt man oft das s-Band Valenzband und das p-Band Leitungsband. Da in beiden Fällen die energiereichsten Elektronen leicht in unbesetzte Energiezustände gelangen können, liegt in beiden Fällen elektrische Leitfähigkeit vor.



Aufgabe

Alkali- und Erdalkalimetalle sind zur technischen Verwendung als Leiter nicht geeignet, da sie chemisch zu wenig beständig sind. Übergangsmetalle sind aufgrund ihrer teilweise gefüllten d-Unterschalen auch leitfähig, aber chemisch beständiger. Es gibt innerhalb der Übergangsmetalle eine spezielle Gruppe, welche lediglich ein einfach besetztes s-Orbital und damit eine besonders hohe Leitfähigkeit aufweist. Suchen Sie diese Elemente und erklären Sie, warum das s-Orbital lediglich einfach besetzt ist.

Die Edelmetalle Cu, Ag und Au weisen nur ein Valenzelektron und dadurch eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit auf.

Ein Valenzelektron befindet sich in der d-Schale, die dadurch voll besetzt - und dadurch besonders energiearm ist.

b) Nichtleiter

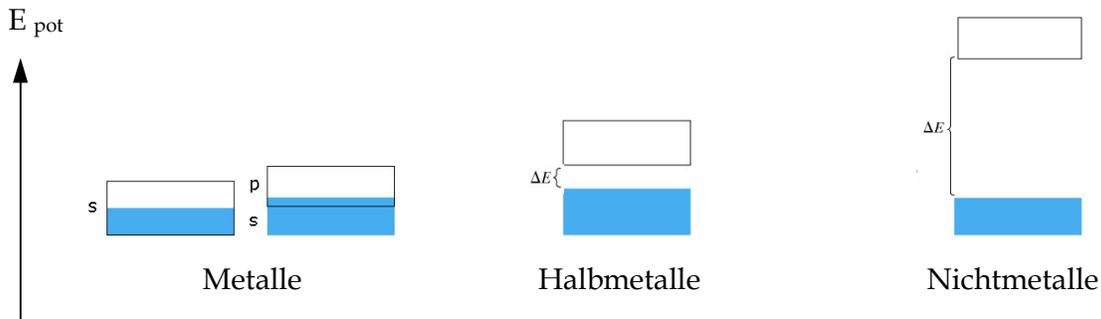
Stoffe, welche aus einzelnen Molekülen bestehen, weisen im festen Aggregatzustand keine Leitfähigkeit auf, da zwischen den Molekülen keine Elektronenpaarbindungen bestehen und somit auch keine Orbitalbänder entstehen können. Stoffe, deren Gitterstruktur durch Elektronenpaarbindungen gebildet wird, beinhalten ein Valenzband, das durch die σ -Orbitale gebildet wird, und ein Leitungsband, das durch die σ^* -Orbitale gebildet wird, wie wir dies bei Diamant gesehen haben. Die Energiedifferenz ΔE ist bei diesen Stoffen so gross, dass sie normalerweise durch die kinetische Energie der Elektronen nicht überwunden werden kann.

c) Halbleiter

Halbleiter weisen grundsätzlich dieselbe Struktur wie Nichtleiter auf – allerdings mit dem entscheidenden Unterschied, dass die Energiedifferenz zwischen Valenz- und Leitungsband wesentlich kleiner ist. Im Gegensatz zu den Metallen überlappen die beiden Bänder aber nicht.

3. Zusammenfassung

Zeichnen Sie zur besseren Übersichtlichkeit im Folgenden die energetischen Verhältnisse des Valenz- und Leitungsbandes für die drei Gruppen. Unterscheiden Sie dabei Metalle mit einfach- und mit doppelt besetzten s-Orbitalen.



Aufgabe

Eine Temperaturerhöhung bewirkt einerseits eine Erhöhung der kinetischen Energie der Elektronen, andererseits eine Verringerung der Beweglichkeit von Elektronen durch Zusammenstösse mit den Atomrümpfen. Der Einfluss dieser beiden Faktoren auf die Leitfähigkeit ist bei Metallen und bei Halbmetallen konträr. Erklären Sie:

Metalle:

Bei Normalbedingungen genügt die kinetische Energie der Elektronen, um sich im Leitungsband bewegen zu können.

Eine Temperaturerhöhung bewirkt deshalb durch die vermehrten Zusammenstösse mit den Atomrümpfen eine Erniedrigung der Leitfähigkeit.

Halbmetalle:

Bei Normalbedingungen gibt es keine – oder nur sehr wenige – Elektronen, die eine genügend grosse kinetische Energie besitzen, um die Energiedifferenz zwischen Valenz- und Leitungsband zu überbrücken.

Eine Temperaturerhöhung bewirkt eine Zunahme der Anzahl Teilchen mit genügend grosser Energie, sodass die Leitfähigkeit erhöht wird.