

B II – 7 – Leitfähigkeit in Ionenkristallen

Die elektrische Leitfähigkeit von festen Stoffen ist von den Metallen ($10^6 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) bis zum Quarz ($10^{-18} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) bei Zimmertemperatur über 24 bis 25 Größenordnungen veränderlich. Salze und Oxide sind bei niedrigen Temperaturen annähernd ideale Isolatoren und spielen in der Elektrotechnik eine beinahe ebenso wichtige Rolle wie die metallischen Leiter bzw. die Halbleiter.

Die Leitungsvorgänge in festen anorganischen Kristallen können unterschiedlicher Natur sein. Man unterscheidet zwischen Stoffen, die annähernd reine Ionenleitung (z.B. Alkalihalogenide) und Stoffen, die vorwiegend Elektronenleitung (z.B. Cu_2O) aufweisen.

Im Falle reiner Ionenleitung wird der Strom hauptsächlich über die beweglichere Ionensorte transportiert. So kann der Strom vorwiegend über Kationen (AgJ , AgCl) oder Anionen (BaF_2) oder über beide Ionensorten (KCl) gleichzeitig transportiert werden. Praktisch reine Elektronenleiter sind alle nichtstöchiometrisch zusammengesetzte Kristalle (z.B. FeO), die einen Überschuss an Kationen bzw. an Anionen aufweisen. Bei Kationenüberschuß muss aus Elektroneutralitätsgründen eine äquivalente Menge an freien Elektronen vorhanden sein, deren Beweglichkeit um 3-5 Zehnerpotenzen höher ist, als die der im Gitter beweglichen Kationen bzw. Anionen. Entsprechend treten bei Anionenüberschuß Defektelektronen auf, die im Zusammenwirken mit den Gitterelektronen der benachbarten Kationen die elektrische Leitfähigkeit verursachen.

Die Frage, ob ein fester Stoff vorwiegend Elektronen- oder Ionenleitung zeigt, läßt sich einerseits dadurch entscheiden, dass im Falle der Ionenleitung an den Elektroden eine stoffliche Veränderung festgestellt wird (Metallabscheidung bei Ag_2S und AgBr), oder andererseits kann zwischen beiden Leitungsmechanismen sicher mit Hilfe des *Hall-Effekts* unterschieden werden.

Ionenleitung

Wenn die elektrische Leitung im Ionenkristall zustande käme, dass die Ionen aus einer Gitterlage in eine andere übergehen, müsste die gesamte Gitterenergie von ca. 850 kJ Mol^{-1} aufgebracht werden. Bei einwertigen Elektrolyten würde dies keine Leitfähigkeit zulassen,

.die Salze müssten vollständige Isolatoren sein. Alle qualitativen und quantitativen Aussagen über die elektrische Leitfähigkeit in Ionenkristallen beziehen sich auf den realen Kristall, wie er bei Temperaturen oberhalb von 0 K vorliegt. In ihm befindet sich ein mehr oder weniger großer Teil von Ionen nicht mehr auf den Gitterplätzen des idealen Kristalls. Diese Kristallbaufehler, die in jedem Kristall, auch wenn er noch so rein ist, vorhanden sind, verändern diese Eigenschaften so stark, dass das makroskopische Verhalten der Kristalle nur unter Berücksichtigung dieser Gitterfehler verstanden werden kann. Grundsätzlich lassen sich vier Arten von Fehlstellen unterscheiden, die durch Temperaturerhöhung entstehen und mit dem gesamten Kristallgitter im thermodynamischen Gleichgewicht stehen:

Kationen auf Zwischengitterplätzen

Leerstellen im Kationengitter

Anionen auf Zwischengitterplätzen

Leerstellen im Anionengitter

Da diese Fehlstellen aus Elektroneutralitätsgründen nicht unabhängig voneinander auftreten können, ergeben sich für einen Ionenkristall der allgemeinen Form A^+B^- folgende Grenztypen:

- Grenztyp 1: Kationen auf Zwischengitterplätzen und Leerstellen im Kationengitter (Frenkel Typ)
- Grenztyp 2: Anionen auf Zwischengitterplätzen und Leerstellen im Anionengitter (Anti Frenkel Typ)
- Grenztyp 3: Kationen und Anionen auf Zwischengitterplätzen (Anti Schottky Typ)
- Grenztyp 4: Leerstellen im Kationen- und Anionengitter (Schottky Typ)

Außer diesen Grenztypen sind natürlich auch komplizierte Fehlordnungen möglich. Ferner können Strukturfehler die elektrischen und mechanischen Eigenschaften eines Kristalls stark beeinflussen.

Die Platzwechselforgänge, die zur Ionenleitung führen, sind an die Anwesenheit solcher Störstellen gebunden. Für den Platzwechsel von Ionen auf Zwischengitterplätze sind verschiedene Mechanismen vorstellbar. Sie beruhen aber alle auf dem Übergang eines Ions bzw. eines Ionenpaares auf freie Plätze im Gitter. In allen Fällen ist die Häufigkeit der Platzwechselforgänge von der Größe der zum Platzwechsel erforderlichen Energie und von der Temperatur abhängig.

Elektronenleitung

Wie bereits erwähnt, liegt die Elektronenleitung vor allem bei nichtstöchiometrisch zusammengesetzten Kristallen vor. In ihnen tritt aus den genannten Gründen stets neben fehlgeordneten Ionen eine äquivalente Anzahl fehlgeordneter Elektronen bzw. Defektelektronen auf, sodass wegen der größeren Elektronenbeweglichkeit eine praktisch reine Elektronenleitfähigkeit vorliegt.

Neben den nichtstöchiometrisch zusammengesetzten Kristallen tritt Elektronenleitfähigkeit dann auf, wenn das Kation in mehreren Wertigkeiten auftreten kann, sodass z.B. Disproportionierung nach



stattfindet.

Da energetische Betrachtungen die vollständige Umladung unwahrscheinlich machen und andere Bindungsverhältnisse als bei strenger Lokalisation der Elektronen nach obiger Gleichung zu erwarten sind, spricht man in Falle des einwertigen Kations A^+ besser von "quasi-freien Elektronen", im Fall des A^{3+} von "quasi-Defektelektronen". Beim Anlegen eines elektrischen Feldes verhält sich z.B. das CuO elektrisch (nicht materiell) so, als würden Cu^+ -Ionen zur Anode und Cu^{3+} -Ionen zur Kathode wandern.

Leitfähigkeit der Alkalihalogenide

Die Alkalihalogenide sind im Allgemeinen reine Ionenleiter vom Grenztyp 4 (Schottky-Typ). Der Ladungstransport erfolgt fast ausschließlich über Leerstellen. Man hat dabei grundsätzlich zwischen zwei Arten von Leerstellen zu unterscheiden: die *thermischen Gitterlücken* und die *Zusatzgitterlücken*.

Die thermischen Gitterlücken entstehen durch die Wärmebewegung der Bausteine im Kristall, indem Ionen aus dem Inneren an die Oberfläche wandern.

Die Zahl der thermischen Gitterlücken pro Volumeneinheit, n_{th} , ist stark temperaturabhängig. Die durch sie ermöglichte Ionenleitung wird Eigenleitung genannt. Die Zusatzgitterlücken, die die sog. Zusatzleitung bewirken, entstehen durch Verunreinigung bzw. Dotierung mit Fremdionen anderer

Wertigkeit. Enthält z.B. ein KCl Kristall Ca^{2+} -Ionen, so muss zur Erhaltung der Elektroneutralität für jedes eingebaute Ca^{2+} -Ion ein K^+ -Ion aus dem Gitterverband fortfallen, wie es in der Abb. B II – 7.1 dargestellt ist.

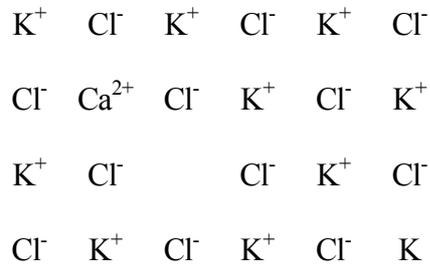


Abbildung B II – 7.1: KCl Kristall mit Ca^{2+}

Dadurch wird die Konzentration an Leerstellen im Kationengitter gegenüber der im Anionengitter erhöht. Die gemessene Leitfähigkeit nimmt aus den genannten Gründen mit der Dotierungskonzentration zu.

Die Zahl der Zusatzgitterlücken pro Volumeneinheit, n_z , ist nur von der Fremdionenkonzentration und nicht von der Temperatur abhängig.

Misst man die Leitfähigkeit eines solchen Kristalls bei einer bestimmten Temperatur, so trägt natürlich die Summe aller Gitterlücken, $n = n_{th} + n_z$ zur Leitfähigkeit bei. Bei tiefen Temperaturen ist $n_{th} \ll n_z$, sodass die Zusatzleitung allein maßgebend ist. Für höhere Temperaturen wird $n_{th} \gg n_z$ und die Eigenleitung überwiegt.

Die spezifische Leitfähigkeit ist definiert als

$$\kappa = \frac{i}{E} = \frac{I}{FE} = F(c_+ v_+ + c_- v_-) \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

B II – 7 - 1

i = Stromdichte (A/cm^2)

F = Fläche senkrecht zum elektrischen Feld (cm^2)

I = Stromstärke (A)

E = Feldstärke (V/cm)

F = Faradaysche Zahl

c_+, c_- = Konzentration der beweglichen Gitterbausteine (Mol/cm^3)

v_+, v_- = Ionenbeweglichkeiten (cm^2/Vs)

Die Zahl der beweglichen Gitterbausteine ist identisch mit der Zahl an Gitterlücken. Sie wird mit n bezeichnet. Nimmt man an, dass $v_+ = v_- = v$ ist, und jeder Ladungsträger die Elementarladung e_0 trägt so ergibt sich für κ aus Gl. B II – 7- 1 mit

$$c_+ F + c_- F = n e_0 \quad \text{B II – 7 - 2}$$

Wobei

$$F = N_L e_0 \quad \text{B II – 7 - 3}$$

$$\kappa = \frac{i}{E} = \frac{I}{FE} = v e_0 n \quad \text{B II – 7 - 4}$$

und, da $n = n_{th} + n_z$ ergibt sich für κ

$$\kappa = v e_0 (n_{th} + n_z) \quad \text{B II – 7 - 5}$$

Temperaturabhängigkeit von v

Wir betrachten zunächst die aktivierte Bewegung eines Ladungsträgers (eines Ions oder einer Fehlstelle), der sich zunächst im Potentialminimum bei $-a/2$ befinden soll. Ohne ein von außen angelegtes Feld (gepunktete Linie, Abb. B II – 7.2) muss beim Sprung über das Potentialmaximum die Aktivierungsbarriere U überwunden werden. Dies geschieht mit der Rate:

$$R_{\rightarrow} = v_0 e^{\frac{-U}{kT}} \quad \text{B II – 7 - 6}$$

Wobei n eine zunächst unbestimmt bleibende Proportionalitätskonstante (Frequenzfaktor) ist. Da ein sich bei $+a/2$ befindendes Teilchen mit derselben Rate in die Gegenrichtung diffundieren wird ($\leftarrow R = R_{\rightarrow}$), ist die Nettorate bei gleicher Teilchenkonzentration links ($-a/2$) und rechts ($+a/2$) null.

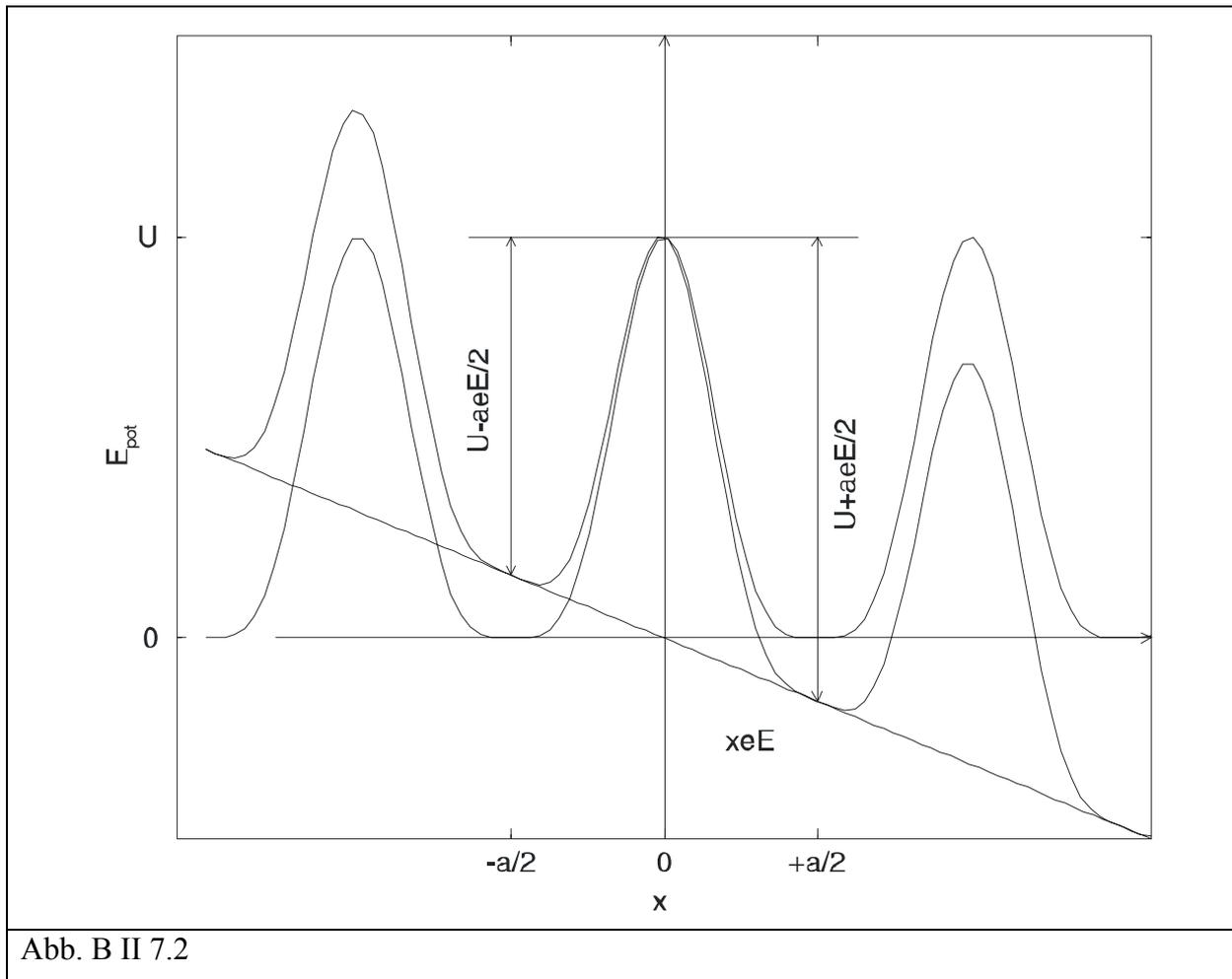


Abb. B II 7.2

Das ändert sich aber, wenn ein äußeres Feld zur Diffusionsbarriere hinzukommt. Ein homogenes elektrisches Feld E führt zu einem zusätzlichen Potential e_0Ex (siehe strichpunktierte Linie in Abb. B II 7.2); insgesamt ergibt sich für die Diffusion von links ($-a/2$) nach rechts ($+a/2$) eine geringere und für die Diffusion von rechts ($+a/2$) nach links ($-a/2$) eine höhere Aktivierungsbarriere:

$$R_{\rightarrow} = v_0 e^{-\frac{(U-ae_0E/2)}{kT}}$$

B II - 7 - 7

$$R_{\leftarrow} = v_0 e^{-\frac{(U+ae_0E/2)}{kT}}$$

Die Summe der beiden Raten ist also nicht mehr null, sondern es kommt in Folge des äußeren Feldes zu einem Nettostrom R :

$$R = R_{\rightarrow} - R_{\leftarrow} = \nu_0 e^{\frac{-U}{kT}} * \left(e^{\frac{ae_0E/2}{kT}} - e^{\frac{-ae_0E/2}{kT}} \right) =$$

$$\nu_0 e^{\frac{-U}{kT}} * 2 * \sinh\left(\frac{ae_0E}{2kT}\right)$$

B II – 7 - 8

Für experimentell zugängliche Werte von E (etwas 50 Volt/cm) und T (300 - 600K) ist das Argument des sinus hyperbolicus sehr klein gegen eins. Daher kann man ihn durch das 1. Glied seiner Taylorentwicklung ersetzen:

$$\sinh\left(\frac{ae_0E}{2kT}\right) \approx \frac{ae_0E}{2kT}, \quad R = \frac{\nu_0 ae_0E}{kT} e^{\frac{-U}{kT}}$$

B II – 7 - 9

Temperaturabhängigkeit der Zahl der thermischen Gitterlücken

Es sei ΔG_f die freie Enthalpie, die nötig ist, um im Inneren des Kristalls ein Gitterlückenpaar zu erzeugen. ΔG_f setzt sich zusammen aus der freien Enthalpie ΔG_{fi} die benötigt wird, um im Inneren einen Gitterplatz freizumachen, vermindert um die freie Enthalpie ΔG_{fa} , die gewonnen wird, wenn ein Ionenpaar außen angebaut wird. Es gilt

$$\Delta G_f = \Delta G_{fi} - \Delta G_{fa}$$

B II – 7 - 10

Für die Zahl der thermischen Gitterlücken gilt:

$$n_{th} = N_0 \exp - (\Delta G_f / kT)$$

B II – 7 - 11

wobei N_0 eine Konstante ist. Damit ergibt sich für die spezifische Leitfähigkeit nach Gl. B II – 7 - 4 und B II – 7 - 5 (mit $n_z = N_z$ wobei N_z die Anzahl der Zusatzen pro Volumeneinheit darstellt)

$$\kappa \propto \frac{\nu_0}{kT} \exp - (U/kT) e_0 (n_{th} + n_z)$$

$$\propto \frac{\nu_0}{kT} \exp - (U/kT) e_0 (N_0 \exp - (\Delta G_f / kT) + N_z)$$

B II – 7 - 12

Für die Zusatzleitung erhält man (B II – 7 - 13)

$$\kappa_z \propto \frac{v_0}{kT} \exp -(U/kT) e_0 N_z \quad \text{B II – 7 - 13}$$

Für die Eigenleitung

$$\kappa_E \propto \frac{v_0}{kT} e_0 N_0 \exp -((\Delta G_f + U)/kT) \quad \text{B II – 7 - 14}$$

Die Gleichungen B II – 7 - 13 und B II – 7 - 14 können bei Verwendung **molarer** Größen und wegen $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ umgeformt werden in (Gl. 7a und 8a)

$$\kappa_z \propto \frac{v_0}{kT} e_0 N_z \exp -(U/RT) \quad \text{B II – 7 - 13a}$$

$$\kappa_E \propto \frac{v_0}{kT} e_0 N_0 \exp -((\Delta S_f)/kT) \exp -((\Delta H_f + U)/RT) \quad \text{B II – 7 - 14a}$$

wobei die Faktor $\exp (\Delta S_f/R)$ die bei der Wanderung bzw. Bildung von Leerstellen auftretenden Entropieänderungen im Kristall beinhalten.

ΔH_f stellt dann die molare Bildungs-enthalpie eines Gitterlückenpaares dar.

Trägt man $\ln (\kappa \cdot T)$ gegen $1/kT$ auf so erhält man bei tiefen ($n_{th} \ll n_z$) bzw. hohen Temperaturen ($n_{th} \gg n_z$) Geraden mit verschiedenen Steigungen, aus denen man U und ΔH_f ermitteln kann.

Aufgaben

Im Temperaturbereich von ca. 300° bis 600° C soll die spezifische Leitfähigkeit eines reinen NaCl Kristalls (1/1/1 cm) und eines mit Pb^{2+} dotierten NaCl Kristalls gemessen werden. Die Aktivierungsenergie („Hopping-Energie“) zur Wanderung einer Leerstelle U und die molare Bildungsenthalpie ΔH_f eines Gitterlückenpaares sind graphisch zu ermitteln.

Das Diagramm $\kappa = f(kT)$ ist zu zeichnen

Erklären Sie Unterschiede in der Leitfähigkeit von Metallen, Halbleitern und Kristallen anhand des Bändermodells.

Ausführung

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit wird eine konstante Spannung von 2-10 V an den Kristall gelegt und die der Leitfähigkeit proportionale Stromstärke I bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Es werden bei jeder Temperatur je eine Messung an dem sog. reinen Kristall und dem mit 0.1 Mol % PbCl_2 dotierten Kristall vorgenommen.

Die Messanordnung ist in Abb. 6 schematisch dargestellt

Die Spannungsquelle besteht aus einem stabilisierten Netzteil. Der Strom wird mit einem Multimeter gemessen. Durch das Messen des Stromes in beide Richtungen (einfach die Polung umkehren) sollen Polarisationserscheinungen im Kristall vermieden werden.

Die Temperatur wird am Anzeigeinstrument abgelesen. Es ist darauf zu achten, dass die Temperatur keinesfalls 600°C überschreitet.

Der Ofen wird auf die entsprechende Temperatur mit Hilfe eines Trafos geregelt.

Die Messung erfolgt im Bereich zwischen 600 und 300°C , wobei alle 20°C die Stromstärke gemessen wird. Der Strom wird stets in beiden Richtungen durch den Kristall gemessen. Der Mittelwert geht in die Auswertung ein.

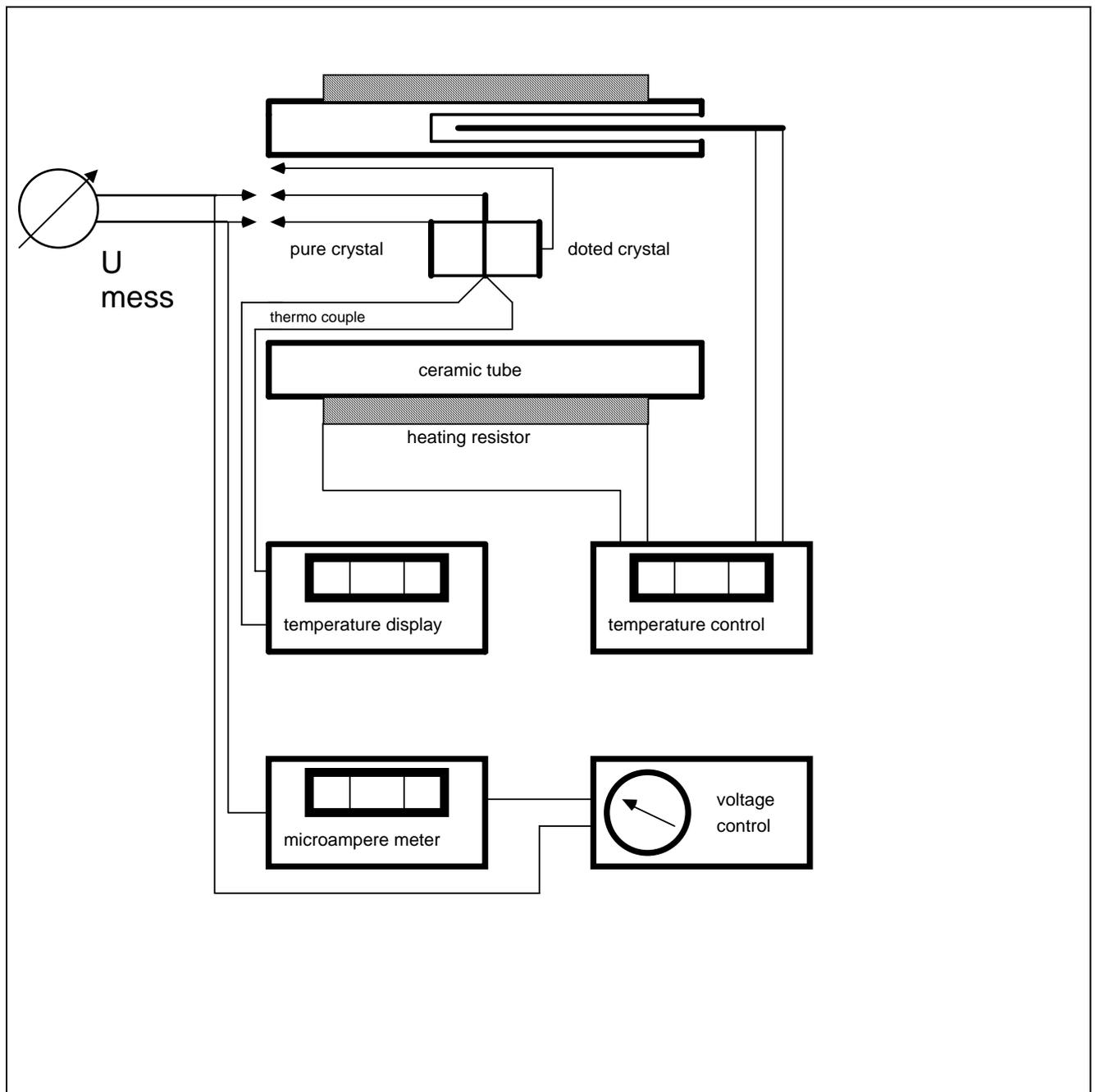


Abbildung B II – 7.X: Aufbau des Versuches

Auswertung

Wie oben gezeigt wurde, ist $\kappa \cdot T \propto 1/T$, so dass sich eine graphische Darstellung $\log \kappa T$ gegen $1/T$ anbietet. Bitte berechnen Sie ΔH_f und U in J/Mol und eV/Teilchen.

Für den reinen Kristall erhält man zwei Geradenbereiche, da der reale Kristall trotz allem herstellungsbedingte Fremdstoffe, Gitterstörungen und Fehlstellen enthält, so dass die

Leitfähigkeit bei niedriger Temperatur zunächst hierdurch bestimmt wird (U) und die Eigenleitfähigkeit erst bei höheren Temperaturen zunehmend an Bedeutung gewinnt ($U + \Delta H_f$). Für den dotierten Kristall erhält man eine einzige Gerade, deren Steigung U liefert ($n_z \gg n_{th}$ während des gesamten Temperaturbereichs).

Der dotierte Kristall enthält 0,1 mol% $PbCl_2$. Bei Kenntnis dieses Dotierungsgrades lässt sich der Verunreinigungsgrad des "reinen" Kristalls berechnen. Ferner ist κ als Funktion von kT für beide Kristalle bei gleichem Ordinatenmaßstab zu zeichnen.

Literatur

[1] Korttim, "Elektrochemie", 4. Aufl. 1966, S. 255.

[2] W. Finlelnburg, "Einführung in die Atomphysik", 7. und B. Aufl., Springer 1952, S. 465.

[3] K. Hauffe, "Reaktionen in und an festen Stoffen", 2. Aufl. Springer 1966.

[4] P. G. Shewmon, " Diffusion in Solids", McGraw Hill, New York 1963.