

Festkörper- und Materialchemie

Jun.-Prof. Dr. Markus Suta
Anorganische Photoaktive Materialien
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

22.01.2026



www.photoaktivematerialien.hhu.de



markus.suta@hhu.de



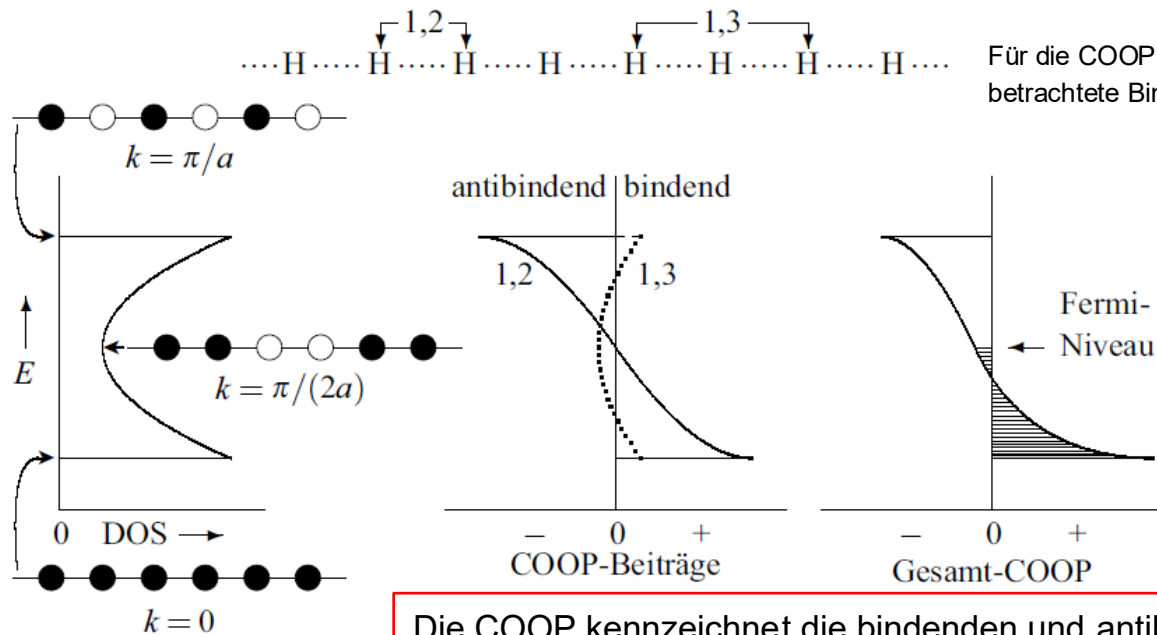
[@markussuta.bsky.social](https://www.bsky.social/markussuta)

Lernziel für heute:

- Magnetismus und Supraleitung in Festkörpern
- Nächste Woche:
fällt aus!

Wiederholung: Die gewichtete Zustandsdichte (COOP)

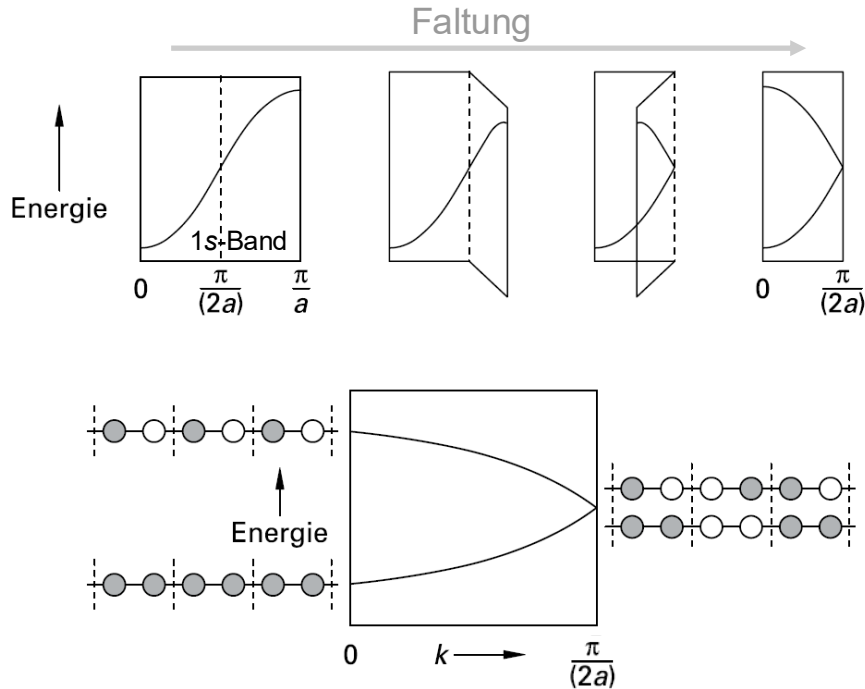
Diese Unterscheidung des Vorzeichens der Überlappungspopulation können wir in die DOS integrieren und erhalten so eine gewichtete DOS (**crystal orbital overlap population, COOP**):



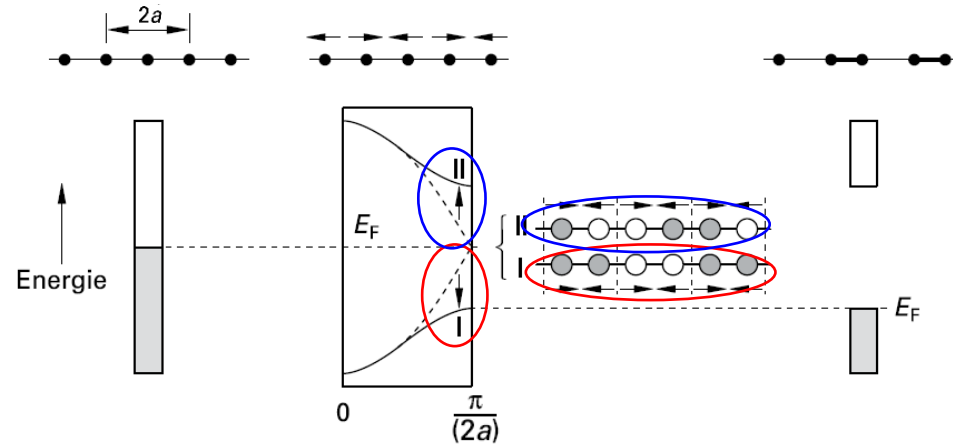
Für die COOP muss man zunächst die betrachtete Bindung spezifizieren...

... kann aber dann auch eine gesamte COOP definieren.

Die COOP kennzeichnet die bindenden und antibindenden Beiträge an einer Bandstruktur!

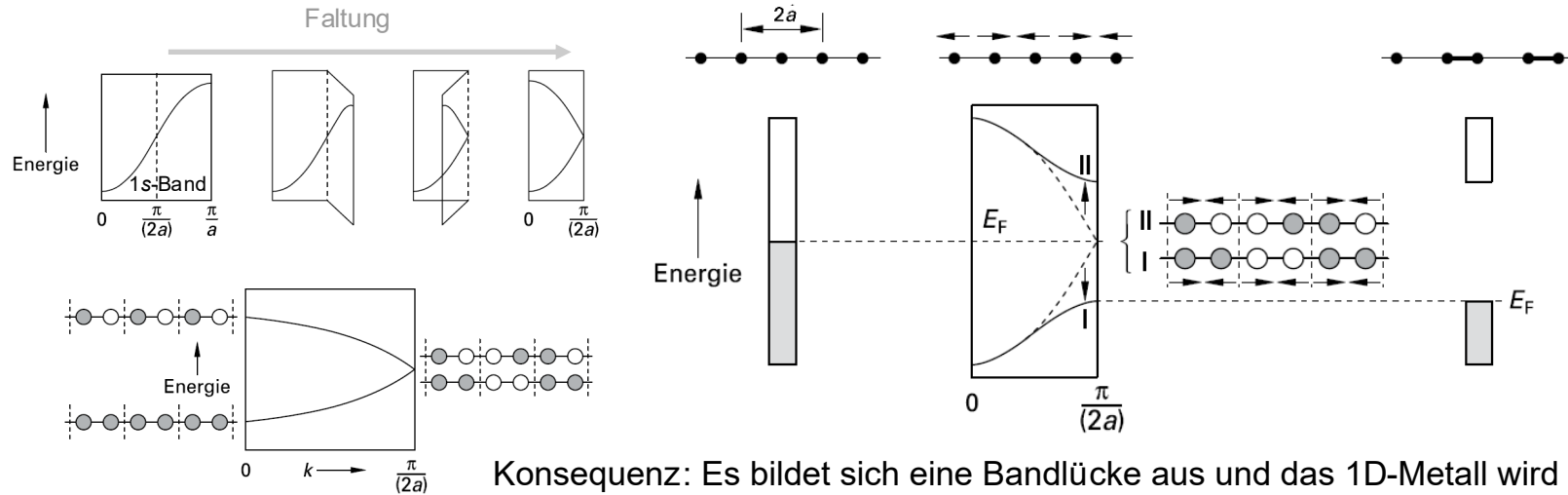


2. Diese Verzerrung bewirkt jedoch auch, dass dabei diese antibindende Wechselwirkung stärker wird



1. Zusätzlicher Energiegewinn durch „Ranrücken“ der jeweils benachbarten bindend wechselwirkenden Orbitale
→ Beweggrund für die Verzerrung!

Wiederholung: Instabilität von Metallen im 1D – Die Peierls-Verzerrung

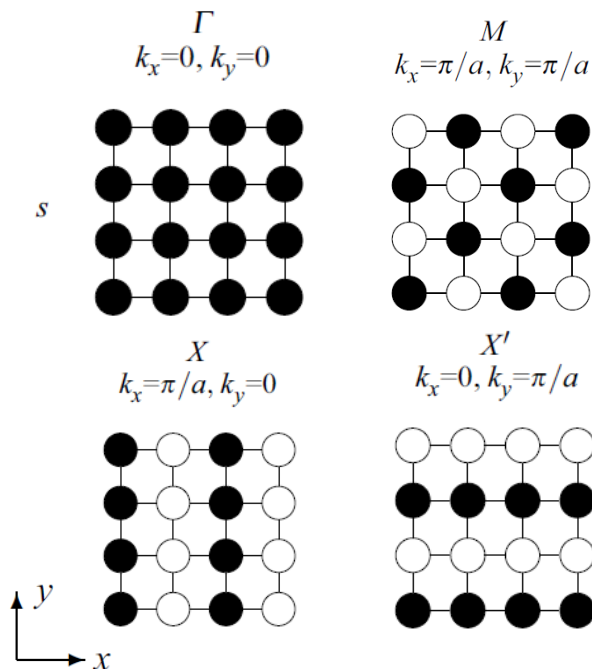


Rudolf Peierls
(1907-1995)

Peierls-Verzerrung: Alle 1D-Metalle mit halbgefülltem Band sind instabil bzgl. einer Verzerrung, die jedoch einen Energiegewinn der Elektronen bewirkt. Dadurch geht das 1D-Metall in einen Halbleiter über.

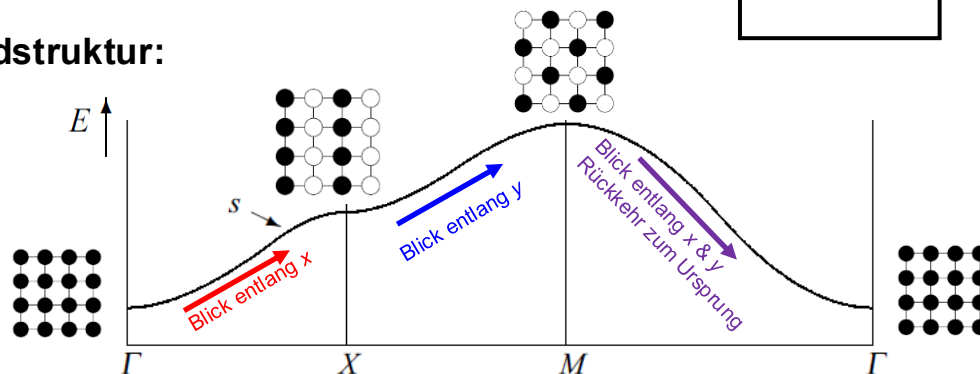
Anmerkung: Das wird typischerweise bei tiefen Temperaturen beobachtet. Bei höheren Temperaturen können Schwingungen diesen Effekt kompensieren.

Nehmen wir uns jetzt zwei Dimensionen vor, d.h. wir betrachten ein quadratisches Gitter mit 1s-Orbitalen:

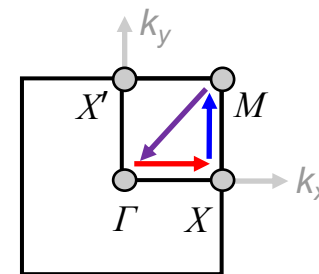


Je nach Werten für die „Knotenzähler“ k erhalten die entsprechenden Punkte der Brillouin-Zone jetzt besondere Abkürzungen.

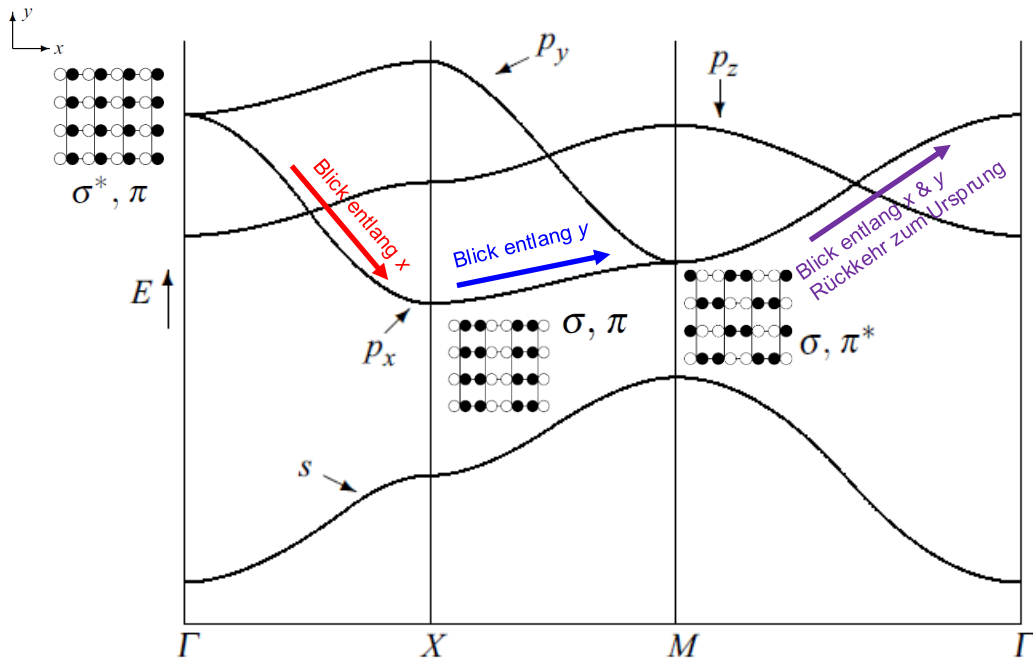
Bandstruktur:



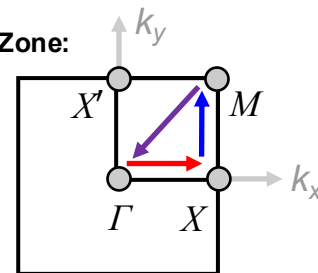
2-dim. Brillouin-Zone:



... dann erhalten wir so unsere erste komplexere Bandstruktur:

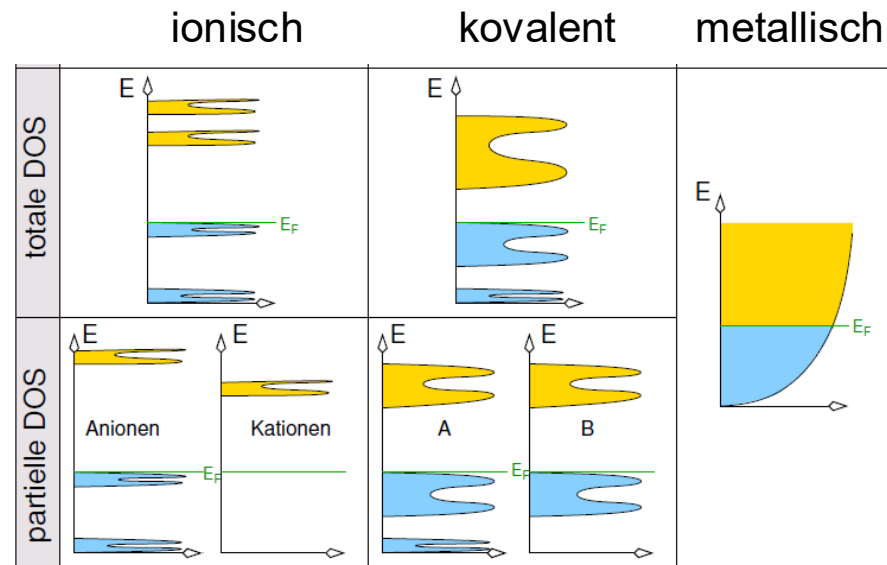
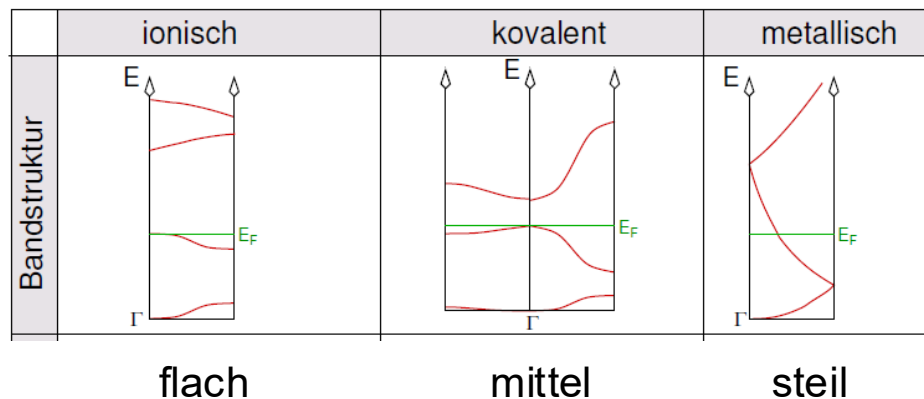


2-dim. Brillouin-Zone:



<https://www.alamy.de/> (Zugriff: 12.12.2022)

Wiederholung: Charakteristika der chemischen Bindung in Bandstrukturen



8. Einführung in Bandstrukturen und Zustandsdichten

Lehrbuchempfehlungen:

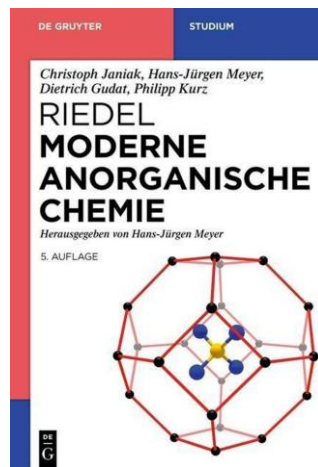
Die Begegnung von Chemie und Physik im Festkörper

Von Roald Hoffmann* *Angew. Chem.* 99 (1987) 871-906

<https://doi.org/10.1002/ange.19870990907>

Artikel im Uninetz oder per VPN-Client zugänglich

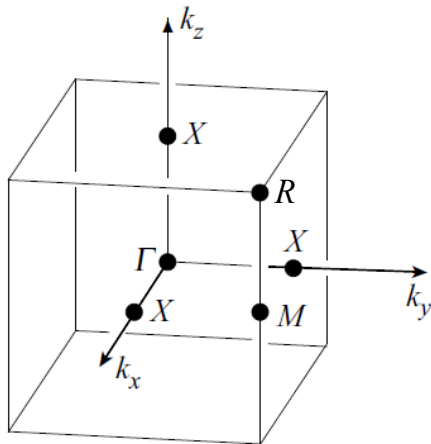
Beide Bücher als e-Books aus der ULB erhältlich



De Gruyter Verlag, Kapitel 2.6 Vieweg & Teubner Verlag, Kapitel 10

3D – jetzt wird's real!

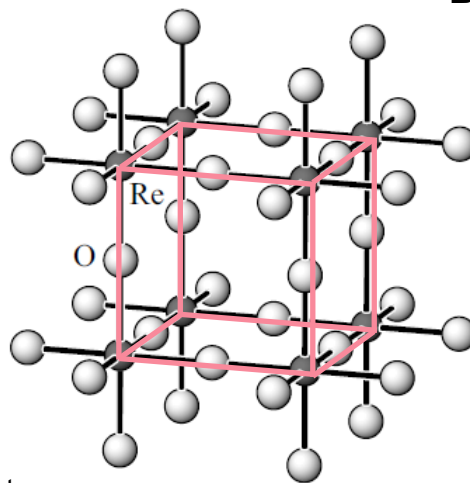
Erste Brillouin-Zone für ein kubisch-primitives Kristallgitter



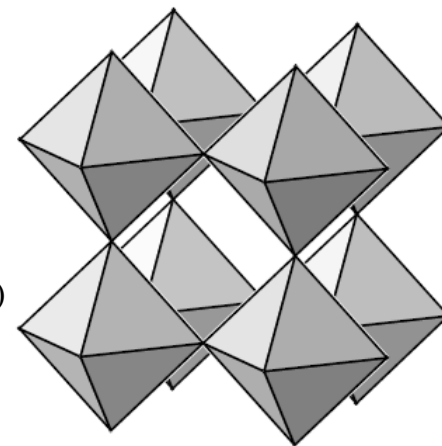
Wichtig: Für jedes 3D-Bravais-Gitter existiert eine eigens definierte erste Brillouin-Zone mit oftmals eigenen Bezeichnungen für die besonderen Punkte...

Frage: Wie viele verschiedene Bravais-Gitter existieren nochmal im 3D?

Beispiel: ReO_3



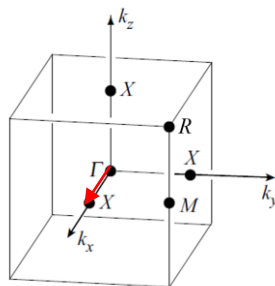
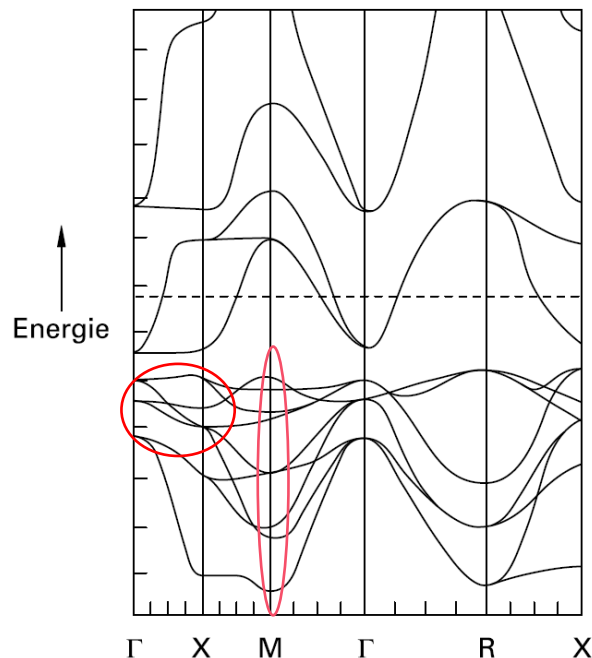
ReO_3
 $Pm\bar{3}m$
(Nr. 221)



Zählen wir nochmal nach: $8 \times 1/8 (\text{Re}) + 12 \times 1/4 (\text{O}) = \text{Re}_1\text{O}_3$
 $Z = 1$ Formeleinheit, wie es für eine kubisch primitive Zelle sein sollte

Frage: Welche Oxidationsstufe und d -Elektronenzahl hat Re hier?

Bandstruktur von ReO_3



Frage: Welche Bänder sind das wohl?

Antwort: $2p$ -Bänder von O (achten Sie auf den Bandverlauf!)

Zählen wir mal nach:

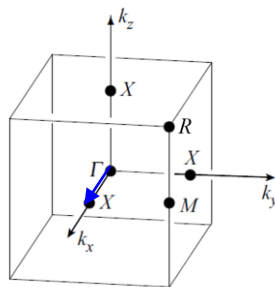
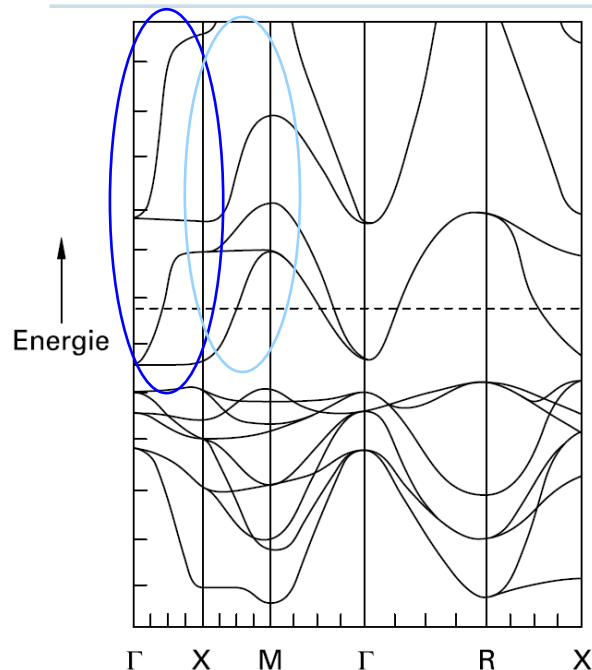
3 O pro prim. Zelle \times 3 $2p$ -Orbitale = $9 \times 2p$ -Bänder

→ können insgesamt $9 \times 2 e^- = 18 e^-$ aufnehmen

→ 3 O \times 4 $2p$ -Elektronen ($2p^4$ -Valenzkonfiguration) = $12 e^-$ (für 6 e^- noch Platz)

Zählen Sie **n**ie am Γ -Punkt (0,0,0) die Bänder, am besten immer an allgemeineren Punkten wie M oder R . Am Γ -Punkt sind viele Bänder symmetriebedingt energetisch entartet und fallen zusammen!

Bandstruktur von ReO_3



Frage: Welche Bänder sind das jetzt?

Antwort: 5d-Bänder von Re (achten Sie wieder auf den Bandverlauf!)

Zählen wir wieder nach:

1 Re pro prim. Zelle \times 5 5d-Orbitale = 5 \times 5d-Bänder

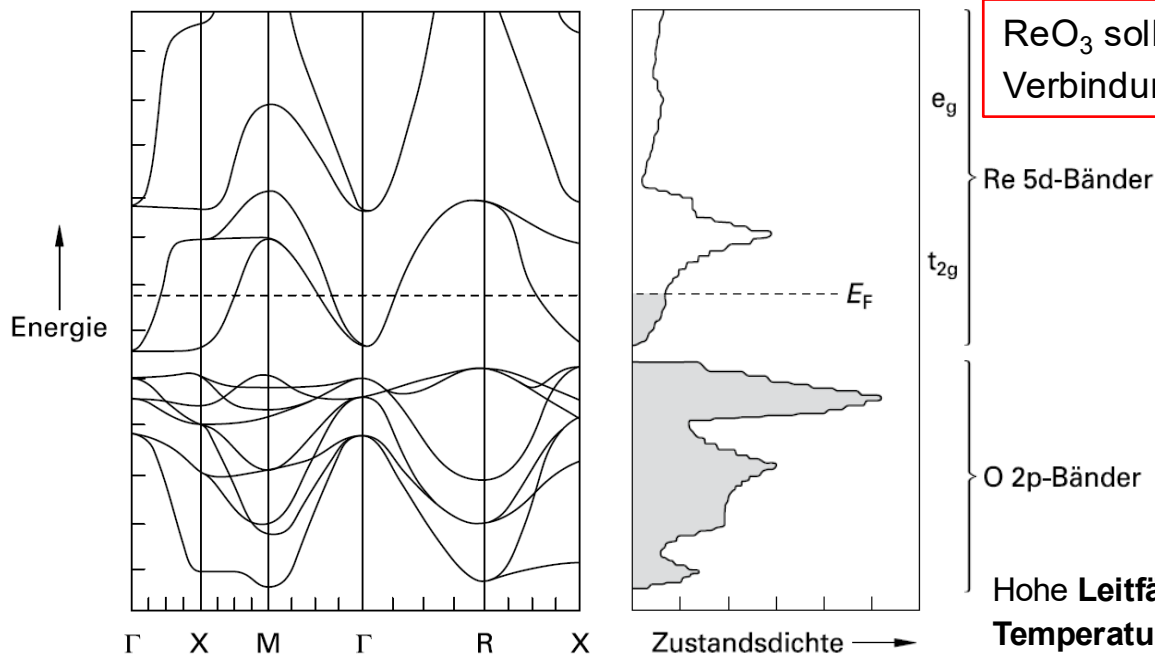
→ können insgesamt 5×2 Elektronen = **10 e^-** aufnehmen

→ Re als 7. Gruppenelement: 7 Valenzelektronen

→ 6 e^- davon noch in die 2p-Bänder, eines dann in das niedrigste 5d-Band

Bandstruktur von ReO_3

Also: Alle $2p$ -Bänder von O gefüllt, erstes $5d$ -Band von Re halb gefüllt!



ReO_3 sollte **metallischen Charakter haben!** Auch Verbindungen können metallisch sein!

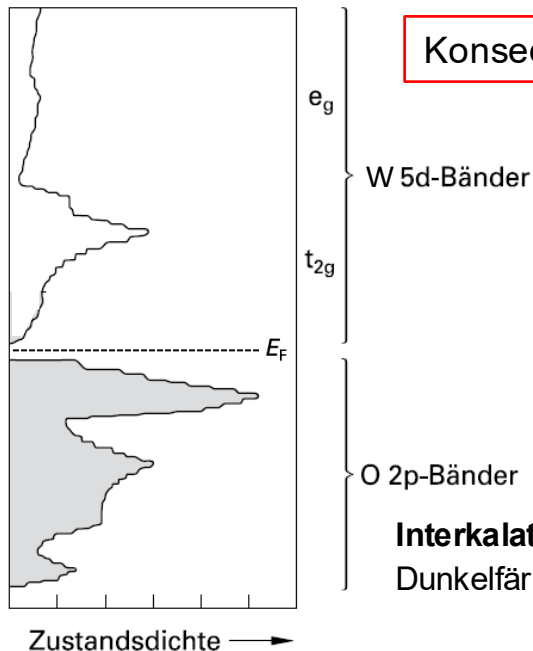


Rotes Pulver mit metallischem Glanz an Oberfläche (ähnlich zu Cu)

Hohe **Leitfähigkeit** bei Raumtemperatur, die mit **wachsender Temperatur abnimmt!**

Was wäre mit WO_3 ?

Wenn wir WO_3 mit ähnlicher Struktur betrachten, so wäre bei W(VI) das 5d-Band nun leer:



Konsequenz: WO_3 sollte ein **Halbleiter sein!**



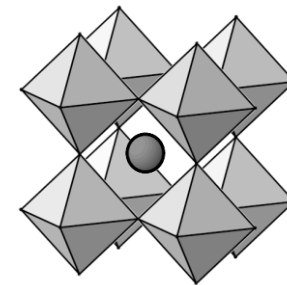
Zitronengelbes Pulver: Welche Farbe wird also absorbiert?

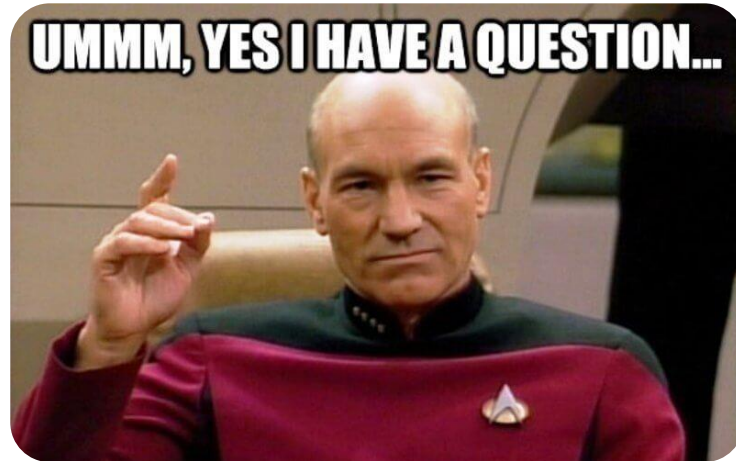
Anwendung als **Gelbpigment** und in der **Photokatalyse mit Sonnenlicht!**

Strukturtyp der Bronzen: **Perowskit**

Interkalation von Alkalimetallen wie Li oder Na (●) bewirkt wieder Dunkelfärbung und metallische Leitfähigkeit durch zusätzliches Elektron:

Wolframbronzen: A_xWO_3 ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}; 0.3 < x < 0.9$) \rightarrow „*n*-Dotierung“



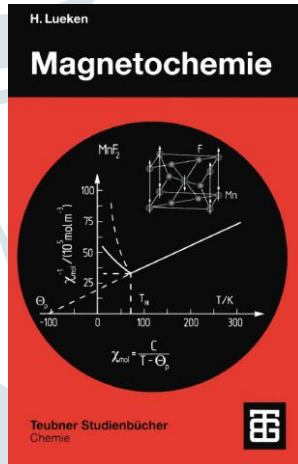


Fragen?

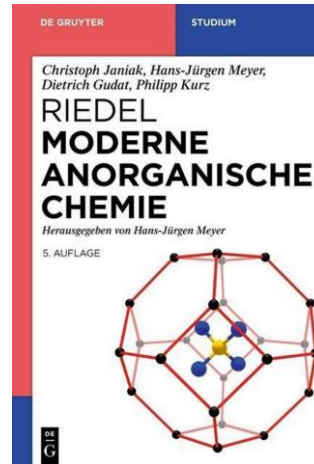
9. Einführung in den Magnetismus in Festkörpern

Lehrbuchempfehlungen:

Alle Bücher als e-Books aus der ULB erhältlich



Teubner Verlag, Kapitel 2



De Gruyter Verlag, Kapitel 2.7

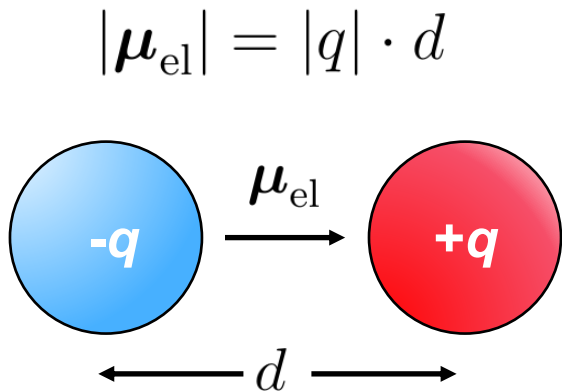


Vieweg & Teubner Verlag, Kapitel 19.3

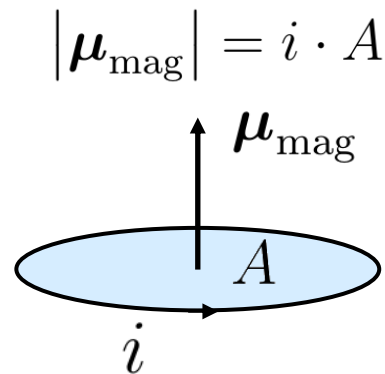
Was ist ein magnetisches (Dipol-)Moment?

Magnetismus ist intrinsisch mit **rotierenden Ladungen** verbunden – das werden wir uns jetzt genauer ansehen!

Elektrisches Dipolmoment: Entsteht durch räumlich (linear) getrennte Ladungen $+q$ und $-q$ mit Abstand d



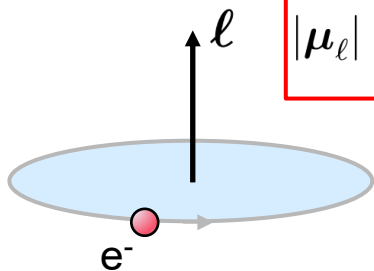
Magnetisches Dipolmoment: Entsteht durch eine stromdurchflossene Schleife mit Fläche A



Was ist Magnetismus? – Ein Quantenphänomen!

Auf Basis der vorherigen Ausführungen muss ein Elektron zwei Arten von Magnetismus zeigen können:

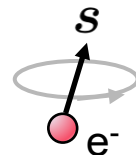
Bahnmagnetismus



$$|\mu_\ell| = \frac{-e}{2m_e} |\ell| = g_\ell \gamma_\ell |\ell|$$

$$g_\ell = 1$$

Spinmagnetismus



$$|\mu_s| = \frac{-e}{m_e} |s| = g_s \gamma_s |s|$$

$$g_s \approx 2$$

(eigentlich $g_s = 2.0023\dots$ nach der sog. Quantenelektrodynamik)

Entscheidend:

Rotiert eine Ladung, erzeugt sie ein **magnetisches Moment!**

Nobelpreis für
Physik 1933

Paul Dirac
(1902 – 1984)



Nobelpreis für
Physik 1965

Julian Seymour Schwinger
(1918 – 1994)

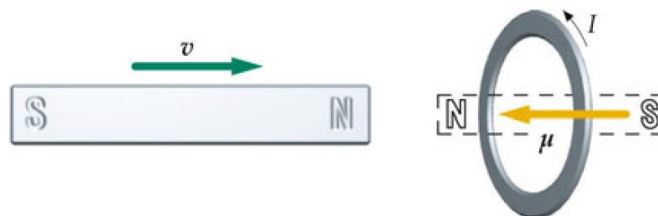


Bei Systemen mit **abgeschlossenen Schalen** neigt die Elektronendichte dazu **ein angelegtes Magnetfeld abzustößen**:

Diamagnetismus (altgriech. $\delta\acute{\iota}\alpha$ (dia) – entgegengesetzt)

Ursache dafür ist die **Lenz'sche Regel** und die **Faradaysche Induktion**: Bei Anlegen eines Magnetfelds wird ein Netoringstrom um den Kern erzeugt, der zu einem dem äußeren Magnetfeld **entgegenwirkenden** induzierten Feld führt!

Veranschaulichung der Lenz'schen Regel:



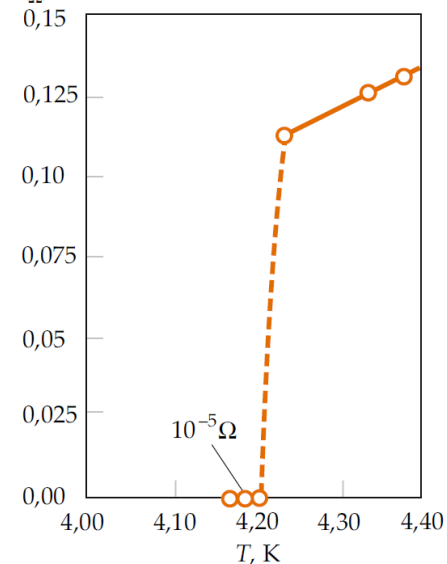
Emil Lenz
(1804 – 1865)

Jedes Atom/Molekül verfügt über **einen grundständigen Diamagnetismus**, da jede Elektronendichte bei Anlegen eines sich ändernden Magnetfeldes zur Rotation gezwungen wird!

Diamagnetismus ist i. A. temperaturunabhängig!

Supraleiter sind Materialien, die den **Strom widerstandslos unterhalb einer kritischen Temperatur leiten!** Bleiben sie gekühlt, können sie den Strom noch Jahre lang weiter perfekt leiten.

R_{Ω}, Ω Messung an gekühltem Hg 1911



**Nobelpreis für
Physik 1913**

Heike Kammerlingh Onnes
(1853 – 1926)

https://de.wikipedia.org/wiki/Heike_Kammerlingh_Onnes
(Zugriff: 03.01.2023)



Gilles Holst
(1886 – 1968)

https://nl.wikipedia.org/wiki/Gilles_Holst
(Zugriff: 03.01.2023)

Erwartete Folge? (Ringförmige) Supraleiter müssen eigentlich auch **perfekte Diamagneten** sein!

Meißner-Ochsenfeld-Effekt (Perfekte Verdrängung eines Magnetfelds):



Magnetische Levitation

https://en.wikipedia.org/wiki/Magnetic_levitation
(Zugriff: 03.01.2023)

Walther Meißner
(1882 – 1974)



Robert Ochsenfeld
(1901 – 1993)



Exkurs: Supraleiter und Meißner-Ochsenfeld-Effekt

Anwendung des Meißner-Ochsenfeld-Effekts: **Maglev-Züge** (engl. **magnetic levitation**)



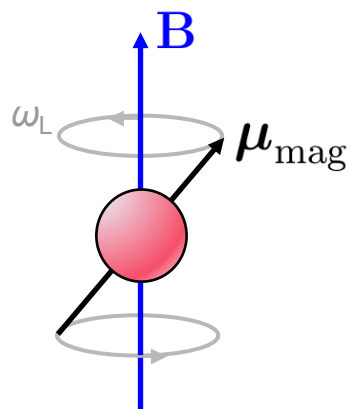
JR-Maglev MLX01: Hochgeschwindigkeitszug in Japan (bis zu 500 km/h) **Transrapid Shanghai:** Hochgeschwindigkeitszug in China (bis zu 500 km/h)



Genutzt werden hierfür meist **Nb₃Sn-Legierungen**, die unterhalb von 10 K supraleitend werden und sich gut verarbeiten lassen. In den Seitenführungen ist verfl. He gespeichert.

Bei Systemen mit **offenen Schalen präzessieren** die magnetischen Momente der ungepaarten Elektronen um die Achse des äußeren **Magnetfeldes**:

Paramagnetismus (griech. *παρά* (para) – entlang, gegenüber)



Präzession mit der **Larmor-Frequenz**:

$$\omega_L = g_e \gamma_e |\mathbf{B}| \quad \text{bzw.} \quad \omega_L = g_s \gamma_s |\mathbf{B}|$$

Bei höheren Temperaturen sind die magnetischen Momente alle „kreuz und quer“ (statistisch) orientiert

Bei niedrigeren Temperaturen richten sich die magnetischen Momente jedoch bei bereits schwach anliegendem Feld möglichst parallel aus! → **Höhere Nettomagnetisierung bei tiefen Temperaturen!**

Curie-Gesetz: Die **Magnetisierung** nimmt bei angelegtem Feld **B** mit **sinkender Temperatur** für Paramagneten **zu!** **Paramagnetismus ist also i. A. temperaturabhängig!**

Wichtige Ausnahmen bilden der sog. *van Vleck'sche Paramagnetismus* bei bestimmten Ionen oder der *Pauli-Paramagnetismus* bei Metallen, die temperaturunabhängig sind → führt zu weit!

Sir Joseph Larmor
(1857 – 1942)



Nobelpreis für
Physik 1903

Pierre Curie
(1859 – 1906)

Wie wird Magnetismus eigentlich gemessen?

Zur Messung des Magnetismus ist eine Größe entscheidend: Die sogenannte **Suszeptibilität** χ_{mag} (lat. *susceptibilitas* – Aufnahmefähigkeit) – die **Fähigkeit auf das Magnetfeld zu „reagieren“**

$$M = \chi_{\text{mag}} \frac{|\mathbf{B}|}{\mu_0}$$

M : Magnetisierung der Probe (in A m⁻¹)
 μ_0 : magnetische Feldkonstante (in Vs/Am)
 $|\mathbf{B}|$: magnetische Feldstärke (in Tesla, T)

Ist $|\chi_{\text{mag}}|$ groß, so ist eine Verbindung gut magnetisierbar, d.h. reagiert empfindlich auf Änderungen äußerer Magnetfelder.

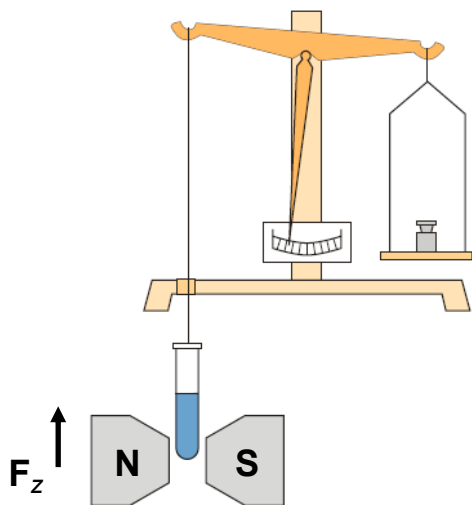
Es gilt:

- **Diamagneten:** $\chi_{\text{mag}} < 0$ (**negativ**, typischerweise $\sim -10^{-6}$)
- **Supraleiter:** $\chi_{\text{mag}} \rightarrow -1$ (**perfekter Diamagnet**)
- **Paramagneten:** $\chi_{\text{mag}} > 0$ (**positiv**, typischerweise $\sim +10^{-6} - +10^{-2}$)

**Vorzeichen für die jeweiligen Fälle
gut merken!**

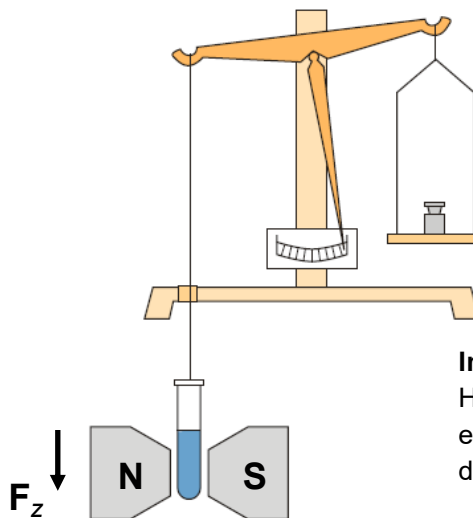
Wie wird die Suszeptibilität eigentlich gemessen?

Magnetische Gouy-Waage:



Diamagnet, Supraleiter:

werden rausgedrückt ($\chi_{\text{mag}} < 0$)



Paramagnet:

wird reingezogen ($\chi_{\text{mag}} > 0$)



Louis Georges Gouy
(1854 – 1926)

https://de.wikipedia.org/wiki/Louis_Georges_Gouy
(Zugriff: 03.01.2023)

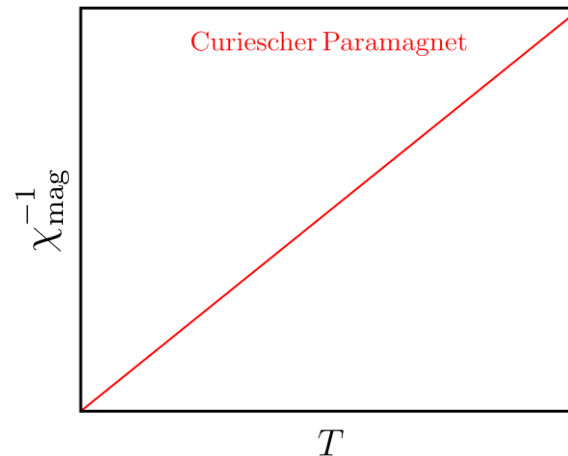
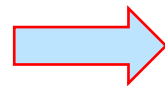
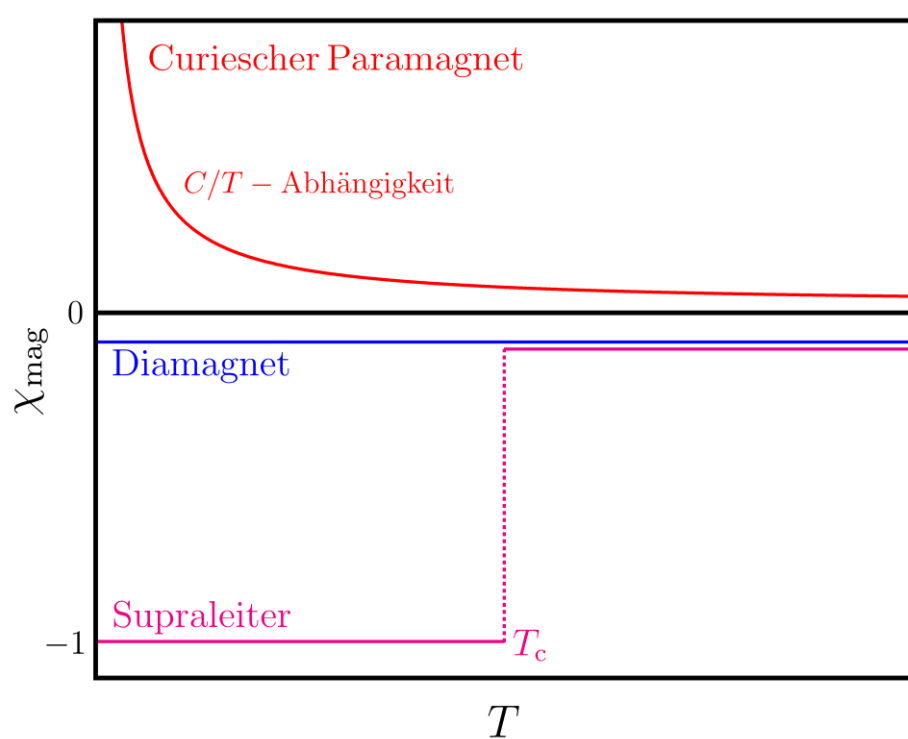
Information:

Heutzutage sind viel empfindlichere Messungen durch Führung einer magnetischen Probe durch supraleitende Spulen mit ganz dünnen Isolationsschichten (**Josephson-Kontakte**) möglich.

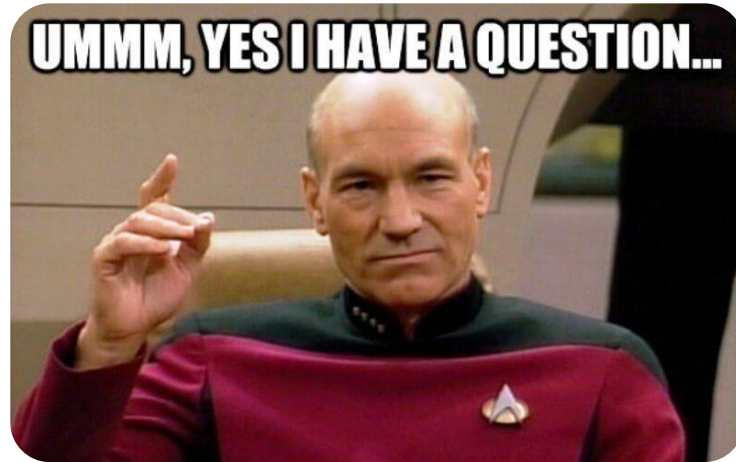
Bei Durchsetzung mit Strom lassen sich so sehr genau magnetische Feldänderungen messen!

→ **SQUID** (superconducting quantum interference device)

Temperaturabhängigkeit des Magnetismus



Temperatur(un)abhängigkeiten der verschiedenen Arten des Magnetismus qualitativ merken!

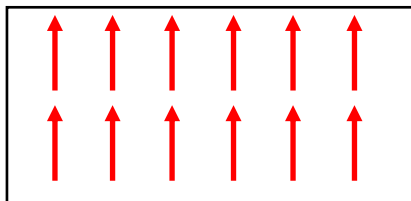


Fragen?

Bei ausreichend niedriger Temperatur und starker Kopplung können auch benachbarte Paramagneten miteinander wechselwirken! Der Magnetismus kann dann sehr stark oder schwach werden!

Es existieren drei wesentliche Arten in Festkörpern:

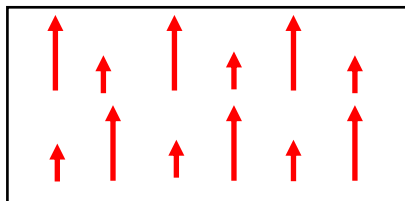
 kennzeichnen magnetische Momente



Ferromagnetismus

Beispiele:

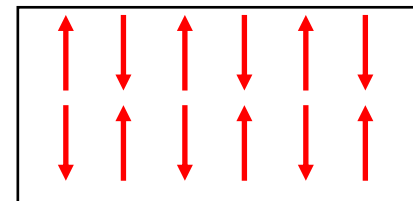
- Fe, Co, Ni
- Cu_2MnAl (Heusler-Phasen)
- $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$



Ferrimagnetismus

Beispiele:

- $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG)
- $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ (Magnetoplumbit)
- Fe_3O_4 (Magnetit)

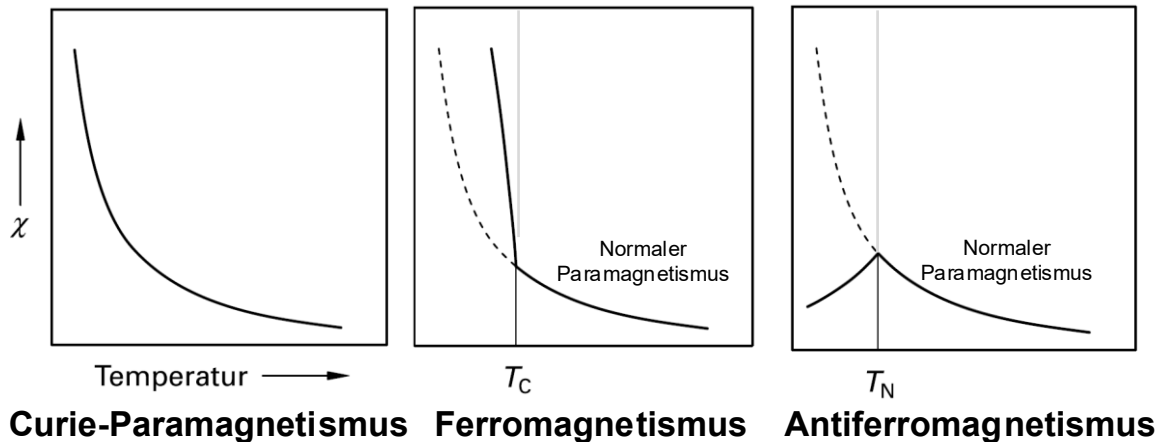


Antiferromagnetismus

Beispiele:

- Mn, Cr
- MnO
- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit)

Ferro-, Ferri- und Antiferromagnetismus sind Formen des **kooperativen** oder **kollektiven Magnetismus**!



Nobelpreis für
Physik 1903

Pierre Curie
(1859 – 1906)



Nobelpreis für
Physik 1970

Louis Néel
(1904 – 2000)

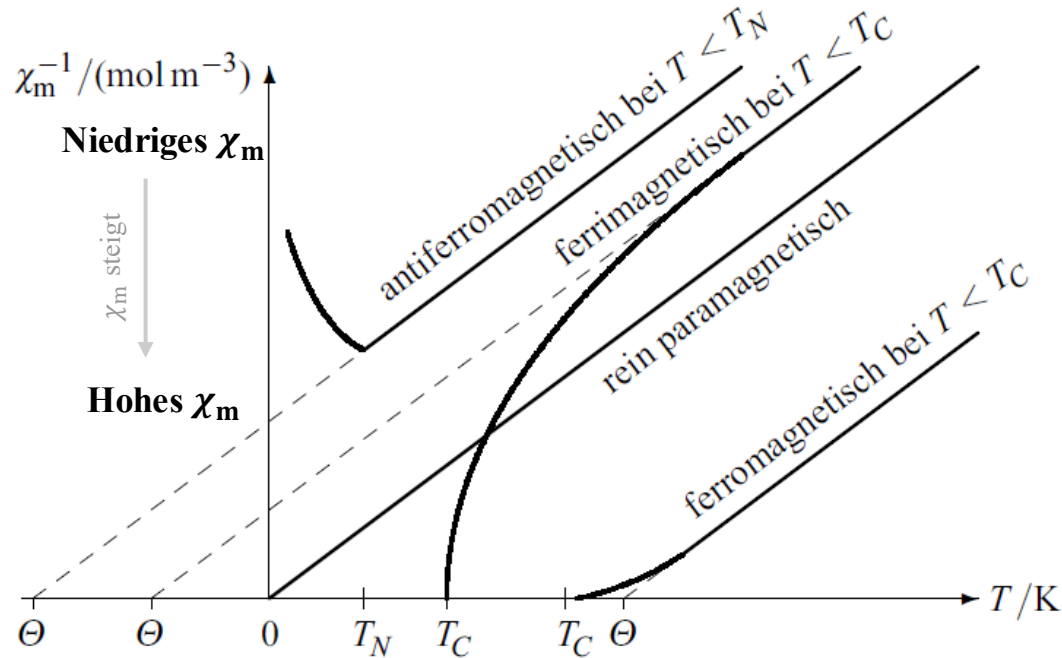


Pierre-Ernest Weiss
(1865 – 1940)

Die **magnetische Ordnung** erfolgt erst **unterhalb** einer **kritischen Temperatur**:

- **Ferro-/Ferrimagnetismus:** Curie-Temperatur T_C
- **Antiferromagnetismus:** Néel-Temperatur T_N

Ferro-, Ferri- und Antiferromagnetismus sind Formen des **kooperativen** oder **kollektiven Magnetismus**!



Curie-Weiss-Gesetz:

$$\chi_m = \frac{C}{T - \Theta}$$

- $\Theta > 0$ ($\Theta > T_C$): **Ferromagnet**
- $\Theta < 0$ ($\Theta < T_C$): **Ferrimagnet**
- $\Theta < 0$ ($\Theta < T_N$): **Antiferromagnet**

Achtung: Θ hat keine physikalische Bedeutung, sondern hilft nur zur Andeutung der Art des kooperativen Magnetismus!

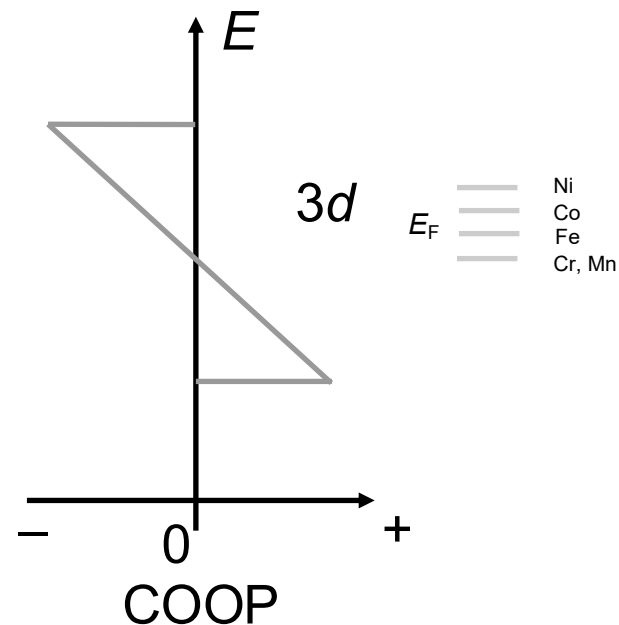
Warum sind Fe, Co, Ni eigentlich ferromagnetisch?

Betrachten wir mal die 3d-Metalle:

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B			I B	II B
21 Sc Scandium 44,955908	22 Ti Titan 47,867	23 V Vanadium 50,9415	24 Cr Chrom 51,9961	25 Mn Mangan 54,938043	26 Fe Eisen 55,845	27 Co Cobalt 58,933194	28 Ni Nickel 58,6934	29 Cu Kupfer 63,546	30 Zn Zink 65,38
1,4	1,5	1,6	1,7	1,6	1,8	1,9	1,9	1,9	1,7
$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^9 4s^2$	$3d^{10} 4s^2$

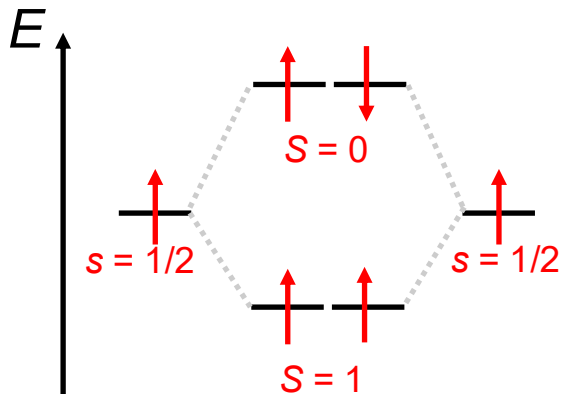
Wir sehen: Fe, Co, Ni haben wenige Elektronen in den antibindenden Zuständen des 3d-Bands!

→ Konsequenz: Diese Metalle werden möglichst ihre Energie weiter minimieren!



Warum sind Fe, Co, Ni eigentlich ferromagnetisch?

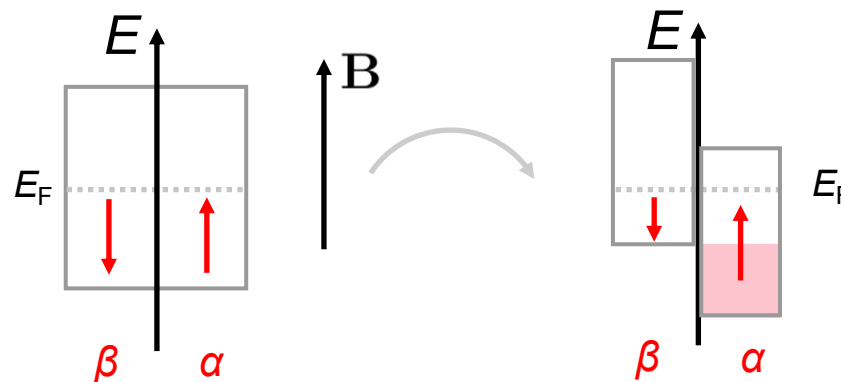
Hundsche Regel:



Parallele Spinausrichtung energetisch günstiger!

Denken Sie nochmal an Triplett O_2 vs. Singulett O_2 .

Konsequenz in Festkörpern: **Spinpolarisation der Bänder**

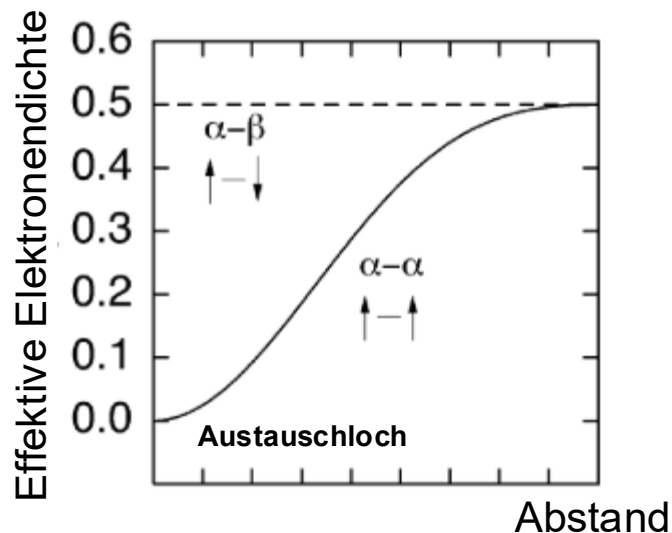


Es existiert bei Magnetisierung daher plötzlich ein Überschuss an der einen Spinausrichtung, die aber ihre Energie senken können!

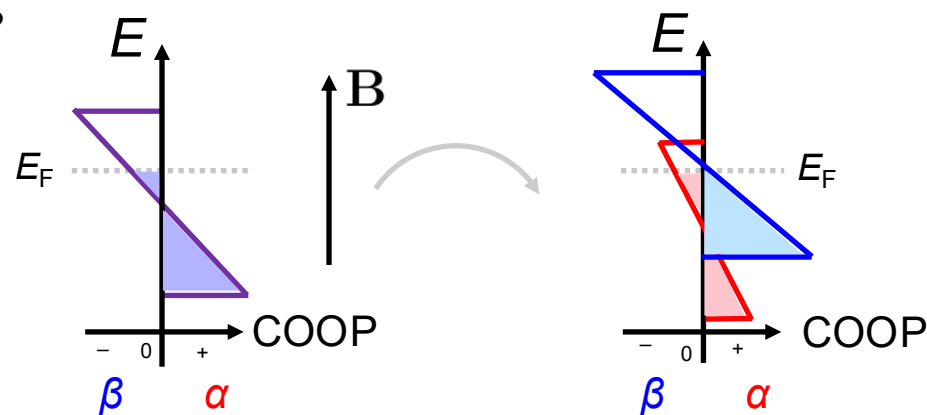
Analogie bei Komplexen: Bevorzugung von High-Spin gegenüber Low-Spin-Konfigurationen

Warum sind Fe, Co, Ni eigentlich ferromagnetisch?

Was passiert mit der COOP bei der Spinpolarisation?



Gleiche Spinausrichtungen (z.B. α) meiden sich wegen des Pauli-Prinzips und schirmen sich daher gegenseitig kaum vom Kern ab.
→ Stärkere Anziehung und **Kontraktion entsprechender Orbitale!**



- Die eine Spinausrichtung (α) wird nun stärker zum Kern gezogen, die Orbitale sind also kontrahierter (kleinere COOP)
 - Die andere Spinausrichtung (β) ist davon unberührt und wird durch die anderen Spins vom Kern abgeschirmt → ausgedehntere Orbitale und COOP
- **Energieabsenkung bei immer noch effektiv bindender COOP!**