

Festkörper- und Materialchemie

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

11.12.2025



www.photoaktivematerialien.hhu.de



markus.suta@hhu.de

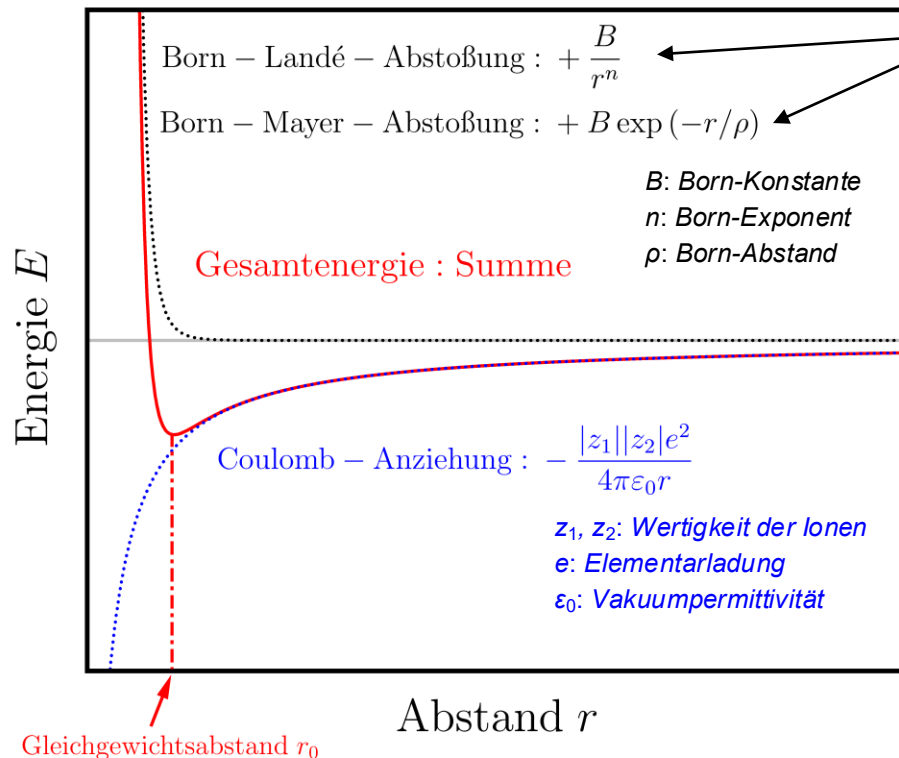


[@markussuta.bsky.social](https://www.bsky.social/markussuta)

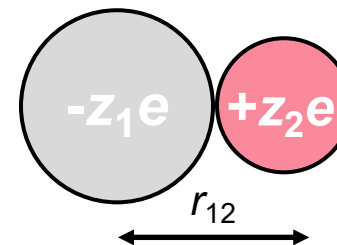
Lernziel für heute:

- Die metallische Bindung
- Halbleiter: Vereinfachtes Bändermodell, Temperaturabhängige Leitfähigkeit
- Nächste Woche: p - n -Übergänge, LEDs und Photovoltaik

Wiederholung: Die ionische Bindung



Das sind verschiedene Möglichkeiten die Repulsion zu beschreiben, Born-Mayer gibt die Realität meist etwas besser wieder.



Ursache des **Born-Landé-/Born-Mayer-Abstoßungsterms**:

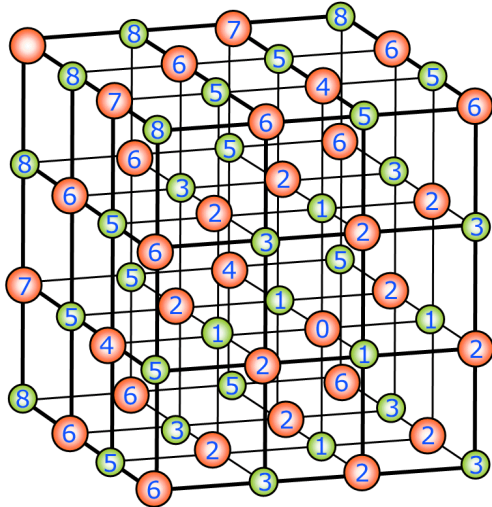
Die Ionen können sich nicht beliebig durch die Coulomb-Anziehung annähern, irgendwann stoßen sich ihre Elektronenhüllen ab!

(Präzise Begründung aus Quantenphysik: Pauli-Prinzip)

Wiederholung: Madelung-Konstante

Ein makroskopischer Ionenkristall besteht nicht bloß aus zwei Ionen, sondern aus einer Vielzahl ($\sim N_A = 6.022 \times 10^{23}$) Ionen.

Die gesamte Coulomb-Wechselwirkung innerhalb des Kristallgitters ist dann die Summe aller anziehenden (zwischen verschieden geladenen) und abstoßenden (zwischen gleichgeladenen) Ionen:



Beispiel: NaCl

Wenn Sie das systematisch weiterführen, ist die gesamte Coulomb-Wechselwirkung im Kristall

$$U_{\text{Coulomb}}(r_0) = -\frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots \right) \equiv -\frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \cdot \alpha$$

$\alpha \approx 1.7476\dots$ nennt man **Madelung-Konstante**.

Mit der gesamten Coulomb-Anziehung und dem Abstoßungsanteil lässt sich eine **Gitterenthalpie** $\Delta H_{\text{Gitter}}^0$ (= Maß für die Stabilität ionischer Festkörper) ableiten:

$$\Delta H_{\text{Gitter}}^0 \rightarrow \min(U_{\text{Coulomb}} + U_{\text{Born-Landé}}) = \min\left(-\frac{\alpha N_{\text{A}} |z_1| |z_2| e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{N_{\text{A}} B}{r^n}\right)$$

Wenn das gemacht wird (\rightarrow Übung!), findet man das Minimum beim Gleichgewichtsabstand r_0 mit der entsprechenden Gitterenthalpie

$$\Delta H_{\text{Gitter}}^0 = -\frac{\alpha N_{\text{A}} |z_1| |z_2| e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad \text{Born-Landé-Gleichung}$$

$1/n \ll 1 \rightarrow$ **Coulomb-Anteil entscheidend!!**

α : Madelung-Konstante

z_1, z_2 : Wertigkeiten der beteiligten Ionen

n : Born-Exponent ($\sim 8 - 12$, vgl. Folie 26)

r_0 : Gleichgewichtsabstand

Wiederholung: Was verrät uns die Gitterenthalpie?

Verbindung	Strukturtyp	$-\Delta H_{\text{Gitter}} / \text{kJ mol}^{-1}$
------------	-------------	--

LiF	Kochsalz	1030
-----	----------	------

NaF	Kochsalz	923
-----	----------	-----

NaCl	Kochsalz	788
------	----------	-----

NaBr	Kochsalz	747
------	----------	-----

NaI	Kochsalz	704
-----	----------	-----

CsCl	Cäsiumchlorid	657
------	---------------	-----

CaF ₂	Fluorit	2597
------------------	---------	------

MgO	Kochsalz	3795
-----	----------	------

Li ₂ O	Antifluorit	2799
-------------------	-------------	------

1. Die Gitterenthalpie hängt vom **Gleichgewichtsabstand** ab:
Ist der **klein**, wird die Gitterenthalpie **groß**!

Konsequenz: **Schmelzpunkte und Löslichkeit in Wasser sind unterschiedlich**
z.B.

LiF: $T_{\text{Smp}} = 845\text{ °C}$; NaCl: $T_{\text{Smp}} = 801\text{ °C}$; NaBr: $T_{\text{Smp}} = 755\text{ °C}$

LiF ist schlecht in Wasser bei Raumtemperatur, NaCl und NaBr hingegen sehr gut darin löslich!

Wiederholung: Was verrät uns die Gitterenthalpie?

Verbindung	Strukturtyp	$-\Delta H_{\text{Gitter}} / \text{kJ mol}^{-1}$
------------	-------------	--

LiF	Kochsalz	1030
-----	----------	------

NaF	Kochsalz	923
-----	----------	-----

NaCl	Kochsalz	788
------	----------	-----

NaBr	Kochsalz	747
------	----------	-----

NaI	Kochsalz	704
-----	----------	-----

CsCl	Cäsiumchlorid	657
------	---------------	-----

CaF ₂	Fluorit	2597
------------------	---------	------

MgO	Kochsalz	3795
-----	----------	------

Li ₂ O	Antifluorit	2799
-------------------	-------------	------

2. Die Gitterenthalpie hängt von den **Ladungen der beteiligten Ionen** ab:
Bei **hohen Wertigkeiten** ist auch die **Gitterenthalpie hoch!**

Konsequenz: **Schmelzpunkte und Löslichkeit in Wasser sind unterschiedlich**
z.B.

NaCl: $T_{\text{Smp}} = 801\text{ °C}$; MgO: $T_{\text{Smp}} = 2800\text{ °C}$

NaCl ist gut in Wasser bei Raumtemperatur löslich, MgO hingegen so gut wie gar nicht!

Wiederholung: Was verrät uns die Gitterenthalpie?

Verbindung	Strukturtyp	$-\Delta H_{\text{Gitter}} / \text{kJ mol}^{-1}$
------------	-------------	--

LiF	Kochsalz	1030
-----	----------	------

NaF	Kochsalz	923
-----	----------	-----

NaCl	Kochsalz	788
------	----------	-----

NaBr	Kochsalz	747
------	----------	-----

NaI	Kochsalz	704
-----	----------	-----

CsCl	Cäsiumchlorid	657
------	---------------	-----

CaF ₂	Fluorit	2597
------------------	---------	------

MgO	Kochsalz	3795
-----	----------	------

Li ₂ O	Antifluorit	2799
-------------------	-------------	------

3. Die Gitterenthalpie kann auch vom Strukturtyp (und der Madelung-Konstante) abhängen!

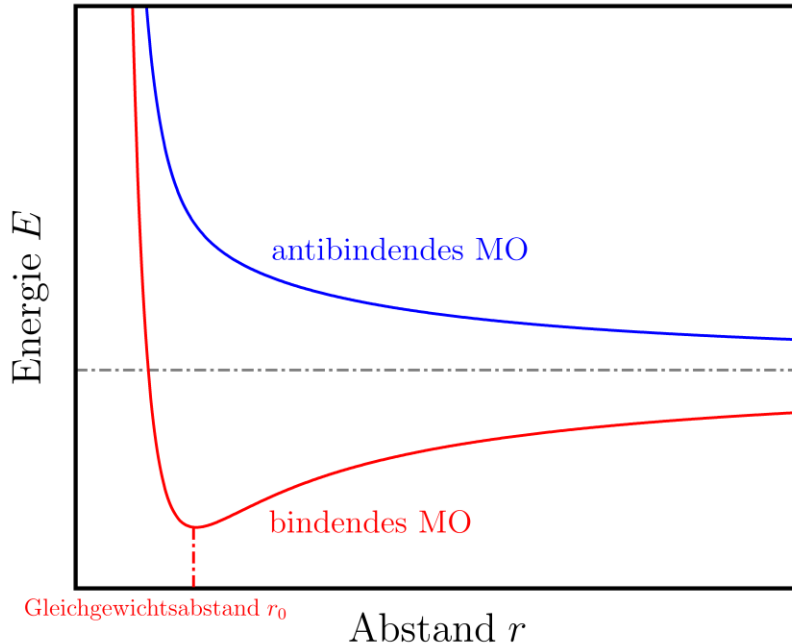
Allgemein ist bei **hohen Madelung-Konstanten** die Gitterenthalpie auch **hoch**!

Konsequenz: **Schmelzpunkte und Löslichkeit in Wasser sind unterschiedlich**

z.B.

LiF: $T_{\text{Smp}} = 845\text{ °C}$; Li₂O: $T_{\text{Smp}} = 1427\text{ °C}$

Li₂O reagiert allerdings mit Wasser zu LiOH, sodass über die Löslichkeit keine direkte Aussage getroffen werden kann.



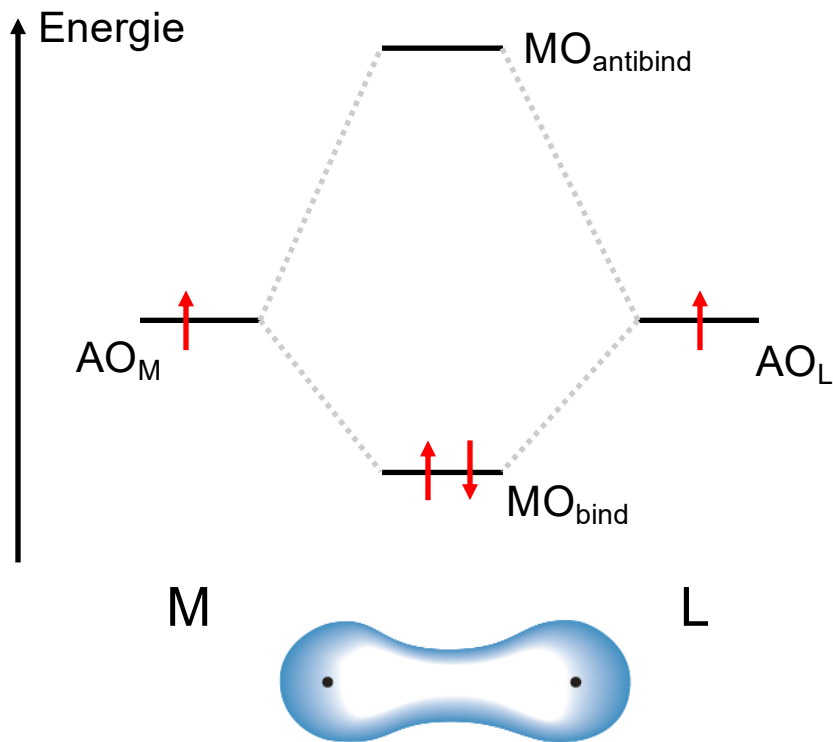
Auch damit müsste eine chemische Bindung beschrieben werden können, denn:

Elektronen können sich bei Annäherung zweier Atome weiter ausdehnen → **anziehende Wechselwirkung**

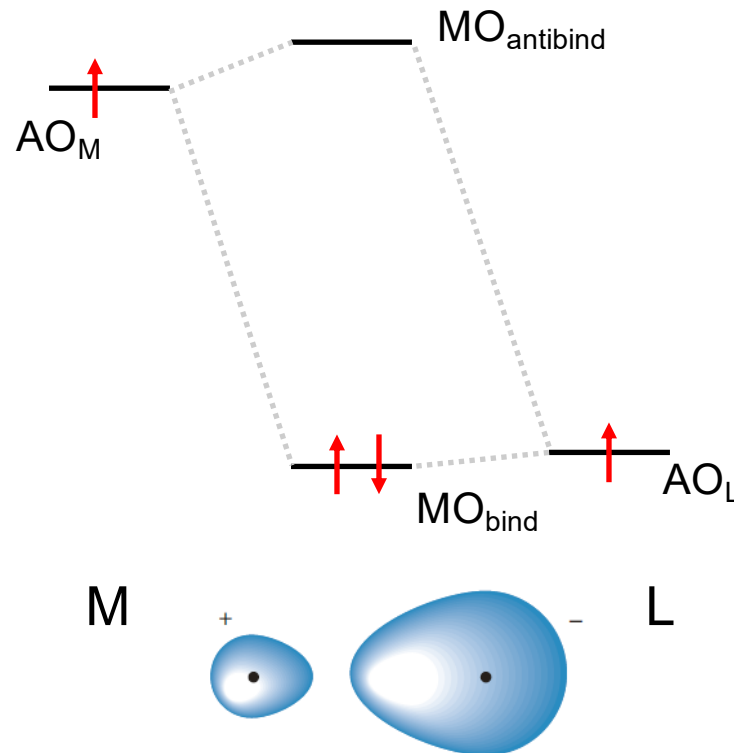
Kommen sich die Atome zu nahe, stoßen sich die Kerne und Elektronenhüllen ab → **abstoßende Wechselwirkung**

Es muss also ein **Gleichgewichtsabstand r_0** bei einer bindenden Wechselwirkung vorliegen!

Wiederholung: Kovalenter und ionische Bindung



ML (kovalent)

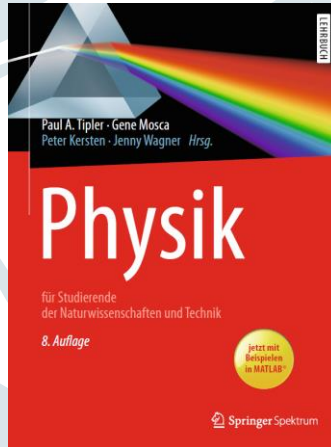


ML (ionisch)

7. Metalle & Halbleiter – Elektronische Eigenschaften

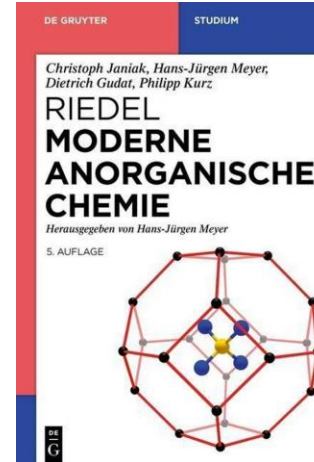
Lehrbuchempfehlungen:

Als e-Book aus
der ULB erhältlich

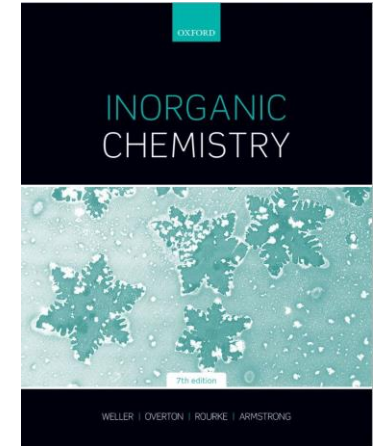


Springer Verlag, Kapitel 37

Den gibt's auch als
e-Book aus der ULB



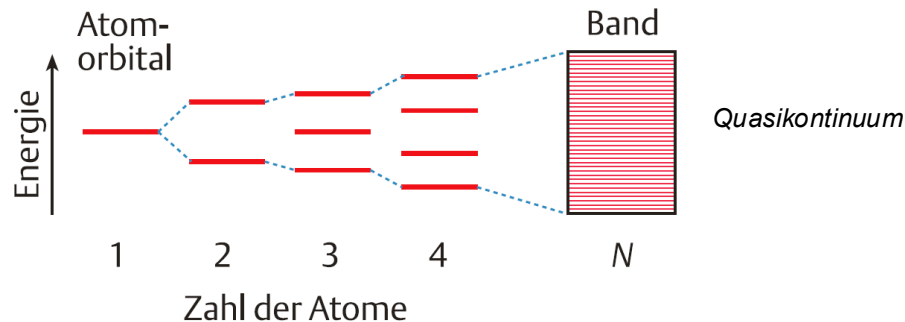
De Gruyter Verlag, Kapitel 1.2.2



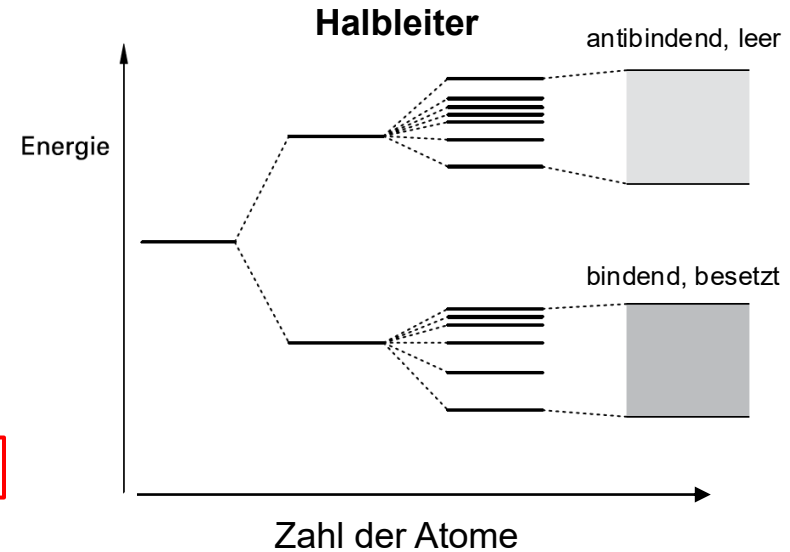
Oxford Verlag, Kapitel 2 & 4

Bisher haben wir recht isolierte Moleküle mit einer **gerichteten** chemischen Bindung betrachtet.

Mit Hilfe der MO-Theorie können wir jedoch ungerichtete, delokalisierte Bindungen über einen großen Festkörper beschreiben:



Wichtig: Die Zahl der MOs entspricht der Zahl der beitragenden AOs!



Chemische Vorstellung:

- Elektronen sind über ein immens großes Molekül M_N delokalisiert – **kovalentes Bild**
- Elektronen können keinem Metallatom M mehr richtig zugeordnet werden: Metallatome sind ionisiert und Elektronen frei beweglich – **ionisches Bild**
- **Folge:** Keine bevorzugte Koordinationsgeometrie, hohe Koordinationszahlen, **dichtestes Kugelpackungsmodell hier zulässig!**

Salopp: Metalle sind sehr große, ideal kovalent gebundene Moleküle mit ungerichteten chemischen Bindungen!

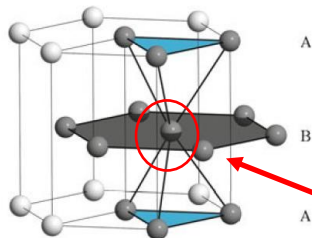
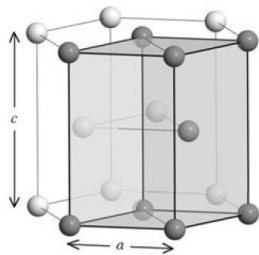
Das wird später noch wichtig, wenn wir Halbleiter betrachten!

Wodurch kennzeichnet sich ein Metall?

Metalle verhalten sich wie große Moleküle mit delokalisierten Elektronen und ungerichteten Bindungen. Strukturell bewirkt das:

1. **Hohe Koordinationszahlen** in den Strukturen: KZ ~ 12 (und manchmal sogar höher)
2. **Bindungslängen zwischen den Atomen noch länger** als allein von den Ionenradien zu erwarten

Beispiel: Mg (*hcp*)

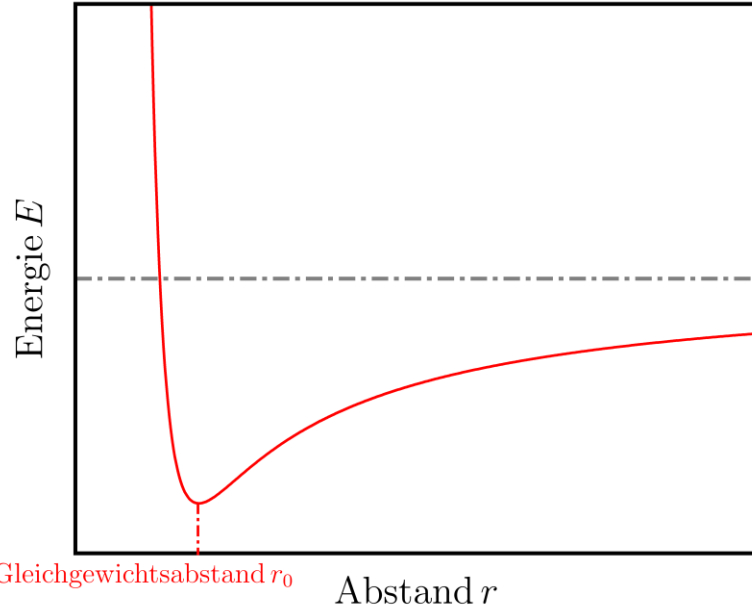


$d_{\text{Mg-Mg}}$ (lt. Röntgenstrukturanalyse) ~ 3.2 Å

Dazu zu vergleichen: $2r(\text{Mg}^{2+}) \sim 1.8 \text{ Å}$

Koordinationszahl: 12

Zwischen Metallkationenrümpfen ist noch also **viel Platz**. Dieser Platz wird von den delokalisierten Valenzelektronen aufgefüllt. Nicht der Fall in ionischen und kovalenten gebundenen Festkörpern!

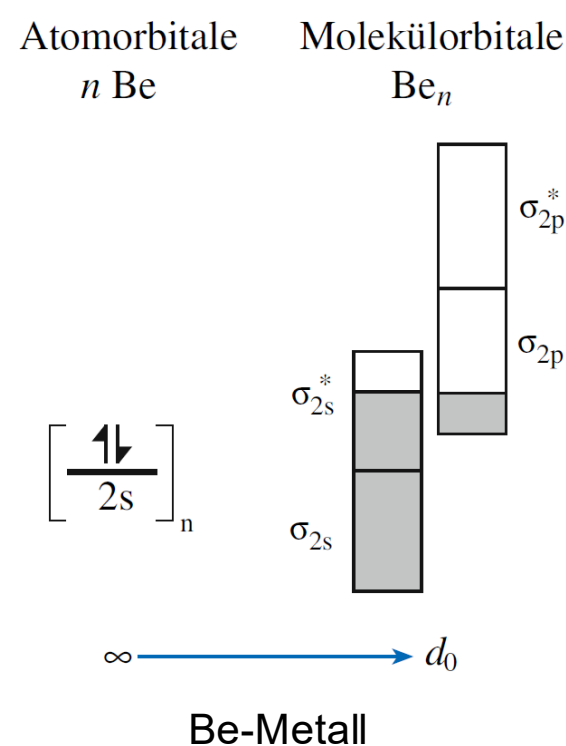
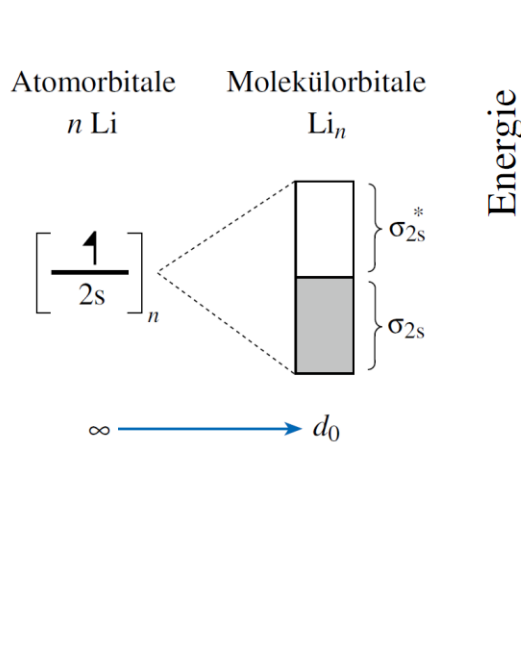
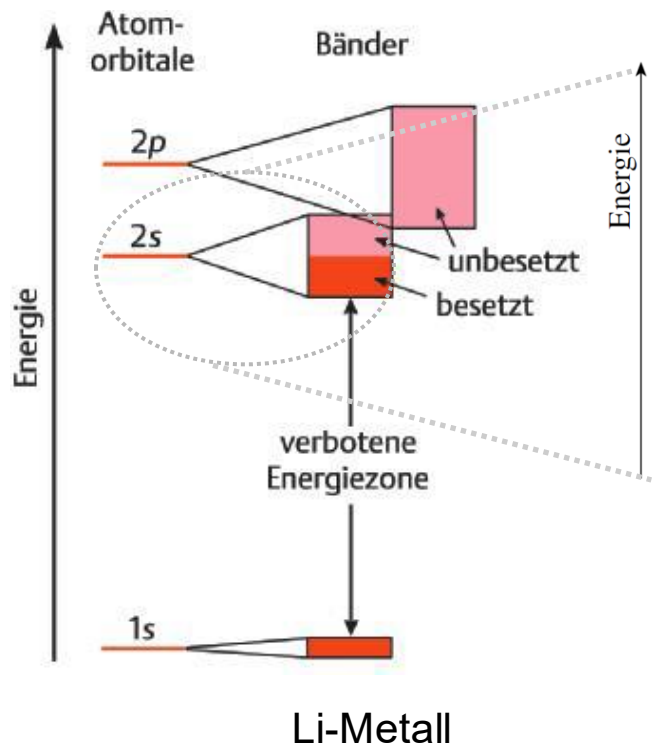


Die metallische Bindung ist auch eine Form einer chemischen Bindung, denn:

Elektronen können sich bei Annäherung vieler Atome weiter ausdehnen → **anziehende (Austausch-Korrelations-) Wechselwirkung**

Bei zu kleinem Abstand ist die kinetische Energie der Elektronen zu groß → **abstoßende Wechselwirkung**

Das Bändermodell (noch vereinfacht!) für Metalle



Was folgt daraus für ein Metall?

Durch die Bindungssituation ergeben sich einige Folgen für ein Metall:

1. **Delokalisierung der Elektronendichte: Elektrische Leitfähigkeit σ** → ein metallischer Festkörper leitet elektrischen Strom mit wenig Widerstand
2. **Duktilität:** Metalle sind typischerweise leicht plastisch verformbar. Das ist ebenfalls eine Folgeerscheinung der delokalisierten Elektronen und der **ungerichteten Bindungen**
→ **Schichten aus Atomen/Ionen lassen sich gegeneinander verschieben!**
3. **Metallischer Glanz und dunkle Farbe:** Metalle können generell jedwede Energie des Lichts absorbieren, da ihre Niveaus energetisch so nahe beieinander liegen. **Licht wird einfach reflektiert.**

Wodurch kennzeichnet sich ein Metall?

1. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit: Die delokalisierten Elektronen kollidieren zunehmend mit den Metall-Kationenrümpfen

→ **elektrische (und thermische) Leitfähigkeit nehmen mit der Temperatur ab**

2. Die Beweglichkeit der delokalisierten Elektronen führt zu einer mechanischen Flexibilität

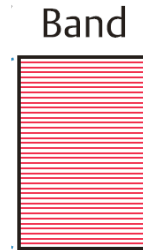
→ **metallische Festkörper sind duktil, plastisch verformbar**

3. Die Halbbesetzung bzw. volle Besetzung der elektronischen Bänder und Überlagerung mit leeren elektronischen Bändern führt zu Absorption & Reflexion verschiedener sichtbarer Lichtwellenlängen

→ **metallische Festkörper sind i.A. dunkel und glänzen, reflektieren Licht**

Metalle müssen nur diese Bedingungen erfüllen! Auch Verbindungen können metallisch sein!

Gerade die letzte Eigenschaft bewirkt etwas interessantes:



1. Werden die metallischen **Festkörper klein genug**, sind die Zustände wieder **diskret**!

2. Bei **weiter sinkender** Größe steigt die Energielücke zwischen höchstem besetzten und niedrigstem unbesetzten Zustand an

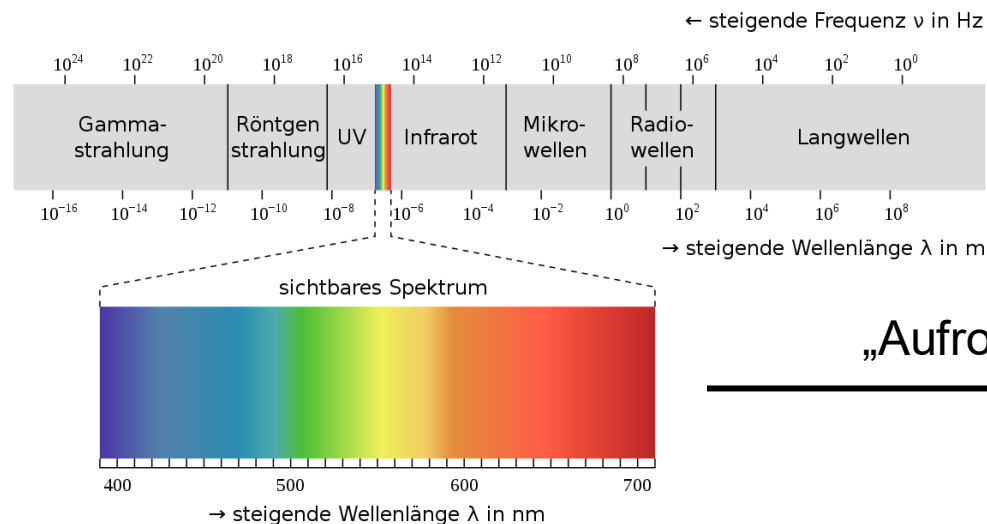
→ **blauverschobene** Absorption

→ **rotverschobene** sichtbare Farbe

Wir **sehen ja** immer nur den **reflektierten Anteil** des Weißlichts, also den Teil, der gestreut und **nicht absorbiert** wird.

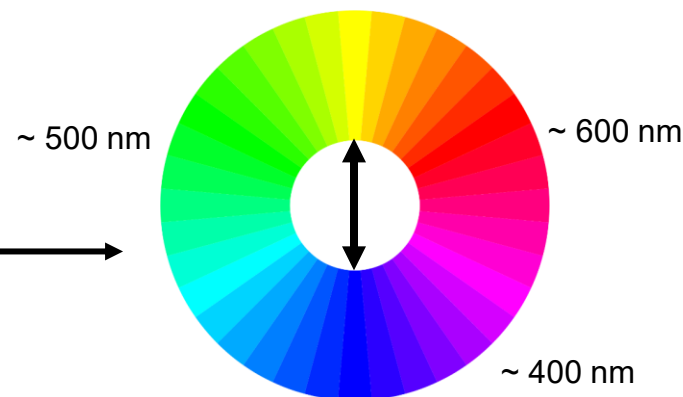
Farbigkeit – Das elektromagnetische Spektrum

Licht ist eine elektromagnetische Welle mit Frequenz und Wellenlänge. Wir können nur einen kleinen Ausschnitt des Spektrums mit unseren Augen sehen!



Wellenlängenbereich und Komplementärfarben gut **merken!**

Komplementärfarben stehen sich in einem *R*(ot)*G*(rün)*B*(lau)-Farbkreis mit **gegenüber**

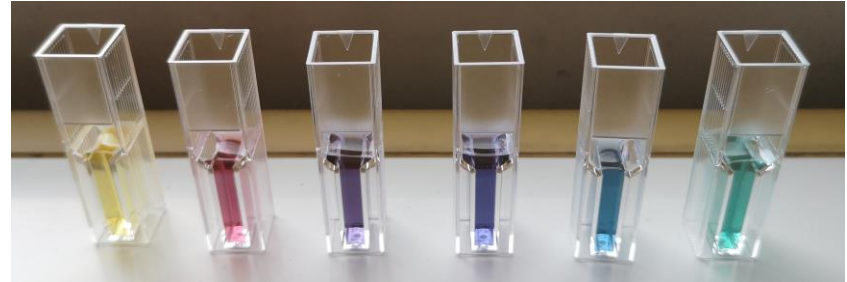


Komplementärfarben mischen **additiv** zu weißem Licht!



Kolloidale Au-Partikel im *Lycurgus*-Becher
(*British Museum of London*)

Ag-Nanoprismen (vgl. AC-Masterpraktikum)

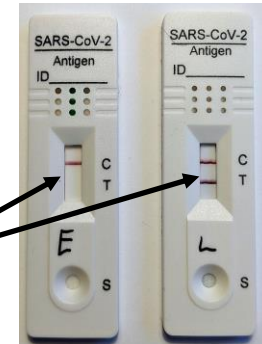


Effektive Größe der Kristallite nimmt zu

© Markus Suta

Moderne Anwendung: COVID-19-Antigen-Tests

Die rote Färbung rührt von Au-
oder Ag-Nanopartikeln her





Kolloidale Au-P
(British M

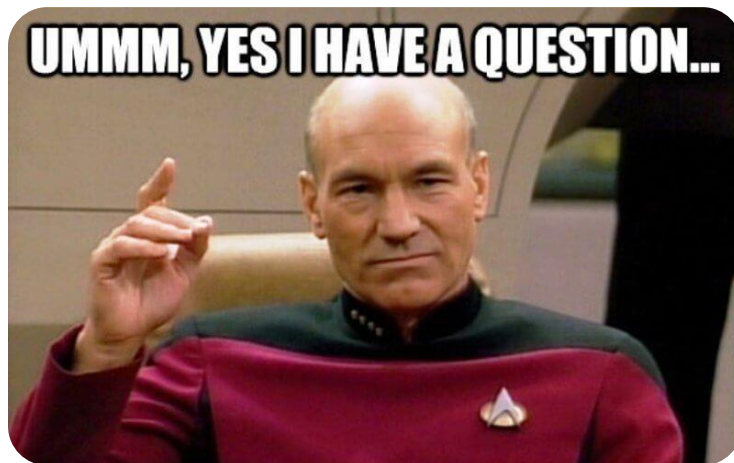


rtikum)



© Markus Suta

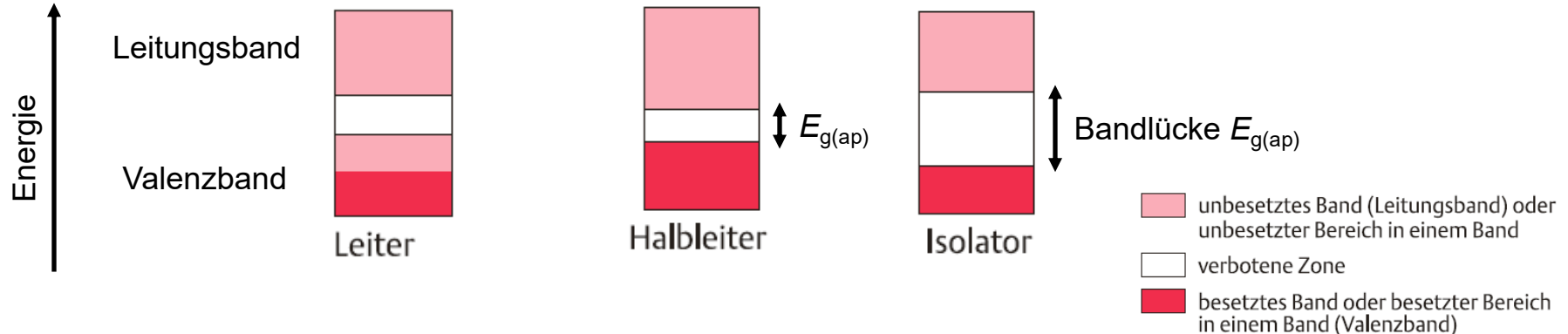




Fragen?

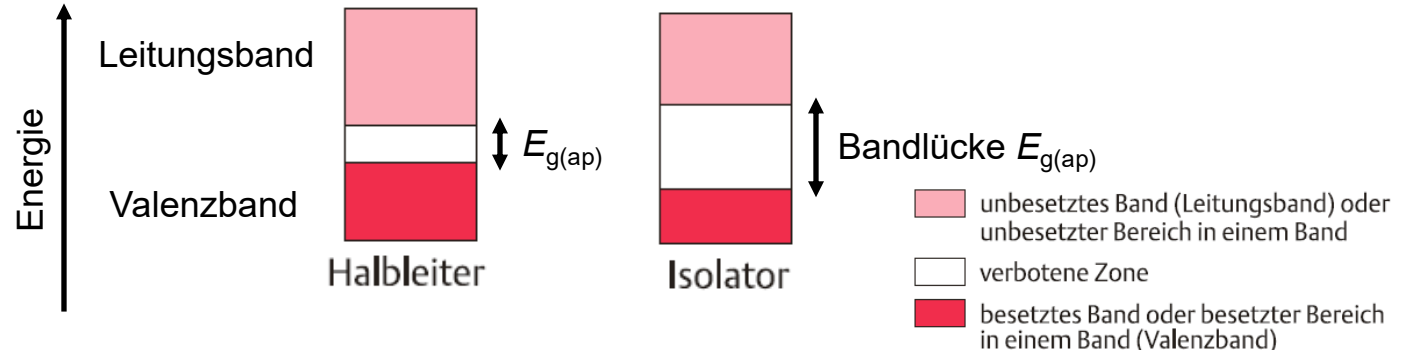
- **Metalle:** Starke elektrische Leitfähigkeit, allerdings: **Erniedrigung** der elektrischen Leitfähigkeit mit **wachsender Temperatur!**
- **Halbleiter/Isolatoren:** Schwache elektrische Leitfähigkeit, allerdings: **Erhöhung** der elektrischen Leitfähigkeit mit **wachsender Temperatur!**

Vereinfachtes Bänderschema:



Wie verstehen wir die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit?

- Bei Halbleitern/Isolatoren einfach: Bandlücke muss überwunden werden – dafür kann thermische Energie genutzt werden:
- Wenn $k_B T \sim E_g$, dann werden Elektronen in das leere Leitungsband überführt → **Strom kann fließen!**
- Bei Isolatoren ist E_g meist größer als 3 eV. Zum Vergleich: Bei Raumtemperatur ist $k_B T \sim 25$ meV! Deswegen leiten Isolatoren in den meisten praktikablen Temperaturbereichen so gut wie keinen Strom!



Modellvorstellung: In einem perfekten statischen Metallkristall sollte die Elektronendichte perfekt delokalisiert sein → eigentlich perfekte Leitfähigkeit

Zwei Beiträge:

- a) **Defekte und Fehlstellen:** Elektronen werden daran gestreut, sorgen für einen **temperaturunabhängigen kleinen Widerstand, Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen nicht unendlich hoch**
- b) **Kationenrümpfe schwingen mit steigender Temperatur** stärker hin und her – macht den Kristall dynamisch und die Elektronen werden eher daran gestreut → **Leitfähigkeit sinkt mit wachsender Temperatur**

$$\sigma \propto \frac{1}{T} \Rightarrow \log \sigma \propto -\log T$$

T-Abhängigkeit der Leitfähigkeit von Metallen

Die elektrische Leitfähigkeit von **Halbleitern/Isolatoren steigt** etwa exponentiell **mit der Temperatur an**:

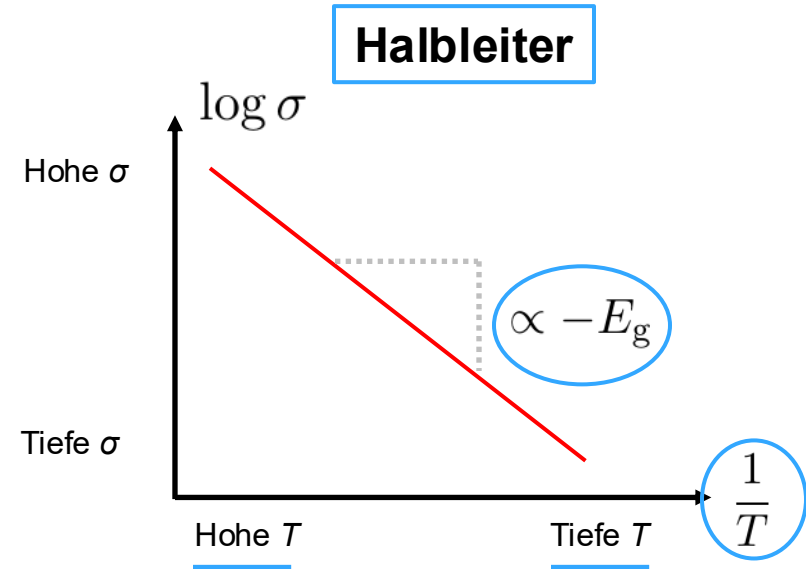
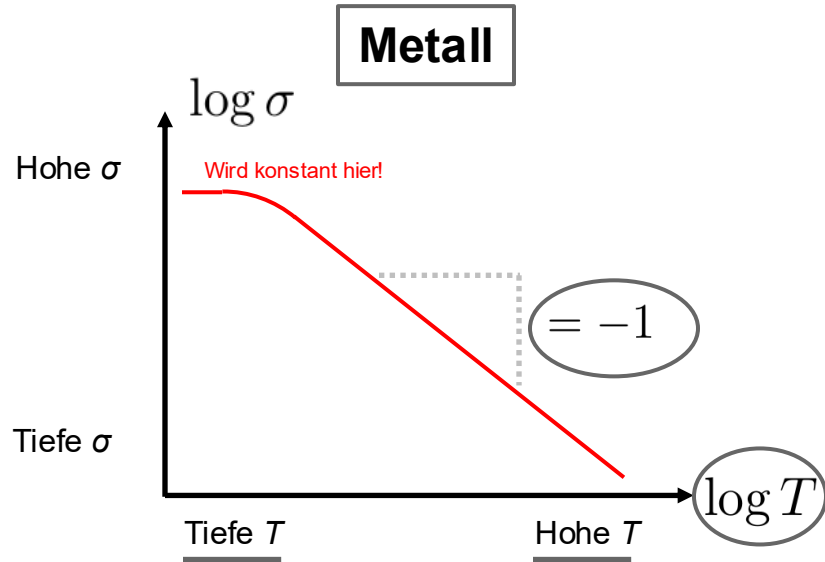
$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right)$$

Ursache: Thermische Wahrscheinlichkeit, um Ladungsträger über die Bandlücke hinweg thermisch anzuregen, folgt einer der klassischen **Boltzmann-Verteilung!**

Wesentliches Unterscheidungskriterium zwischen Metall und Halbleiter:

- **Metall: Leitfähigkeit sinkt / Widerstand steigt** mit **wachsender Temperatur**
- **Halbleiter: Leitfähigkeit steigt / Widerstand sinkt** mit **wachsender Temperatur**

Unterschied Metall vs. Halbleiter



Achten Sie **genau** auf die **Achsenbeschriftungen** und **Temperaturbereiche**! Die Graphen sehen vermeintlich ähnlich aus, deuten aber **gegensätzliches Verhalten** an!!

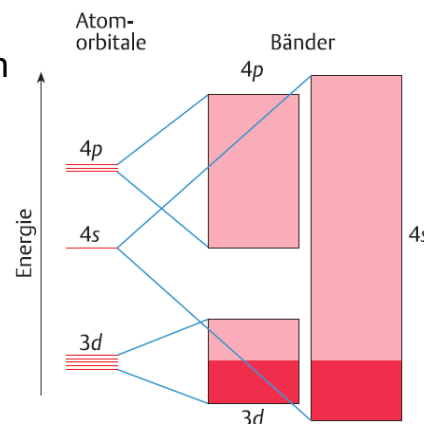
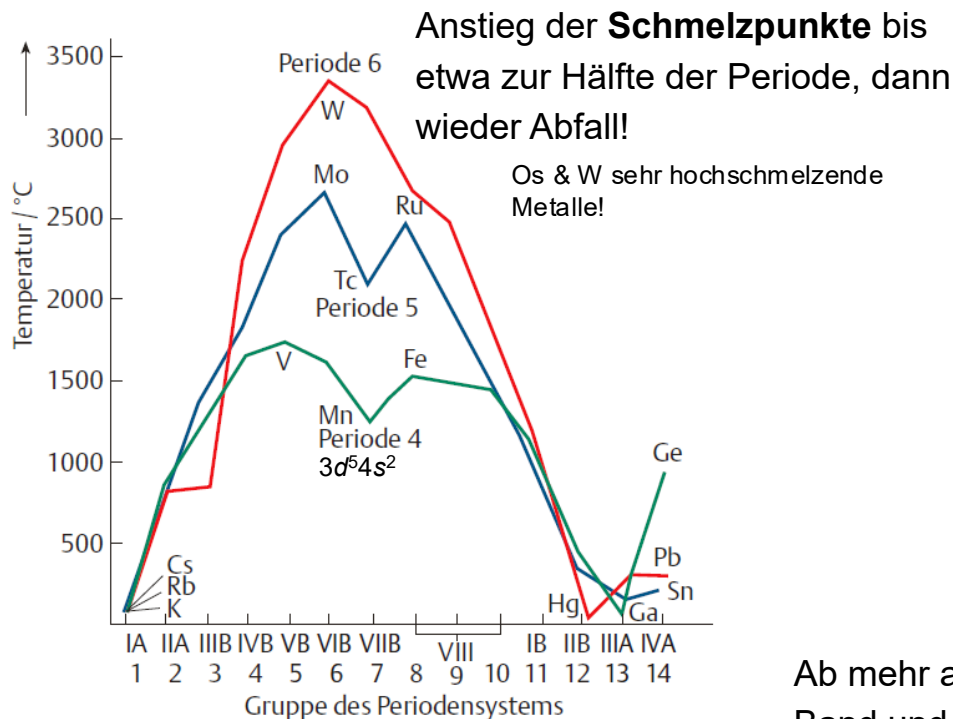


Abb. 29.3 Bänder bei Elementen der 4. Periode. Dunkle Farbe markiert den besetzten Bereich bei 6 Valenzelektronen pro Atom (im 3d-Band sind die einzelnen Energieniveaus erheblich dichter gedrängt als im 4s-Band, es kann 5-mal so viele Elektronen aufnehmen).

Nicht vergessen: Der Überlapp zwischen s-Orbitalen ist meist höher als zwischen p-Orbitalen und der wieder höher zwischen d-Orbitalen... Daher sind die Aufspaltungen in Bänder verschieden breit!

Ab mehr als Hälfte der Periode: Besetzung antibindender MOs im Band und Destabilisierung der metallischen Bindung!

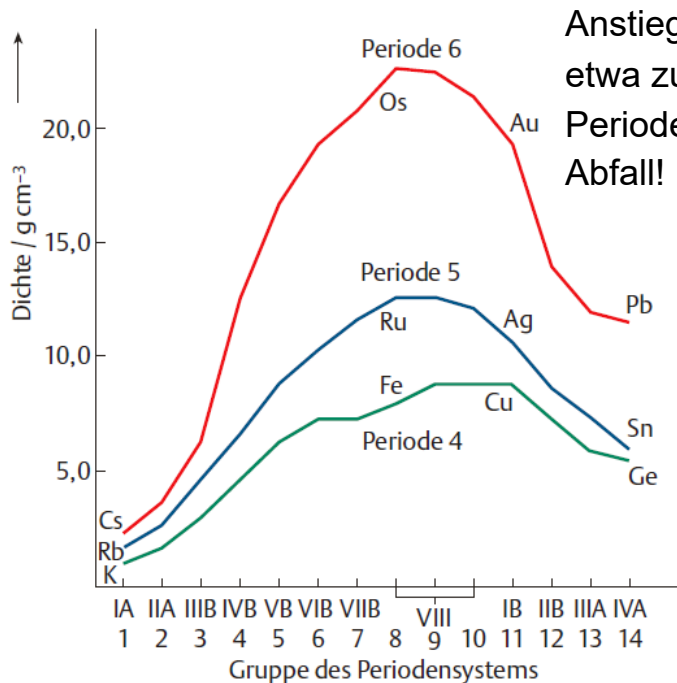


Abb. 29.1 Dichten der Metalle der 4., 5. und 6. Periode.

Anstieg des **Dichten** bis etwa zur Hälfte der Periode, dann wieder Abfall!

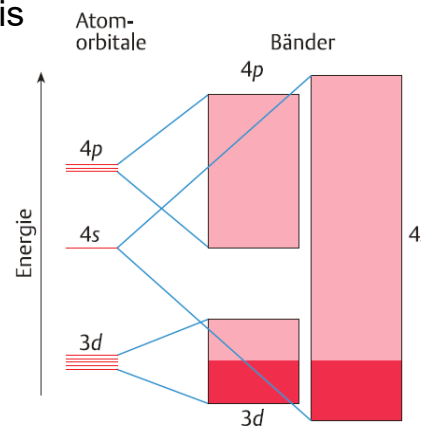
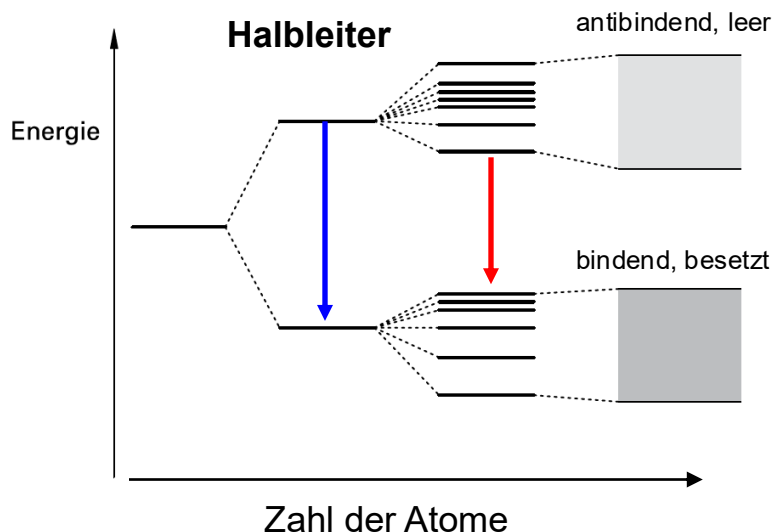


Abb. 29.3 Bänder bei Elementen der 4. Periode. Dunkle Farbe markiert den besetzten Bereich bei 6 Valenzelektronen pro Atom (im 3d-Band sind die einzelnen Energieniveaus erheblich dichter gedrängt als im 4s-Band, es kann 5-mal so viele Elektronen aufnehmen).

Nicht vergessen: Der Überlapp zwischen s-Orbitalen ist meist höher als zwischen p-Orbitalen und der wieder höher zwischen d-Orbitalen... Daher sind die Aufsplittings in Bänder verschieden breit!

Ab mehr als Hälfte der Periode: Besetzung antibindender MOs im Band und Destabilisierung der metallischen Bindung!

Betrachten wir nun nochmal den Fall eines Halbleiters:

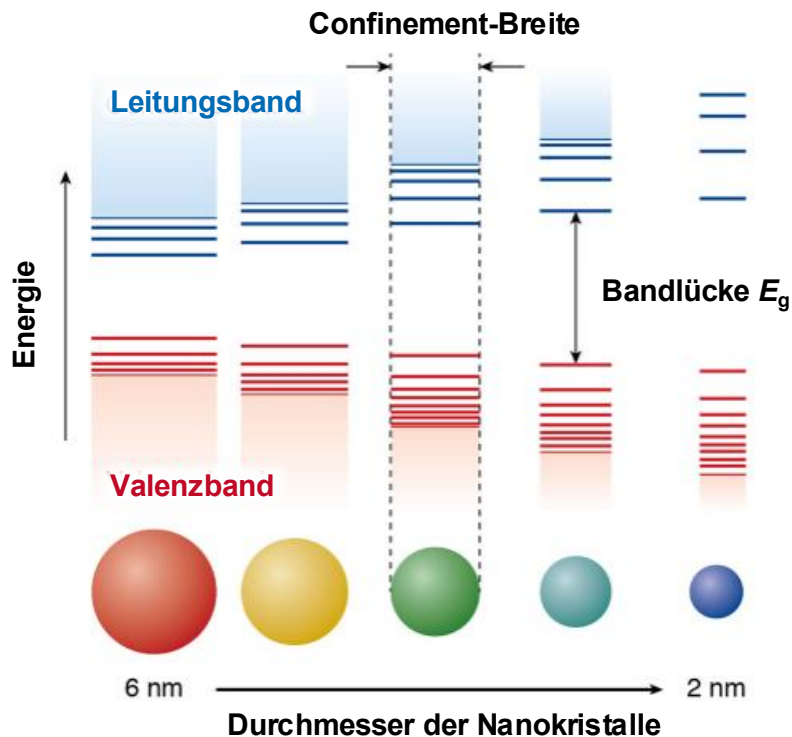


1. Werden die halbleitenden **Festkörper klein genug**, sind die Zustände wieder **diskret**!

2. Bei **weiter sinkender** Größe steigt die Energielücke zwischen höchstem besetzten und niedrigstem unbesetzten Zustand an!

→ **blauverschobene Lumineszenz**

Vorsicht: Hier brauchen wir nicht mit Komplementärfarben argumentieren, Lumineszenz ist **emittiertes** Licht, das wir direkt sehen! Ist also das emittierte Licht rot, wirkt die Farbe auch rot!



CdSe-Quantenpunkte



Zwischenfrage: Wie könnten Sie noch die Bandlücke variieren?

Nobelpreis für Chemie 2023



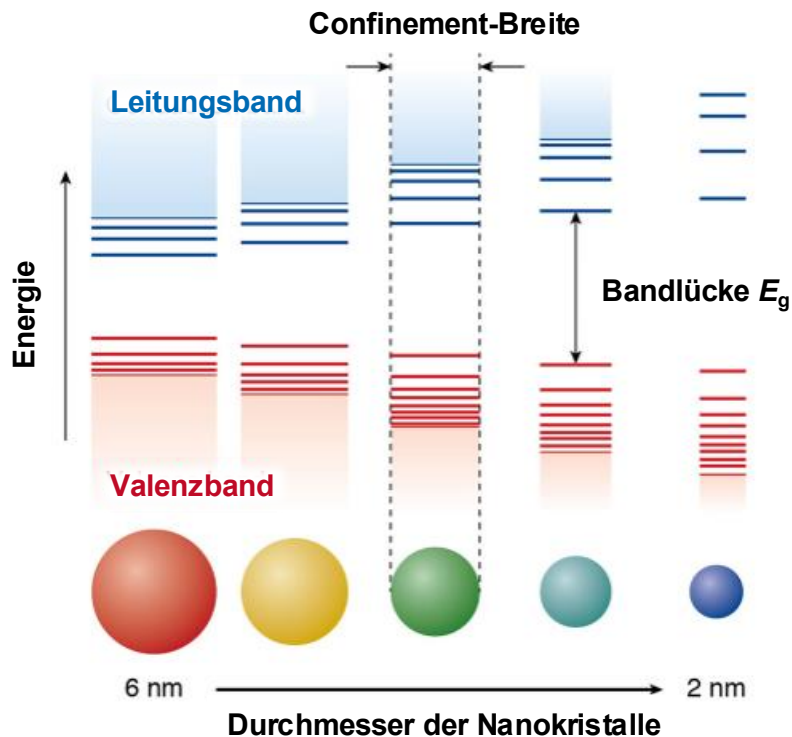
Moungi Bawendi



Aleksei Ekimov



Louis Brus

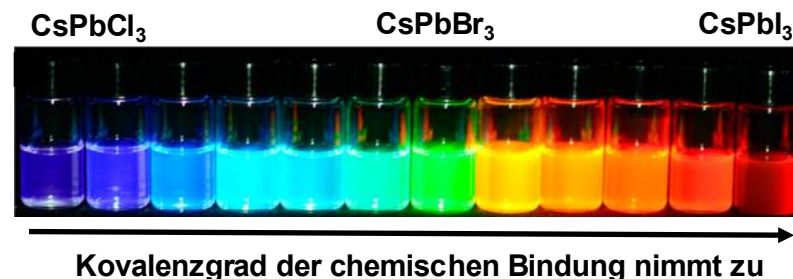


CdSe-Quantenpunkte



Zwischenfrage: Wie könnten Sie noch die Bandlücke variieren?

Perowskit-Quantenpunkte



Welle-Teilchen-Dualismus elegant genutzt!

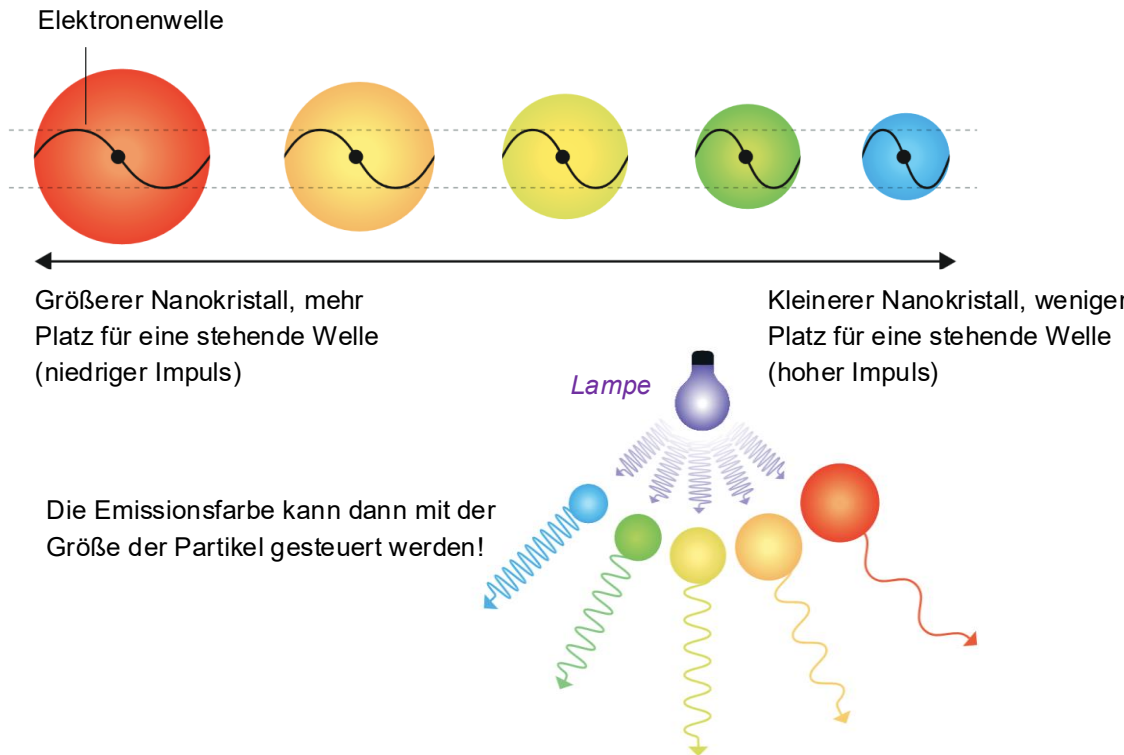
Nobelpreis für Chemie 2023

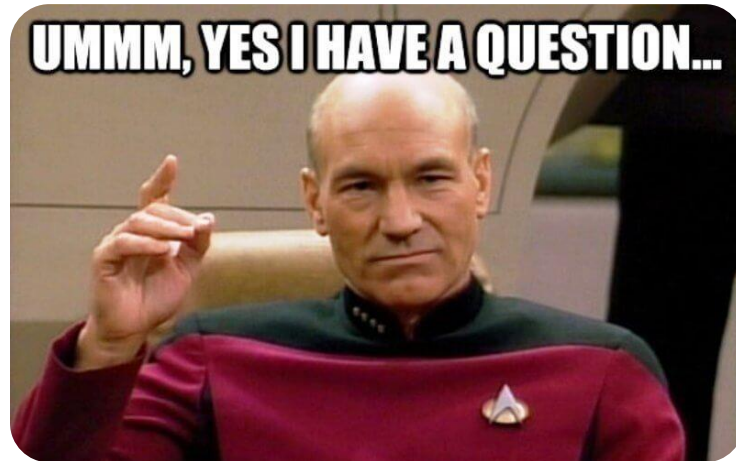


Moungi Bawendi Louis Brus



Aleksei Ekimov





Fragen?