

## Zur Vorlesung „Grundlagen der Materialwissenschaft“

### Online-Lesehilfe 2: Forts. Bindungspotential, Bindungstypen

#### Inhalt

#### Unterkapitel 2.1 (in Forts.): Bindungspotential und erste Eigenschaften

##### 2.1.3 Bindungspotentiale und weitere Eigenschaften

##### 2.1.4 Vom Bindungspotential zum Kristall

#### Unterkapitel 2.2: Bindungstypen und Eigenschaften

##### 2.2.1 Die Ionenbindung

##### 2.2.2 Die kovalente Bindung

##### 2.2.3 Die Metallbindung

##### 2.2.4 Sekundäre Bindung und Verallgemeinerung

#### **Unterkapitel 2.1 (Fortsetzung): Bindungspotential und erste Eigenschaften**

##### 2.1.3 Bindungspotentiale und weitere Eigenschaften

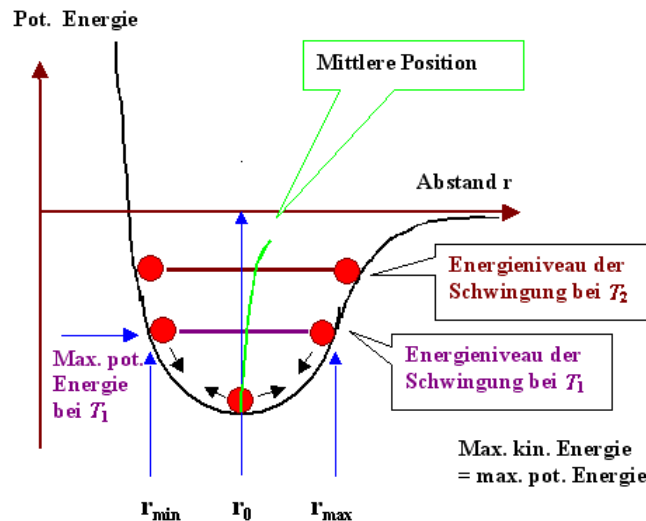
In diesem (ebenfalls grundlegenden) Abschnitt geht es darum, wie weitere **makroskopische** Eigenschaften mit dem **atomaren** Bindungspotential zusammenhängen (Frequenz der Gitterschwingungen, thermischer Ausdehnungskoeffizient, max. Bruchspannung bzw. -dehnung).

Wie sich die Frequenz  $\nu$  (griech. Kleinbuchstabe „nü“) der Gitterschwingungen aus dem Potential ergibt, wird in einer Übungsaufgabe im Detail behandelt; das Ergebnis ist  $\omega = 2\pi\nu = (U_0 n m / m_{\text{Atom}})^{1/2} / r_0$ ; dabei ist  $m_{\text{Atom}}$  die Masse des schwingenden Atoms. Die relevante Größenordnung der Gitterschwingungsfrequenzen eines Festkörpers ist  **$10^{13} \text{ Hz} = 10 \text{ THz}$** .

Die um ihre Gleichgewichtslage schwingenden Atome besitzen kinetische und potentielle Energie. Über die Bindungen zu den Nachbaratomen kann diese Energie zwischen den Atomen in zufälliger Weise umverteilt werden; insgesamt gesehen, ist sie statistisch verteilt. Diese Form der inneren Energie nennt man **thermische Energie**; die Temperatur eines Körpers ist direkt proportional zu seiner thermischen Energie. Über alle Atome gemittelt, beträgt diese thermische Energie **pro einzeltem Atom** etwa  **$k_B T$**  (später werden wir eine genauere Formel kennenlernen), mit der Boltzmannkonstante  $k_B$  und der absoluten Temperatur  $T$ .

Das Schwingen um die Gleichgewichtslage bedeutet anschaulich, daß sich das Atom in seinem Potentialtopf hin und her bewegt; die maximale Auslenkung ergibt sich aus der zur Verfügung stehenden Energie. Weil diese  $k_B T$  beträgt, nimmt die maximale Auslenkung mit steigender Temperatur zu (siehe Graphik; dort  $T_2 > T_1$ ). Wegen der **Asymmetrie** des Potentialtopfs verändert sich dabei auch der Mittelwert der atomaren Position: Er nimmt mit steigender Temperatur zu. Das erklärt rein qualitativ den Vorgang der **thermischen Ausdehnung**.

Verwendet man das Modellpotential aus Abschnitt 2.1.1, erhält man eine Antiproportionalität des Koeffizienten der thermischen Ausdehnung zur Schmelztemperatur; auch dieser Zusammenhang findet sich in gemessenen Daten. Anhand des Bindungspotentials ist klar, daß das kein Zufall ist: Je tiefer der Potentialtopf, desto geringer seine Asymmetrie.



Das Maximum der Kraft, die für das Auseinanderreißen der Bindung aufzubringen ist, liegt im Wendepunkt des Modellpotentials (siehe Übungsaufgabe). Die zugehörige Dehnung ist die max. Bruchdehnung; sie liegt in diesem Modell bei knapp unter 30 %. Diese Vorhersage des Modells stimmt nicht mit dem Verhalten realer Materialien überein, weil letztere wegen der unausweichlich vorhandenen Kristallbau-Defekte bereits bei kleineren Kräften bzw. geringerer Dehnung reißen. (Diesen Defekten werden wir uns später etwas näher widmen.)

#### 2.1.4 Vom Bindungspotential zum Kristall

Die Bindungspotentiale realer Materialien unterscheiden sich bezüglich einer wichtigen, zwei große Klassen bildenden Eigenschaft: Das Bindungspotential kann von der Richtung zum Nachbaratom abhängen, oder es kann davon unabhängig sein. Kurz und bündig spricht man von **gerichteter** bzw. **ungerichteter** Bindung. Beide Typen können Kristalle bilden.

Bei einer ungerichteten Bindung können so viele Nachbaratome andocken, wie sie eben Platz finden. Daher ist die Größe der Atome mit entscheidend dafür, wie sie sich im Festkörper anordnen. Atome einer Sorte bilden wegen ihrer identischen Größe eine **dichteste Kugelpackung**; unterschiedliche Atome ordnen sich so an, daß ein gegebenes Volumen von möglichst vielen ausgefüllt wird (wobei die Gesamtladung bei Ionen aber insgesamt null bleibt).

Bei gerichteten Bindungen kommt noch die **Anzahl** der Vorzugsrichtungen für eine Bindung als weitere unterscheidende Eigenschaft hinzu. Das sind die Richtungen, in denen das Bindungspotential die tiefsten Minima hat; diese Richtungen können mit „Bindungsarmen“ der Atome veranschaulicht werden. Je nach deren Anzahl ergeben sich Moleküle (1 Arm), Ketten (2 Arme) oder eine zwei- bzw. dreidimensionale Struktur (3 oder mehr Arme). Ein sehr typischer Fall bei Materialien, die für die Elektronik relevant sind, ist der von 4 Bindungsarmen, die tetraedrisch ausgerichtet sind; dies führt z. B. beim Silizium zu einem Kristall mit der sogenannten Diamantstruktur. (Wir werden uns das später noch näher anschauen.)

### Unterkapitel 2.2: Bindungstypen und Eigenschaften

Daß es überhaupt Bindungen zwischen den Atomen gibt, liegt am Bindungspotential: Je größer die Bindungsenergie, desto tiefer die Gesamtenergie, und desto stabiler die Bindung – weil dann mehr Energie aufgebracht werden müßte, um die Bindung wieder zu lösen.<sup>1</sup> Die meisten Bindungen folgen einer einfachen Grundregel: *Wenn die Elektronenkonfiguration der beteilig-*

<sup>1</sup> Analog dazu führt schon jedwede Absenkung der Gesamtenergie zu einem stabileren Zustand des betreffenden Systems, und daher ist die Möglichkeit zur Energieminimierung eine „treibende Kraft“ für alle Art von Veränderungen, nicht nur für das Eingehen von Bindungen!

*ten Atome durch das Eingehen einer Bindung edelgasähnlicher wird, gibt es eine Bindung.*

### 2.2.1 Die Ionenbindung

Die Ionenbindung ist eine rein elektrostatische Bindung zwischen zwei (oder mehr) Ionensorten. Dabei muß in der Energiebilanz auch die Ionisierung der beteiligten Atome berücksichtigt werden. In einem ionisch gebundenen Kristall ist das anziehende Potential fast identisch zum Coulomb-Potential zwischen zwei Ladungen; es wird bloß durch die für den jeweiligen Kristall maßgebliche Madelungkonstante modifiziert (Näheres dazu im Abschnitt 2.1.1). Ionenkristalle sind durchsichtig, und es sind Isolatoren: Sie haben keine freien Elektronen.

### 2.2.2 Die kovalente Bindung

Kovalente Bindungen in Reinkultur liegen vor, wenn sich zwei gleichartige Atome verbinden, die beide zu wenig Elektronen haben. Typische Beispiele sind folgende Gase:  $H_2$ ,  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , außerdem Festkörper aus Ge, Si, C (in Form von Diamant). Die Bindung ist gerichtet; allgemein gilt: Zahl der Bindungsarme = Zahl der freien Valenzen = Zahl der an der Bindung beteiligten Elektronenpaare (von beiden Partnern stammt jeweils ein Elektron). Bei kovalenten Bindungen zwischen unterschiedlichen Atomen sind die Elektronen nicht symmetrisch verteilt, daher besitzt eine solche Bindung zusätzlich noch einen ionischen Anteil. Das betrifft Festkörper wie GaN, GaAs, InP, ZnO usw. Kovalente Bindungen einer Atomsorte können unterschiedlich sein: Kohlenstoff als Graphit hat nur 3 koplanare Bindungsarme, was zu Graphenschichten führt; zwischen den Schichten wirken sekundäre Bindungen (siehe unten).

Kovalent gebundene Kristalle sind Isolatoren, denn sie haben keine freien Elektronen, weil alle für die Bindungen benötigt werden. Die Kristalle sind durchsichtig für Licht mit einer Photonenenergie  $h\nu$ , die kleiner ist als die Energie, die benötigt wird, um Elektronen aus ihren Bindungen zu reißen. Diese Energie ist für jedes Material spezifisch; wir werden sie näher kennenlernen, und dazu benötigen wir etwas Quantenmechanik (→ Unterkapitel 2.3).

### 2.2.3 Die Metallbindung

Die Metallbindung tritt auf, wenn sich Atome verbinden, die „zu viele“ Elektronen haben. Die Atome geben ihre überschüssigen Elektronen an den entstehenden Festkörper ab; es bildet sich eine Art Elektronengas. In diesem negativ geladenen Elektronengas sitzen die positiv geladenen Ionenrümpfe wie die Rosinen im Teig. Obwohl sich die Ionen abstoßen, vermittelt das negativ geladene Kontinuum des Elektronengases eine Bindungskraft. Die Bindung ist ungerichtet, und wegen der vielen freien Elektronen (mind. 1 pro Atom) sind Metalle einerseits gute Leiter, andererseits undurchsichtig. (Durchsichtige Leiter sind Ausnahmen!)

### 2.2.4 Sekundäre Bindung und Verallgemeinerung

Sekundäre Bindungen sind die Van-der-Waals-Bindung und die Wasserstoffbrückenbindung, relevant z. B. für Edelgaskristalle und für Eis. Bei diesen Bindungen ändert sich die Elektronenkonfiguration nicht. Die Van-der-Waals-Bindung beruht auf der Wechselwirkung zwischen Dipolen, und die Wasserstoffbrücke ist eine Spezialform der ionischen Bindung: Wenn ein H-Atom durch eine anderweitige Bindung partiell ionisiert ist und eine lokale positive Ladung hat, kann zusätzlich ein (partiell) negativ geladenes Atom gebunden werden. – Im allgemeinen Fall gibt es Mischformen zwischen allen Bindungstypen; so kann z. B. eine Metallbindung bei zusätzlichen kovalenten Anteilen gerichtet sein (das ist u. a. relevant bei Eisen).