

A large, semi-transparent silhouette of a person's head and shoulders, facing right, is positioned on the left side of the slide. The person appears to be holding a book or a folder.

# Festkörper- und Materialchemie

18.12.2025

Jun.-Prof. Dr. Markus Suta

*Anorganische Photoaktive Materialien*  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf



[www.photoaktivematerialien.hhu.de](http://www.photoaktivematerialien.hhu.de)



[markus.suta@hhu.de](mailto:markus.suta@hhu.de)



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

# Heutiger Ablaufplan

---

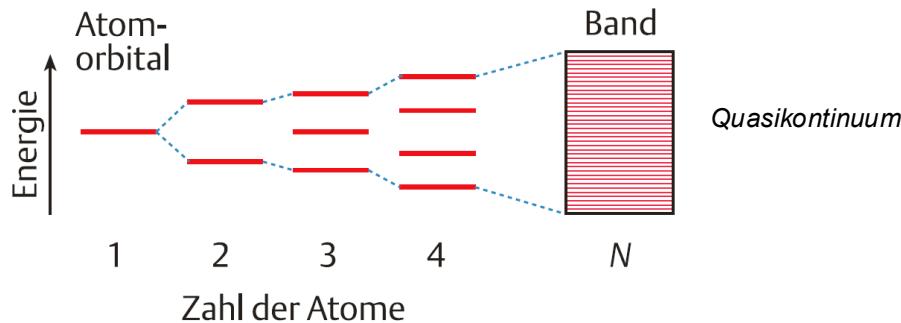
Lernziel für heute:

- $p$ - $n$ -Übergänge, LEDs und Photovoltaik
- Gruppe 14 – Besondere elektronische Eigenschaften

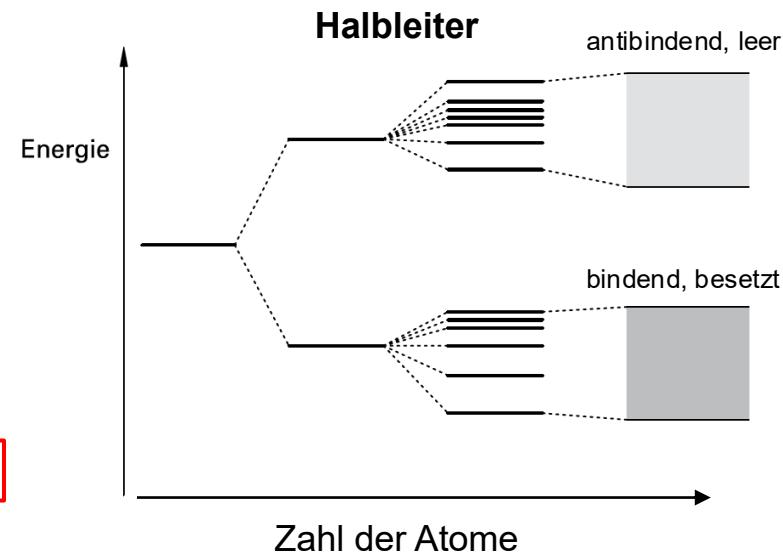
# Wiederholung: Die metallische Bindung

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!

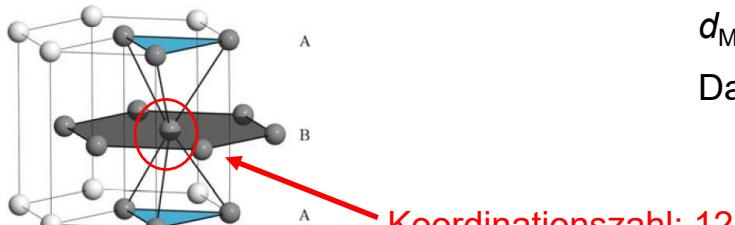
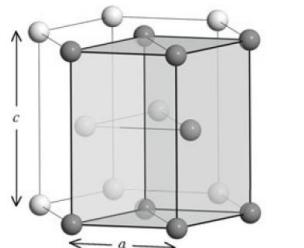


# Wiederholung: Wodurch kennzeichnet sich ein Metall?

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

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

Beispiel: Mg (*hcp*)



$$d_{\text{Mg-Mg}} \text{ (lt. Röntgenstrukturanalyse)} \sim 3.2 \text{ \AA}$$

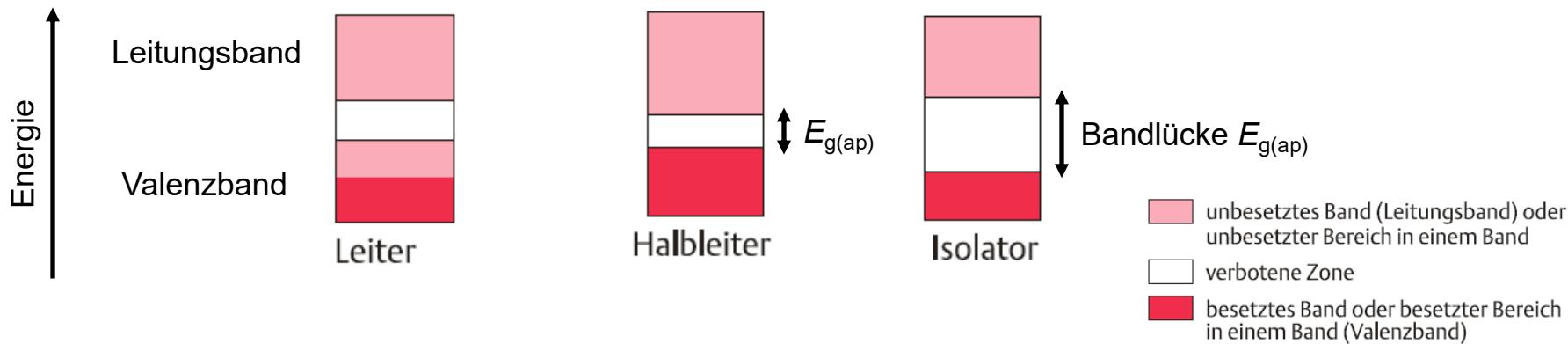
$$\text{Dazu zu vergleichen: } 2r(\text{Mg}^{2+}) \sim 1.8 \text{ \AA}$$

Koordinationszahl: 12

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

- **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:



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) **Kationenrümpefe schwingen mit steigender Temperatur** stärker hin und her – macht den Kristall dynamisch und die Elektronen werden eher daran gestreut → **Leitfähigkeit sinkt mit wachsender Temperatur**

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

**T-Abhängigkeit der Leitfähigkeit von Metallen**

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

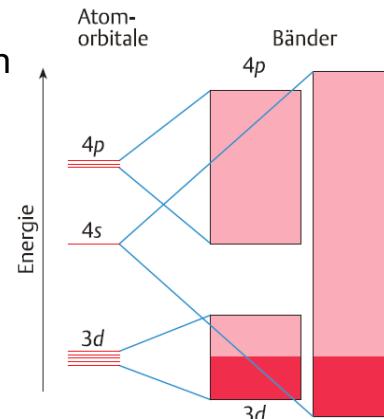
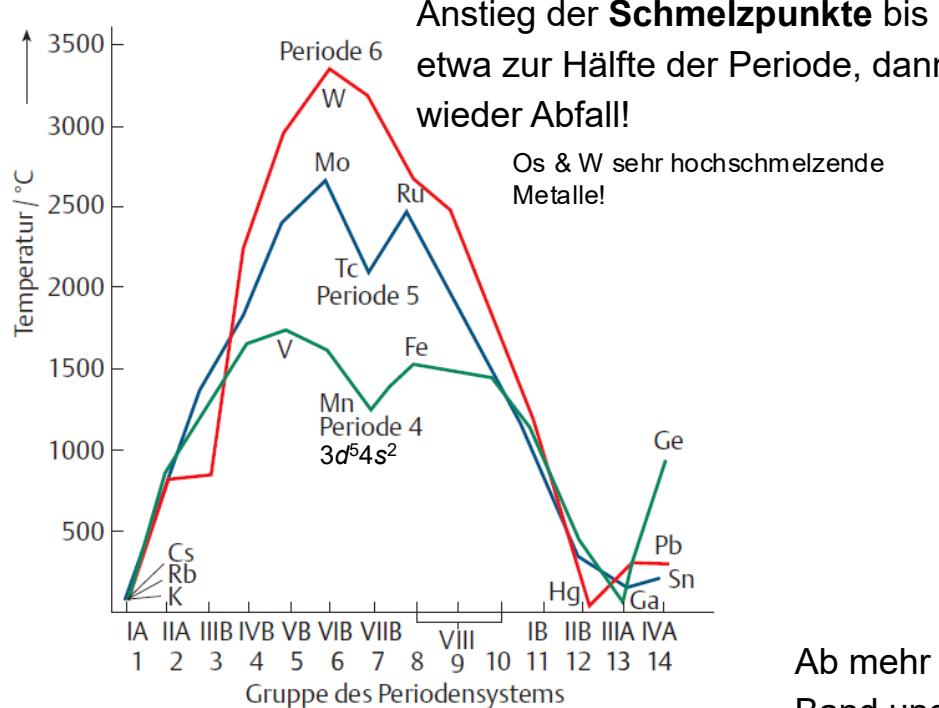
$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right)$$

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** mit **wachsender Temperatur**
- **Halbleiter:** Leitfähigkeit **steigt** mit **wachsender Temperatur**

# Wiederholung: Physikalische Eigenschaften von Metallen

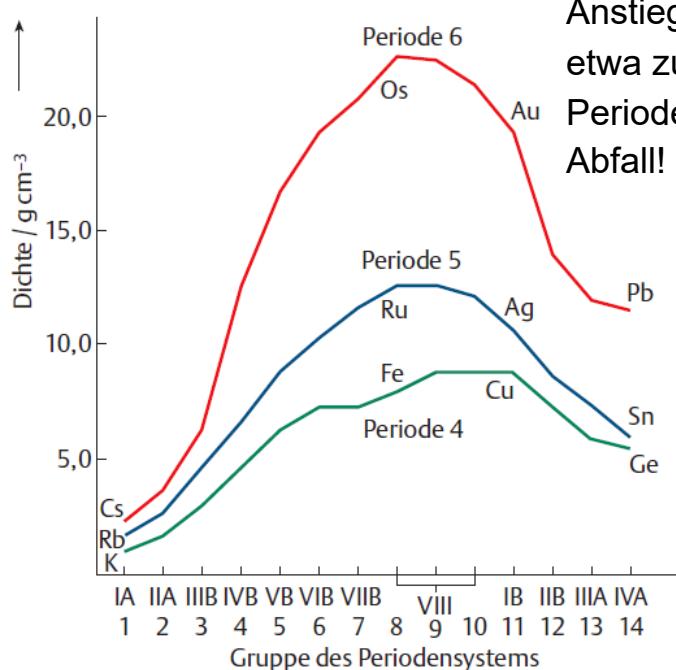


**Nicht vergessen:** Der Überlapp zwischen s-Orbitalen ist meist höher als zwischen p-Orbitalen und der wieder höher zwischen d-Orbitalen... Daher sind die Aufspaltungen in Bänder verschieden breit!

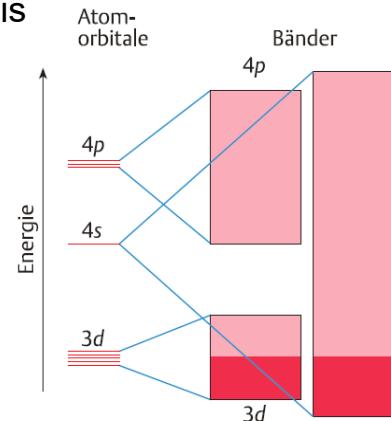
Abb. 29.3 Bänder bei Elementen der 4. Periode. Dunkle Farbe markiert den besetzten Bereich bei 6 Valenzelektronen pro Atom (im 3d-Band sind die einzelnen Energieniveaus erheblich dichter gedrängt als im 4s-Band, es kann 5-mal so viele Elektronen aufnehmen).

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

# Wiederholung: Physikalische Eigenschaften von Metallen



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



**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!

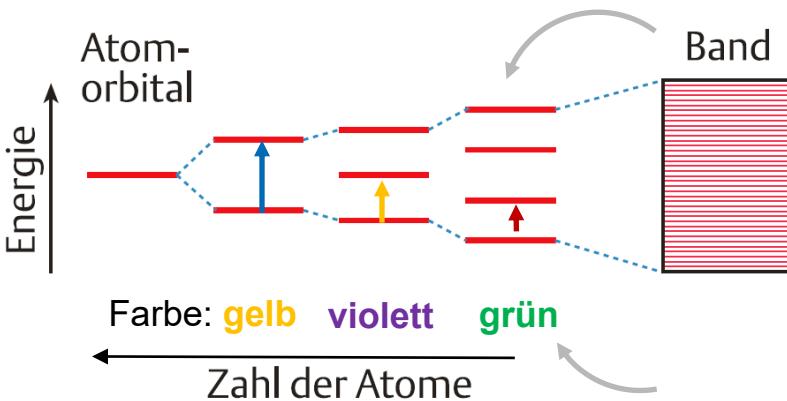
Abb. 29.3 Bänder bei Elementen der 4. Periode. Dunkle Farbe markiert den besetzten Bereich bei 6 Valenzelektronen pro Atom (im 3d-Band sind die einzelnen Energieniveaus erheblich dichter gedrängt als im 4s-Band, es kann 5-mal so viele Elektronen aufnehmen).

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.

# Wiederholung: Plasmonische Nanokristalle

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

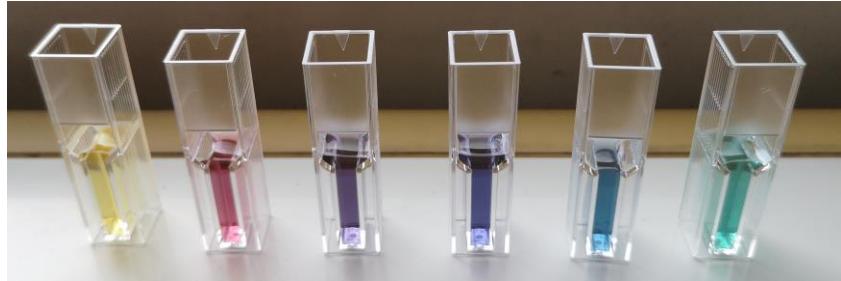
Wir **sehen ja** immer nur den **reflektierten Anteil** des Weißlichts, also den Teil, der gestreut und **nicht absorbiert** wird.

# Wiederholung: Plasmonische Nanokristalle



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

Ag-Nanoprismen (vgl. AC-Masterpraktikum)

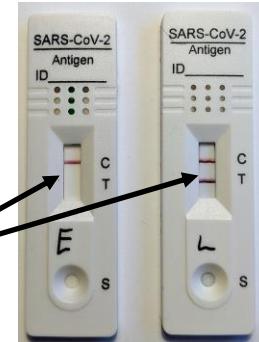


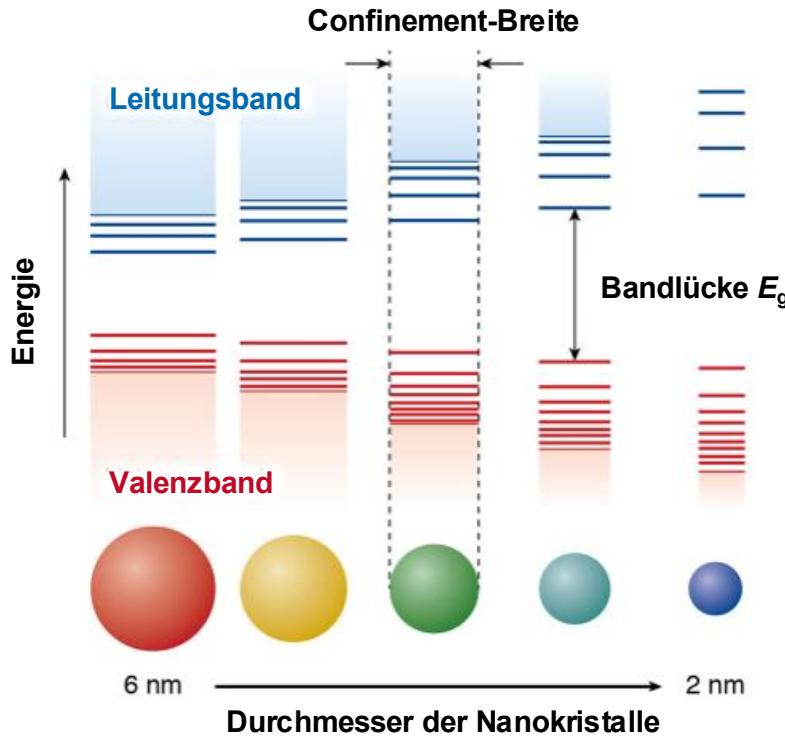
Effektive Größe der Kristallite nimmt zu

© Markus Suta

Moderne Anwendung:  
COVID-19-Antigen-Tests

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

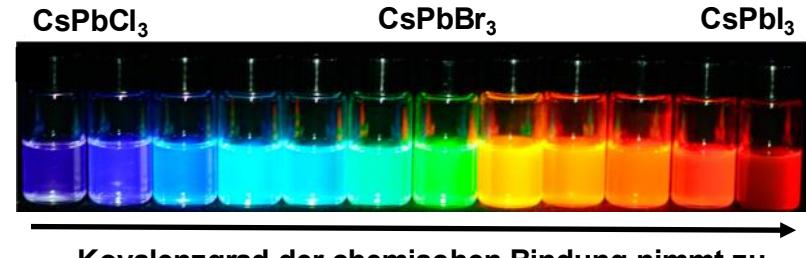




## CdSe-Quantenpunkte

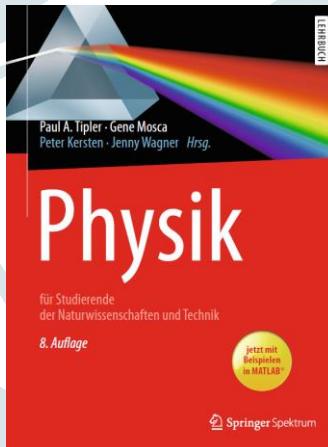


## Perowskit-Quantenpunkte



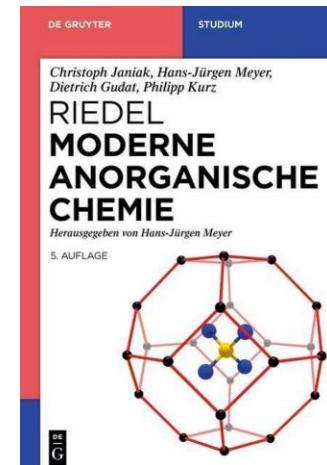
# 7. Metalle & Halbleiter – Elektronische Eigenschaften

## Lehrbuchempfehlungen:

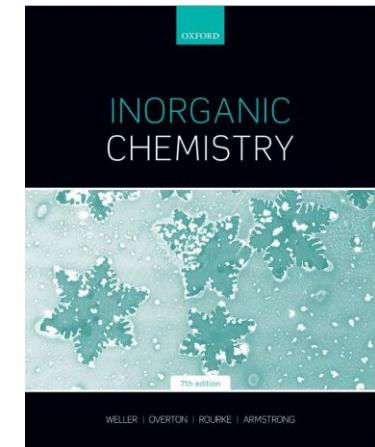


Als e-Book aus  
der ULB erhältlich

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



Springer Verlag, Kapitel 37



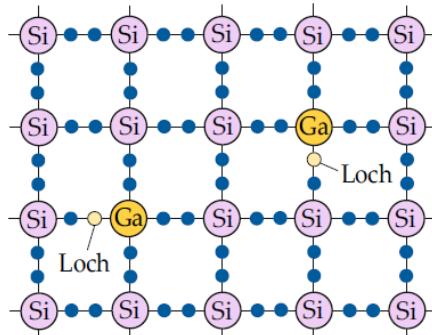
De Gruyter Verlag, Kapitel 1.2.2

Oxford Verlag, Kapitel 2 & 4

# Wie kann die Leitfähigkeit von Halbleitern gesteigert werden?

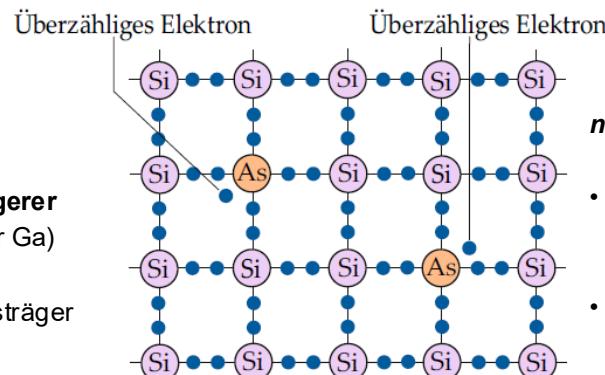
Bei einigen Halbleitern sind die Bandlücken  $E_g$  groß und die elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur eher gering!

Eine Möglichkeit die Leitfähigkeit zu steigern, ist eine sogenannte **n- oder p-Dotierung** mit Atomen anderer Valenzelektronenzahl! Eine **Dotierung** ist eine **gezielte/zweckmäßige Verunreinigung**.



## p(positive) Dotierung:

- Dotierung mit Atom **geringerer** Valenzelektronenzahl (hier Ga)
- Leitung **positiver** Ladungsträger (sog. Löcher)

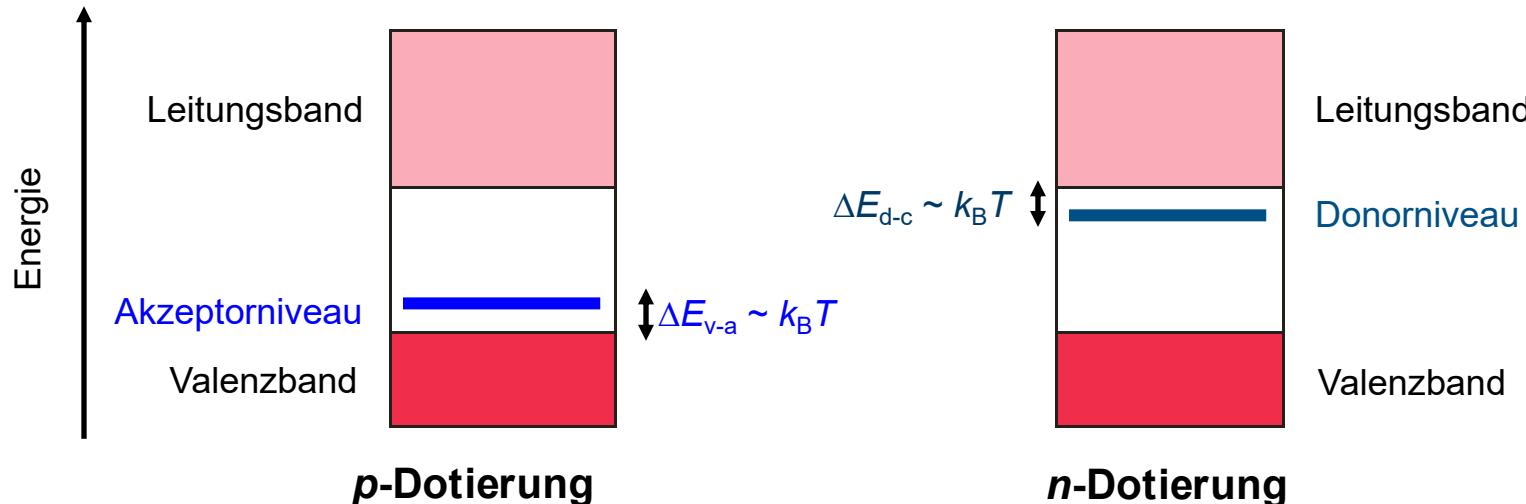


## n(negative) Dotierung:

- Dotierung mit Atom **höherer** Valenzelektronenzahl (hier As)
- Leitung **negativer** Ladungsträger (Elektronen)

# Wie kann die Leitfähigkeit von Halbleitern gesteigert werden?

Im Bändermodell äußert sich das in der Bildung sogenannter (lokalisierter) **Akzeptor- (*p*-Dotierung)** oder **Donor- (*n*-Dotierung) Niveaus:**

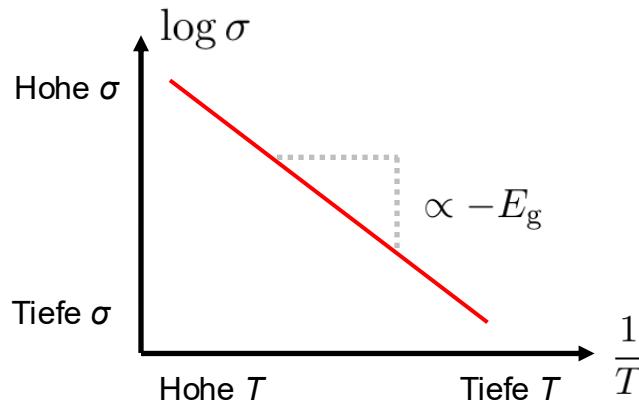


Zum Gefühl: 1 Bor-Atom auf  $10^6$  Si-Atome (Dotierungsgrad 1 ppm!) erhöht die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur um bereits 5 – 6 Größenordnungen!

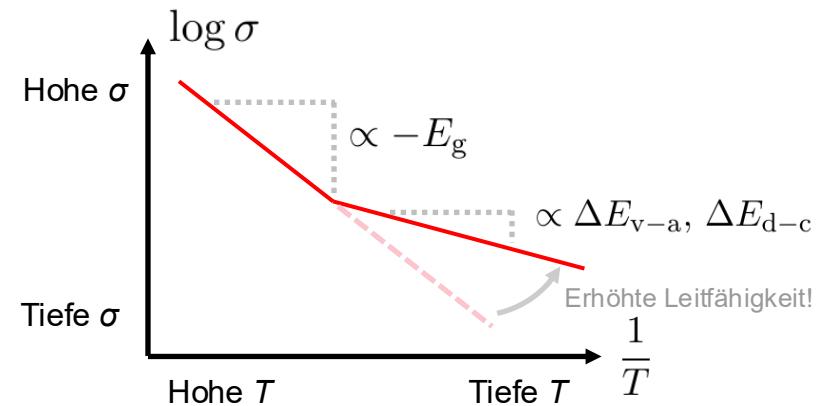
**Zusatzfrage:** Welcher Art der Dotierung entspricht das nochmal?

# Wie kann die Leitfähigkeit von Halbleitern gesteigert werden?

**Intrinsische** Halbleiter und **extrinsische** (dotierte) Halbleiter unterscheiden sich in der temperaturabhängigen Leitfähigkeit:



Intrinsischer Halbleiter



Extrinsischer (dotierter) Halbleiter

Die Dotierung muss nicht zwingend mit einem anderen Element stattfinden, sondern kann auch indirekt erfolgen, wenn Anionen- bzw. Kationenmangel vorliegt. Dann liegt das Kation in mehreren Oxidationsstufen vor.

## Beispiele:

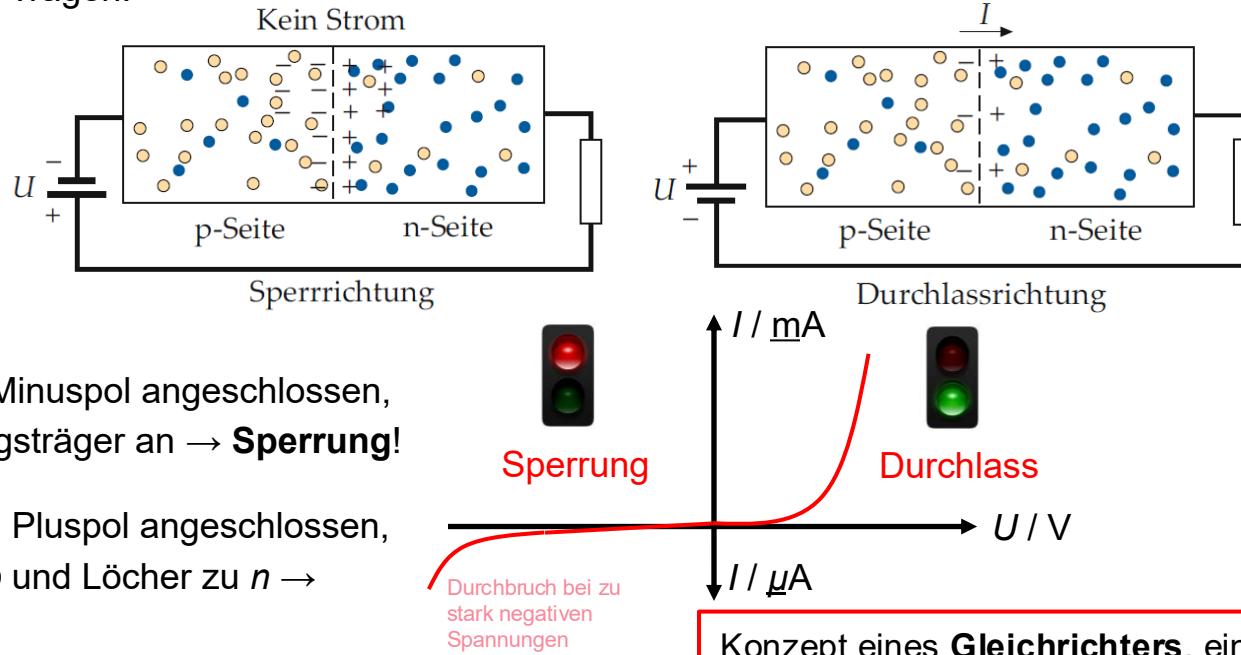
- $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_{1-x}$  ( $x < 1$ ) → **n-Halbleiter**, denn für die Ladungsneutralität muss ein Teil des  $\text{Cu}^{\text{II}}$  zu  $\text{Cu}^{\text{I}}$  reduziert worden sein: z.B.  
 $\text{CuO}_{0.9} \equiv \text{Cu}_{10}\text{O}_9 = \text{Cu}^{\text{II}}_8\text{O}_8 + \text{Cu}^{\text{I}}_2\text{O}$
- $\text{Mn}^{\text{II}}_{1-x}\text{O}$  ( $x < 1$ ) → **p-Halbleiter**, denn für die Ladungsneutralität muss ein Teil des  $\text{Mn}^{\text{II}}$  zu  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  oxidiert worden sein: z.B.  
 $\text{Mn}_{0.9}\text{O} \equiv \text{Mn}_9\text{O}_{10} = \text{Mn}^{\text{II}}_8\text{O}_8 + \text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2$

Halbleiter mit **hohen Oxidationsstufen** der **Metallatome** neigen zu **n-Dotierung**, da die Metallatome leicht reduziert werden können (Elektronenüberschuss, Lochmangel) → „**Anionenmangel**“ oder „**Kationenüberschuss**“

Halbleiter mit **niedrigen Oxidationsstufen** der **Metallatome** neigen zu **p-Dotierung**, da die Metallatome leicht oxidiert werden können (Elektronenmangel, Lochüberschuss) → „**Kationenmangel**“ oder „**Anionenüberschuss**“

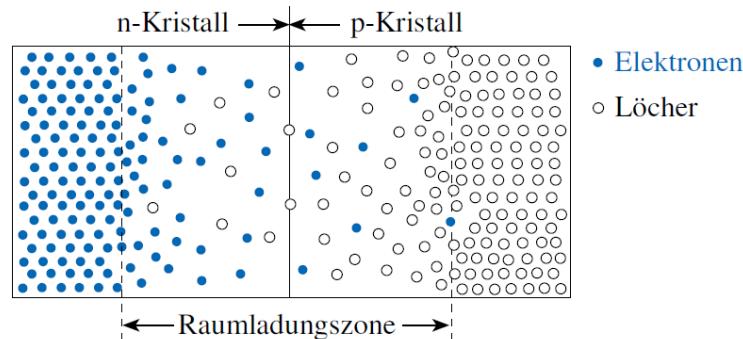
# p-n-Übergang und Photovoltaik vs. LEDs

Die wahre Stärke dotierter Halbleiter kommt eigentlich vor allem durch die Zusammenführung eines p- und n-dotierten Halbleiters zum Tragen:



- Wird n an Pluspol, p an Minuspol angeschlossen, sammeln sich die Ladungsträger an → **Sperrung!**
- Wird n an Minuspol, p an Pluspol angeschlossen, wandern Elektronen zu p und Löcher zu n → **Stromfluss!**

Die wahre Stärke dotierter Halbleiter kommt eigentlich erst durch die Zusammenführung eines p- und n-dotierten Halbleiters zum Tragen:



## Leuchtdiode (LED):

- Schalte Diode in **Vorwärtsrichtung**, um Elektronen und Löcher in Raumladungszone zueinander zu führen
- Elektron-Loch-Rekombination unter **Aussendung von Licht**

## Solarzelle/Photodiode:

- Strahle Licht ein, um Ladungsträger zu generieren
- Schalte Diode in **Sperrrichtung**, um Ladungsträger zu akkumulieren und Stroms mit Widerstand abzugreifen

# Exkurs: Photovoltaik

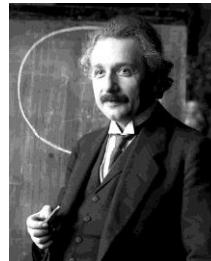


- Der Halbleiter für die Photovoltaik: **Silicium**
- Industrielle Bedeutung:
  - a) Silicate auf der Welt in Unmengen verfügbar
  - b) Si lässt sich leicht dotieren und in Scheiben (*Wafer*) prozessieren

## Nachteile von Si:

- Die Bildung von Ladungsträgern durch Licht in Si ist durch Auswahlregeln nicht optimal, es läuft etwas ineffizient (sogenannter **indirekter Halbleiter**)
- **Sehr anfällig für Kristalldefekte**, erfordert hochreine Arbeitsbedingungen!

Ihm verdanken wir die Entdeckung des zugrundeliegenden photovoltaischen Effekts:



Nobelpreis für  
Physik 1921

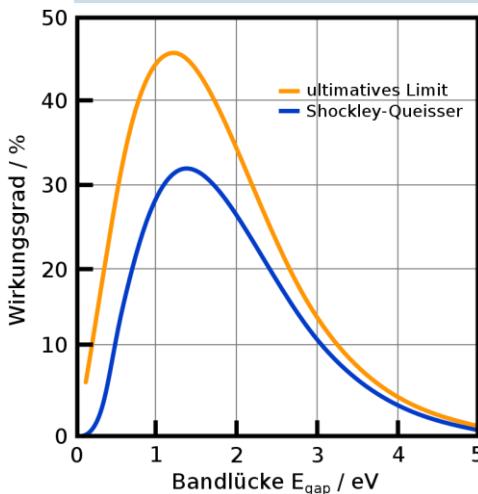
*Albert Einstein*  
(1879 – 1955)

Jan Czochralski  
(1885 – 1953)



Si-Einkristall aus dem  
**Czochralski-Verfahren**

# Exkurs: Photovoltaik



„Problem“ jeder *p-n*-Solarzelle: Solarzellen haben selbst auch eine Temperatur und mit gewisser Wahrscheinlichkeit können die generierten Ladungsträger wieder rekombinieren und thermisch abstrahlen

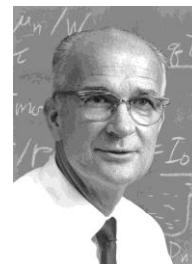
→ **Shockley-Queisser-Limitierung**

Si hat eine schon fast „perfekte“ Bandlücke von etwa 1.15 eV → max. mögliche Licht-zu-Strom-Konversionseffizienz von etwa 32%!

siehe: W. Shockley, H.-J. Queisser, *J. Appl. Phys.* **1961**, 32, 510-519, doi:10.1063/1.1736034

*Ultimatives Limit*: Jede *p-n*-Zelle hat eine endliche Bandlücke und nur Licht mit mindestens dieser Energie kann von der Solarzelle in elektrische Leistung umgesetzt werden

- Hohes E<sub>g</sub>: Wenige Elektronen, aber mit hoher Energie
- Kleines E<sub>g</sub>: Wenig Energie, aber dafür viele Elektronen  
→ Kompromiss, Optimum bei etwa 1.1 eV



**Nobelpreis für  
Physik 1956**  
*William B. Shockley*  
(1910 - 1989)



*Hans-Joachim Queisser*  
(\*1931)

# Exkurs: Perowskite für Solarzellen

Potenzielle Konkurrenten in den letzten Jahren: **(Halogenido-)Perowskite!**

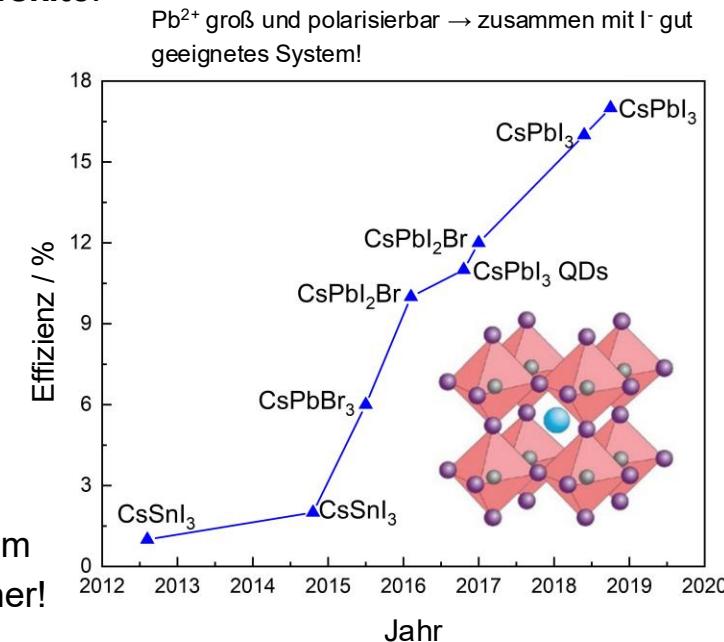
Grund:

- **Direkte Halbleiter** mit chemisch durchstimmbarer Bandlücke  
→ sehr viel effizientere Absorption und Bildung von Ladungsträgern
- Hohe Defekttoleranz (durch die besondere Bandstruktur)

Chemische Idee (vgl. übrigens auch Si):

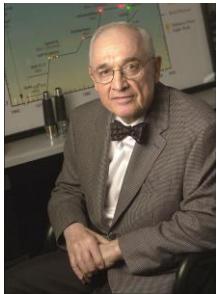
Je höher der **kovalente Bindungsanteil**, desto **kleiner** wird i.A.  
die **Bandlücke**

Grund: Ein Übergang vom Valenz- in das Leitungsband entspricht einem photochemischen Ladungsübertrag → in kovalenten Systemen einfacher!



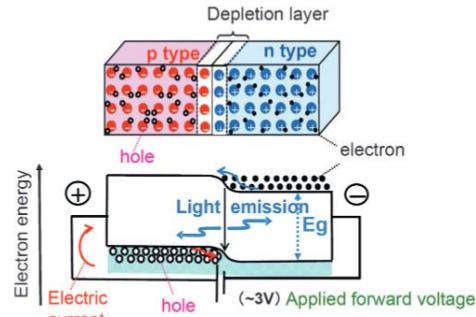
Kürzlicher neuer Rekord: **25.8% Effizienz:**  
H. Min et al., *Nature* **2021**, 598, 444-450, doi:10.1038/s41586-021-03964-8

# Exkurs: Leuchtdioden



Nick Holonyak Jr.  
(\*1928)

IEEE Edison  
Medal 1989



Aus: I. Akasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 7750-7763.

Nobelpreis für Physik 2014



Hiroshi Amano  
(\*1960)



Isamu Akasaki  
(1929 – 2021)



Shuji Nakamura  
(\*1954)

Erfinder der ersten (sichtbaren rot-emittierenden) LED

Volume 1, Number 4

APPLIED PHYSICS LETTERS

1 December 1962

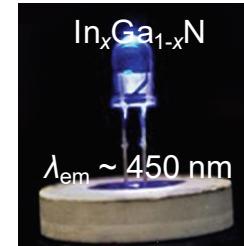
COHERENT (VISIBLE) LIGHT EMISSION FROM  $\text{Ga}(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)$  JUNCTIONS\*

Nick Holonyak, Jr. and S. F. Bevacqua

Advanced Semiconductor Laboratory  
Semiconductor Products Department  
General Electric Company, Syracuse, N. Y.

(Received October 17, 1962)

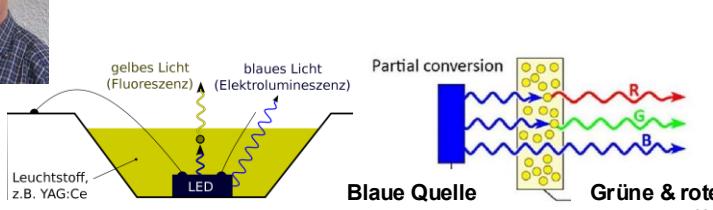
Durchbruch: *p*-Dotierung (mit  $\text{Mg}^{2+}$ ) von  $\text{Ga}^{\text{III}}\text{N}$  zur Herstellung einer blau-emittierenden LED



# Exkurs: Phosphor-konvertierte Weißlicht-LEDs



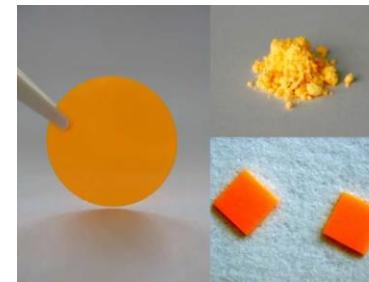
George Blasse  
(1934 – 2020)



<https://de.wikipedia.org/wiki/Leuchtdiode> (Zugriff: 20.05.2023)

J. Cho, J. H. Park, J. K. Kim, E. F. Schubert, *Laser Photon. Rev.* **2017**, 11, 1-17.

## $M_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ ( $M = Sr, Ba$ ) – 1. Generation Rotemitter



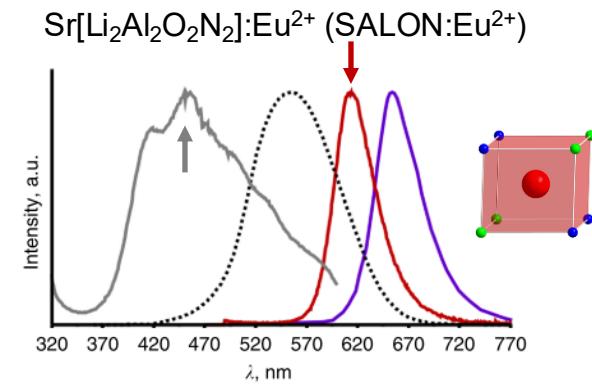
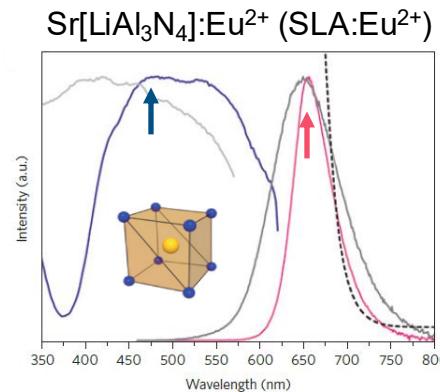
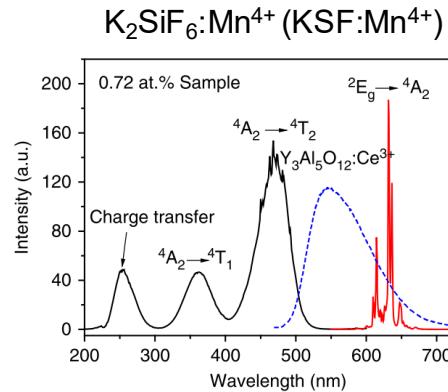
H. Huppertz, W. Schnick, *Acta Cryst. C* **1997**, 53, 1751-1753.

H. A. Höpke, W. Schnick et al., *J. Phys. Chem. Solids* **2000**, 61, 2001-2006.

R. Mueller-Mach et al., *phys. stat. sol. a* **2005**, 202, 1727-1732.

W. Schnick, *Phys. Status Solidi RRL* **2009**, 3, A113-A114.

## Aktuell relevante Rotemitter:

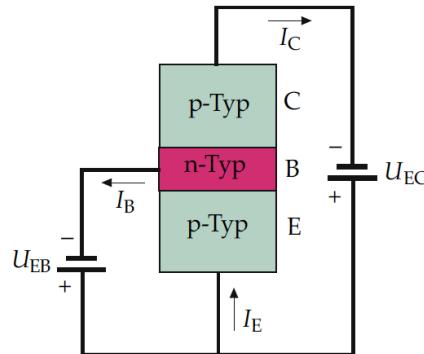


# Transistoren – Stromventile auf Basis von Halbleitern

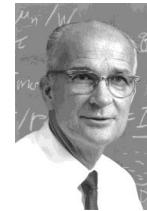
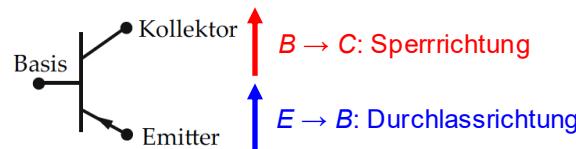
Kombiniert man zwei dotierte Halbleiter einer Sorte (*p* bzw. *n*) mit einem dotierten Halbleiter der anderen Sorte (*n* bzw. *p*), erhält man einen **bipolaren Transistor**.

Nobelpreis für Physik 1956

Beispiel eines bipolaren *pnp*-Transistors:



Schaltzeichen:



William B. Shockley  
(1910 - 1989)



John Bardeen  
(1908 - 1991)



Walter H. Brattain  
(1902 - 1982)

Funktionsprinzip:

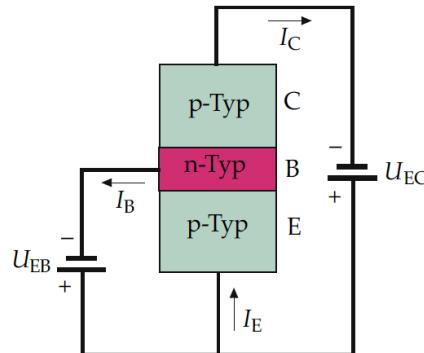
1. Der *p*-Emitter (*E*) ist sehr stark dotiert und bewirkt Löcherfluss hin zur sehr dünnen (~ nm) *n*-dotierten Basis *B*
2. Viele Löcher kommen durch die Basis durch hin zum *p*-dotierten Kollektor *C*, die Löcher werden dann „abgesaugt“
3. Einige Löcher rekombinieren jedoch in Basis *B* und würden dann im *n*-dotierten Halbleiter einen positiven Ladungsüberschuss provozieren → Abzug über Spannung  $U_{EB}$

# Transistoren – Stromventile auf Basis von Halbleitern

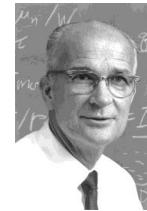
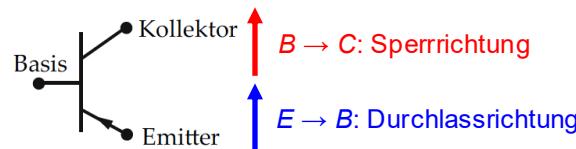
Kombiniert man zwei dotierte Halbleiter einer Sorte (*p* bzw. *n*) mit einem dotierten Halbleiter der anderen Sorte (*n* bzw. *p*), erhält man einen **bipolaren Transistor**.

Nobelpreis für Physik 1956

Beispiel eines bipolaren *pnp*-Transistors:



Schaltzeichen:



William B. Shockley  
(1910 - 1989)



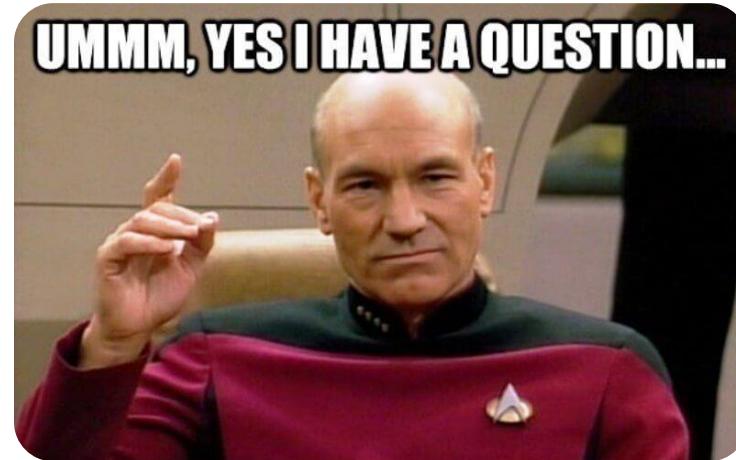
John Bardeen  
(1908 - 1991)



Walter H. Brattain  
(1902 - 1982)

Konsequenz: Kleiner Basisstrom  $I_B$  bewirkt einen verstärkten Kollektorstrom  $I_C$  → bipolare **Transistoren** sind kleinskalige **Signalverstärker** oder **Stromventile**!

**Exkurs:** Transistoren, die nur mit einer Sorte dotierter Halbleiter arbeiten können (entweder *p*- oder *n*-dotierte Halbleiter), heißen **Feldeffekt- oder unipolare Transistoren**. Dabei wird der Kollektorstrom über eine Eingangsspannung fast verlustfrei gesteuert.

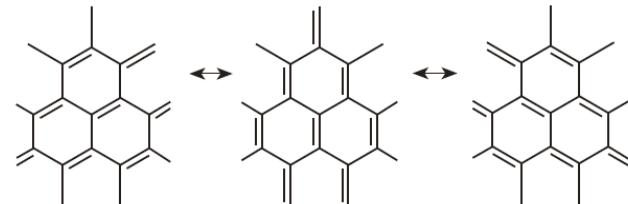
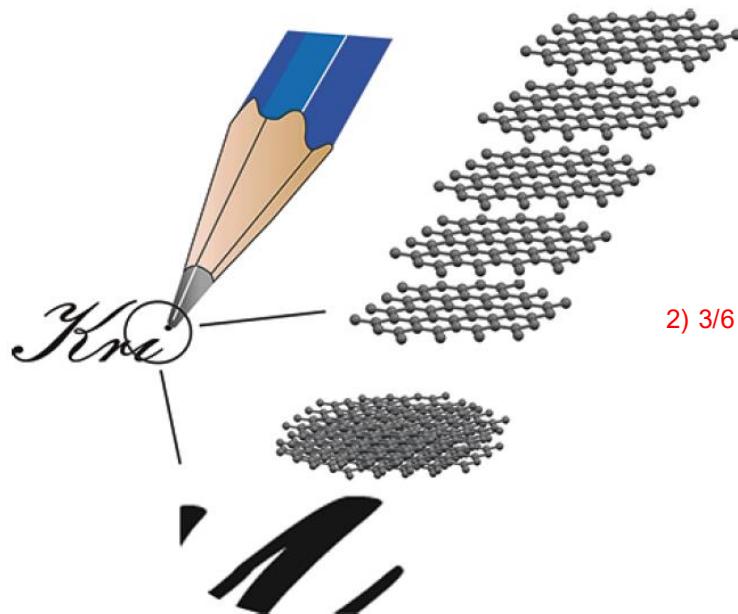


Fragen?

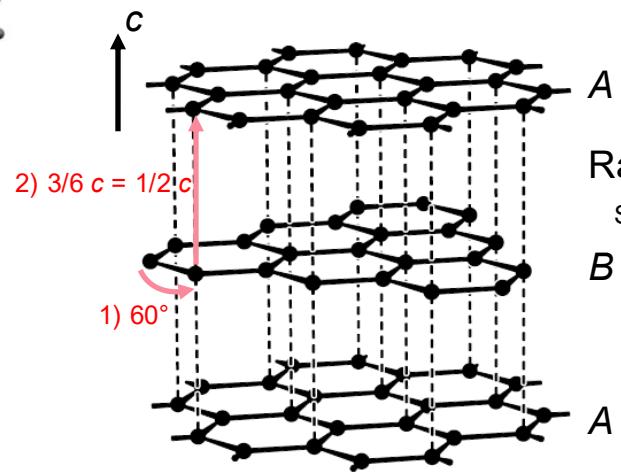
## Halbleiter – Wirklich immer mit polaren Bindungen?

Das kennen wir: **Graphen** bzw. **Graphit**!

→ elektrisch leitfähig & gut verreibbar (verformbar) – wie Metall!



## Hier sehen wir die BO = 2!

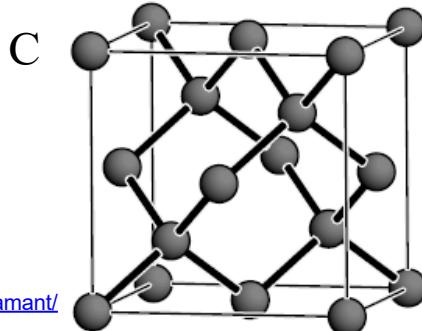


## Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Nr. 194)

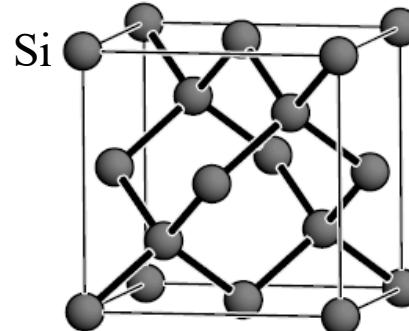
Sehen Sie die Wirkung der 6<sub>3</sub>-Achse entlang c?

B

# Halbleiter – Wirklich immer mit polaren Bindungen?



<https://allesoverhorloges.nl/diamant/>  
(Zugriff: 01.12.2023)



Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$  (Nr. 227)  
Frage: Was bedeutet nochmal dieses  $d$ ?



<https://www.natuurlijkwelzijn.org/kruidengeneeskunde/silicium> (Zugriff: 01.12.2023)

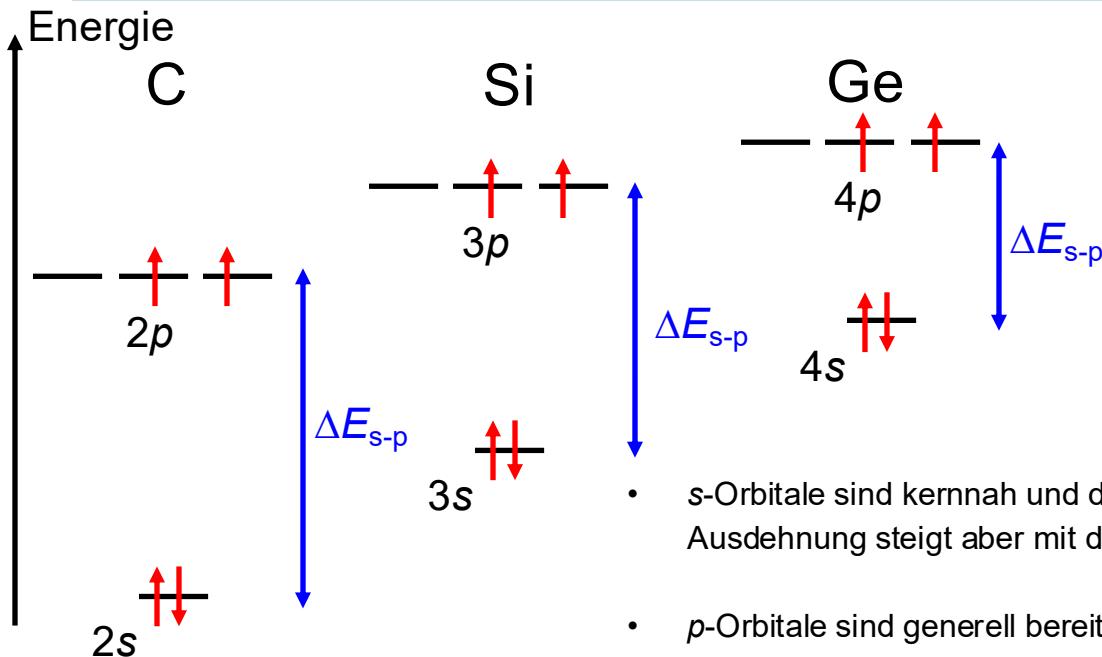
Erinnern wir uns noch einmal, was typisch für ein Metall war: **Hoher unpolarer Bindungscharakter!**

→ Wenn wir nach dem Argument gehen, sollten wir erwarten, dass Diamant und Si eigentlich metallisch sind!

Wie können wir das nun verstehen??



# Halbleiter – Wirklich immer mit polaren Bindungen?

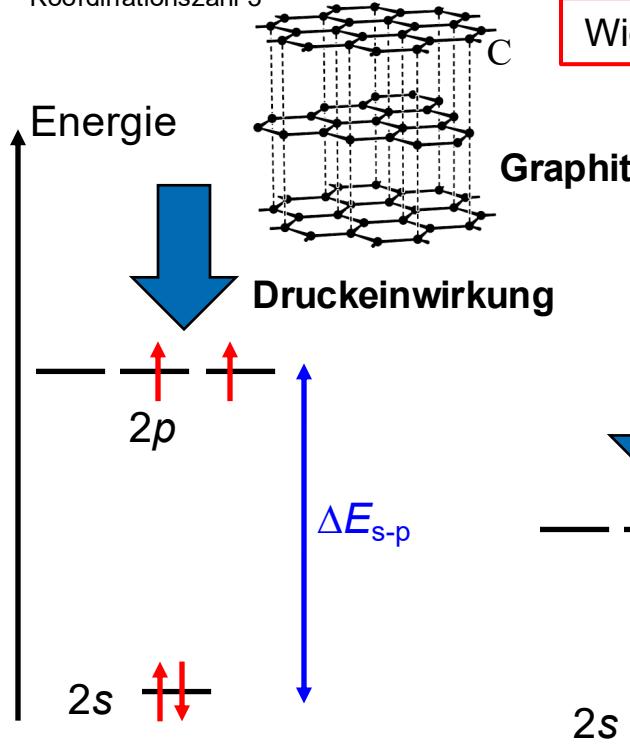


- s-Orbitale sind kernnah und die Elektronen dem Atomkern stärker ausgesetzt, die Ausdehnung steigt aber mit der Periode  $n \rightarrow$  Starker Effekt auf s-Orbitalenergien
- p-Orbitale sind generell bereits ausgedehnt und die Energie ändert sich mit der Periode nur wenig

**Konsequenz:**  $\Delta E_{s-p}$  sinkt allgemein von oben nach unten innerhalb der 14. Gruppe!

# Halbleiter – Wirklich immer mit polaren Bindungen?

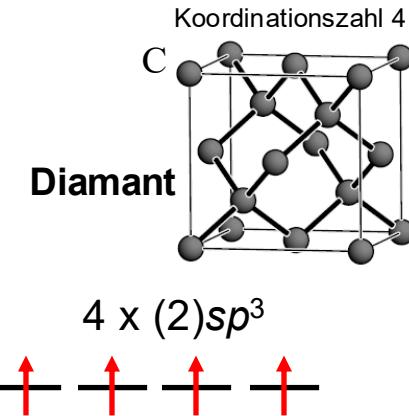
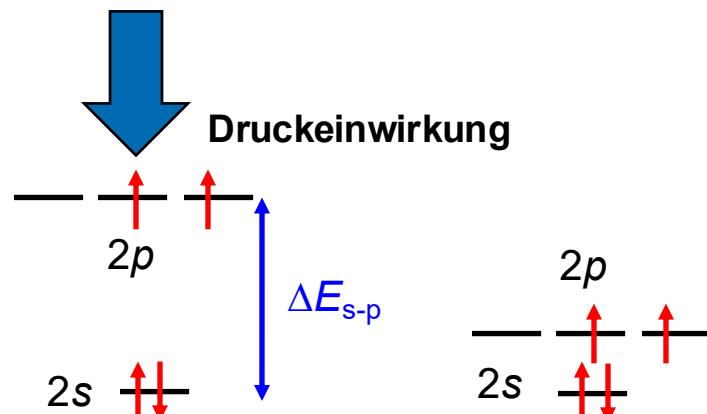
Koordinationszahl 3



Wie machen wir aus Kohlenstoff also einen Halbleiter/Isolator? **Mit Druck!**

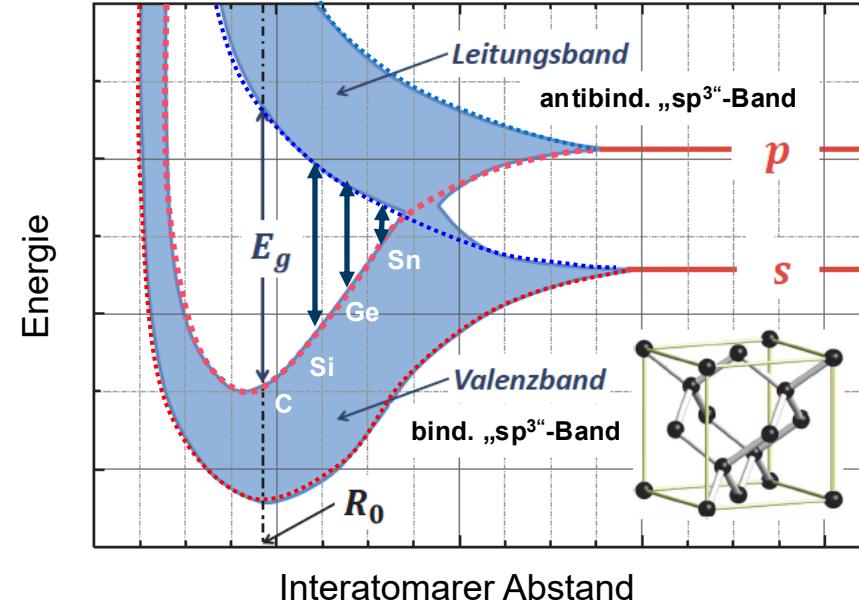
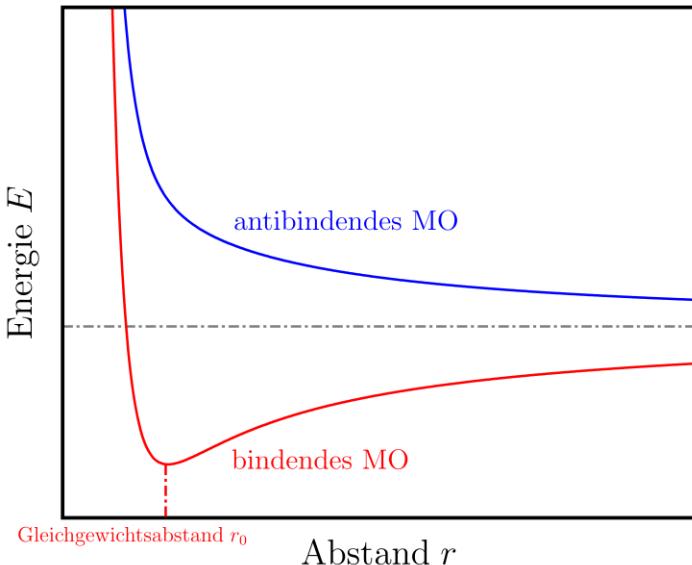
Beachten Sie:

- Bei **polaren Bindungen** ruft erhöhter Druck **metallischen Charakter** hervor, weil sich dann die Elektronendichte besser delokalisieren kann!
- Bei **unpolaren Bindungen** zwischen Hauptgruppenelementen ruft erhöhter Druck eine Annäherung von Orbitalen hervor, die eher zur Ausbildung **lokalisierter Bindungen** führt.



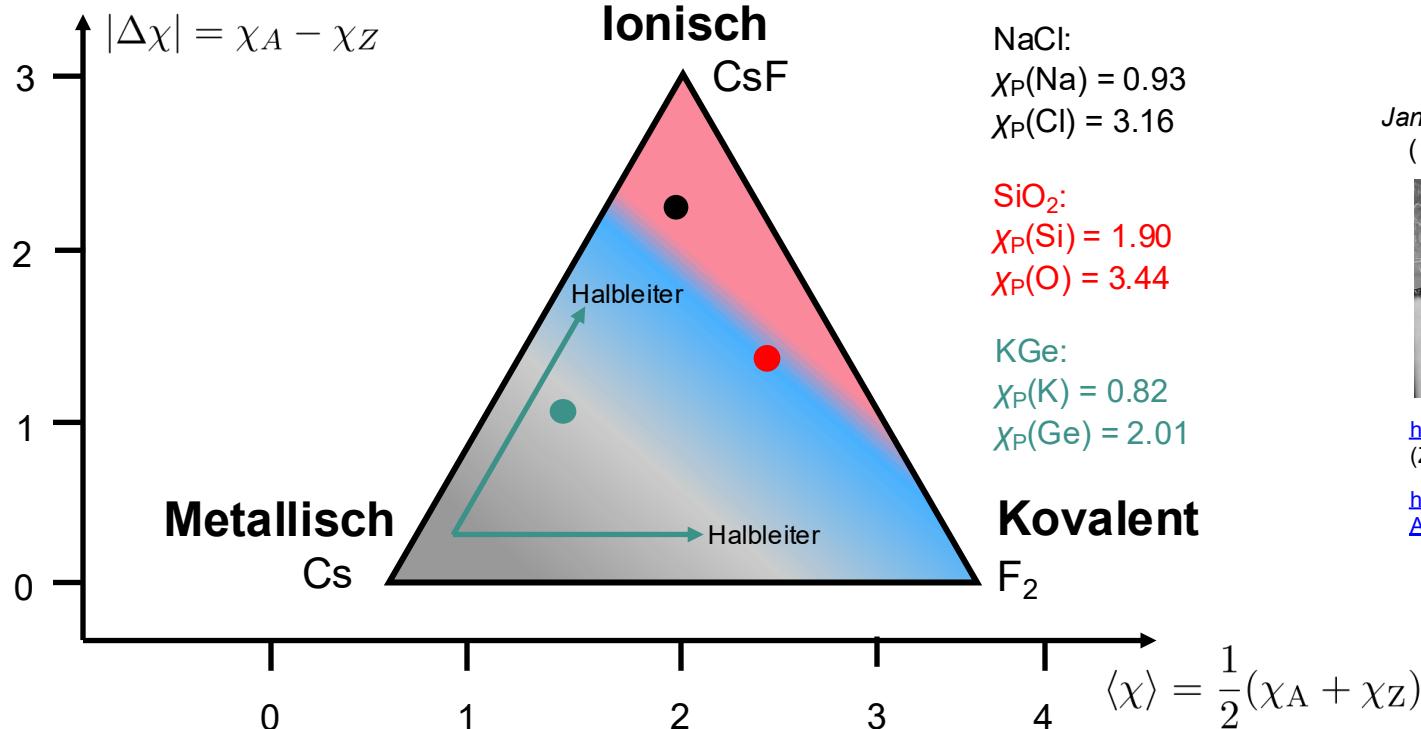
# Back to the roots: Bindende & antibindende Zustände

Wir erinnern uns: Kovalente Bindung heißt bindende und antibindende Wechselwirkung!



Bei den Elementen der 14. Gruppe mit Diamant-Strukturtyp sinkt die Bandlücke von **oben** nach **unten**: Übergang von Isolator (C) über Halbleiter (Si, Ge) zu (Halb-)Metallen (Sn)!

# Wo sind wir jetzt? van Arkel-Ketelaar-Bindungsdreieck



NaCl:  
 $\chi_P(\text{Na}) = 0.93$   
 $\chi_P(\text{Cl}) = 3.16$

SiO<sub>2</sub>:  
 $\chi_P(\text{Si}) = 1.90$   
 $\chi_P(\text{O}) = 3.44$

KGe:  
 $\chi_P(\text{K}) = 0.82$   
 $\chi_P(\text{Ge}) = 2.01$

Jan A. A. Ketelaar  
(1908 - 2001)

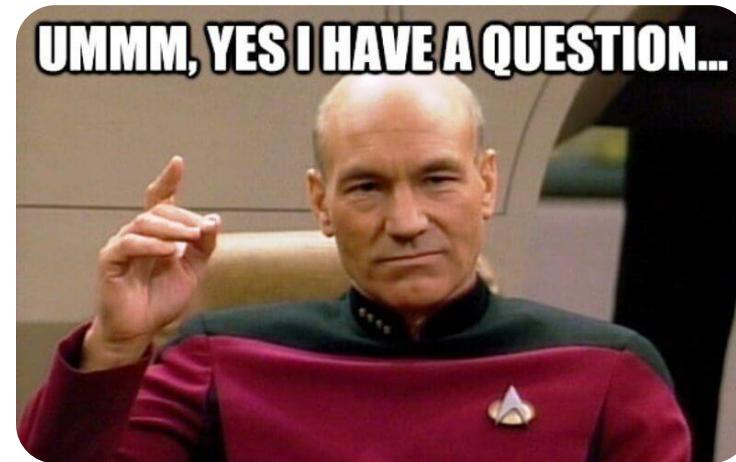


Anton E. van Arkel  
(1893 - 1976)



[https://en.wikipedia.org/wiki/Jan\\_Ketelaar](https://en.wikipedia.org/wiki/Jan_Ketelaar)  
(Zugriff: 20.05.2023)

[https://de.wikipedia.org/wiki/Anton\\_Eduard\\_van\\_Arkel](https://de.wikipedia.org/wiki/Anton_Eduard_van_Arkel) (Zugriff: 20.05.2023)



Fragen?