

# Festkörper- und Materialchemie

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

08.01.2026



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



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



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

Lernziel für heute:

- Einführung in Bandstrukturen, Zustandsdichten und Überlapppopulationen
- Nächstes Mal:
  - Fortsetzung

Klausurtermine:

## 1. Versuch

AC-M – Teil 1: **Mo, 23.02.2026** – HS 6C, 5L (08:00 Uhr – 11:30 Uhr)

AC-M – Teil 2: **Mo, 27.02.2026** – HS 6J (08:00 Uhr – 11:30 Uhr)

## 2. Versuch

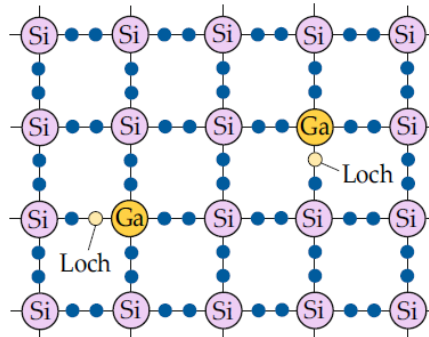
AC-M: **Mo, 25.03.2026** – HS 6J (08:00 Uhr – 11:30 Uhr)

*Updates auch im HIS-LSF verfolgen!*

## Wiederholung: Wie kann die Leitfähigkeit von Halbleitern gesteigert werden?

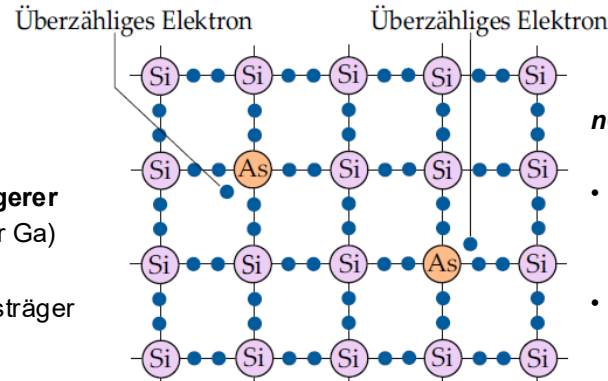
Bei einigen Halbleitern sind die Bandlücken  $E_g$  groß und die elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur eher gering!

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*(ositive) Dotierung:**

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

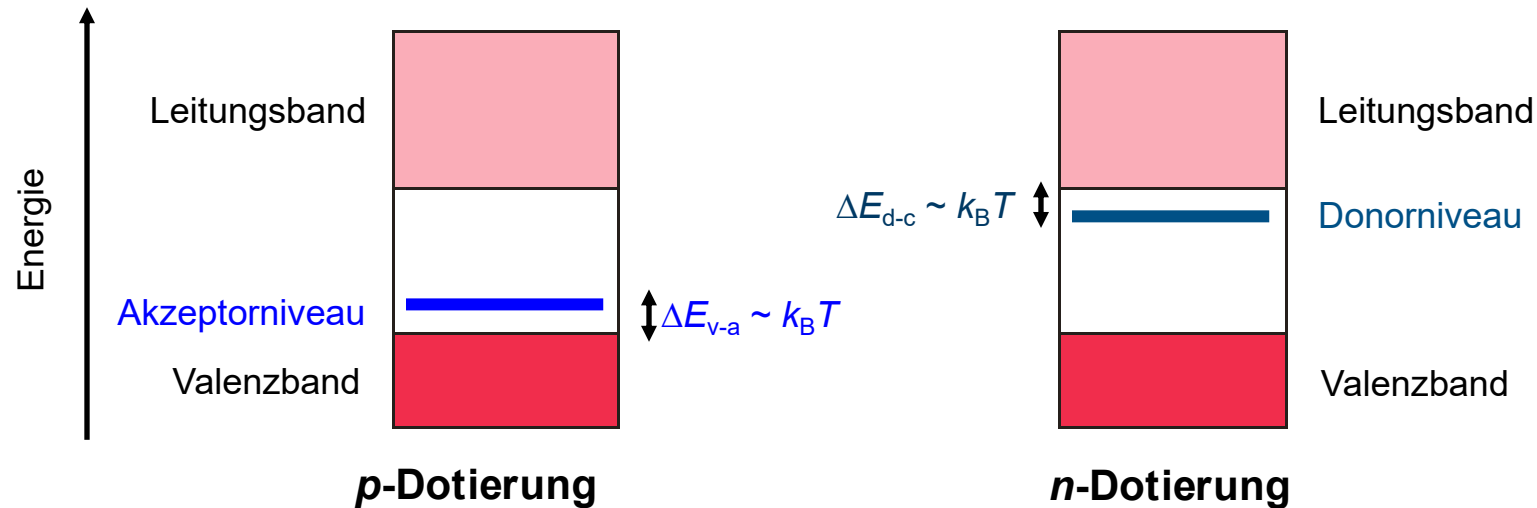


### ***n*(egative) Dotierung:**

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

## Wiederholung: Wie kann die Leitfähigkeit von Halbleitern gesteigert werden?

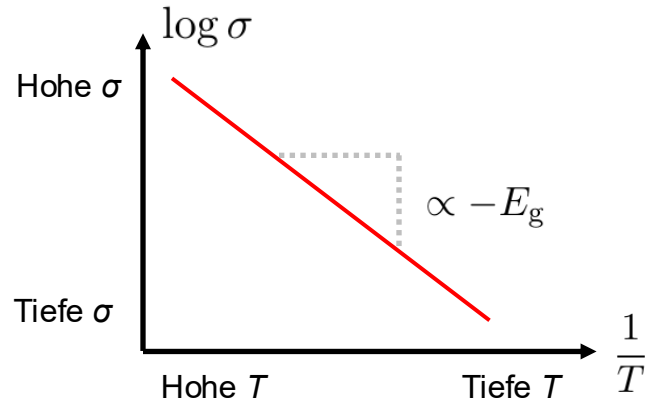
Im Bändermodell äußert sich das in der Bildung sogenannter (lokalisierter) **Akzeptor-** (**p-Dotierung**) oder **Donor-**(**n-Dotierung**) Niveaus:



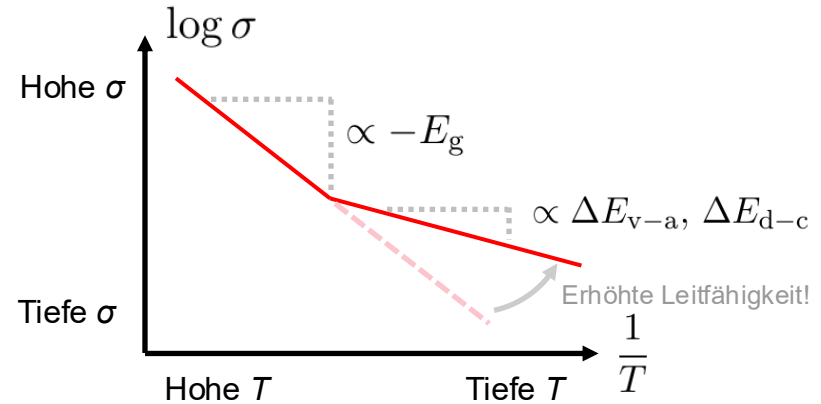
Zum Gefühl: 1 Bor-Atom auf  $10^6$  Si-Atome (Dotierungsgrad 1 ppm!) erhöht die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur um bereits 5 – 6 Größenordnungen!

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

**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:

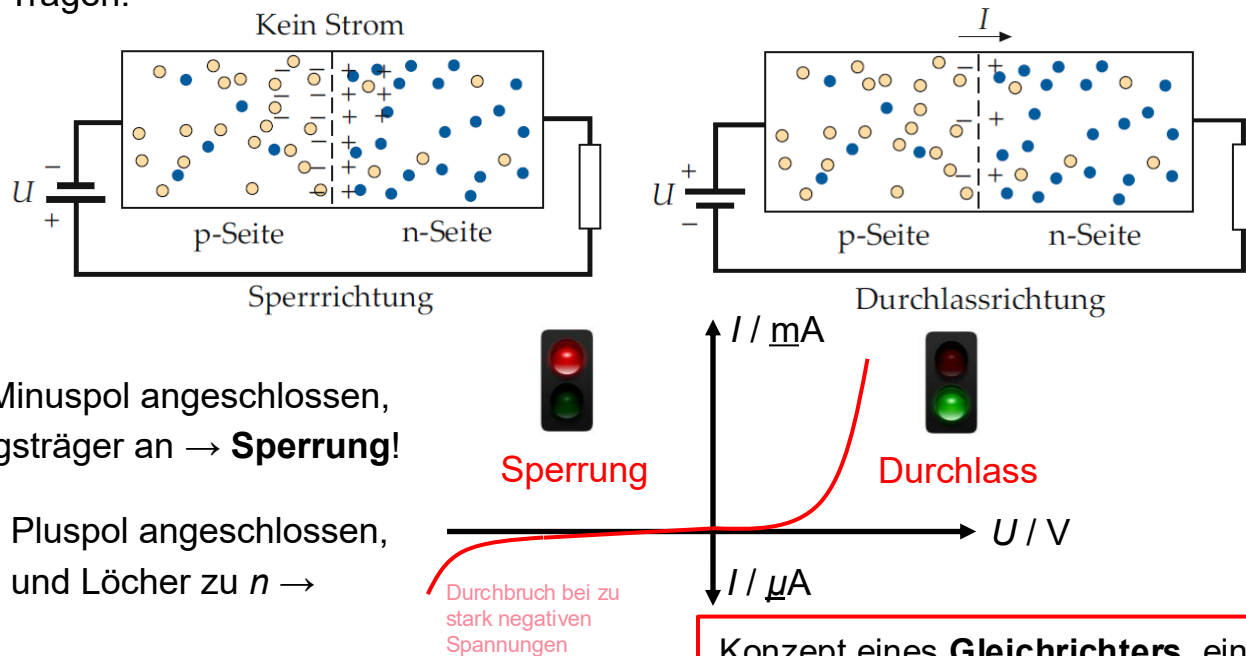
- $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_{1-x} (x < 1) \rightarrow \textbf{n-Halbleiter}$ , denn für die Ladungsneutralität muss ein Teil des  $\text{Cu}^{\text{II}}$  zu  $\text{Cu}^{\text{I}}$  reduziert worden sein: z.B.  
 $\text{CuO}_{0.9} \equiv \text{Cu}_{10}\text{O}_9 = \text{Cu}^{\text{II}}_8\text{O}_8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

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

# Wiederholung: 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:



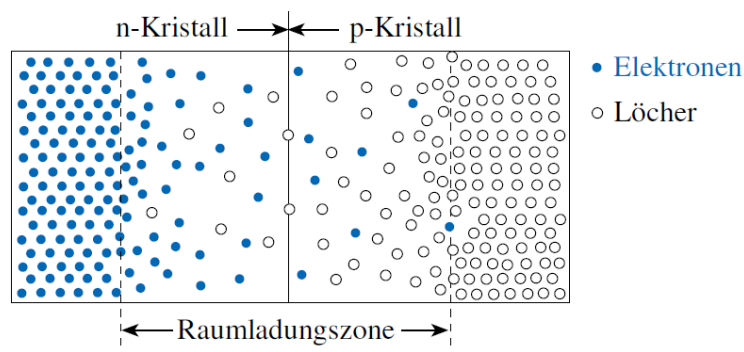
- Wird *n* an Pluspol, *p* an Minuspol angeschlossen, sammeln sich die Ladungsträger an → **Sperrung!**
- Wird *n* an Minuspol, *p* an Pluspol angeschlossen, wandern Elektronen zu *p* und Löcher zu *n* → **Stromfluss!**

Konzept eines **Gleichrichters**, einer **Diode!**



# Wiederholung: $p$ - $n$ -Übergang und LEDs vs. Photovoltaik

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



## Leuchtdiode (LED):

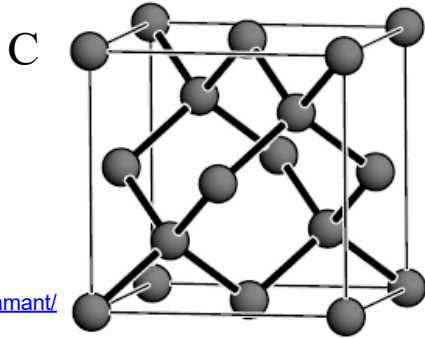
- Schalte Diode in **Vorwärtsrichtung**, um Elektronen und Löcher in Raumladungszone zueinander zu führen
- Elektron-Loch-Rekombination unter **Aussendung von Licht**

## Solarzelle/Photodiode:

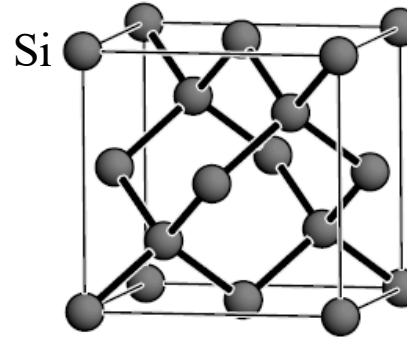
- Strahle Licht ein, um Ladungsträger zu generieren
- Schalte Diode in **Sperrrichtung**, um Ladungsträger zu akkumulieren und Stroms mit Widerstand abzugreifen



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



Diamant



Silicium

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!**

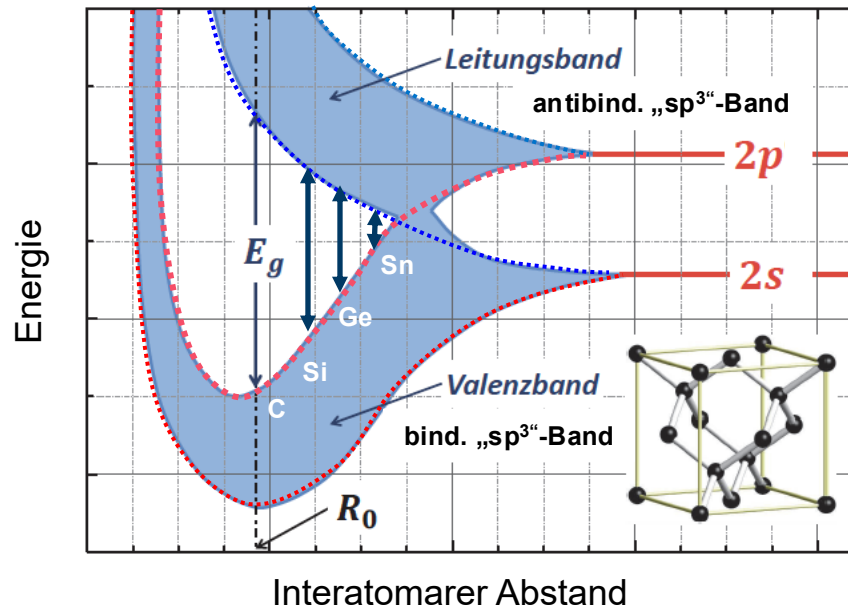
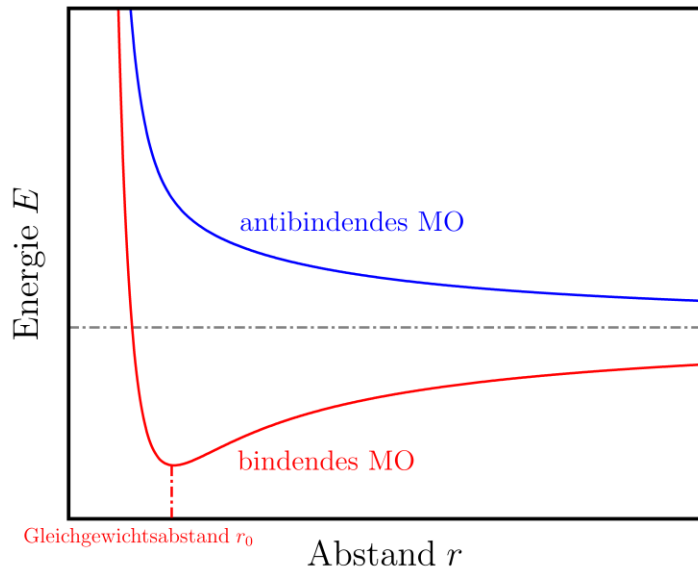
→ Wenn wir nach dem Argument gehen, sollten wir erwarten, dass Diamant und Si eigentlich metallisch sind!

Wie können wir das nun verstehen??



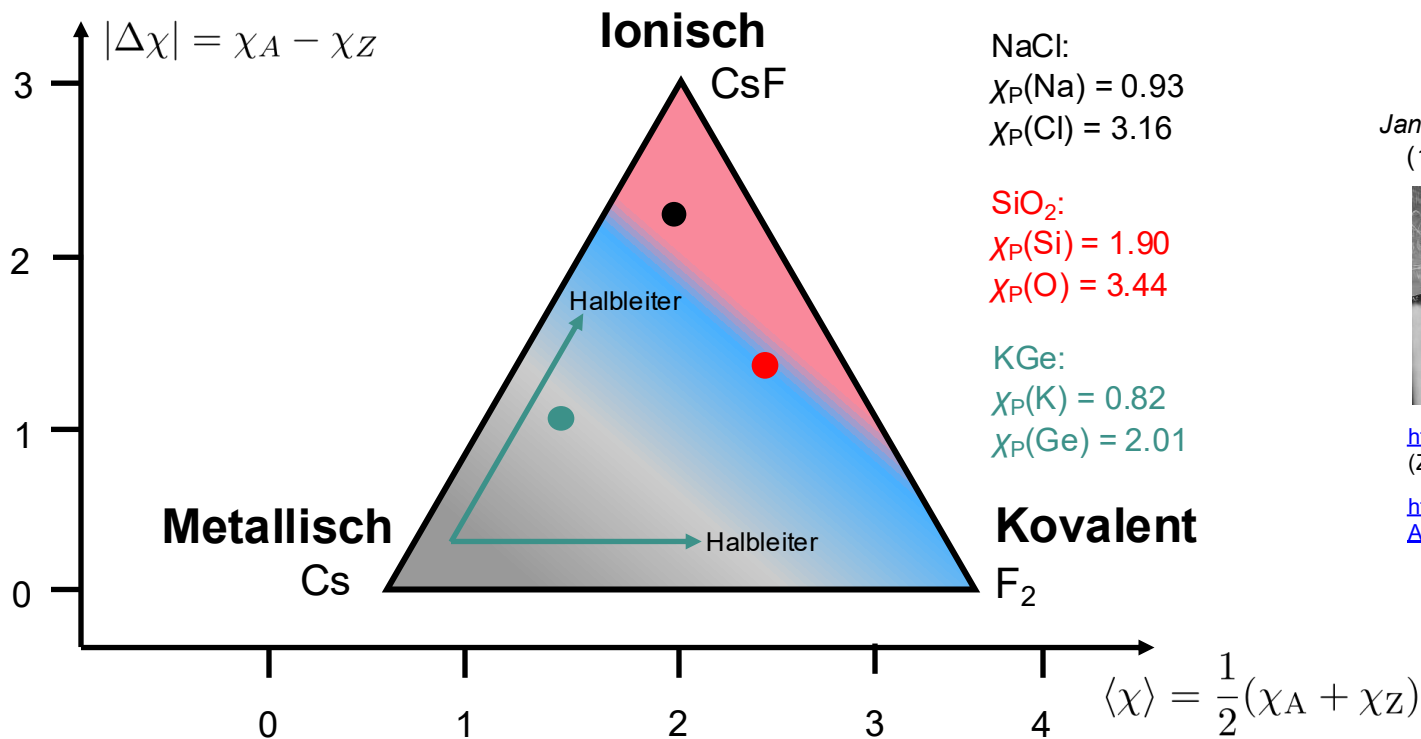
# Wiederholung: Bindende & antibindende Zustände

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, Pb)!

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



Jan A. A. Ketelaar  
(1908 - 2001)



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

Anton E. van Arkel  
(1893 - 1976)



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

# 8. Einführung in Bandstrukturen und Zustandsdichten

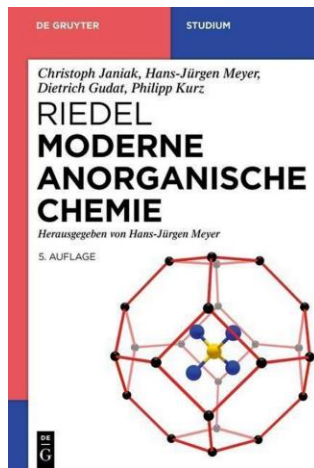
## Lehrbuchempfehlungen:

**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



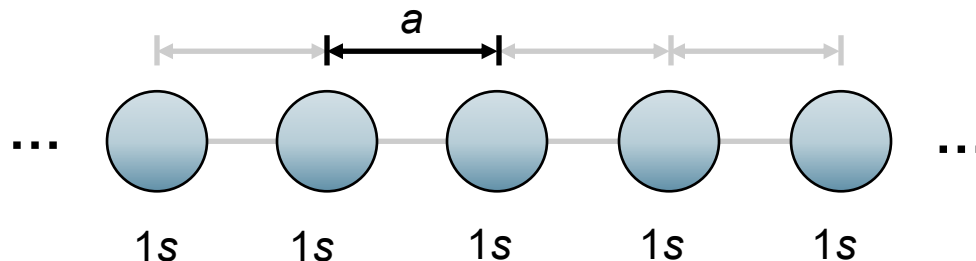
De Gruyter Verlag, Kapitel 2.6



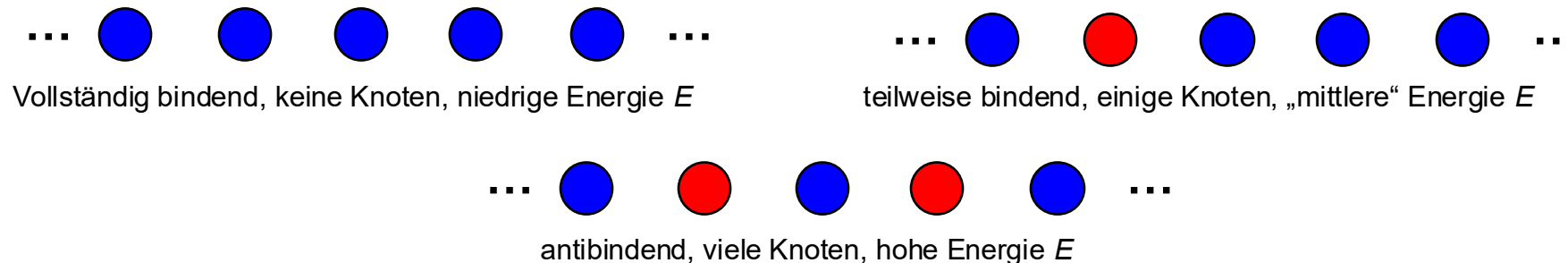
Vieweg & Teubner Verlag, Kapitel 10

# Eine alternative Sicht auf Energiebänder

Betrachten wir einmal einen linearen Verbund an H-Atomen, alle in einem Abstand  $a$  zueinander:

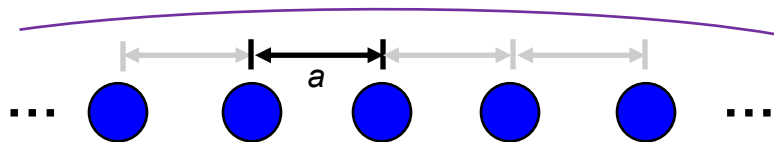


Fixieren wir nun die beiden randständigen H-Atome und erlauben Orbitalüberlapp zur Bandbildung:



# Eine alternative Sicht auf Energiebänder

Betrachten wir jetzt mal folgende Analogie:



Vollständig bindend, keine Knoten, niedrige Energie  $E$

$$\lambda \rightarrow \infty$$

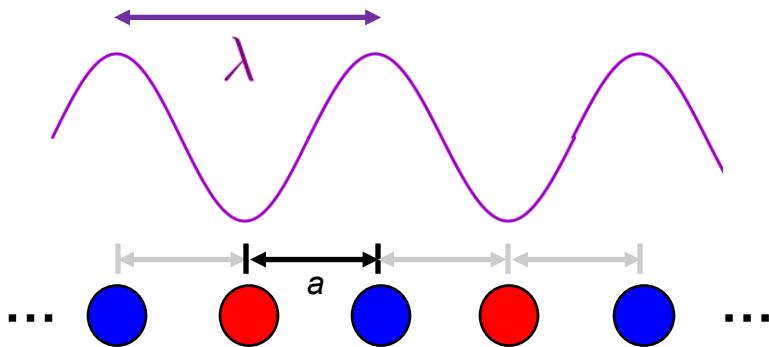
$$k = 0$$

Wir definieren den Betrag des **Wellenvektors**  $k$  so:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

vollständig **bindend**, **keine Knoten**, **niedrige** Energie  $E$

$k$  ist ein Maß für die Zahl der Knoten: Ist  $k = 0$ , keine Knoten, ist  $k = \frac{\pi}{a}$ , alternierendes Muster mit vielen Knoten!



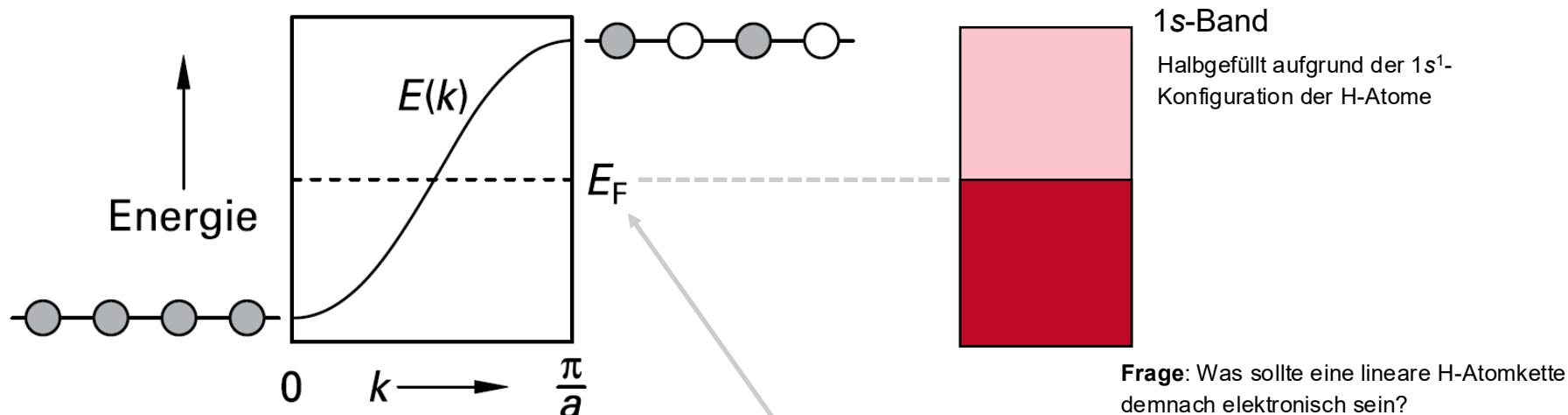
$$\lambda = 2a$$

$$k = \frac{\pi}{a}$$

vollständig **antibindend**, **viele Knoten**, **hohe** Energie  $E$

# Bandstruktur des 1s-Bands der H-Atome

Tragen wir also nun jede Energie einer möglichen Variante des 1s-Orbitalüberlapps der linearen H-Atomkette gegen unseren „Knotenzähler“  $k$  auf, dann erhalten wir folgendes:



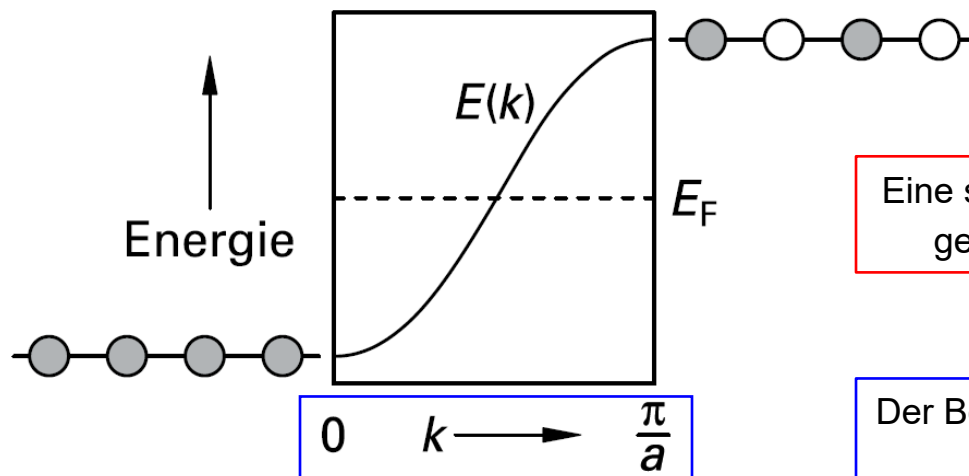
**Info:** Das sieht nur aus wie eine Kurve, tatsächlich sind es einfach  $\sim N_A = 6 \cdot 10^{23}$  Punkte. Das ist ein quasi-kontinuierlicher Verlauf.

$E_F$  wird die **Fermi-Energie** genannt: Das ist die Energie, bis zu der das Band gefüllt ist.



# Bandstruktur des 1s-Bands der H-Atome

Tragen wir also nun jede Energie einer möglichen Variante des 1s-Orbitalüberlapps der linearen H-Atomkette gegen unseren „Knotenzähler“  $k$  auf, dann erhalten wir folgendes:



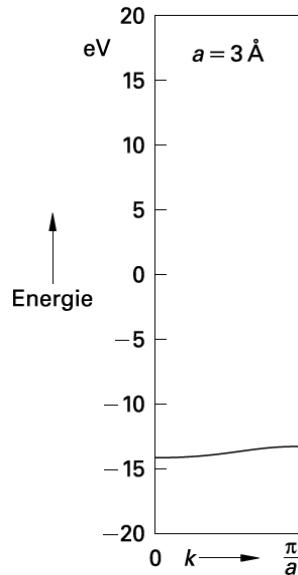
Eine solche Darstellung, bei der die Energie der Kette gegen  $k$  aufgetragen wird, heißt **Bandstruktur**.

Der Bereich in dem die Bandstruktur aufgetragen wird, heißt (1.) **Brillouin-Zone**.

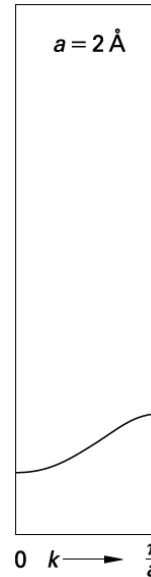
**Info:** Das sieht nur aus wie eine Kurve, tatsächlich sind es einfach  $\sim N_A = 6 \cdot 10^{23}$  Punkte. Das ist ein quasi-kontinuierlicher Verlauf.

# Der Einfluss des interatomaren Abstands = Gitterkonstante

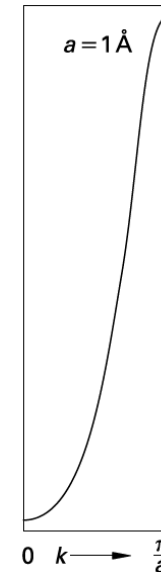
Was passiert nun, wenn wir den Abstand  $a$  variieren?



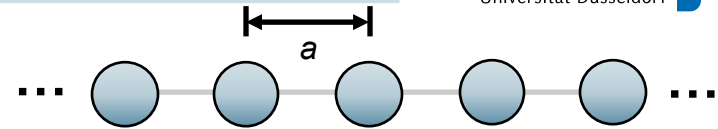
**Flaches Band:** Wenig Einfluss der Knotenzahl, spricht für eher **lokalisierte** Elektronendichte



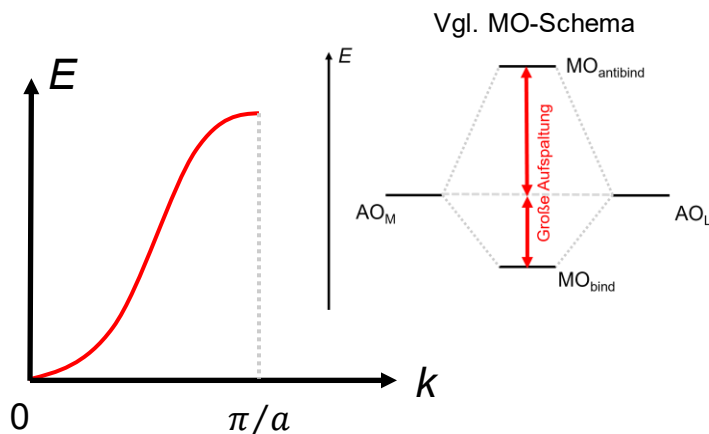
**„Normales“ Band:** Mittlerer Einfluss der Knotenzahl, spricht für **semi-lokalisierte** Elektronendichte



**Steiles Band:** Viel Einfluss der Knotenzahl, spricht für **delokalisierte** Elektronendichte

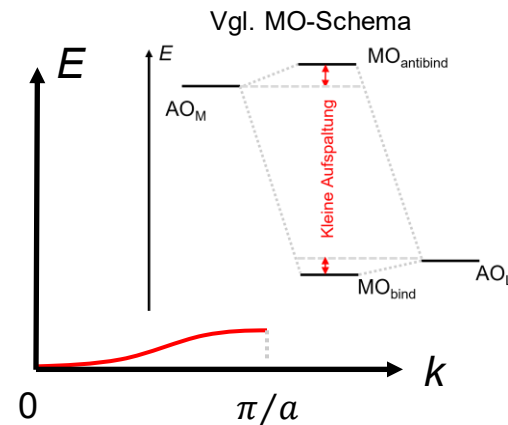


# Wie interpretieren wir Bandstrukturen?



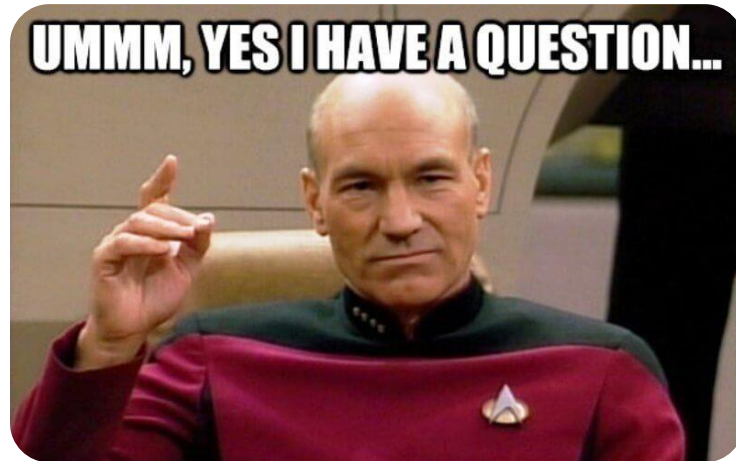
**Delokalisierte** Elektronendichte im realen (Orts-)Raum  
→ **steiles** Band im  $k$ -Raum

Typisch für **Metalle** und **Festkörper mit kovalentem Bindungsanteil**



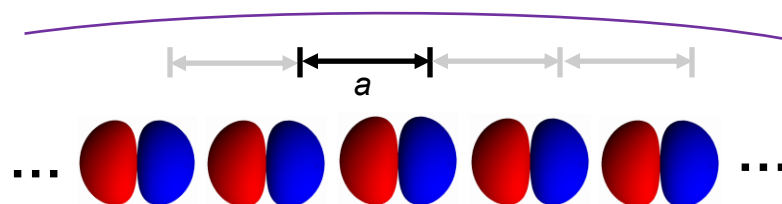
**Lokalisierte** Elektronendichte im realen (Orts-)Raum  
→ **flaches** Band im  $k$ -Raum

Typisch für **Halbleiter/Isolatoren** und **Festkörper mit ionischem Bindungsanteil**



Fragen?

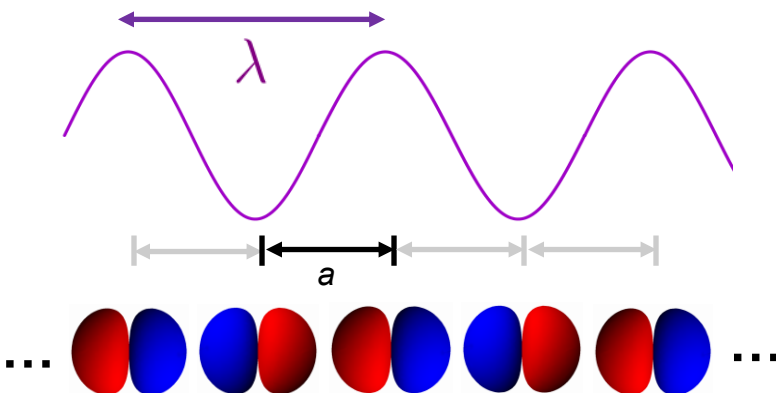
## Der nächste Fall: $p$ -Orbitale



$$\lambda \rightarrow \infty$$

$$k = 0$$

vollständig **antibindend**, **viele Knoten**, **hohe Energie**  $E$



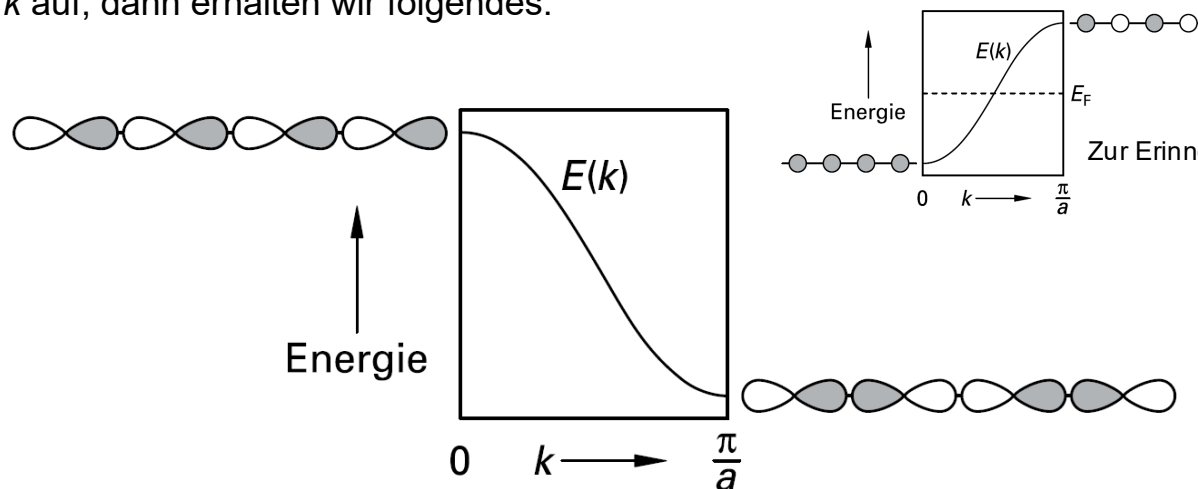
$$\lambda = 2a$$

$$k = \frac{\pi}{a}$$

vollständig **bindend**, **wenig Knoten**, **niedrige Energie**  $E$

# Bandstruktur eines 2p-Bands

Tragen wir also nun jede Energie einer möglichen Variante des 2p-Orbitalüberlapps gegen den „Knotenzähler“  $k$  auf, dann erhalten wir folgendes:

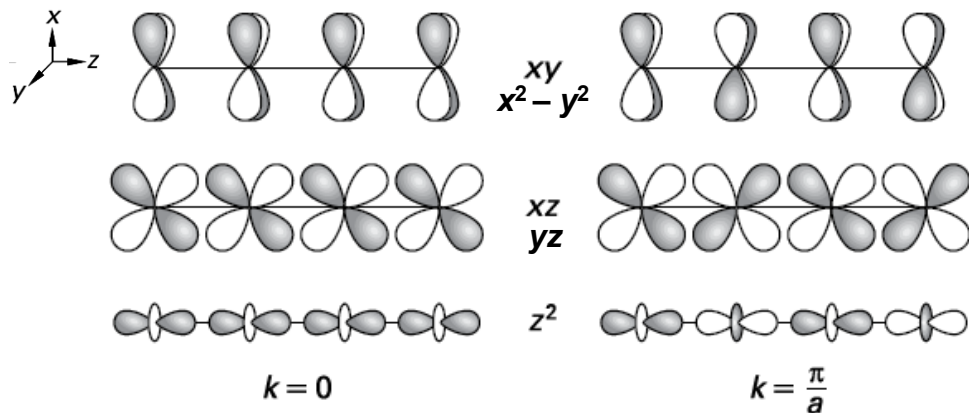


Zur Erinnerung: So sieht die Bandstruktur des 1s-Bands aus.

**Info:** Das sieht nur aus wie eine Kurve, tatsächlich sind es einfach  $\sim N_A = 6 \cdot 10^{23}$  Punkte. Das ist ein quasi-kontinuierlicher Verlauf.

Die Bandstruktur eines **2p-Bands** läuft genau **umgekehrt** zu der eines **1s-Bands** in der **Brillouin-Zone**!

# Bandstruktur von *d*-Bändern

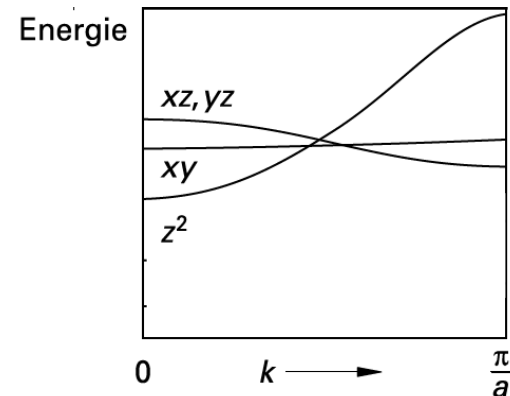


Versuchen Sie den Bandstrukturverlauf immer mit dem Orbitalüberlapp an den Zonengrenzen zu rationalisieren!

$\delta$ -artiger Überlapp → **neu!**  
**Flacher Verlauf**

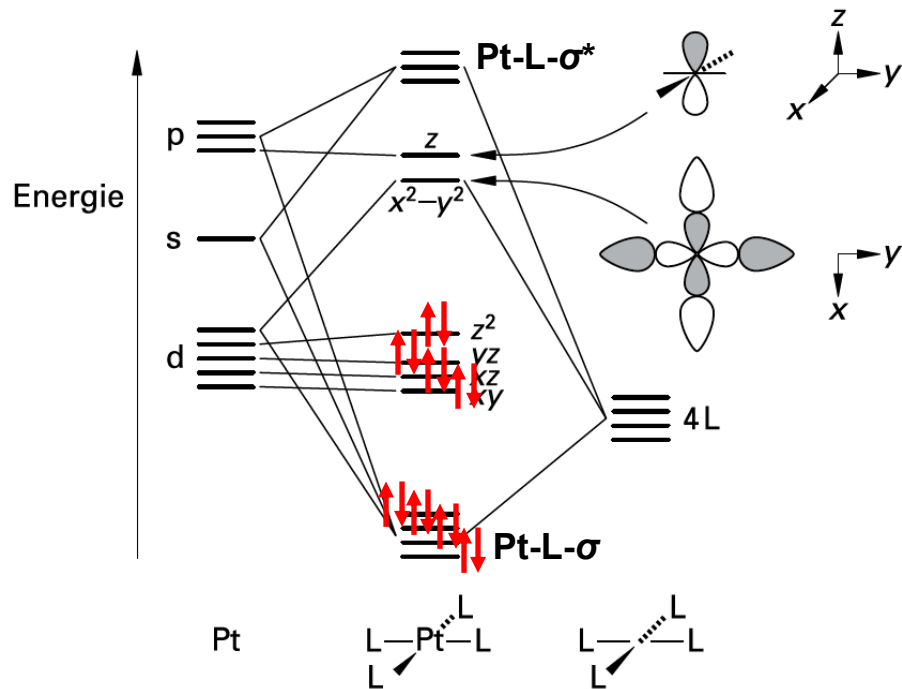
$\pi$ -artiger Überlapp → sollte wie ein *p*-Band aussehen  
**„Mittelsteiler“ Verlauf, umgedreht**

$\sigma$ -artiger Überlapp → sollte wie ein *s*-Band aussehen  
**Steiler Verlauf**



# Eine etwas andere lineare Kette: $\infty[\text{PtL}_4]^{2-}$ (L = Ligand)

**Frage:** Welche Koordinationsgeometrie hat ein  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Komplex (*Beachten:* Pt(II) ist ein  $d^8$ -Element)?

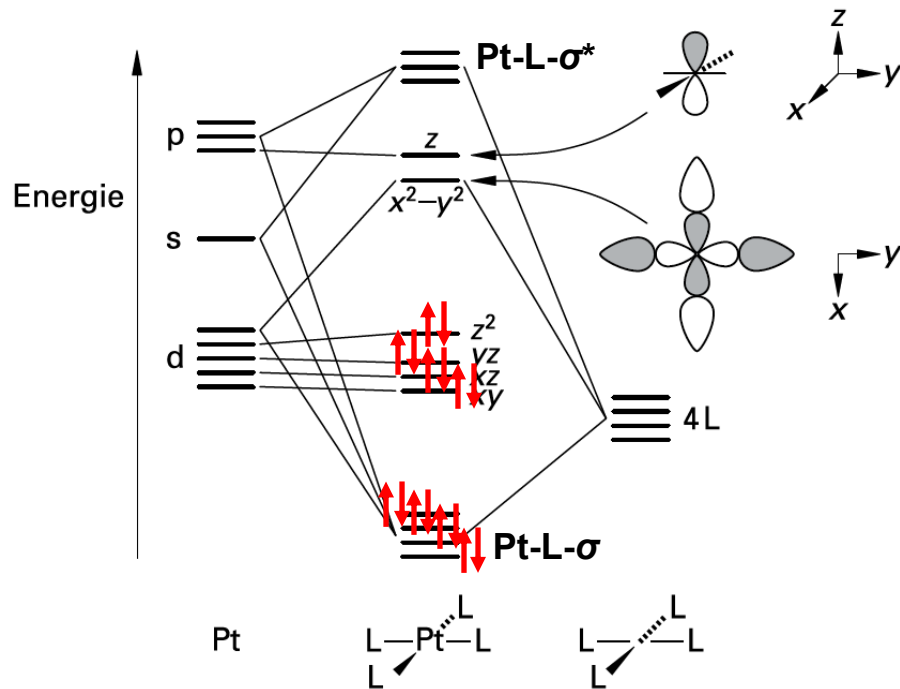


Kurzer Test (vgl. Koordinationschemie):

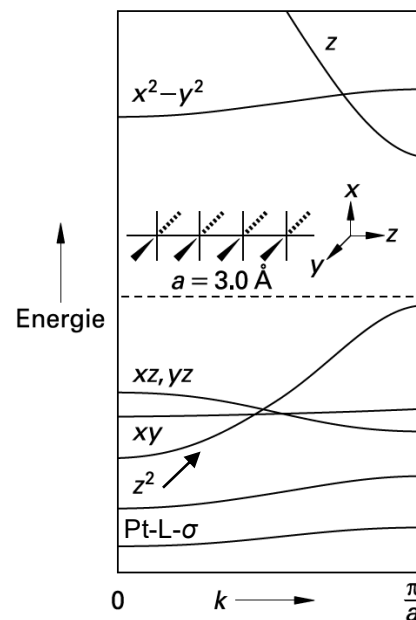
- 4 Liganden tragen mit jeweils 2  $e^-$  pro freiem Elektronenpaar in  $\sigma$ -Bindung bei ( $4 \times 2 = 8 e^-$ ).
- Dann führt eine  $d^8$ -Konfiguration gerade zur Auffüllung bis zum  $d_{z^2}$ -lokalisierten MO → **Stabilisierung!**



# Eine etwas andere lineare Kette: $\infty[\text{PtL}_4]^{2-}$ (L = Ligand)



Nun bilden wir einen Festkörper mit ekliptischer 1D-Stapelung dieser  $[\text{PtL}_4]^{2-}$ -Baueinheiten und denken an die Art der Bandüberlappungen:



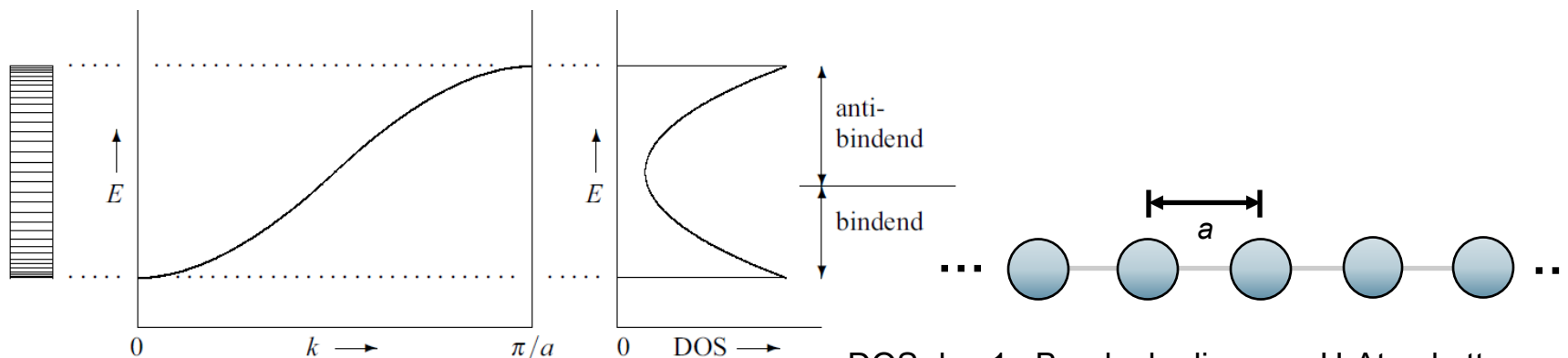
<https://www.alamy.de/> (Zugriff: 12.12.2022)

# Die Zustandsdichte (engl. density of states, DOS)

Bandstrukturen verraten viel, sind aber dennoch nicht direkt chemisch intuitiv. Wir denken eher in MO-Schemata.

Im Festkörper haben wir keine einzelnen molekularen Zustände mehr, sondern betrachten ja Bänder. Idee: Gibt es jedoch Zustände in einem bestimmten Energieintervall, die vornehmlich einer Sorte Orbital zuzuordnen sind?

→ Konzept der **Zustandsdichte (DOS)**:  $DOS(E) dE = \text{Zahl der Energieniveaus zwischen } E \text{ und } E + dE$



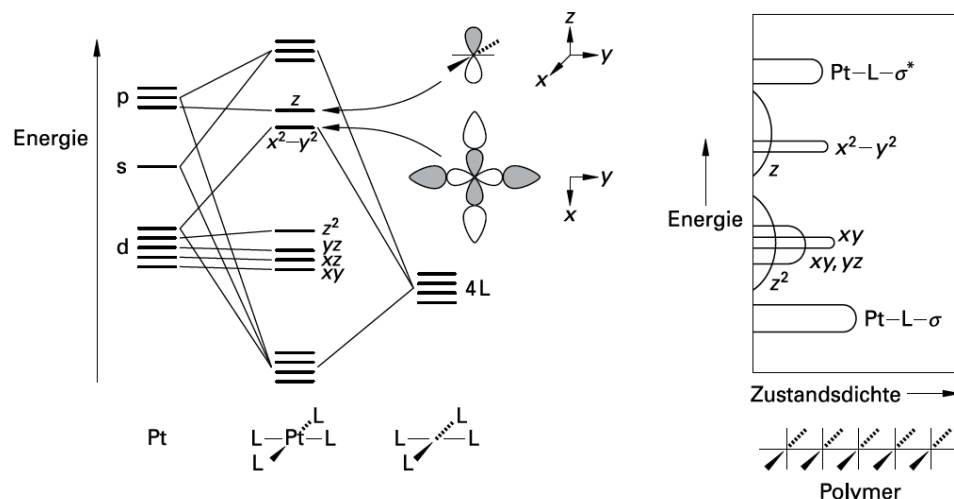
DOS des 1s-Bands der linearen H-Atomkette

# Die Zustandsdichte (*engl. density of states, DOS*)

Die Verteilung der DOS korreliert mit der Steigung des Bands in der Bandstruktur:

**Steile Bänder** bewirken eine Verteilung der DOS über einen großen Energiebereich → **hohe Delokalisation!**

**Flache Bänder** bewirken eine Verteilung der DOS über einen kleinen Energiebereich → **hohe Lokalisation!**

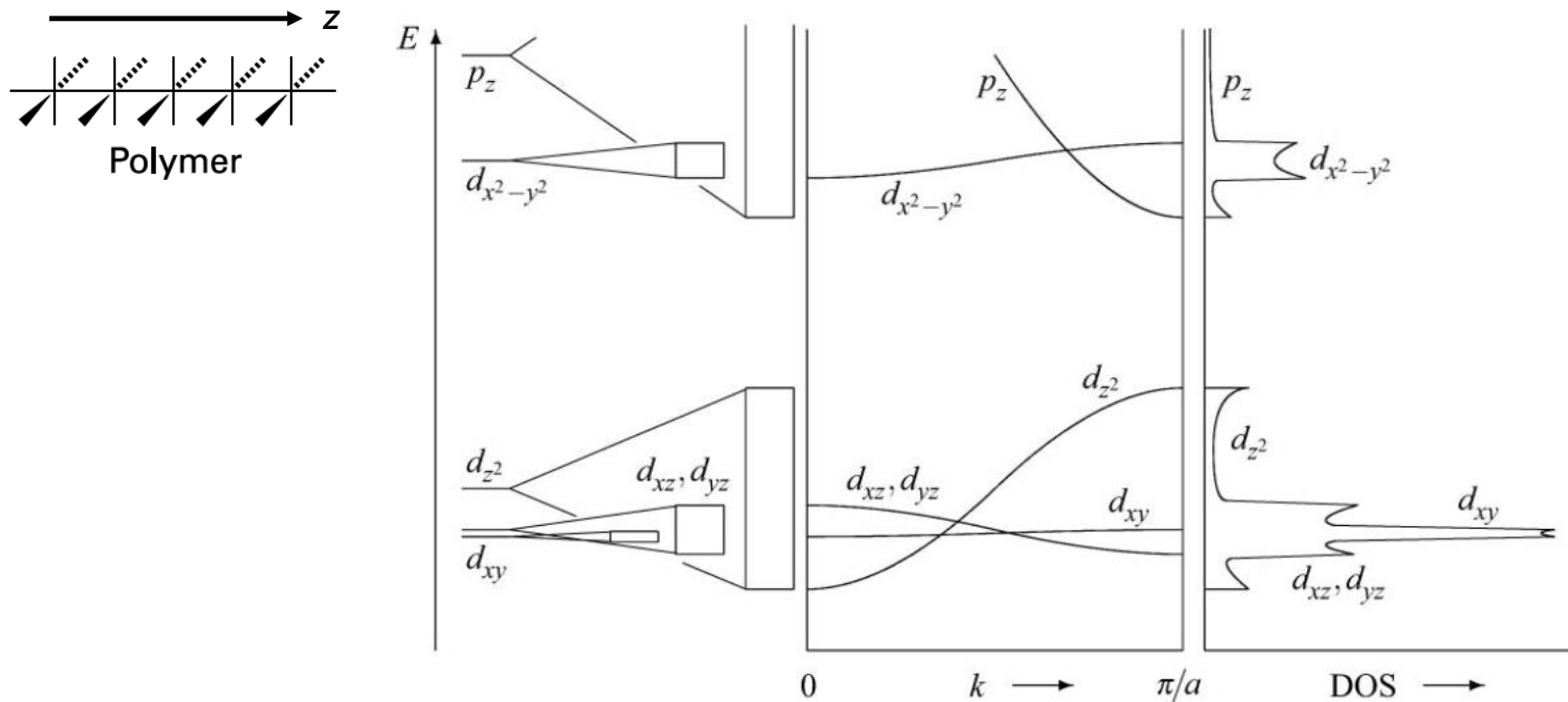


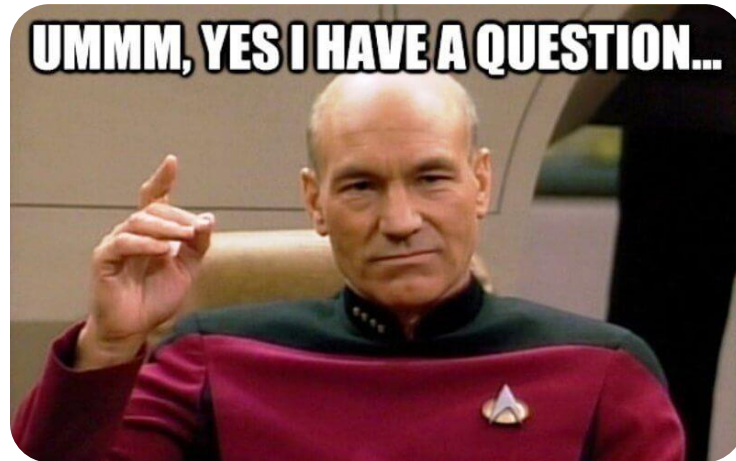
Kurzum:

**Breite, steile Bänder – breite DOS**

**Schmale, flache Bänder – schmale DOS**

# Die Zustandsdichte (engl. density of states, DOS)





Fragen?