

Festkörper- und Materialchemie

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

18.12.2025



www.photoaktivematerialien.hhu.de



markus.suta@hhu.de



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

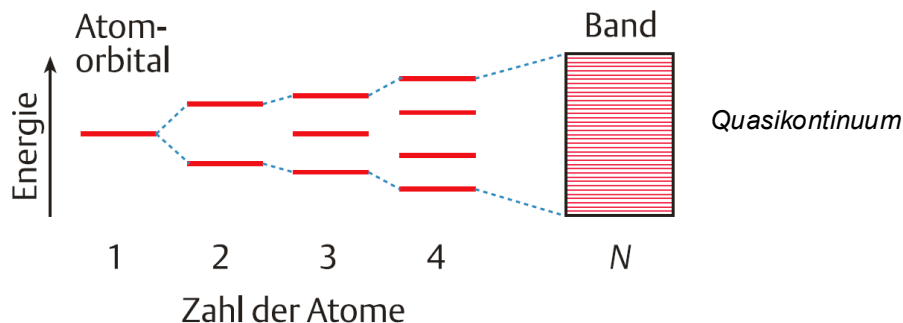
Lernziel für heute:

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

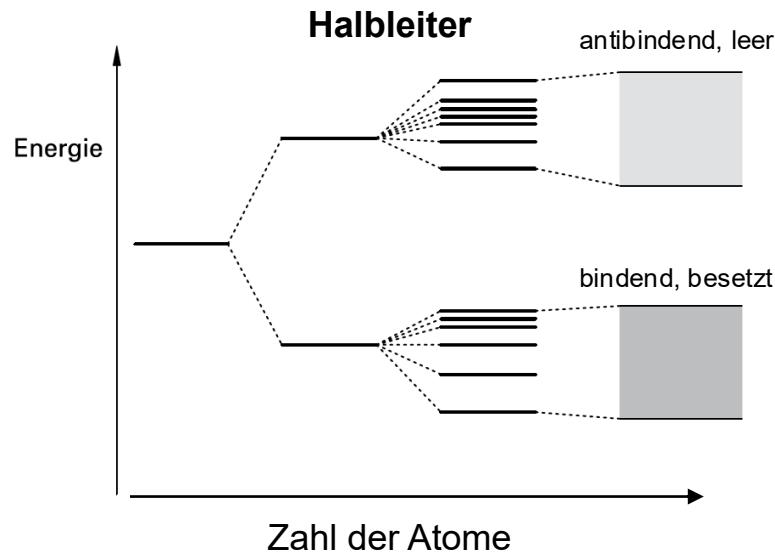
Wiederholung: Die metallische Bindung

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!

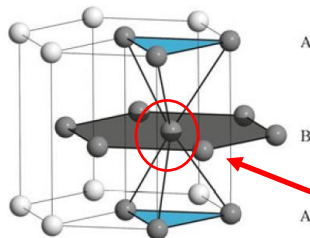
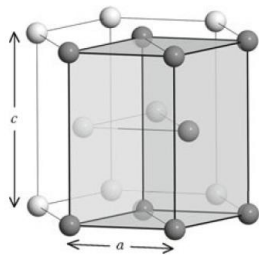


Wiederholung: Wodurch kennzeichnet sich ein Metall?

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

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

Beispiel: Mg (*hcp*)



Koordinationszahl: 12

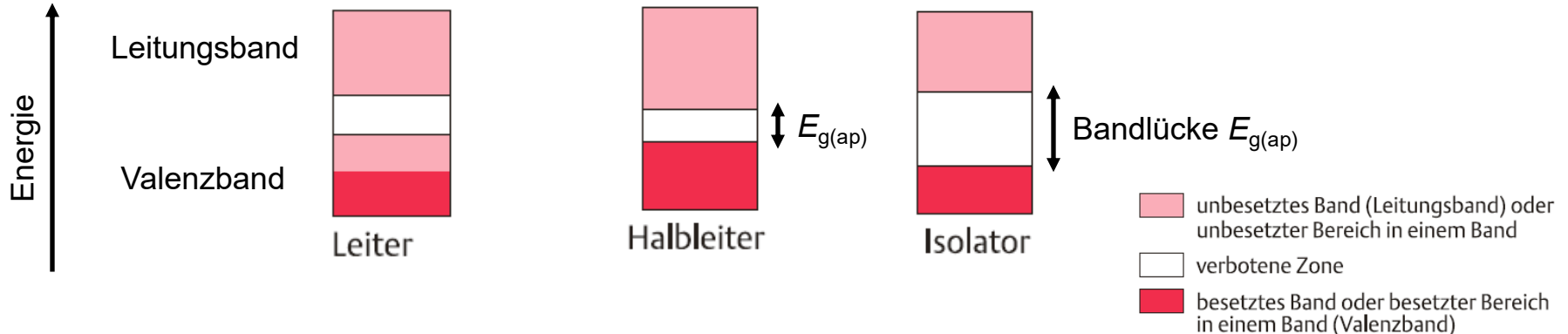
$d_{\text{Mg-Mg}}$ (lt. Röntgenstrukturanalyse) ~ 3.2 Å

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

Zwischen Metallkationenrümpfen 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) **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** mit **wachsender Temperatur**
- **Halbleiter:** Leitfähigkeit **steigt** mit **wachsender Temperatur**

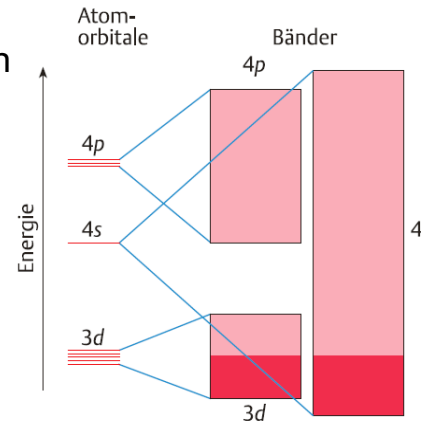
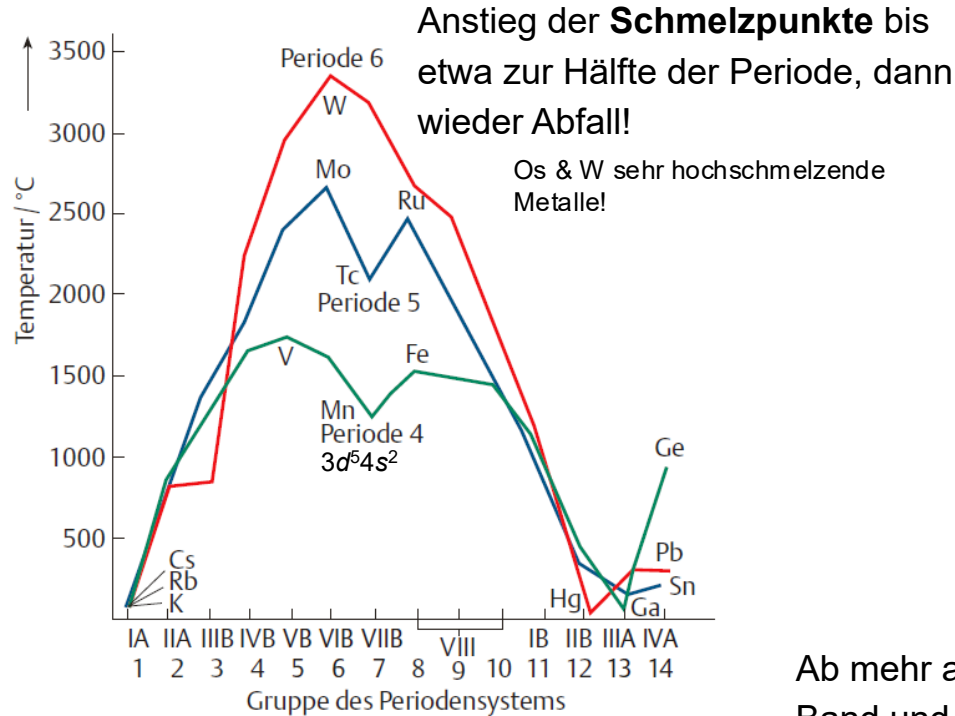


Abb. 29.3 Bänder bei Elementen der 4. Periode. Dunkle Farbe markiert den besetzten Bereich bei 6 Valenzelektronen pro Atom (im 3d-Band sind die einzelnen Energieniveaus erheblich dichter gedrängt als im 4s-Band, es kann 5-mal so viele Elektronen aufnehmen).

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!

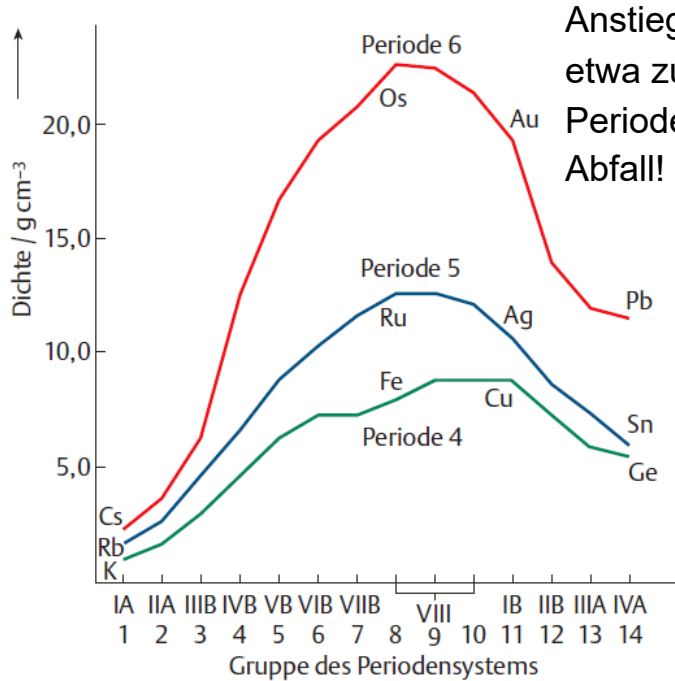


Abb. 29.1 Dichten der Metalle der 4., 5. und 6. Periode.

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

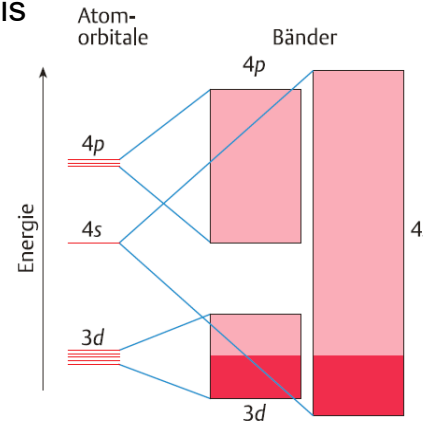
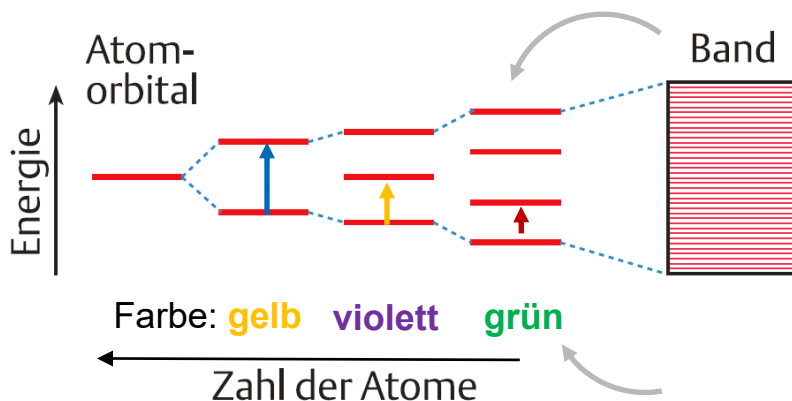


Abb. 29.3 Bänder bei Elementen der 4. Periode. Dunkle Farbe markiert den besetzten Bereich bei 6 Valenzelektronen pro Atom (im 3d-Band sind die einzelnen Energieniveaus erheblich dichter gedrängt als im 4s-Band, es kann 5-mal so viele Elektronen aufnehmen).

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

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

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

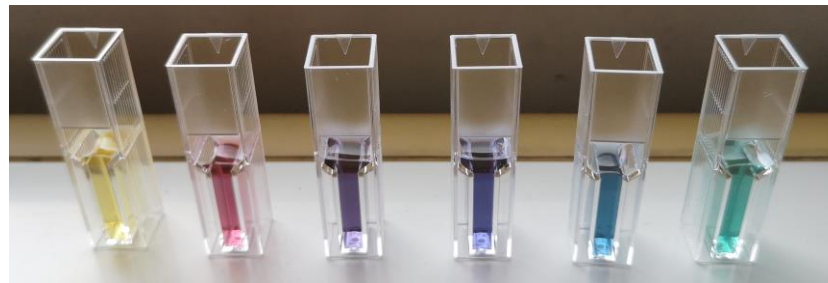
Wir **sehen ja** immer nur den **reflektierten Anteil** des Weißlichts, also den Teil, der gestreut und **nicht absorbiert** wird.

Wiederholung: Plasmonische Nanokristalle



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

Ag-Nanoprismen (vgl. AC-Masterpraktikum)

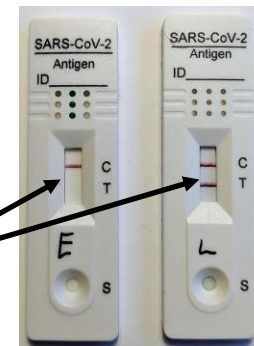


Effektive Größe der Kristallite nimmt zu

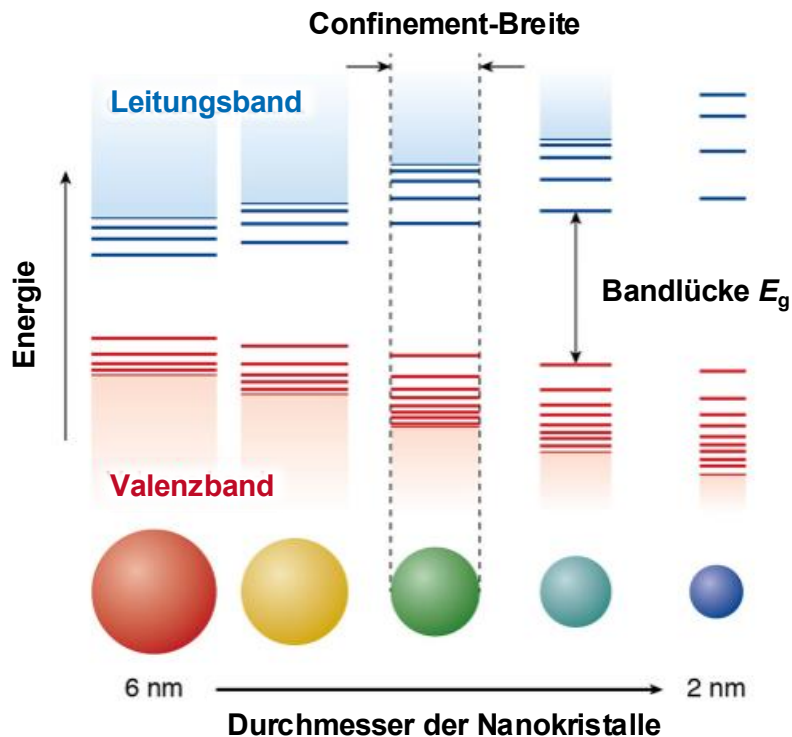
© Markus Suta

Moderne Anwendung: COVID-19-Antigen-Tests

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



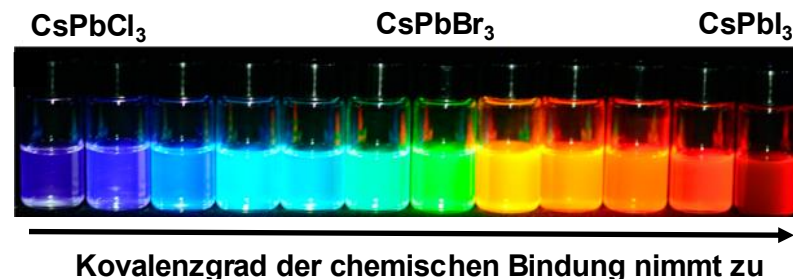
Wiederholung: Quantenpunkte – Halbleiter-Nanokristalle



CdSe-Quantenpunkte



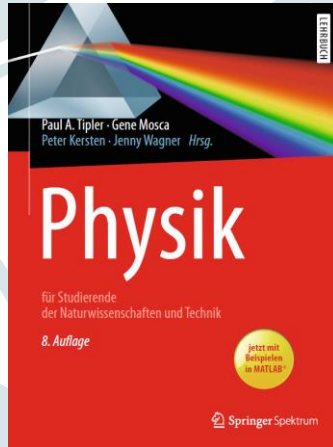
Perowskit-Quantenpunkte



7. Metalle & Halbleiter – Elektronische Eigenschaften

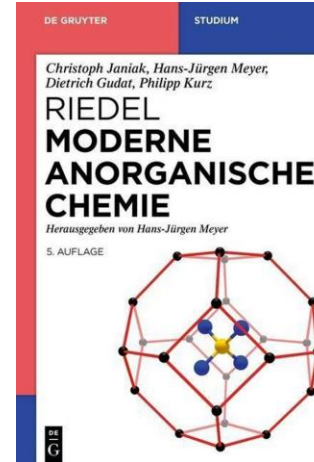
Lehrbuchempfehlungen:

Als e-Book aus
der ULB erhältlich

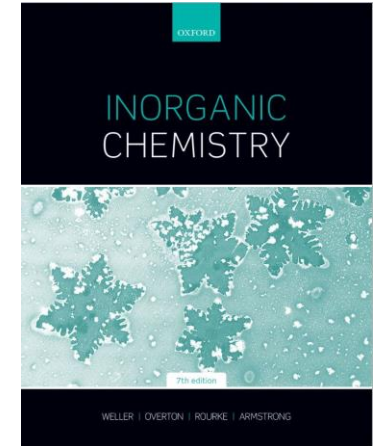


Springer Verlag, Kapitel 37

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



De Gruyter Verlag, Kapitel 1.2.2

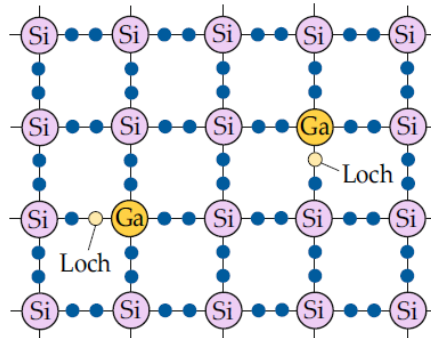


Oxford Verlag, Kapitel 2 & 4

Wie kann die Leitfähigkeit von Halbleitern gesteigert werden?

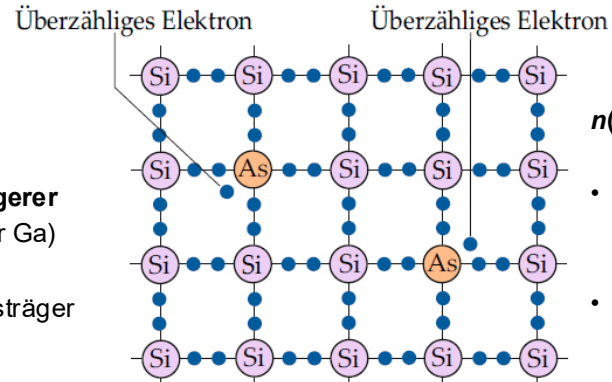
Bei einigen Halbleitern sind die Bandlücken E_g groß und die elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur eher gering!

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)

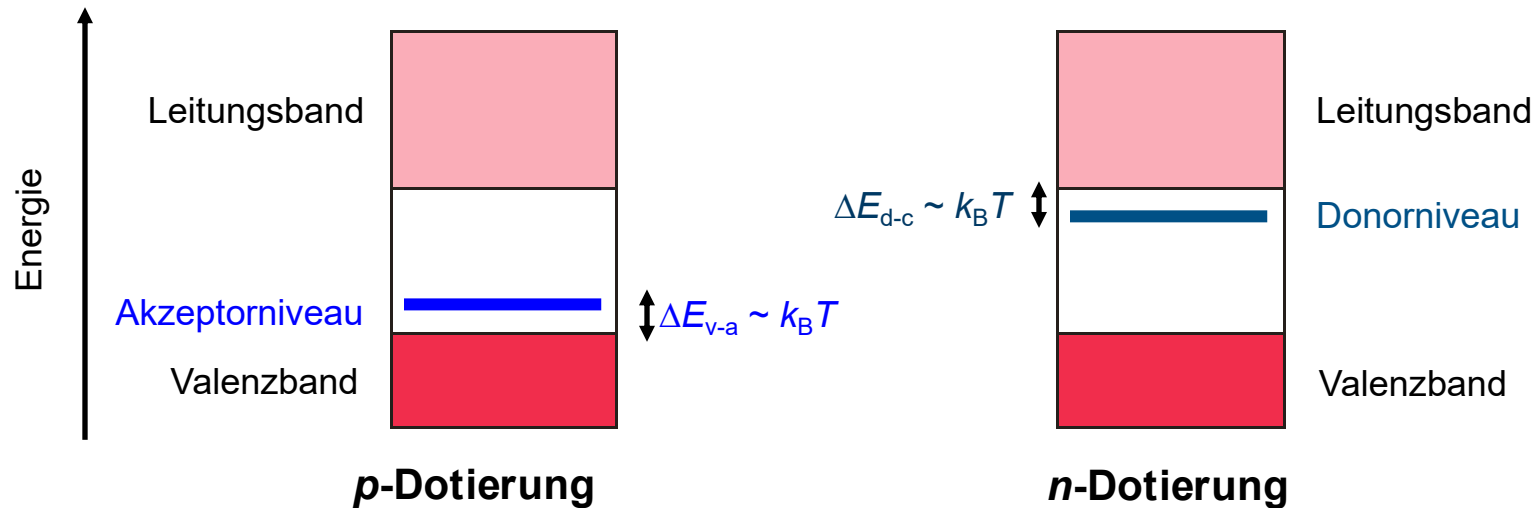


***n*(egative) Dotierung:**

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

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:

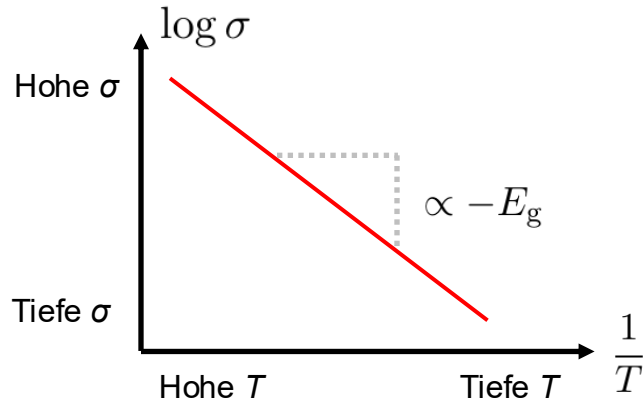


Zum Gefühl: 1 Bor-Atom auf 10^6 Si-Atome (Dotierungsgrad 1 ppm!) erhöht die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur um bereits 5 – 6 Größenordnungen!

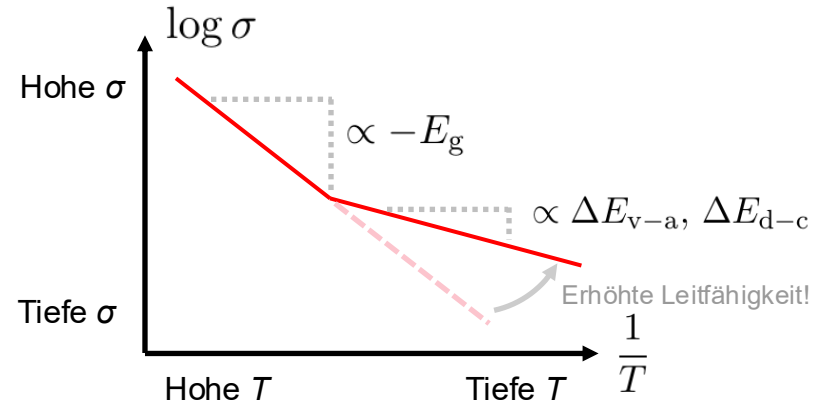
Zusatzfrage: Welcher Art der Dotierung entspricht das nochmal?

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:

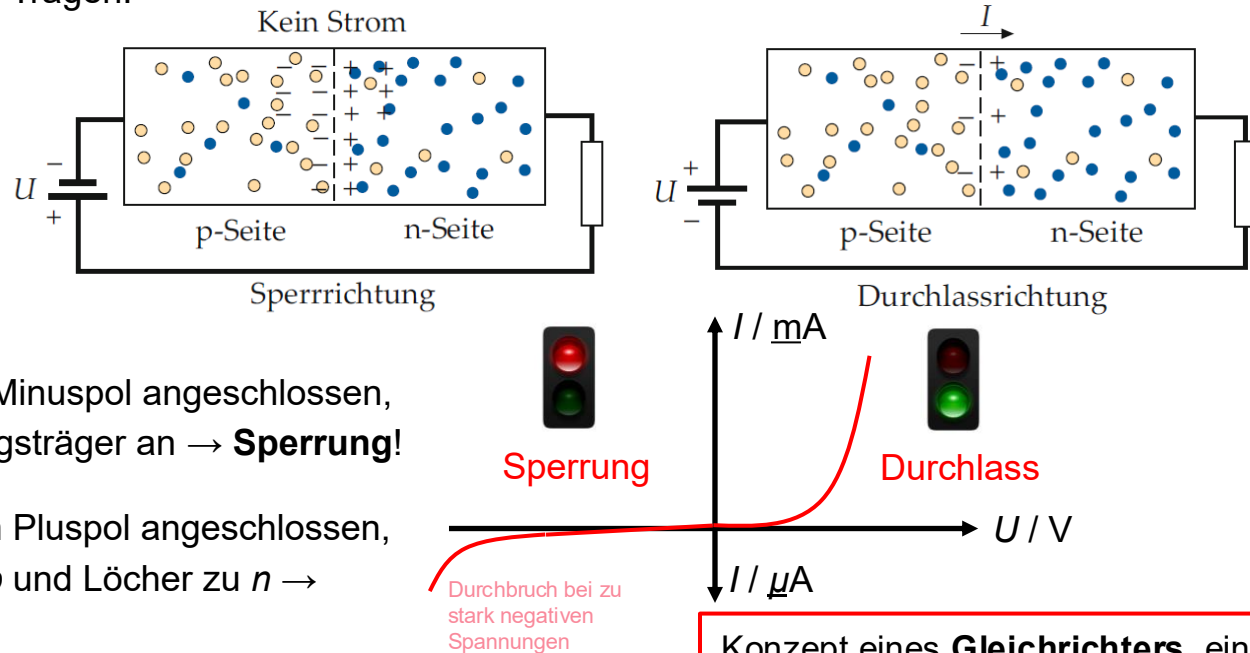
- $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_{1-x} (x < 1) \rightarrow \textbf{n-Halbleiter}$, denn für die Ladungsneutralität muss ein Teil des Cu^{II} zu Cu^{I} reduziert worden sein: z.B.
 $\text{CuO}_{0.9} \equiv \text{Cu}_{10}\text{O}_9 = \text{Cu}^{\text{II}}_8\text{O}_8 + \text{Cu}^{\text{I}}_2\text{O}$
-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

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:

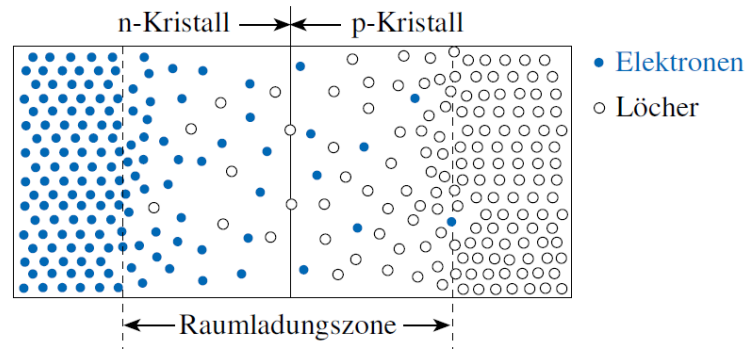


- Wird n an Pluspol, p an Minuspol angeschlossen, sammeln sich die Ladungsträger an → **Sperrung!**
- Wird n an Minuspol, p an Pluspol angeschlossen, wandern Elektronen zu p und Löcher zu n → **Stromfluss!**

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

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

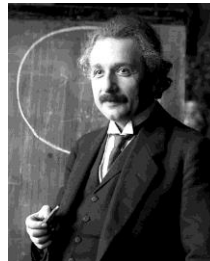


- **Der Halbleiter für die Photovoltaik: Silicium**
- Industrielle Bedeutung:
 - a) Silicate auf der Welt in Unmengen verfügbar
 - b) Si lässt sich leicht dotieren und in Scheiben (*Wafer*) prozessieren

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**

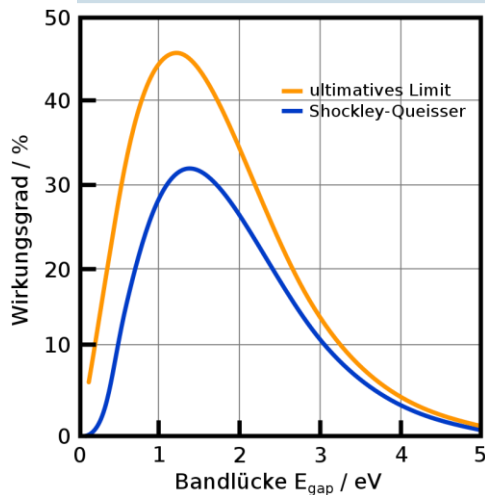
Albert Einstein
(1879 – 1955)

Jan Czochralski
(1885 – 1953)



Si-Einkristall aus dem
Czochralski-Verfahren





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

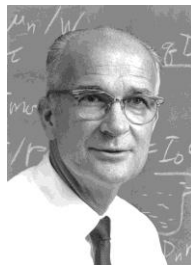
→ **Shockley-Queisser-Limitierung**

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_g : Wenige Elektronen, aber mit hoher Energie
- Kleines E_g : 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)

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

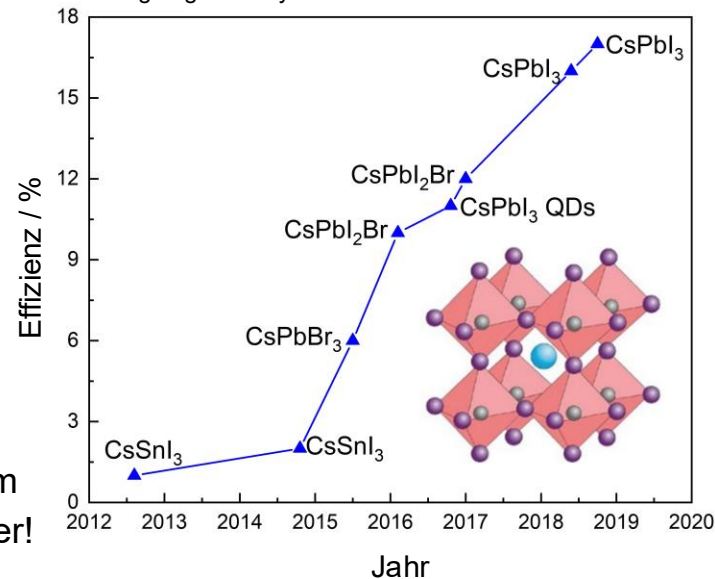
Grund:

- **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**

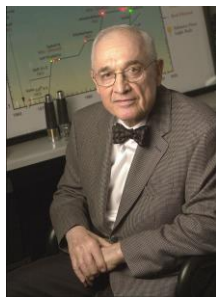
Grund: Ein Übergang vom Valenz- in das Leitungsband entspricht einem photochemischen Ladungsübertrag → in kovalenten Systemen einfacher!

Pb^{2+} groß und polarisierbar → zusammen mit I^- gut geeignetes System!



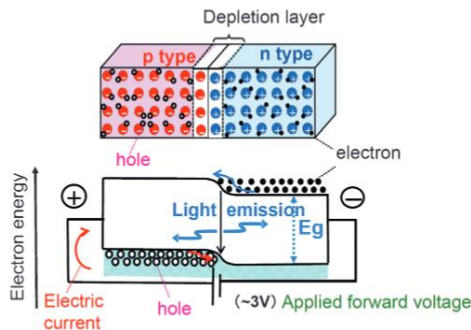
Kürzlicher neuer Rekord: **25.8% Effizienz:**

H. Min *et al.*, *Nature* **2021**, 598, 444-450, doi:10.1038/s41586-021-03964-8



Nick Holonyak Jr.
(*1928)

IEEE Edison
Medal 1989



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



Hiroshi Amano
(*1960)

Nobelpreis für Physik 2014



Isamu Akasaki
(1929 – 2021)



Shuji Nakamura
(*1954)

Erfinder der ersten (sichtbaren **rot-emittierenden**) LED

Volume 1, Number 4

APPLIED PHYSICS LETTERS

1 December 1962

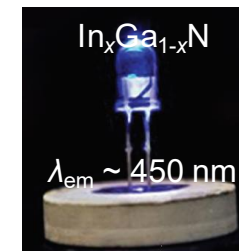
COHERENT (VISIBLE) LIGHT EMISSION FROM $\text{Ga}(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)$ JUNCTIONS*

Nick Holonyak, Jr. and S. F. Bevacqua

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

(Received October 17, 1962)

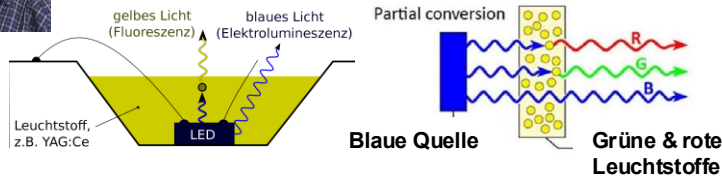
Durchbruch: p -Dotierung (mit Mg^{2+}) von $\text{Ga}^{\text{III}}\text{N}$ zur
Herstellung einer **blau-emittierenden** LED



Exkurs: Phosphor-konvertierte Weißlicht-LEDs



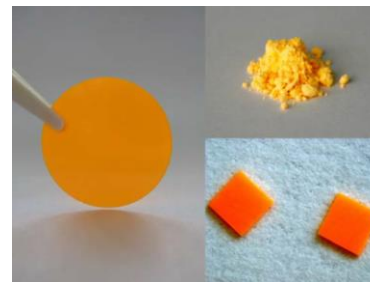
George Blasse
(1934 – 2020)



<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.

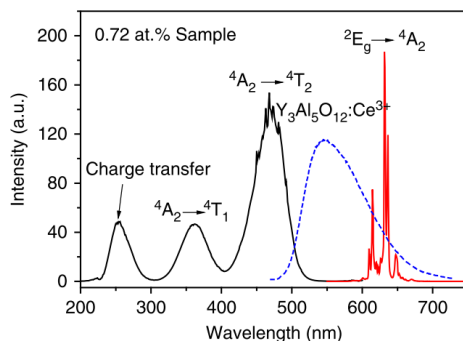
H. A. Höppe, W. Schnick *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids* **2000**, 61, 2001-2006.

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

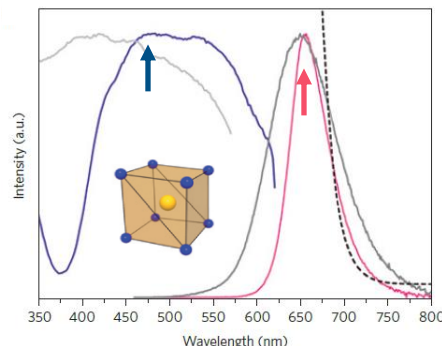
W. Schnick, *Phys. Status Solidi RRL* **2009**, 3, A113-A114.

Aktuell relevante Rotemitter:

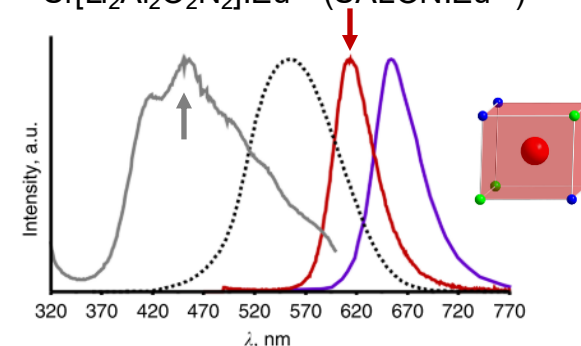
$K_2SiF_6:Mn^{4+}$ (KSF: Mn^{4+})



$Sr[LiAl_3N_4]:Eu^{2+}$ (SLA: Eu^{2+})

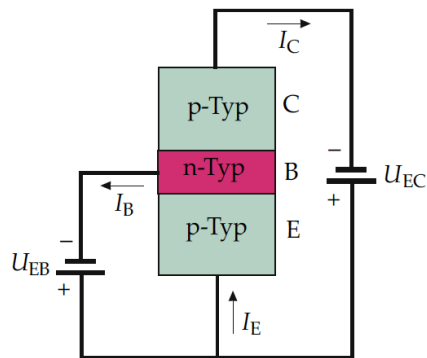


$Sr[Li_2Al_2O_2N_2]:Eu^{2+}$ (SALON: Eu^{2+})

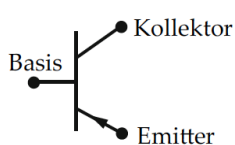


Kombiniert man zwei dotierte Halbleiter einer Sorte (p bzw. n) mit einem dotierten Halbleiter der anderen Sorte (n bzw. p), erhält man einen **bipolaren Transistor**.

Beispiel eines bipolaren pnp -Transistors:

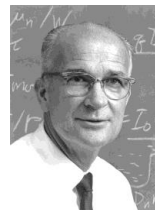


Schaltzeichen:



$B \rightarrow C$: Sperrrichtung
 $E \rightarrow B$: Durchlassrichtung

Nobelpreis für Physik 1956



William B. Shockley
(1910 - 1989)



John Bardeen
(1908 - 1991)



Walter H. Brattain
(1902 - 1982)

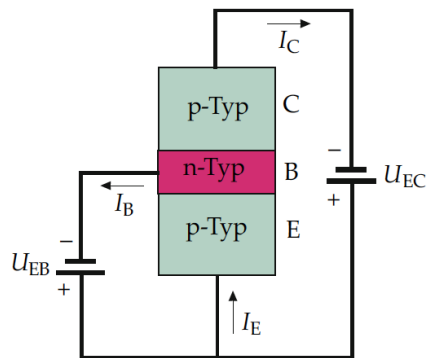
Funktionsprinzip:

1. Der p -Emitter (E) ist sehr stark dotiert und bewirkt Löcherfluss hin zur sehr dünnen ($\sim \text{nm}$) 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 \rightarrow Abzug über Spannung U_{EB}

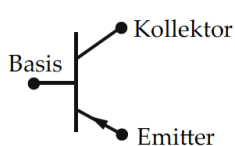
Transistoren – Stromventile auf Basis von Halbleitern

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**.

Beispiel eines bipolaren pnp -Transistors:



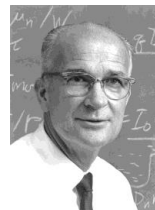
Schaltzeichen:



$B \rightarrow C$: Sperrrichtung

$E \rightarrow B$: Durchlassrichtung

Nobelpreis für Physik 1956



William B. Shockley
(1910 - 1989)



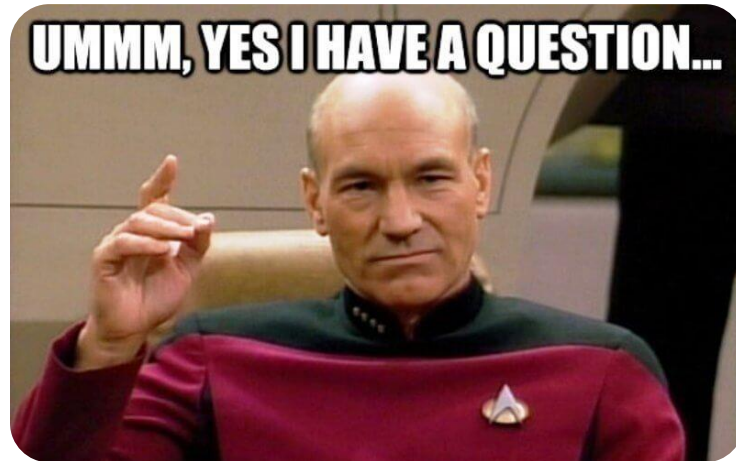
John Bardeen
(1908 - 1991)



Walter H. Brattain
(1902 - 1982)

Konsequenz: Kleiner Basisstrom I_B bewirkt einen verstärkten Kollektorstrom $I_C \rightarrow$ bipolare **Transistoren** sind kleinskalierte **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.

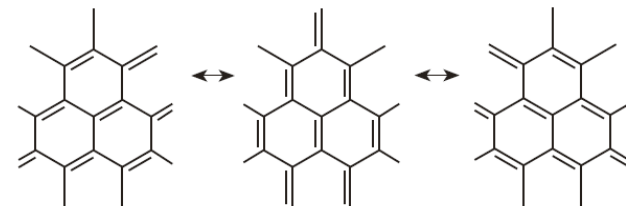
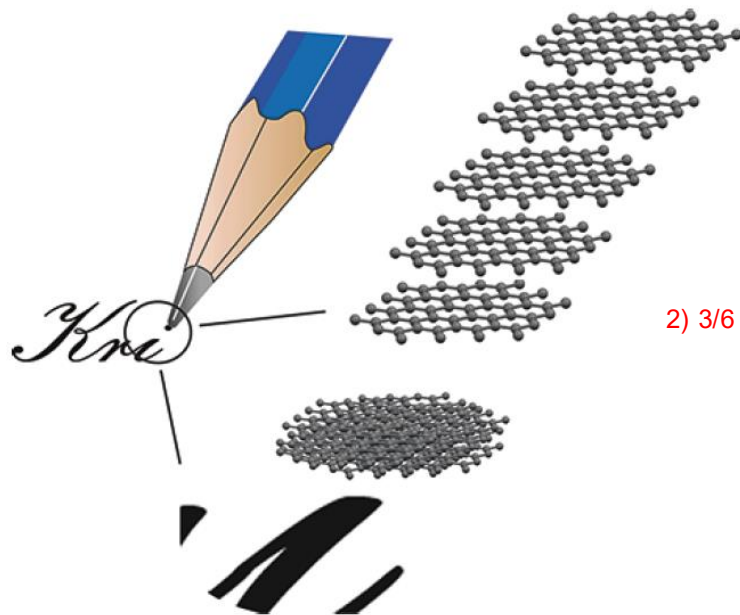


Fragen?

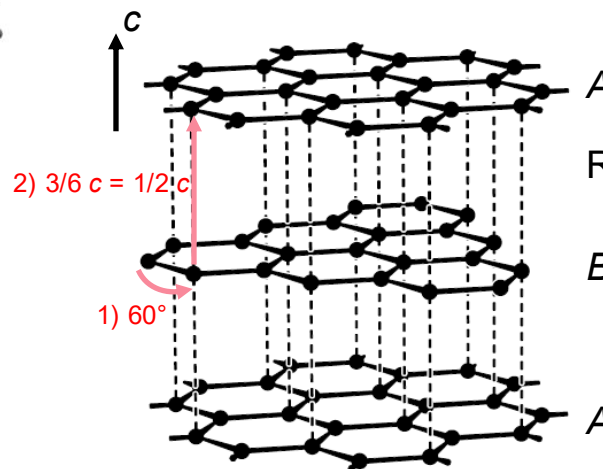
Halbleiter – Wirklich immer mit polaren Bindungen?

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

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



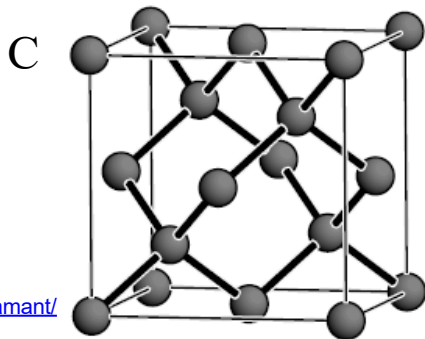
Hier sehen wir die BO = 2!



Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Nr. 194)

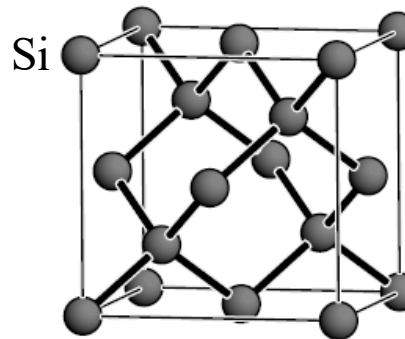
Sehen Sie die Wirkung der 6_3 -Achse entlang c ?

Halbleiter – Wirklich immer mit polaren Bindungen?



Diamant

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



Silicium

Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ (Nr. 227)

Frage: Was bedeutet nochmal dieses d ?

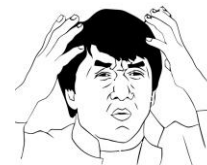


<https://www.natuurlijkwelzijn.org/kruidengeneeskunde/silicium>
(Zugriff: 01.12.2023)

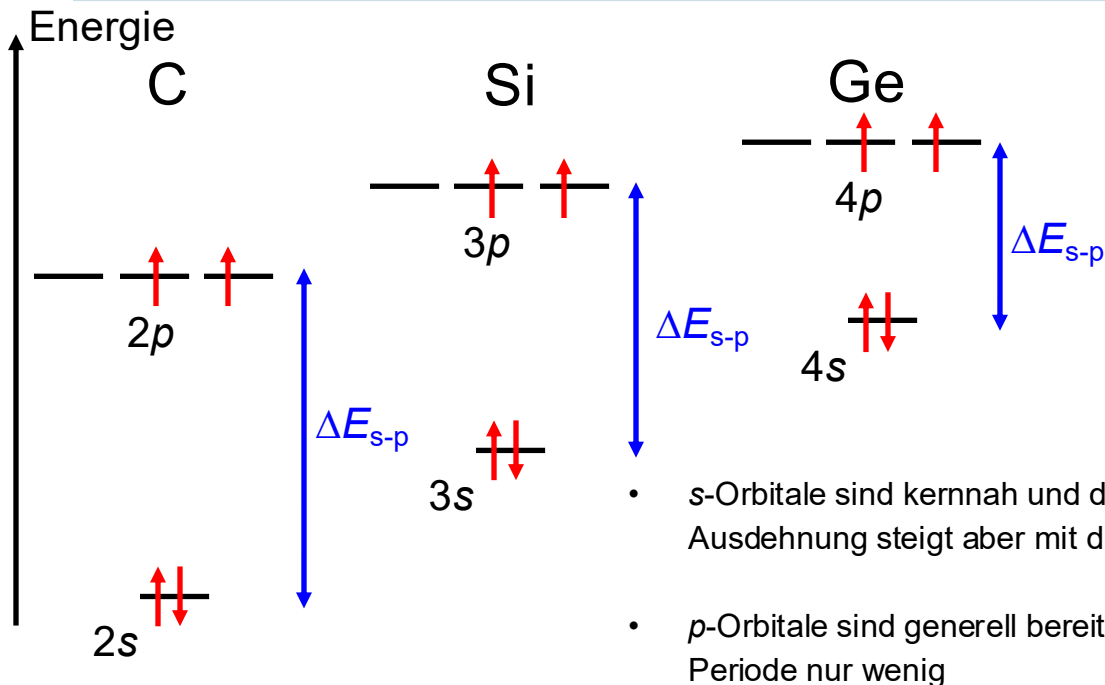
Erinnern wir uns noch einmal, was typisch für ein Metall war: **Hoher unpolarer Bindungscharakter!**

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

Wie können wir das nun verstehen??



Halbleiter – Wirklich immer mit polaren Bindungen?

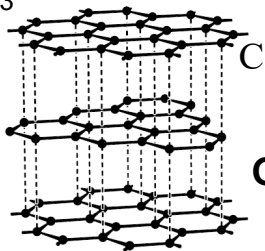


- s-Orbitale sind kernnah und die Elektronen dem Atomkern stärker ausgesetzt, die Ausdehnung steigt aber mit der Periode $n \rightarrow$ Starker Effekt auf s-Orbitalenergien
- p-Orbitale sind generell bereits ausgedehnt und die Energie ändert sich mit der Periode nur wenig

Konsequenz: ΔE_{s-p} sinkt allgemein von oben nach unten innerhalb der 14. Gruppe!

Halbleiter – Wirklich immer mit polaren Bindungen?

Koordinationszahl 3



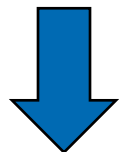
Graphit

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

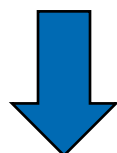
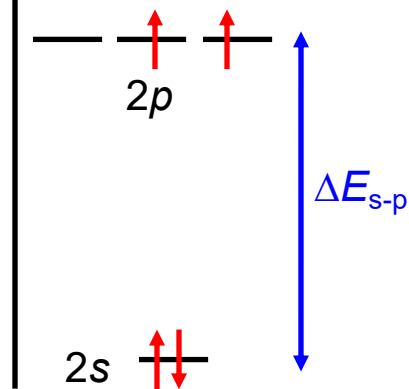
Beachten Sie:

- 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.

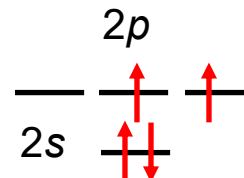
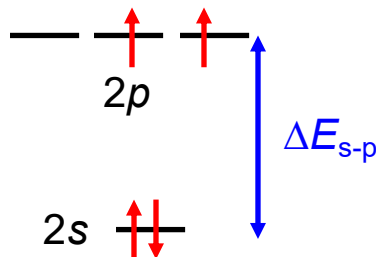
Energie



Druckeinwirkung



Druckeinwirkung

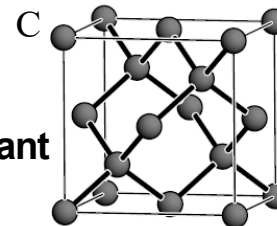


≈

$4 \times (2)sp^3$



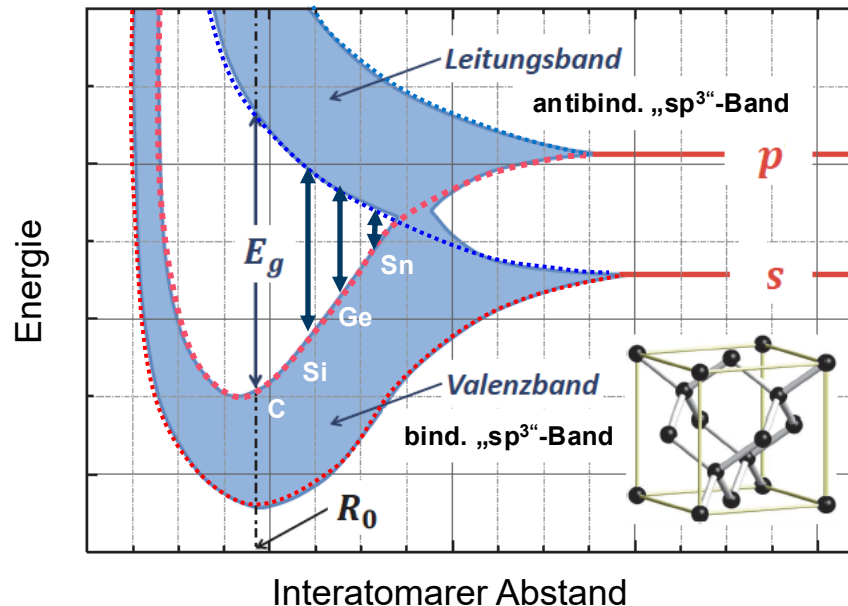
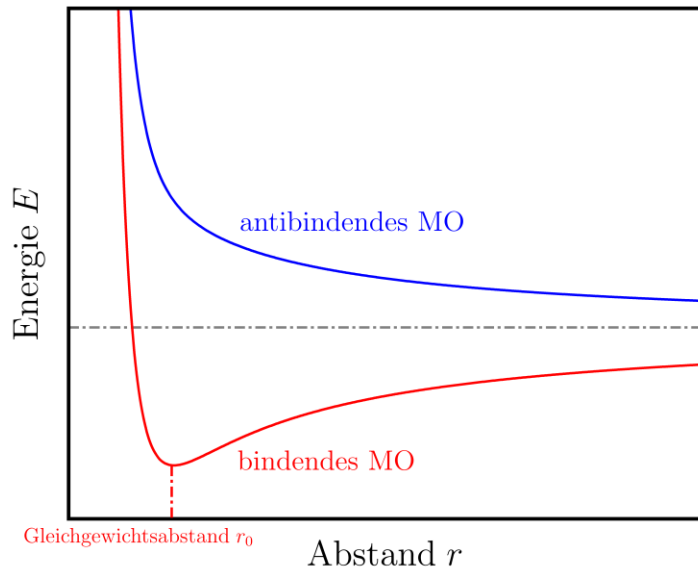
Koordinationszahl 4



Diamant

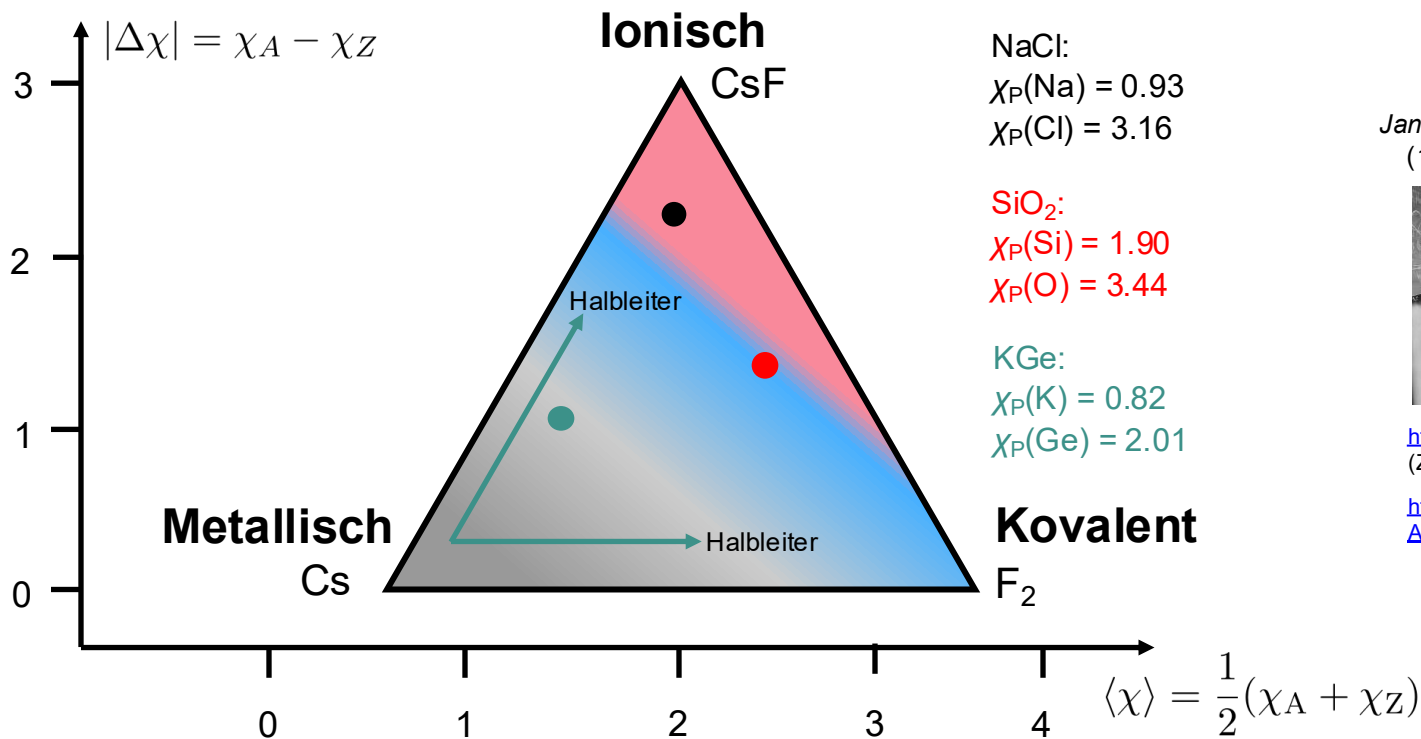
Back to the roots: Bindende & antibindende Zustände

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

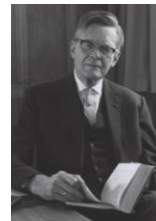


Jan A. A. Ketelaar
(1908 - 2001)

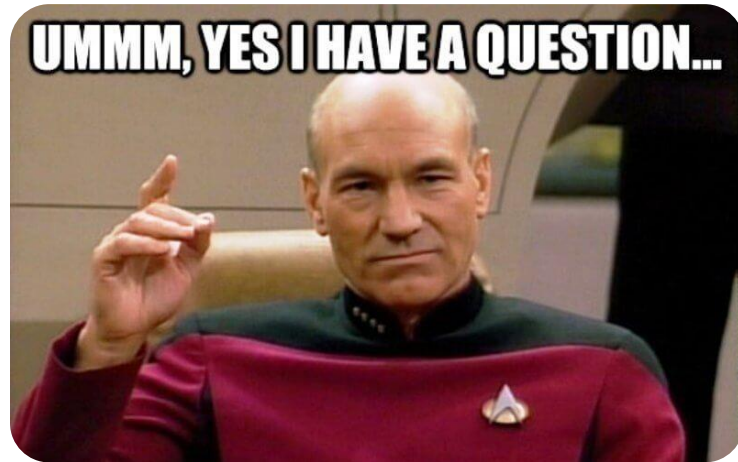


https://en.wikipedia.org/wiki/Jan_Ketelaar
(Zugriff: 20.05.2023)

Anton E. van Arkel
(1893 - 1976)



https://de.wikipedia.org/wiki/Anton_Eduard_van_Arkel
(Zugriff: 20.05.2023)



Fragen?