

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

08.01.2026

Jun.-Prof. Dr. Markus Suta

Anorganische Photoaktive Materialien
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf



www.photoaktivematerialien.hhu.de



markus.suta@hhu.de



@markussuta.bsky.social

Heutiger Ablaufplan

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)

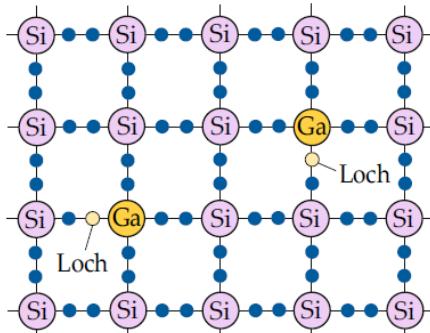
2. Versuch

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

Updates auch im HIS-LSF verfolgen!

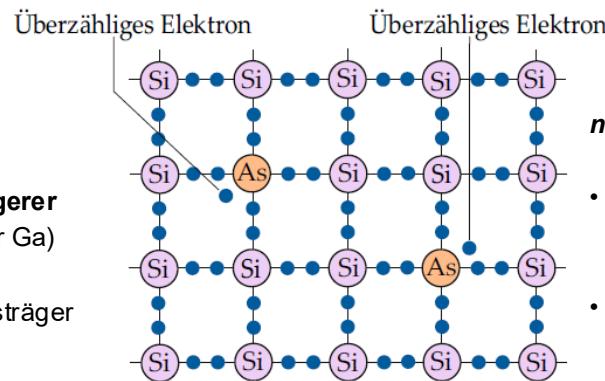
Bei einigen Halbleitern sind die Bandlücken E_g groß und die elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur eher gering!

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)

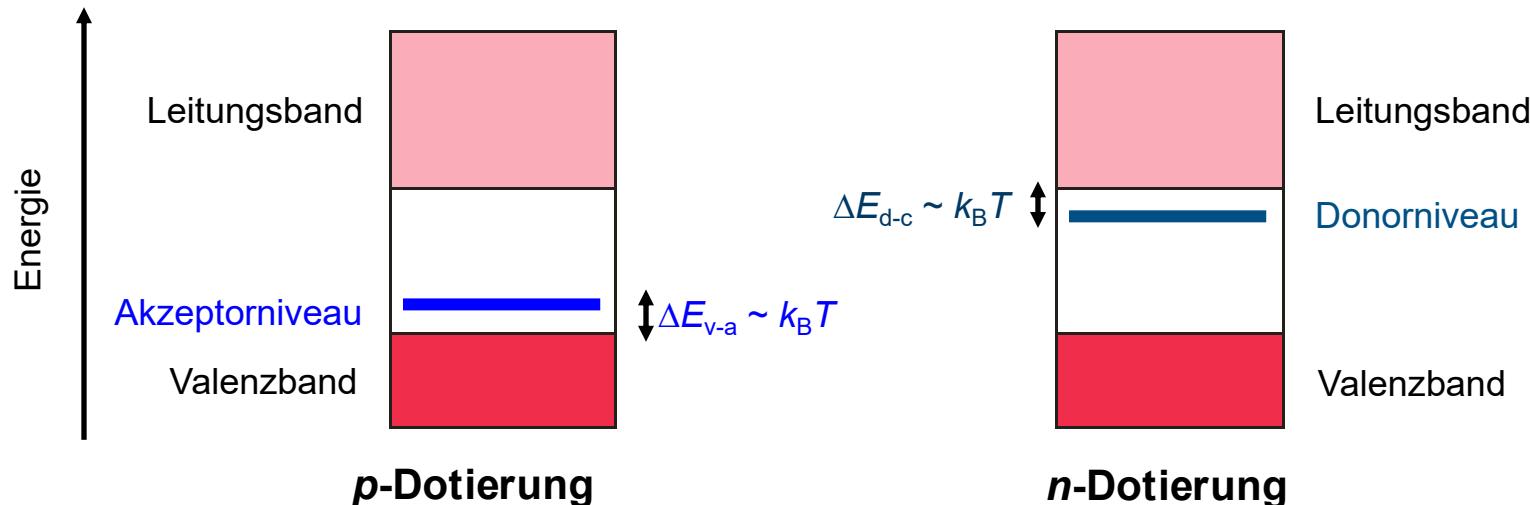


n(negative) Dotierung:

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

Wiederholung: Wie kann die Leitfähigkeit von Halbleitern gesteigert werden?

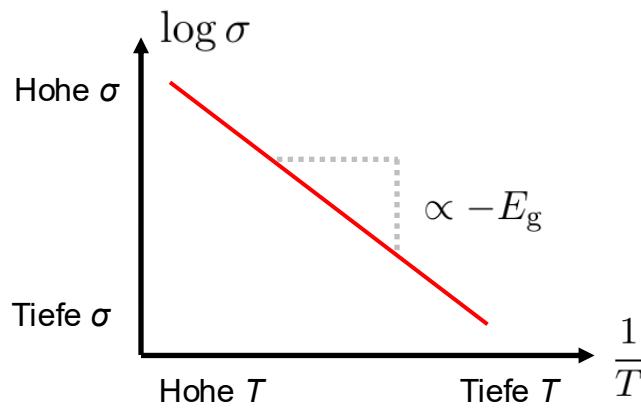
Im Bändermodell äußert sich das in der Bildung sogenannter (lokalisierter) **Akzeptor- (*p*-Dotierung)** oder **Donor- (*n*-Dotierung)** Niveaus:



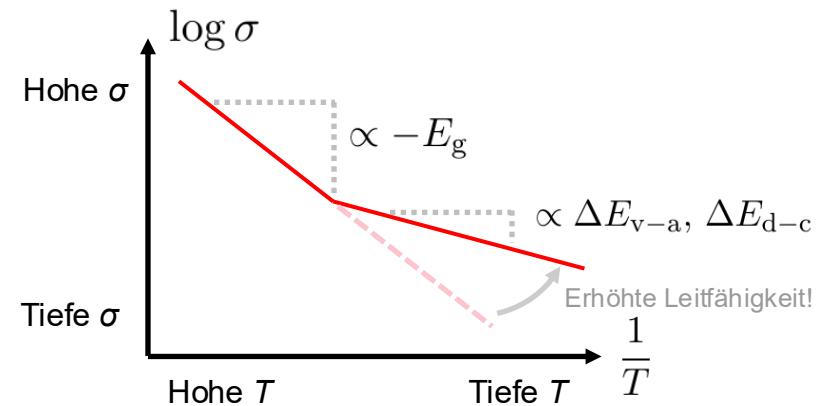
Zum Gefühl: 1 Bor-Atom auf 10^6 Si-Atome (Dotierungsgrad 1 ppm!) erhöht die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur um bereits 5 – 6 Größenordnungen!

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:

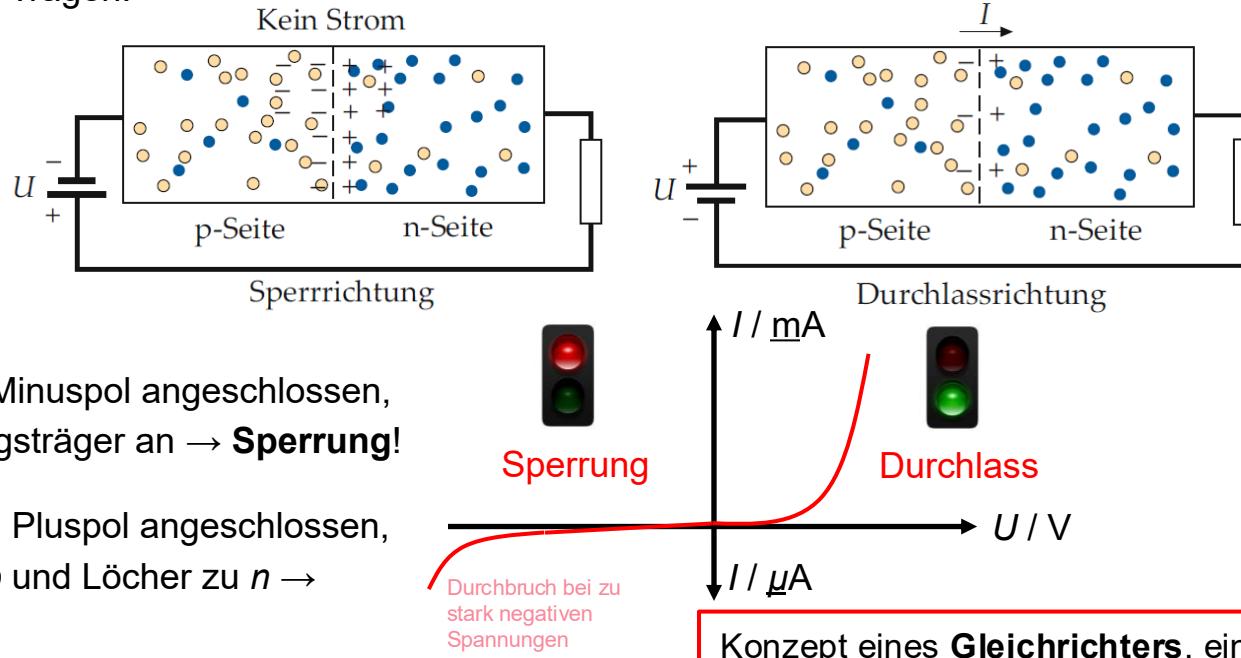
- $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_{1-x}$ ($x < 1$) → ***n*-Halbleiter**, denn für die Ladungsneutralität muss ein Teil des Cu^{II} zu Cu^{I} reduziert worden sein: z.B.
 $\text{CuO}_{0.9} \equiv \text{Cu}_{10}\text{O}_9 = \text{Cu}^{\text{II}}_8\text{O}_8 + \text{Cu}^{\text{I}}_2\text{O}$
- $\text{Mn}^{\text{II}}_{1-x}\text{O}$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

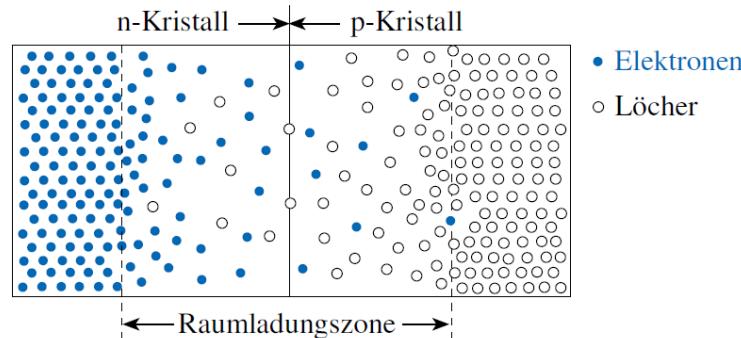
Halbleiter mit **niedrigen Oxidationsstufen** der **Metallatome** neigen zu ***p*-Dotierung**, da die Metallatome leicht oxidiert werden können (Elektronenmangel, Lochüberschuss) → „**Kationenmangel**“ oder „**Anionenüberschuss**“

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:



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



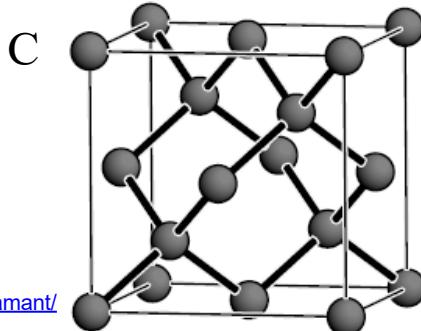
Leuchtdiode (LED):

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

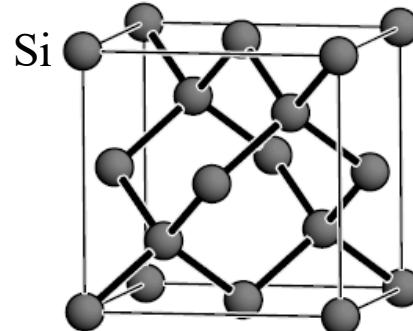
Solarzelle/Photodiode:

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

Wiederholung: 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 ?

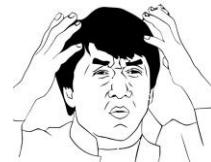


<https://www.natuurlijkwelzijn.org/kruidengeneeskunde/silicium> (Zugriff: 01.12.2023)

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

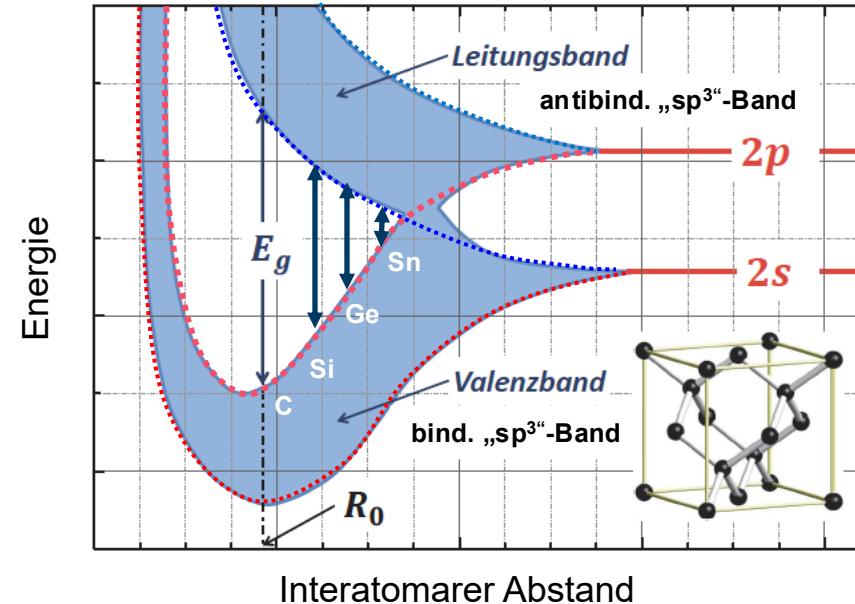
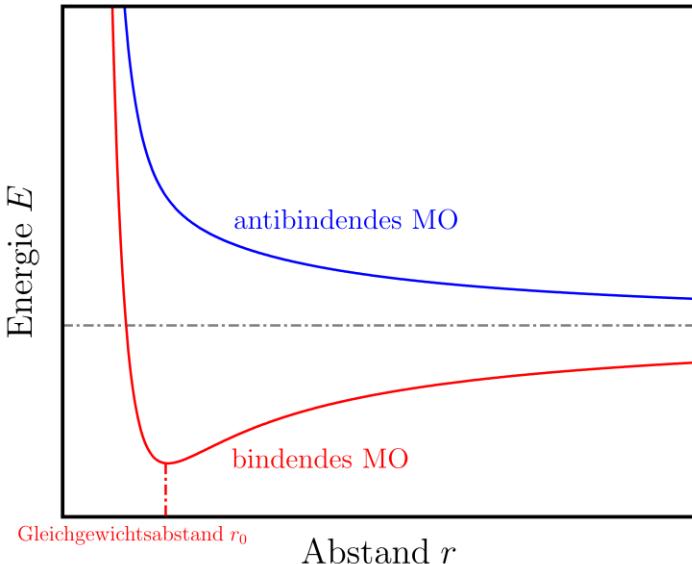
→ Wenn wir nach dem Argument gehen, sollten wir erwarten, dass Diamant und Si eigentlich metallisch sind!

Wie können wir das nun verstehen??



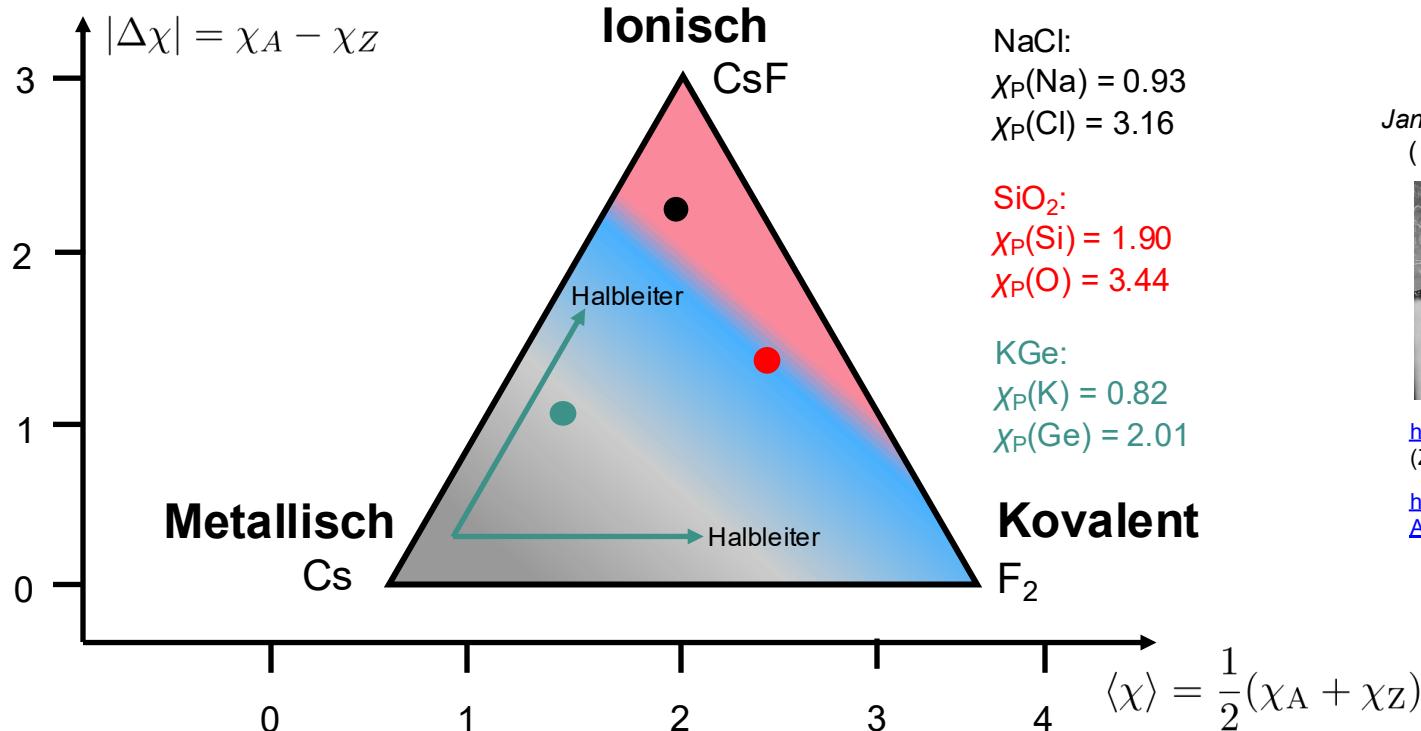
Wiederholung: Bindende & antibindende Zustände

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



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

SiO₂:
 $\chi_P(\text{Si}) = 1.90$
 $\chi_P(\text{O}) = 3.44$

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
(Zugriff: 20.05.2023)

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

8. Einführung in Bandstrukturen und Zustandsdichten

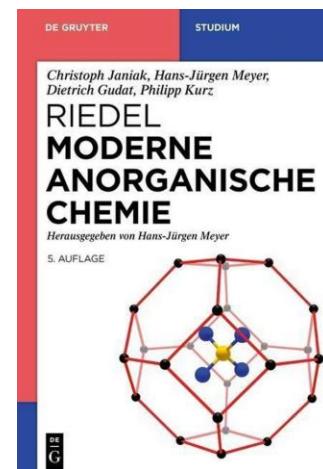
Lehrbuchempfehlungen:

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



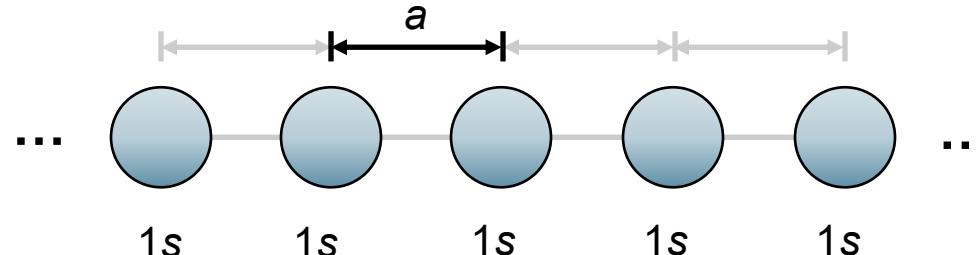
De Gruyter Verlag, Kapitel 2.6



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:



Vollständig bindend, keine Knoten, niedrige Energie E



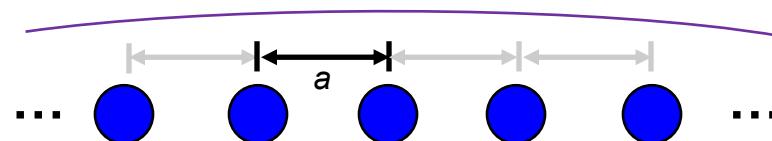
teilweise bindend, einige Knoten, „mittlere“ Energie E



antibindend, viele Knoten, hohe Energie E

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:

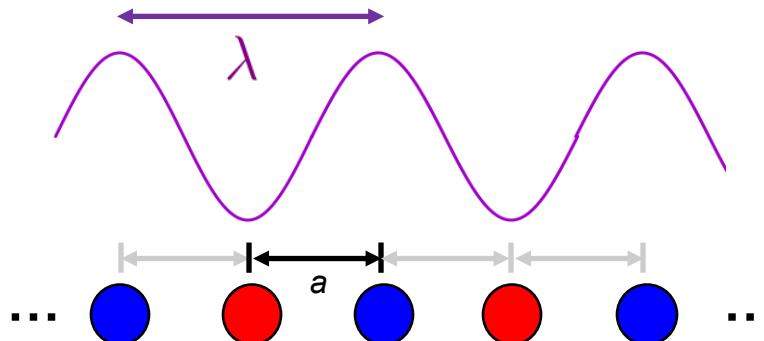
$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

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!

$$\lambda = 2a$$

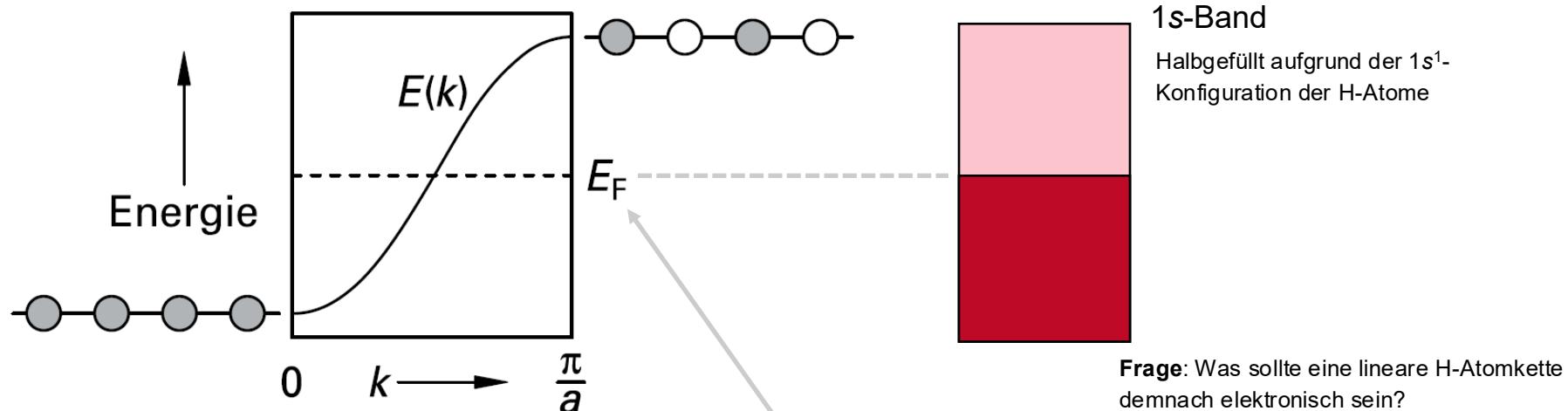
$$k = \frac{\pi}{a}$$



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:

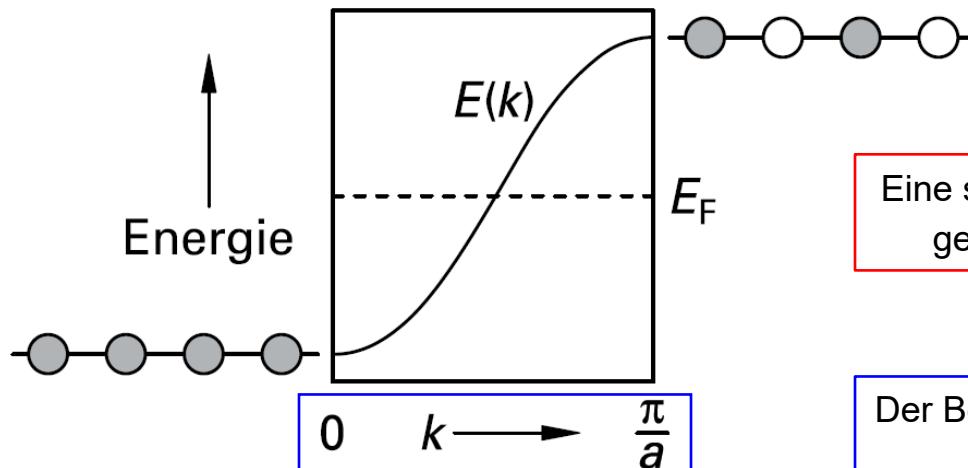


Info: Das sieht nur aus wie eine Kurve, tatsächlich sind es einfach $\sim N_A = 6 \cdot 10^{23}$ Punkte. Das ist ein quasi-kontinuierlicher Verlauf.

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:



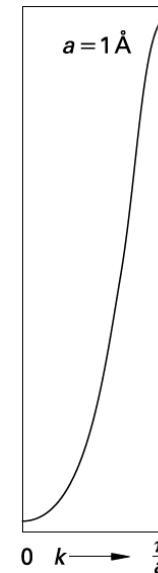
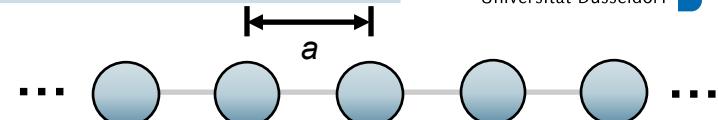
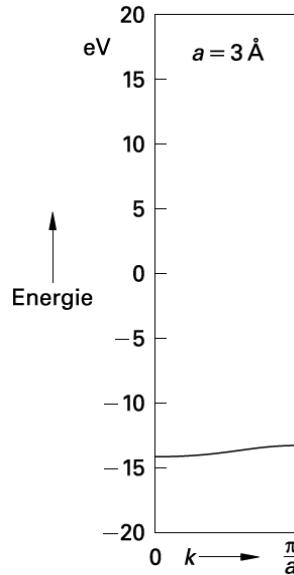
Eine solche Darstellung, bei der die Energie der Kette gegen k aufgetragen wird, heißt **Bandstruktur**.

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?

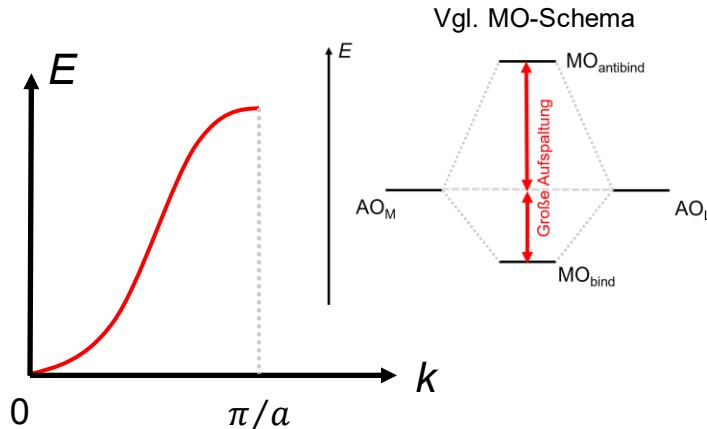


Flaches Band: Wenig Einfluss der Knotenzahl,
spricht für eher **lokalisierte** Elektronendichte

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

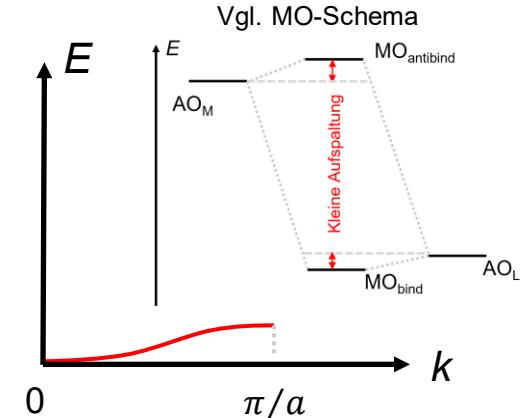
Steiles Band: Viel Einfluss der Knotenzahl,
spricht für **delokalisierte** Elektronendichte

Wie interpretieren wir Bandstrukturen?



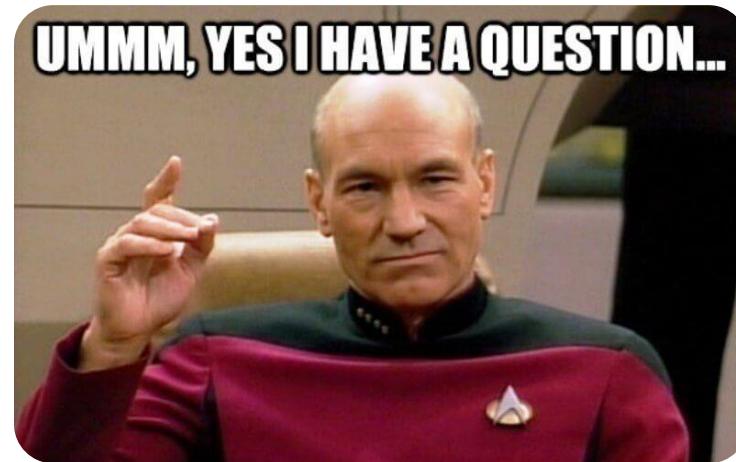
Delokalisierte Elektronendichte im realen (Orts-)Raum
→ **steiles** Band im k -Raum

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



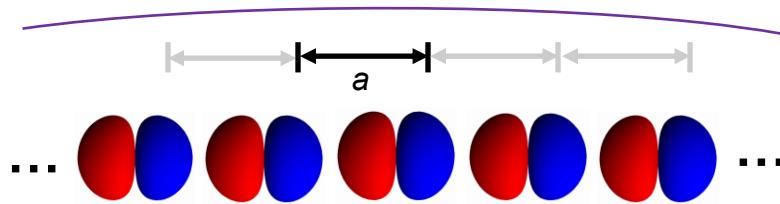
Lokalisierte Elektronendichte im realen (Orts-)Raum
→ **flaches** Band im k -Raum

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



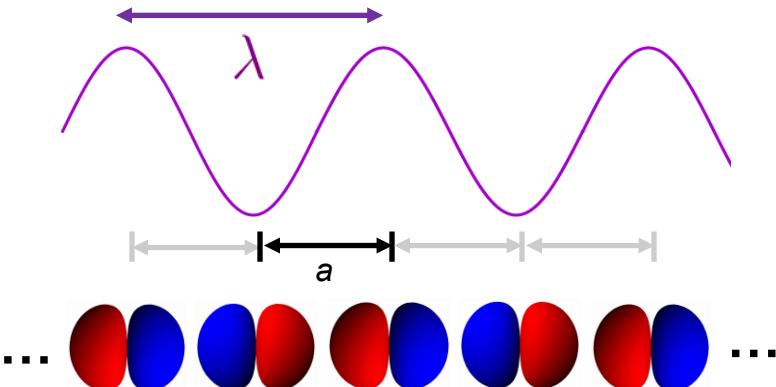
Fragen?

Der nächste Fall: p -Orbitale



$$\lambda \rightarrow \infty \\ k = 0$$

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



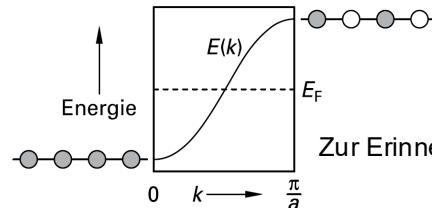
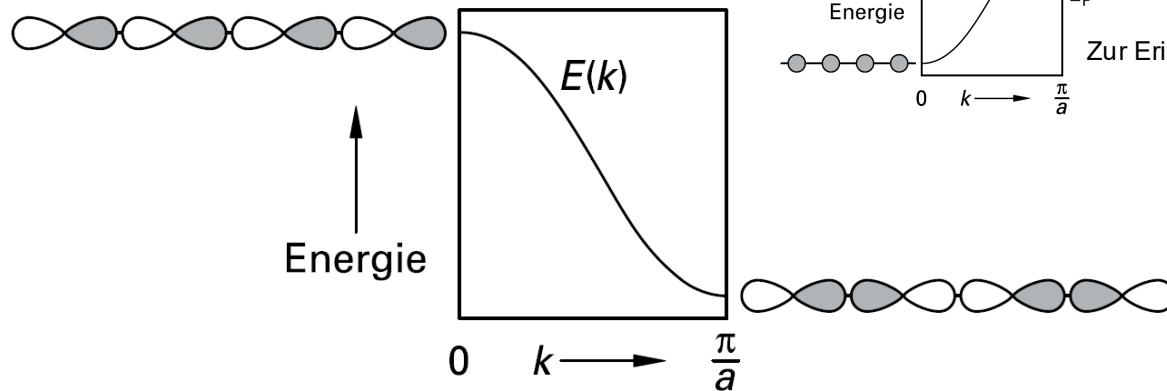
$$\lambda = 2a \\ k = \frac{\pi}{a}$$

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

Frage: Wie sieht dann die Bandstruktur in der Brillouin-Zone aus?

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:

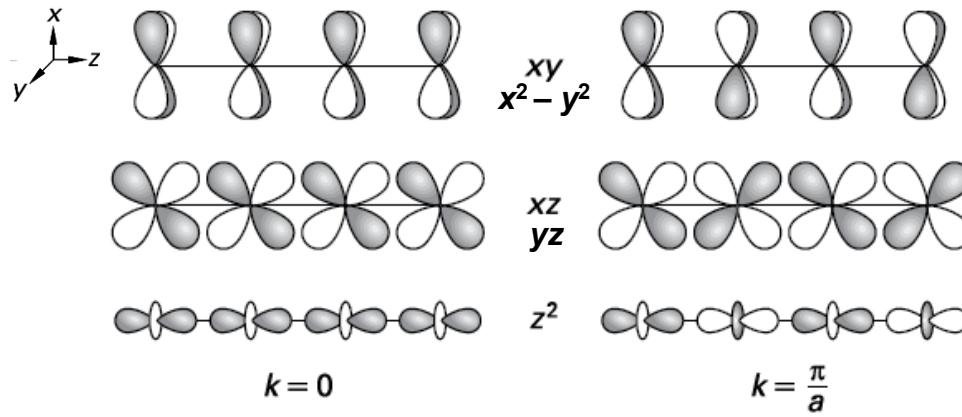


Zur Erinnerung: So sieht die Bandstruktur des 1s-Bands aus.

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!**

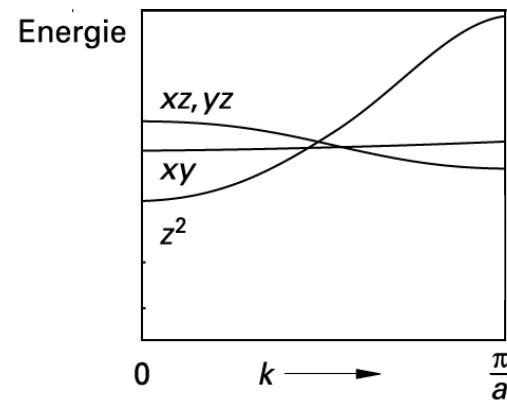
Bandstruktur von d -Bändern



δ -artiger Überlapp → neu!
Flacher Verlauf

π -artiger Überlapp → sollte wie ein p -Band aussehen
„Mittelsteiler“ Verlauf, umgedreht

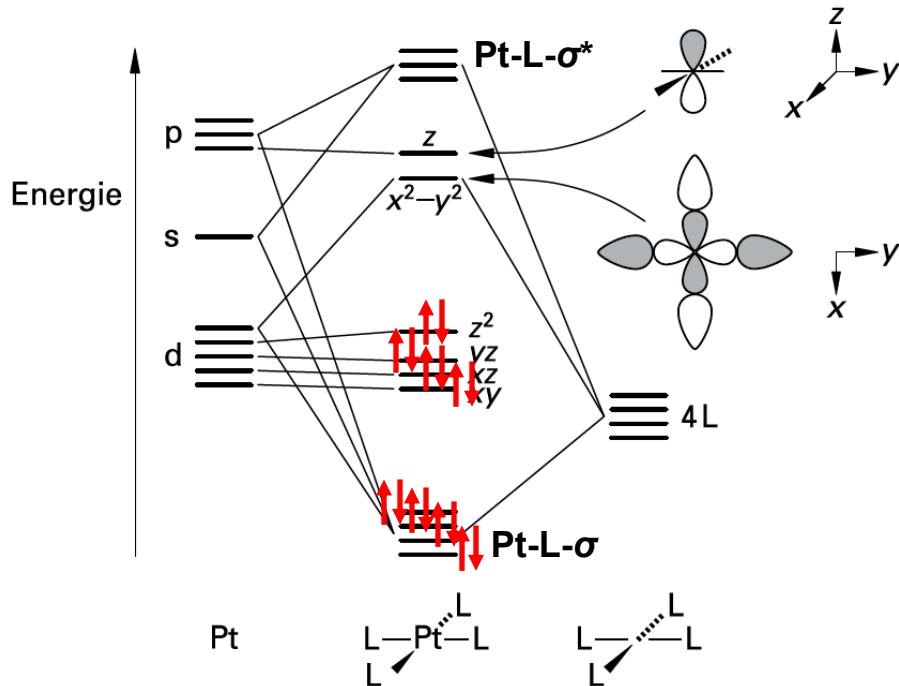
σ -artiger Überlapp → sollte wie ein s -Band aussehen
Steiler Verlauf



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

Eine etwas andere lineare Kette: ${}_{\infty}^1[\text{PtL}_4]^{2-}$ (L = Ligand)

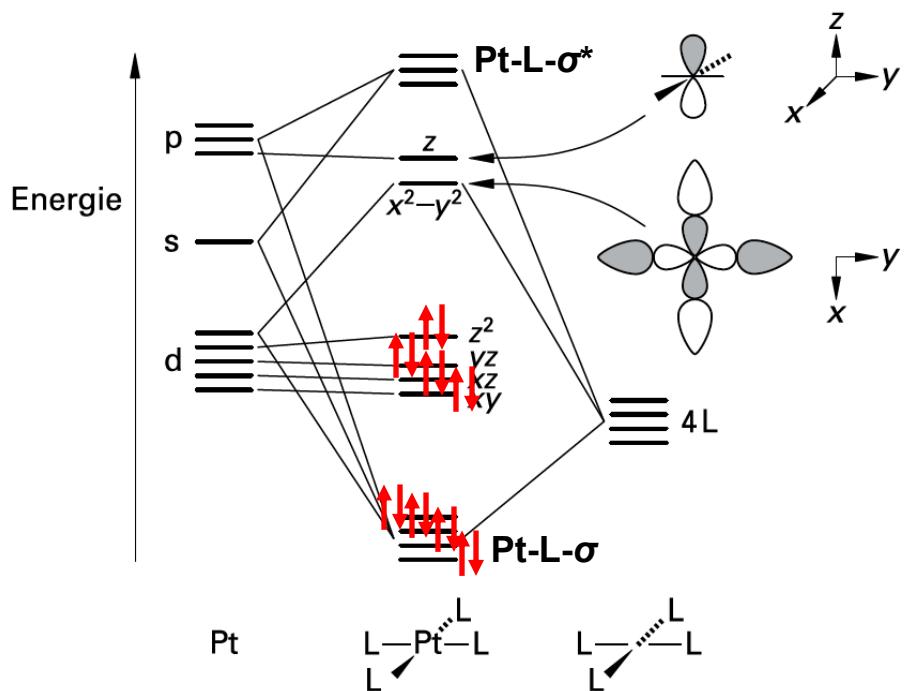
Frage: Welche Koordinationsgeometrie hat ein $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Komplex (Beachten: Pt(II) ist ein d⁸-Element)?



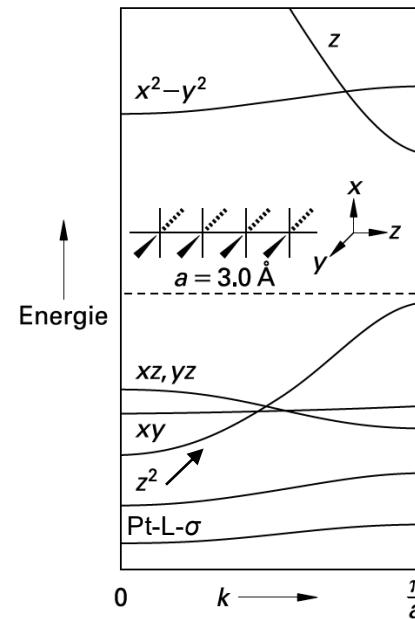
Kurzer Test (vgl. Koordinationschemie):

- 4 Liganden tragen mit jeweils 2 e⁻ pro freiem Elektronenpaar in σ -Bindung bei ($4 \times 2 = 8$ e⁻).
- Dann führt eine d⁸-Konfiguration gerade zur Auffüllung bis zum d_{z^2} -lokalierten MO → **Stabilisierung!**

Eine etwas andere lineare Kette: $\infty^1[\text{PtL}_4]^{2-}$ (L = Ligand)



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



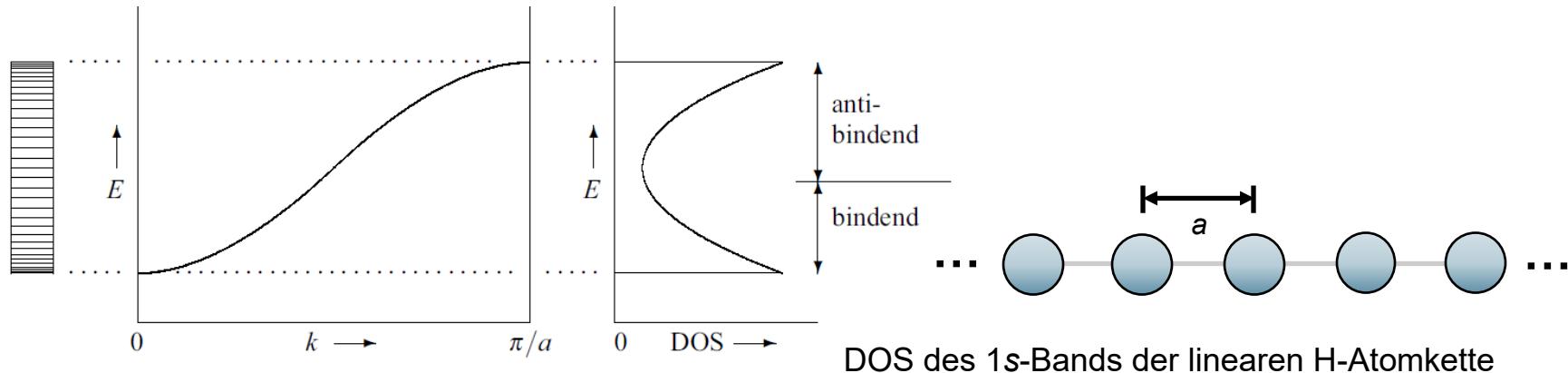
<https://www.alamy.de/> (Zugriff: 12.12.2022)

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

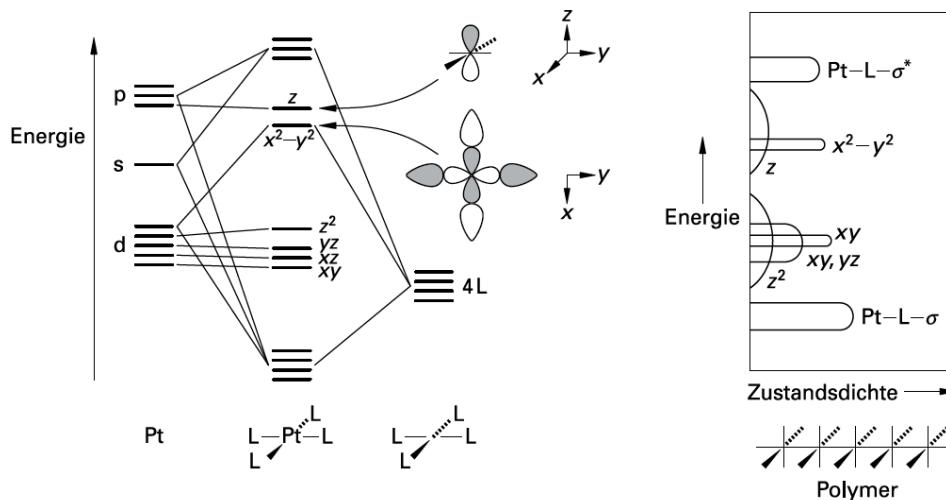


Die Zustandsdichte (engl. density of states, DOS)

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!**

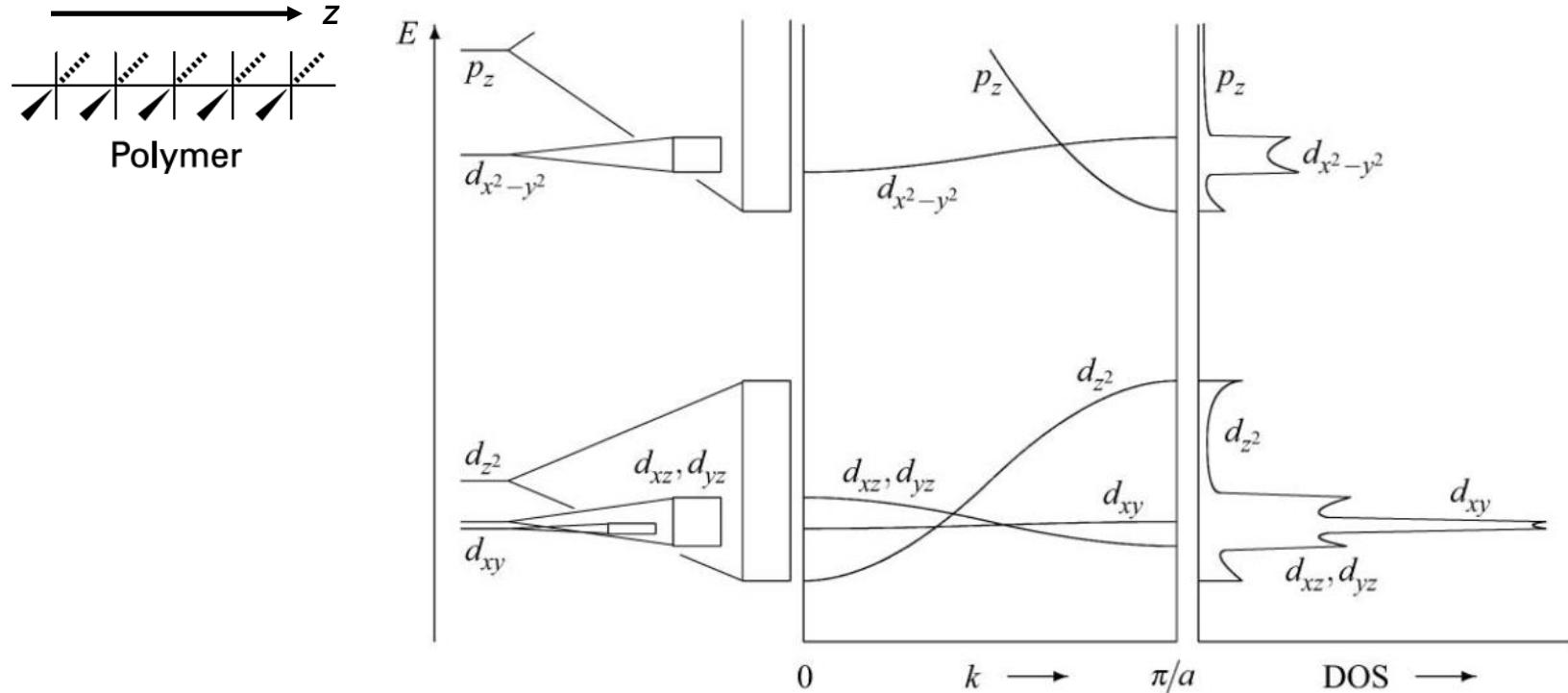


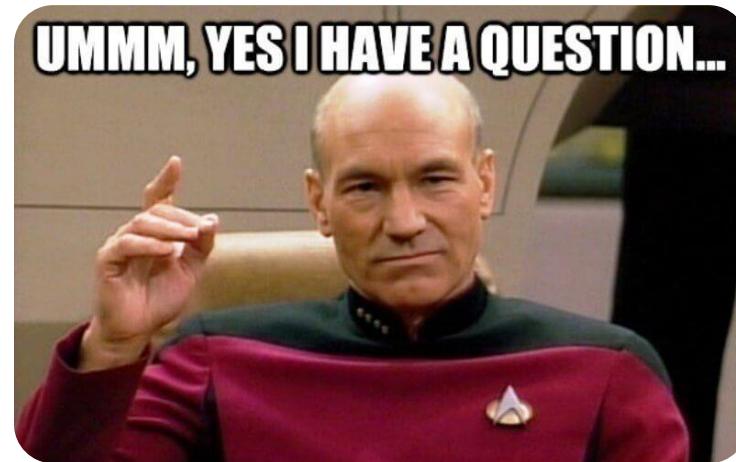
Kurzum:

Breite, steile Bänder – breite DOS

Schmale, flache Bänder – schmale DOS

Die Zustandsdichte (engl. density of states, DOS)





Fragen?