

Quantenphysik Festkörperphysik

Gerhard Franz
ISBN 978-3-9812472-9-9

19. Juni 2012

Inhaltsverzeichnis

1	Festkörpermodelle	1
1.1	Das reale und das reziproke Gitter	1
1.1.1	Beugung und Streuung: Experimentelle Befunde	1
1.1.2	Elementarzelle im realen Gitter	1
1.2	Elementarzellen im Reziproken Gitter: Brillouin-Zonen	4
1.3	Formalismus des reziproken Gitters	4
1.4	Braggstreuung und Reziprokes Gitter	7
1.5	Aufgaben und Lösungen	9
2	Metalle	15
2.1	Der kondensierte Zustand	15
2.2	Das freie Elektronenmodell (FEM)	16
2.3	Dichte der Zustände in Metallen	18
2.4	Impulsraum und Phasenraum	18
2.4.1	Eindimensionaler Fall	19
2.4.2	Zweidimensionaler Fall	21
2.4.3	Dreidimensionaler Fall	21
2.5	Mittlere Energie der Elektronen	25
2.6	Verteilungsfunktion für ein freies Elektronengas	26
2.6.1	Fermi-Dirac-Verteilung	26
2.6.2	Spezifische Wärme	27
2.7	Entartung	28
2.7.1	Translatorische Bewegung	29
2.7.2	Elektronen	30
2.8	Bänder	31
2.9	Elektrische Leitfähigkeit	31
2.9.1	Ohmsches Gesetz	31
2.9.2	Weitere Eigenschaften des elektrischen Widerstandes	34
2.10	Kontaktpotentiale	36
2.11	Aufgaben und Lösungen	36
3	Elektronen im realen Festkörper	43
3.1	Das Modell fast freier Elektronen (NFE-Modell)	43

3.1.1	Elektronengas im Gitter positiver Ionen	43
3.1.1.1	Wellenfunktion im Gitter, 1. Approximation.	45
3.2	Elektronenenergie im periodischen Feld eines Gitters	46
3.3	Wellenfunktion im periodischen Feld	48
3.3.1	Verknüpfung mit der Bragg-Gleichung	50
3.4	Bloch-Funktionen	51
3.5	Bandlücke (Gap)	53
3.5.1	Auf der Grenze	53
3.5.2	In der Nähe der Zonengrenze	54
3.5.3	Zusammenfassung	55
3.6	An den Band- und Zonengrenzen	56
3.7	Effektive Masse	58
3.8	Bestimmung der Fermi-Fläche	59
3.8.1	Röntgenstrahlen	60
3.8.2	Elektronen-Cyclotronresonanz	61
3.8.3	de Haas-van Alphen-Effekt	61
3.8.4	Halleffekt	62
3.9	Legierungen	64
3.10	Aufgaben und Lösungen	64
4	Halbleiter	75
4.1	Elektrisches Verhalten	75
4.2	Die Fermi-Energie in Halbleitern	77
4.2.1	Der intrinsische Halbleiter	77
4.2.2	Massenwirkungsgesetz der Halbleiter	82
4.2.3	Extrinsische Halbleiter	82
4.2.3.1	Lage der Fermienergie.	84
4.2.4	Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte	87
4.3	Elektrische Leitfähigkeit	89
4.4	p - n -Übergänge	91
4.4.1	Durchlaßrichtung	93
4.4.2	Sperr-Richtung	94
4.4.3	Kennlinie der Diode	94
4.5	Effektive Masse	95
4.6	Exzitonen	96
4.7	Bandstrukturen	97
4.7.1	Bandstruktur eines direkten Halbleiters	98
4.7.2	Bandstruktur eines indirekten Halbleiters	100
4.7.3	Übergänge im direkten und indirekten Halbleiter	101
4.8	Aufgaben und Lösungen	102
	Literaturverzeichnis	109

1 Festkörpermodelle

1.1 Das reale und das reziproke Gitter

Physikalisch besteht die Notwendigkeit, ein reziprokes Gitter zu konstruieren, da die tatsächliche Wechselwirkung etwa mit elektromagnetischen Wellen in Wirklichkeit nicht mit Atomen an einem Ort, sondern mit einem ausgedehnten Ensemble stattfindet. Es ist daher sogar sinnlos, die Ortsabhängigkeit der Wechselwirkung zu untersuchen. Es soll daher zur weiteren Motivation zunächst die Beugung am eindimensionalen und dreidimensionalen Gitter rekapituliert werden.

1.1.1 Beugung und Streuung: Experimentelle Befunde

Reales Gitter aus der Vorlesung ist ein Modell: sehr kleine Kugeln in viel zu großem Abstand. Wirklich reales Gitter: Atome berühren einander, Kalottenmodell und Styropor-Kugeln dienen zur Beschreibung. Erstmalige Bestimmung einer Kristallstruktur durch MAX VON LAUE und seine Doktoranden FRIEDRICH und KNIPPING.

Was sieht man bei der WW von Strahlung mit einem linearen Gitter?

$$\sin \vartheta = \frac{n\lambda}{g} : \quad (1.1)$$

Der Beugungswinkel ist umgekehrt proportional dem Abstand zweier Gitterfurchen: **Wir sehen das Abbild des reziproken Gitters!** Schulphysik: elastische Streuung von RÖNTGENstrahlen mit Festkörper (BRAGGstreuung, Abb. 1.1):

Wir sehen also, daß die Wechselwirkung eines Festkörpers mit elektromagnetischer Strahlung vorteilhaft im **Reziproken Gitter** beschrieben wird.

1.1.2 Elementarzelle im realen Gitter

Es ist nicht trivial, aus einem Translationsgitter die *Einheitszelle* oder *Elementarzelle* herauszupräparieren, die die kleinste Einheit bildet, aus der man das Kristallgitter durch periodische Parkettierung gewinnen kann. So ist die kubisch-raumzentrierte Struktur des CsCl zu schreiben als $\text{CsCl}_{8/8}$. Aber was ist die kleinste Einheit?

Am einfachsten ist die [Methode von WIGNER UND SEITZ](#) (Abb. 1.2):

- Suche ein Zentrum (CsCl-Gitter: Cs, NaCl-Gitter: Na).

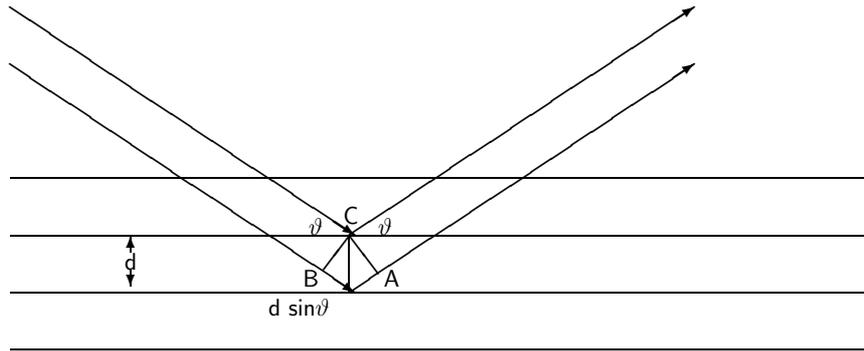


Abb. 1.1. Im realen Gitter mit Netzebenenabstand d wird RÖNTGENstrahlung gestreut. Bei entsprechendem Gangunterschied $d \sin \vartheta$ zweier gestreuter Elementarwellen erfolgt konstruktive Interferenz unter der Bedingung $2d \sin \vartheta = n\lambda$. **Dieses Gesetz ist eine Konsequenz der Gitterperiodizität. ϑ und λ müssen zueinander passen! Bei 100 %iger Reflexion bereits an der ersten Netzebene würden alle Wellen jeder Wellenlänge reflektiert!**

- Stelle die nächsten äquivalenten Nachbarn fest (CsCl-Gitter: 8 Cl, NaCl-Gitter: 6 Cl) und verbinde sie mit dem Zentrum.
- Errichte die Mittelsenkrechten als Ebenen.
- Das kleinste umschriebene Volumen ist die **Elementarzelle**: Es ist dasjenige Gebiet, dessen Punkte zum gewählten Zentrum näher liegen als zu jedem anderen Gitterplatz.

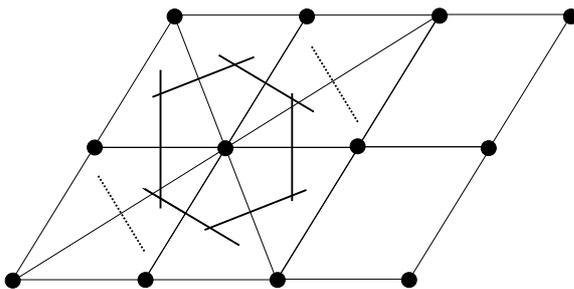


Abb. 1.2. Die Konstruktion der WIGNER-SEITZ-Zelle in einem zweidimensionalen Gitter eines chemischen Elements. Durch Parkettierung dieser Elementarzelle läßt sich die periodische Struktur genau dieses Gitters aufbauen.

Beispiel 1.1. Bestimmen Sie die primitive Elementarzelle (WIGNER-SEITZ-Zelle) des fcc-Gitters und bestimmen Sie deren Volumen!

Wie aus Abb. 1.2 hervorgeht, baut man zweckmäßigerweise ein Dreiein von einem beliebigen Eckatom dadurch auf, daß man die jeweils drei nächsten Atome auf den benachbarten Seitenwänden verbindet. Da jeder Würfeckpunkt zu vier Würfeln gehört, muß man dieses viermal machen und gelangt so zu den zwölf nächsten Nachbarn. Halbierung der Strecken mit Ebenen erzeugt ein rhombisches Polyeder. Alternativ kann man die drei Basisvektoren

in einem Elementarwürfel um $\frac{1}{\sqrt{2}}d$ (d : Kantenlänge des Kubus) verschieben und erhält dann auch die Elementarzelle. Die drei Basisvektoren bilden als Produkt das Elementarvolumen des fcc-Gitters:

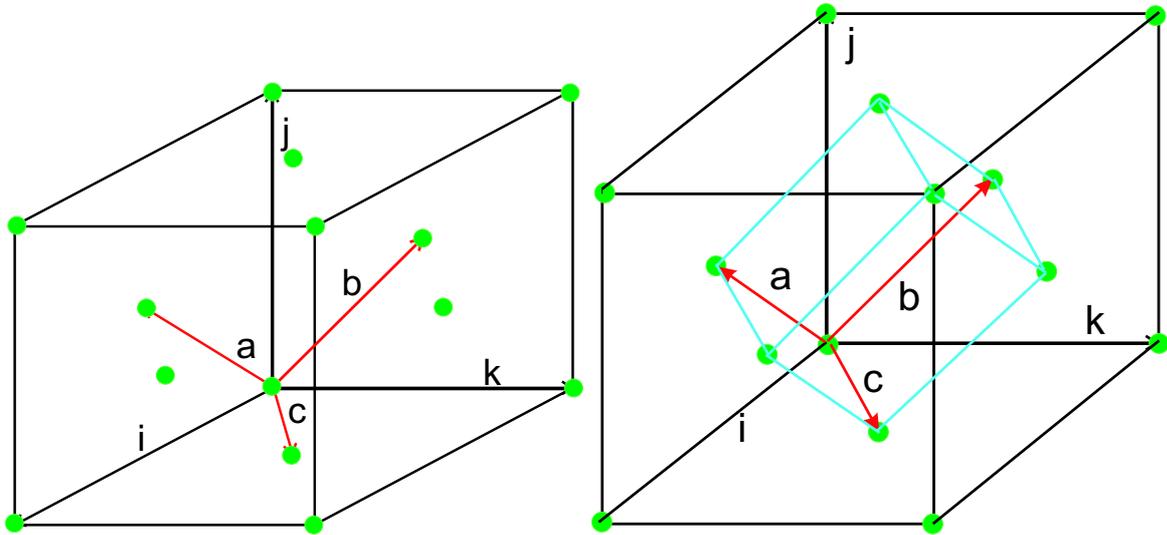


Abb. 1.3. Lks: Aufbau des Dreibeins im fcc-Gitter. Re.: Das Volumen der WIGNER-SEITZ-Zelle des fcc-Gitters ist $\frac{1}{4}d^3$ mit d der Kantenlänge des Kubus.

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{a} &= \frac{1}{2}d(\mathbf{i} + \mathbf{j}) \\ \mathbf{b} &= \frac{1}{2}d(\mathbf{j} + \mathbf{k}) \\ \mathbf{c} &= \frac{1}{2}d(\mathbf{k} + \mathbf{i}) \end{aligned} \right\} \quad (1.2)$$

Diese Basisvektoren stehen im Winkel von 60° zueinander, die das Polyeder begrenzenden Flächen sind Rhomben, und die gegenüberliegenden Flächen sind um $\frac{1}{\sqrt{2}}d$ voneinander entfernt. V , das Volumen der WIGNER-SEITZ-Zelle, ist das Spatprodukt der Gittervektoren:

$$V = \mathbf{a} \cdot [\mathbf{b} \times \mathbf{c}]. \quad (1.3)$$

Daraus bestimmt man als Spatprodukt zunächst das Kreuzprodukt (3×3 -Determinante) und dann das Skalarprodukt

$$\begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (1.4.1)$$

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} = 1 + 1 = 2, \quad (1.4.2)$$

so daß sich als Volumen

$$V = \left(\frac{1}{2}\right)^3 \times 2d^3 = \frac{1}{4}d^3 \quad (1.5)$$

ergibt. Alternativ bestimmt man zunächst die Fläche eines Rhombus mit der Seitenlänge $\frac{d}{\sqrt{2}}$ zu $\frac{d^2}{\sqrt{8}}$ (Abb. 1.4):

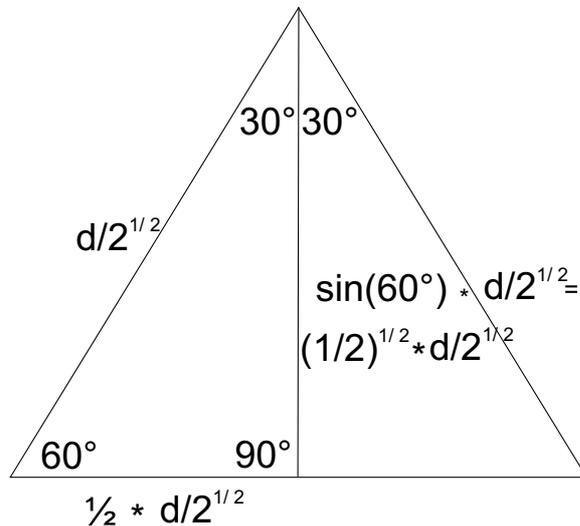


Abb. 1.4. Die Basislänge des (gleichseitigen) Dreiecks ist $\frac{1}{2} \cdot \sqrt{2}d = \frac{d}{\sqrt{2}}$. Halbierung führt zur Erzeugung der Höhe mit $\frac{1}{2} \cdot \frac{d}{\sqrt{2}}$. Die Gegenkathete ist $\frac{d}{\sqrt{2}} \sin 60^\circ$, was gleich $\frac{d}{2}$ ist. Damit wird die Fläche des (halben) Dreiecks $A = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{d}{\sqrt{2}} \cdot \frac{d}{2} \right)$ und damit die Fläche des Rhombus $4A = \frac{d^2}{\sqrt{8}}$.

Der dritte Vektor steht nach Abb. 1.4 senkrecht auf dieser rhomboedrischen Fläche, so daß sich als Volumen ebenfalls

$$V = \frac{d}{\sqrt{2}} \cdot \frac{d^2}{\sqrt{8}} = \frac{1}{4}d^3 \quad (1.6)$$

ergibt.

1.2 Elementarzellen im Reziproken Gitter: Brillouin-Zonen

- Das reziproke Gitter des primitiven Gitters (*simple cubic, sc*) ist das primitive Gitter.
- Das reziproke Gitter des kubisch-flächenzentrierten Gitters (*face-centered cubic, fcc*) ist das kubisch-raumzentrierte Gitter.
- Das reziproke Gitter des kubisch-raumzentrierten Gitters (*body-centered cubic, bcc*) ist das kubisch-flächenzentrierte Gitter.

1.3 Formalismus des reziproken Gitters

Die WIGNER-SEITZ-Zelle im reziproken Gitter ist die sog. BRILLOUIN-ZONE. Sie spielt daher eine entscheidende Rolle in der Festkörperphysik und wird deswegen hier näher untersucht: Die Gittervektoren des reziproken Gitters ergeben sich durch Bildung

des äußeren Produkts der jeweils anderen zwei Gittervektoren des realen Gitters, wobei V das Volumen der WIGNER-SEITZ-Zelle ist (genauer: das Spatprodukt der Gittervektoren). Wir definieren die Gittervektoren

$$\mathbf{a} = a\mathbf{i}, \quad (1.7.1)$$

$$\mathbf{b} = b\mathbf{j}, \quad (1.7.2)$$

$$\mathbf{c} = c\mathbf{k}, \quad (1.7.3)$$

und erhalten

$$\mathbf{A} = \frac{2\pi}{V}\mathbf{b} \times \mathbf{c}, \quad (1.8.1)$$

$$\mathbf{B} = \frac{2\pi}{V}\mathbf{c} \times \mathbf{a}, \quad (1.8.2)$$

$$\mathbf{C} = \frac{2\pi}{V}\mathbf{a} \times \mathbf{b}, \quad (1.8.3)$$

so daß die Bedingung

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{g} = \frac{2\pi}{V}\delta_{ij} \quad (1.9)$$

mit δ_{ij} dem KRONECKER-Symbol gilt. Damit wird das Volumen der BRILLOUIN-Zone eines kubischen Gitters (sc)

$$V_{\text{BZ}} = ABC = \frac{8\pi^3}{d^3}. \quad (1.10)$$

Beispiel 1.2. Ein dreidimensionales, rechteckiges Gitter hat folgende Abmessungen: $a = b = d, c = 2d$ mit d der Basislänge (sog. tetragonal gestrecktes Gitter). Dann ist $V = 2d^3$ und

$$\mathbf{A} = \frac{2\pi}{d}\mathbf{i}, \quad (1.11.1)$$

$$\mathbf{B} = \frac{2\pi}{d}\mathbf{j}, \quad (1.11.2)$$

$$\mathbf{C} = \frac{\pi}{d}\mathbf{k}. \quad (1.11.3)$$

Beispiel 1.3. Das zum fcc-Gitter reziproke Gitter ist das bcc-Gitter. Folglich wird die primitive Zelle durch Verbinden der acht nächsten Nachbarn eines Zentralatoms bestimmt, auf denen die senkrecht stehenden Mittelebenen errichtet werden. Das Ergebnis ist Abb. 1.5, ein beschnittener Oktaeder, mit den drei Einheitsvektoren k_x, k_y, k_z , die durch drei quadratische Begrenzungsflächen in der Mitte stechen. Aus den Gln. (1.2) und (1.8) ergeben sich die reziproken Gittervektoren zu

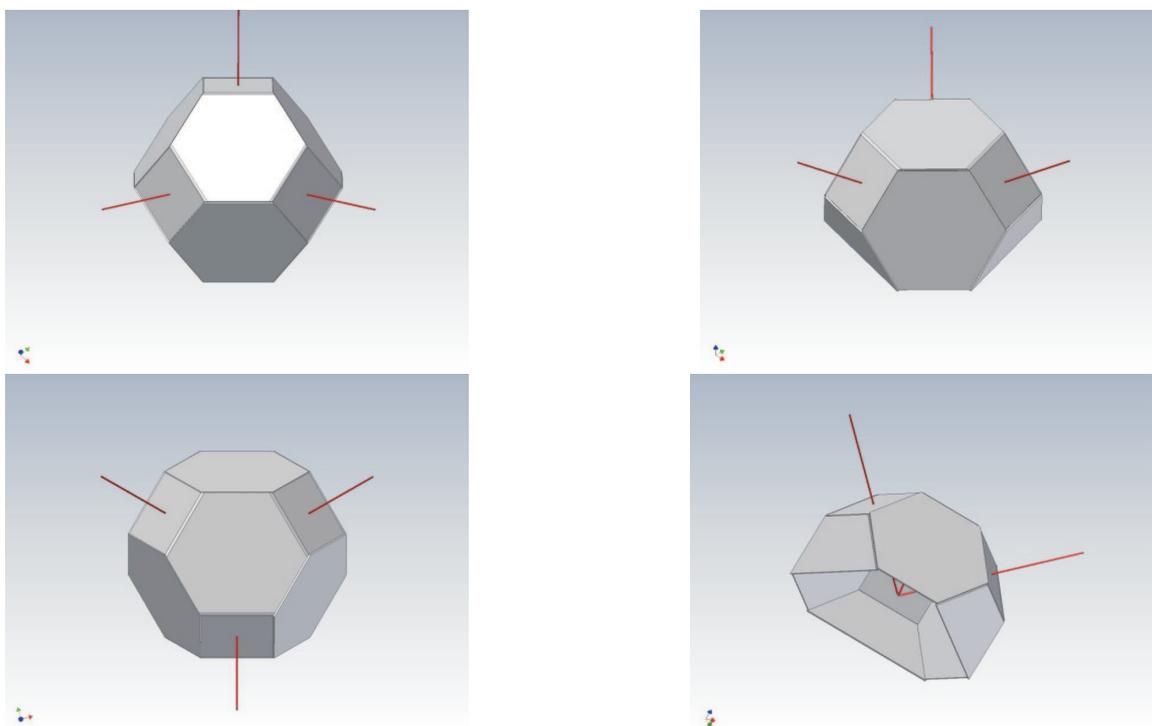
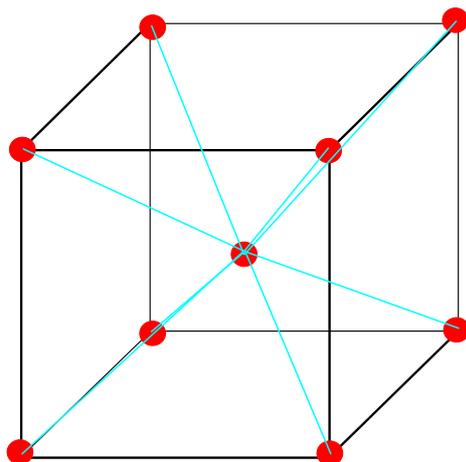


Abb. 1.5. Die BRILLOUIN-Zone des zum fcc-Gitter reziproken bcc-Gitters (lks.) ist ein beschnittener Oktaeder (re.), der durch Verbinden der acht Eckatome mit dem Mittelatom gebildet wird, auf dem die senkrechten Mittelebenen errichtet werden. Die perspektivischen Darstellungen stammen von Dipl.-Ing. (FH) MARTIN ROTTENFUSSER.

$$\mathbf{A} = \frac{2\pi}{d}(\mathbf{i} + \mathbf{j} - \mathbf{k}), \quad (1.12.1)$$

$$\mathbf{B} = \frac{2\pi}{d}(-\mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k}), \quad (1.12.2)$$

$$\mathbf{C} = \frac{2\pi}{d}(\mathbf{i} - \mathbf{j} + \mathbf{k}). \quad (1.12.3)$$

1.4 Braggstreuung und Reziprokes Gitter

Bei der Reflexion von Wellen interessiert uns die Phasenverschiebung zwischen verschiedenen Volumina, die Beugungszentren enthalten. Seien zwei Zentren um \mathbf{r} voneinander verschieden mit den Koordinaten 0 und \mathbf{r} , dann ist die Phasenverschiebung der ebenen Welle $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ auf der Seite des Einfalls $\mathbf{k}\mathbf{r}$, auf der Seite der Reflexion dagegen $-i\mathbf{k}'\mathbf{r}$, zweidimensional dargestellt in Abb. 1.6. Über die ganze Kette gilt daher für die Amplitude

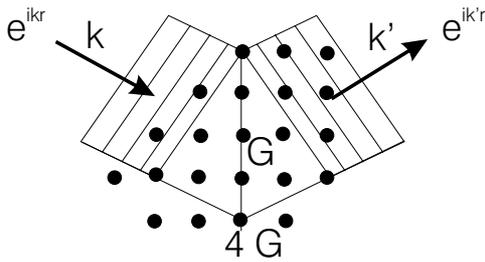


Abb. 1.6. Streuung von RÖNTGENstrahlen im reziproken Gitter. Wenn der Phasenfaktor im Ursprung O 1 ist, ist er am Ort ρ_{mnp} $m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$.

$$A = \int n(x) e^{i(k-k')x} dx, \quad (1.13)$$

bzw. mit $\Delta k = k' - k$

$$A = \int n(x) e^{-i\Delta k x} dx. \quad (1.14)$$

Wie wir wissen, läßt sich jedes periodische Ereignis als FOURIER-Reihe niederschreiben. Im Fall einer linearen Kette sind das Gitterbausteine, die im Abstand a periodisch angeordnet sind, und deren Dichte beschrieben werden kann als

$$n(x) = \sum_G n_G e^{iGx} \quad (1.15)$$

mit G reziproken Gittervektoren parallel zu x . Einsetzen von (1.15) in (1.14) liefert

$$A = \sum_G \int n_G e^{iGx} e^{-i\Delta k x} dx, \quad (1.16)$$

ein Integral, das nur für den Fall $G - \Delta k = 0$ verschieden von Null ist, da die sonst stehenbleibenden Kreisfunktionen als Integral immer Null liefern. Damit läßt sich nun die Streuung von Photonen am Gitter sehr viel einfacher erklären: Reflexe treten nur dann auf, wenn $\Delta k = G$ (Abb. 1.7): (\mathbf{k}' : Wellenvektor des Photons nach der Reflexion; \mathbf{k} : Wellenvektor des Photons vor der Reflexion; \mathbf{G} : Vektor des reziproken Gitters):

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G} \quad (1.17.1)$$

oder

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{G}. \quad (1.17.2)$$

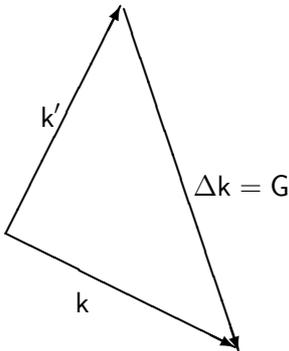


Abb. 1.7. Streuung von RÖNTGENstrahlen im reziproken Gitter. Auswahlregel-Diagramm für die elastische Streuung (Reflexion) eines RÖNTGEN-Photons mit dem Wellenvektor k (vorher) und k' (nachher) wegen der Wechselwirkung mit dem (reziproken) Kristallgitter (Wellenvektor $\Delta k = G$).

In der Realität ist das eine Auswahlregel für den gestreuten Lichtvektor k' :

$$k'^2 = (\mathbf{k} \pm \mathbf{G})^2 = k^2 \pm 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} + G^2, \quad (1.18)$$

da, wenn \mathbf{G} ein reziproker Gittervektor ist, $-\mathbf{G}$ aus Symmetriegründen ebenfalls dazu gehört. Weil wir bei einer Streuung davon ausgehen, daß die Energie erhalten bleibt,

$$\hbar\omega = \hbar\omega', \quad (1.19)$$

gilt dies auch für k wegen $\omega = ck$:

$$\omega = ck \Rightarrow \omega' = ck' \Rightarrow k = k'. \quad (1.20)$$

Also wird aus Gl. (1.18) für $-\mathbf{G}$:

$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = G^2, \quad (1.21)$$

was sich bei Division durch 4 umschreiben läßt zu

$$\mathbf{k} \cdot \left(\frac{1}{2}\mathbf{G}\right) = \left(\frac{1}{2}G\right)^2. \quad (1.22)$$

$\frac{1}{2}\mathbf{G}$ ist aber gerade die Hälfte des Gittervektors, der zwei Punkten im reziproken Gitter verbindet. Senkrecht dazu, so war die Konstruktionsvorschrift von WIGNER and SEITZ, errichten wir eine Senkrechte (im Dreidimensionalen eine senkrechte Ebene), die damit eine Begrenzungsfläche der BRILLOUIN-Zone darstellt.

1.5 Aufgaben und Lösungen

Aufgabe 1.1 Bestimmen Sie die primitive Elementarzelle (WIGNER-SEITZ-Zelle) des fcc-Gitters und bestimmen Sie deren Volumen!

Lösung. Wie aus Abb. 1.8 hervorgeht, baut man zweckmäßigerweise ein Dreibein von einem beliebigen Eckatom dadurch auf, daß man die jeweils drei nächsten Atome auf den benachbarten Seitenwänden verbindet. Diese bilden als Produkt das Elementarvolumen des fcc-Gitters:

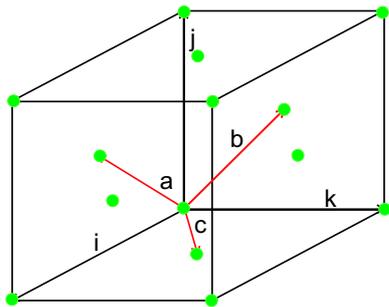


Abb. 1.8. Das Volumen der WIGNER-SEITZ-Zelle des fcc-Gitters ist $\frac{1}{4}x^3$ mit x der Kantenlänge des Kubus.

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{a} &= \frac{1}{2}x(\mathbf{i} + \mathbf{j}) \\ \mathbf{b} &= \frac{1}{2}x(\mathbf{j} + \mathbf{k}) \\ \mathbf{c} &= \frac{1}{2}x(\mathbf{k} + \mathbf{i}) \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

V , das Volumen der WIGNER-SEITZ-Zelle, ist das Spatprodukt der Gittervektoren:

$$V = \mathbf{a} \cdot [\mathbf{b} \times \mathbf{c}]. \quad (2)$$

Daraus bestimmt man als Spatprodukt zunächst das Kreuzprodukt (3×3 -Determinante) und dann das Skalarprodukt

$$\begin{vmatrix} \mathbf{x} & \mathbf{y} & \mathbf{z} \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 1 + 1 = 2, \quad (3)$$

so daß sich als Volumen

$$V = \left(\frac{1}{2}\right)^3 \times 2x^3 = \frac{1}{4}x^3 \quad (4)$$

ergibt.

Aufgabe 1.2 Der Atomradius des Kupfers ist $1,28 \text{ \AA}$, seine Struktur fcc. Machen Sie eine Skizze und errechnen Sie daraus die Gitterkonstante des Kupfers!

Lösung.

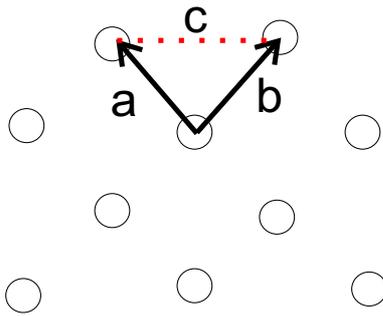


Abb. 1.9. Die Gittervektoren \mathbf{a} und \mathbf{b} (beide Ortsvektoren) sind zueinander orthogonal und spannen die Oberfläche des fcc-Cu-Gitters auf. Ihre Länge ist gleich dem doppelten Atomradius.

Wie aus Abb. 1.9 ersichtlich, ist die Gitterkonstante nach PYTHAGORAS zu er rechnen. Der Abstand nächster Nachbarn ist gleich dem doppelten Atomradius, also $2,56 \text{ \AA}$, und damit ergibt sich c mit $a = b = 2 \times r$ zu

$$c = \sqrt{a^2 + b^2} = 3,62 \text{ \AA}, \quad (1)$$

der Würfellänge.

Aufgabe 1.3 Geben Sie die Gittervektoren des dazu reziproken Gitters an und fertigen Sie eine Skizze!

Lösung. Die Beträge der Vektoren des reziproken Gitters ergeben sich zu

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{A} = 2\pi \Rightarrow |\mathbf{A}| = \frac{2\pi}{|\mathbf{a}|} = \frac{2,45}{\text{\AA}}. \quad (1)$$

Ihre Richtung ergibt sich parallel zu denen des Ortsgitters, da im kubischen (orthorhombischen) Gitter etwa

$$\mathbf{A} = 2\pi \frac{bc}{abc} \mathbf{j} \times \mathbf{k} \parallel \mathbf{i}. \quad (2)$$

Folglich ist auch das reziproke Gitter des fcc-(Flächen-)Gitters rechtwinklig (s. dazu Abb. 1.10).

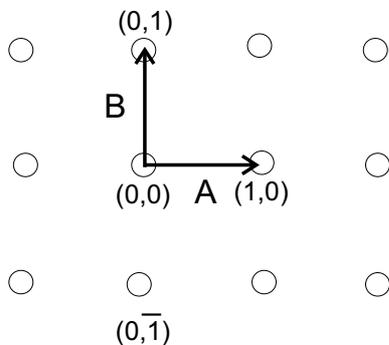


Abb. 1.10. Die Gittervektoren \mathbf{A} und \mathbf{B} (beide Ortsvektoren) sind zueinander orthogonal und spannen die Oberfläche des zum fcc-Gitter reziproken Gitters auf.

Aufgabe 1.4 Magnesium kristallisiert in einem hexagonal dichtesten Gitter (*hcp*). Bei einer Dichte von $1,74 \text{ g/cm}^3$, einem Molgewicht von $24,3 \text{ g}$ und einem Atomradius von $1,72 \text{ \AA}$:

- Wieviel Mg-Atome befinden sich in einem cm^3 ?
- Wie groß ist die Packungsdichte? Beachten Sie dafür, daß die Abfolge der Schichten in einem *hcp*-Gitter ABAB ist, die zweite Schicht von Kugeln in den Lücken der ersten sitzt, und daß in der Elementarzelle (benutzen Sie die Konstruktion für die WIGNER-SEITZ-Zelle!) zwei Atome sitzen.

Lösung.

$$V_M = \frac{24,3}{1,74} = 13,966 \text{ cm}^3. \quad (1)$$

$$n = 4,3 \cdot 10^{22} \text{ Atome/cm}^3. \quad (2)$$

Die *hcp*-Packung zeichnet sich durch die einfachste Schicht-Abfolge überhaupt aus: ABAB (Abb. 1.11).

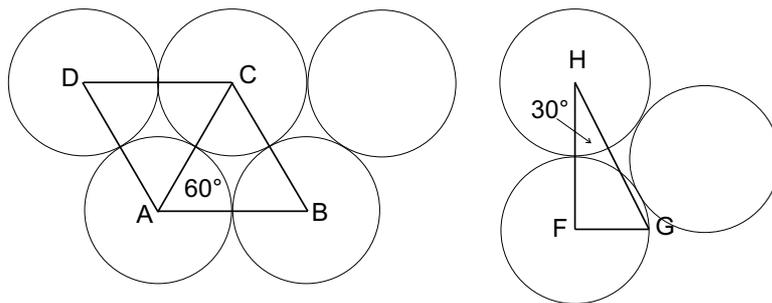


Abb. 1.11. Anordnung der Atome in der Schicht A (lks.) und in den Schichten A und B (re.). Die Basisfläche (lks.) ergibt sich als die Summe der Flächen zweier gleichseitiger Dreiecke, für die der Flächeninhalt bestimmt wird nach $A = 2r \cdot \sqrt{3}r/2$, was eine Fläche von $A = 2\sqrt{3}r^2$ ausmacht. Die Höhe der Elementarzelle (re.) ergibt sich aus der Hälfte des gleichseitigen Dreiecks (Winkel 30°), damit ist die Höhe $h = r/\cos 30^\circ = r/(\sqrt{3}/2) = 2r/(2 \cdot \sqrt{3})$. PYTHAGORAS $[(GH)^2 = r^2 + 4r^2]$: $h = \sqrt{4r^2 - 4r^2/\sqrt{3}} = 2\sqrt{2/3}r$, damit ergibt sich das Volumen zu $V = A \cdot h = 2r^2\sqrt{3} \cdot 2\sqrt{2/3}r = 8\sqrt{2}r^3$. In dieses Volumen passen genau zwei ganze Mg-Atome. Damit ergibt sich die Packungsdichte η zu $\eta = \frac{2 \cdot 4\pi r^3}{8\sqrt{2}r^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$.

Aufgabe 1.5 Die Dichte von Aluminium ist $2,7 \text{ g/cm}^3$, das Molgewicht $26,98 \text{ g}$ und die Struktur ist *fcc*. Gehen Sie von der Einheitszelle aus, die insgesamt vier Atome umfaßt und zeichnen Sie diese. Wie groß ist der Abstand nächster Nachbarn bzw. der Atomradius?

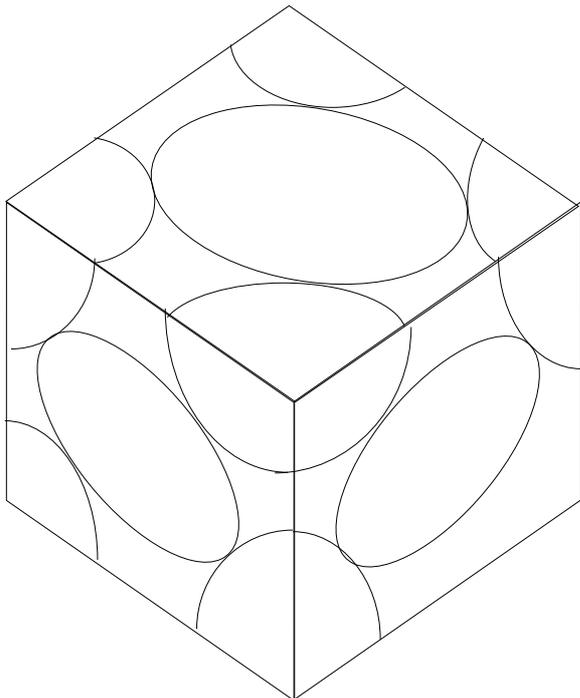


Abb. 1.12. Die Einheitszelle des *fcc*-Gitters besteht aus sechs halben und acht Achteln, also insgesamt 4 ganzen Atomen. Die Basislänge a ist $\frac{4}{\sqrt{2}}3r$.

Lösung.

Wie aus Abb. 1.12 ersichtlich, besteht die Einheitszelle aus 4 Atomen, $6 \cdot \frac{1}{2}$ und $8 \cdot \frac{1}{8}$. Die Diagonale ist $4r$. Also ist nach PYTHAGORAS die Kantenlänge a :

$$4r^2 = 2a^2 \Rightarrow a = \frac{4}{\sqrt{2}}r. \quad (1)$$

Da vier Atome in eine Einheitszelle passen, gibt es davon

$$\frac{0,60223}{4} \cdot 10^{24} = 0,151 \cdot 10^{24}. \quad (2)$$

Auf eine Achse passen also

$$N = \sqrt[3]{0,151 \cdot 10^8} = 0,532 \cdot 10^8. \quad (3)$$

Das Molvolumen ist $9,99 \text{ cm}^3$, also ist die Kantenlänge des molaren Würfels

$$A = 2,154 \text{ cm}. \quad (4)$$

Damit wird die Kantenlänge des Elementarwürfels

$$a = \frac{A}{0,532 \cdot 10^8} = 4,05 \cdot 10^{-8} \text{ cm}. \quad (5)$$

Also ist der Radius eines Al-Atoms:

$$r = \frac{a}{2,828} = 1,43 \text{ \AA}, \quad (6)$$

und der Abstand nächster Nachbarn das Doppelte.

2 Metalle

2.1 Der kondensierte Zustand

- Warum kondensieren Atome?
- In welcher Weise ordnen sich die Energieniveaus an?
- In welcher Weise ordnen sich die Atome an?

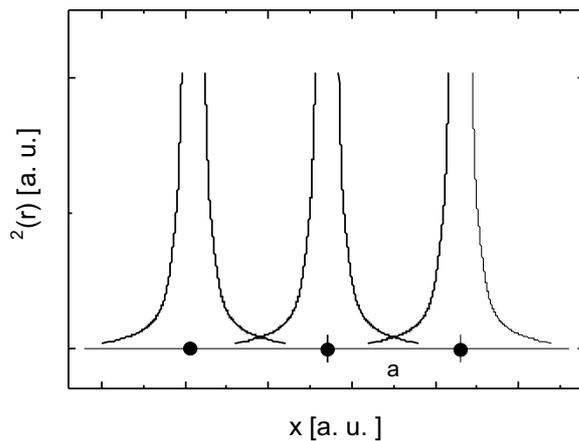


Abb. 2.1. Bringt man Atome dicht und geordnet zusammen, überlappen die Wellenfunktionen der äußeren Elektronen, der sog. Bindungselektronen, was dazu führt, daß diese Elektronen die lokalen Potentiale verlassen können und sich „frei“ innerhalb des Systems bewegen können.

Erhöht man die Dichte eines Dampfes, führt das irgendwann zur Kondensation. Dabei verändern sich die Wellenfunktionen der einzelnen Atome auf Grund ihrer gegenseitigen Nähe. Im einfachsten Fall, bei dem eine translatorische Bewegung des Elektrons von einem Atom zum nächsten zunächst vernachlässigt wird, was der Bedingung $k = 0$ entspricht, kommt es zu einer Addition der Amplituden im zwischenatomaren Bereich (Abb. 2.1), wodurch der exponentielle Abfall der Amplituden gemildert wird. Spätestens beim halben zwischenatomaren Abstand muß der Wert von ψ konstant und endlich sein, denn hier ist die Nahtstelle mit der Wellenfunktion des Nachbaratoms. Von WIGNER und SEITZ stammt die Bedingung für die Nahtstelle

$$\left(\frac{d\psi}{dr}\right)_{r_0} = 0 \tag{2.1}$$

für eine kugelförmige Zelle mit Radius r_0 , eine Näherung, die für Systeme, die im fcc oder bcc kristallisieren, ja gar nicht schlecht ist (Abb. 2.2, s. a. Kap. III,1) [1]. Damit

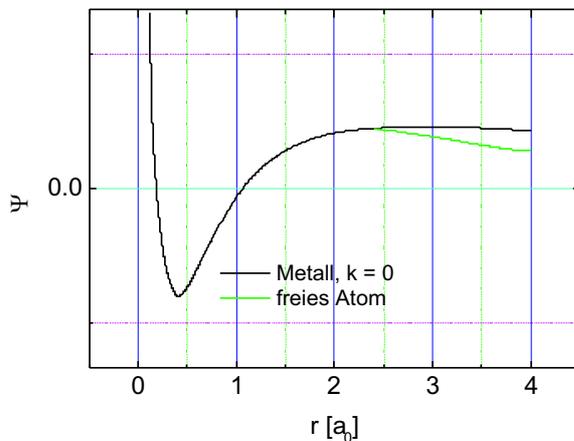


Abb. 2.2. Wellenfunktionen des 3s-Elektrons eines isolierten und eines Ketten-Natrium-Atoms nach WIGNER und SEITZ. Durch Aneinanderreihen auf Abstände, die dem Atomdurchmesser entsprechen, sinkt der asymptotische Ast nicht so stark ab, die Krümmung von Ψ wird geringer. Dadurch nimmt die kinetische Energie ebenfalls ab [2].

wird die Krümmung der Wellenfunktion geringer und folglich auch die kinetische Energie der Elektronen

$$E_{\text{kin}} \approx -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi. \quad (2.2)$$

Da das Quadrat der Wellenfunktion eine Aussage über die räumliche Abhängigkeit der Elektronendichte erlaubt, können wir damit auch feststellen, daß die Dichte der Valenzelektronen stärker im zwischenatomaren Bereich konzentriert ist. Damit wird auch die potentielle Energie abgesenkt, und zwar in allen drei Raumrichtungen.

Ist dies die Sicht von zwei benachbarten Atomen, wissen wir von den aneinander kondensierten Benzol-Kernen und schließlich den unendlich ausgedehnten ein- und zweidimensionalen Strukturen, daß wir aus n AOs n MOs herstellen, also werden aus 10^{23} AOs 10^{23} MOs. Und die Energieniveaus beeinflussen sich wechselseitig: Die Anordnung der Atome (Abstand, Struktur) wird durch das Minimum der Potentialkurve (z. B. MORSE-Kurve) bestimmt (Abbn. 2.1 – 2.3), die zu *Bändern* verschmieren.

2.2 Das freie Elektronenmodell (FEM)

Eine Bindungsbildung erfolgt durch die sog. *Valenzelektronen* in der äußersten Schale. Als Folge spalten ihre Energieniveaus auf in bindende und antibindende Zustände, während die Energien der inneren Schalen (nahezu) unverändert bleiben. Wie wir bei den größeren Molekülen gesehen haben, die wir bis zu unendlichen eindimensionalen Ketten und zweidimensionalen Netzwerken verfolgt haben, werden die energetischen Distanzen innerhalb dieser Zustände im Verhältnis zum Abstand HOMO-LUMO immer geringer. Im Idealbild des HMO-Modells sind diese Valenzelektronen nun vollständig delokalisiert und können damit nicht mehr ihrem Mutteratom zugeordnet werden.

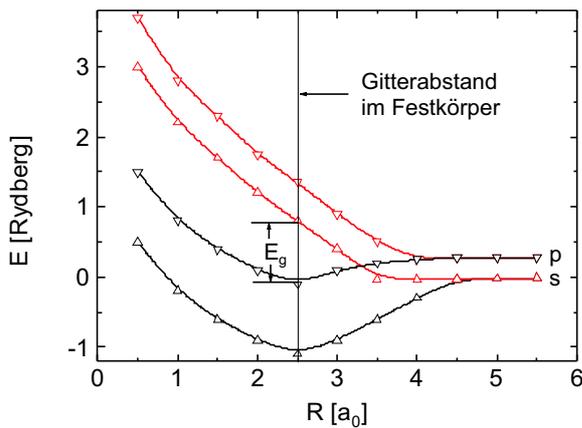


Abb. 2.3. Durch das Zusammenbringen vieler Zentren verschmieren die einzelnen MORSE-Kurven zu Bändern. Die energetische Aufspaltung hängt dabei — wie bei Molekülen — von der Stärke der Wechselwirkung und vom Symmetrietyp ab. Wie bei Molekülen führt die Aufspaltung zu Zuständen mit einer Energie, die kleiner oder größer als die des Ausgangszustandes sind.

Zwar gewinnen diese „freien“ Elektronen die Delokalisierungsenergie, aber nun belegen sie alle den gleichen Raumbereich, nämlich den gesamten Kristall. Daher müssen diese Elektronen dem PAULI-Prinzip gehorchen. Sie besetzen ein System energetisch sehr eng benachbarter Zustände mit je zwei Elektronen; man spricht von einem *Quasikontinuum*.

Wie aus Abb. 2.4 ersichtlich, entstehen durch die periodische Anordnung der Atome im Festkörper Bänder, in die die Spitzen der Potentialbögen eintauchen: Durch den Gewinn an Delokalisierungsenergie sinkt die Energie der frei gewordenen Elektronen unter die der lokalisierten Elektronen. Da die Elektronen tunneln können, bleiben die freien Elektronen frei und werden nicht im Minimum zwischen zwei Potentialbögen eingeschlossen. Je nachdem, wie stark die Wechselwirkung der Ionenrümpfe auf das oberste Band ist, kann man verschiedene Näherungen verwenden. Ist die Wechselwirkung Null, sind die Elektronen frei; sie haben nur kinetische Energie. Dieser Fall ist in guter Näherung für die fluiden Alkalimetalle erfüllt.

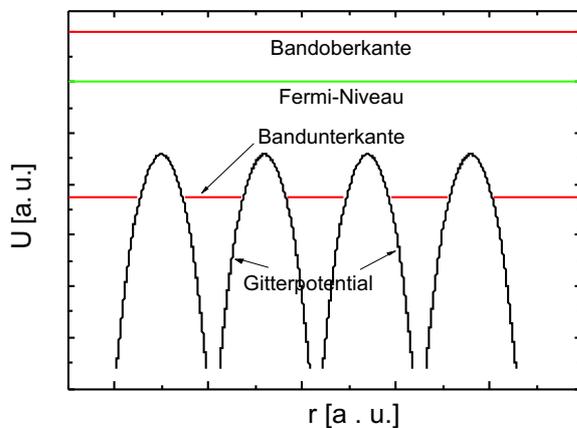


Abb. 2.4. Bringt man Atome dicht und geordnet zusammen, überlappen die Wellenfunktionen der äußeren Elektronen, der sog. Bindungselektronen, was dazu führt, daß diese Elektronen die lokalen Potentiale verlassen können und sich „frei“ innerhalb des Systems bewegen können.

Die Elektronen „sehen“ in einem amorphen System keine Ordnung und müssen daher ihre Energie auch nicht anpassen, im Kristall mit einer periodischen Anordnung dagegen schon. Daher ist der Prototyp ungeordneter kondensierter Materie eine Flüssigkeit ohne Nahordnung, der Prototyp einer geordneten kondensierten Phase dagegen der unendlich ausgedehnte kristalline Festkörper. Die Elektronen bewegen sich im Idealfall durch die Materie, als würden sie von den Atomen überhaupt nicht beeinflußt: Man spricht vom **Freien Elektronenmodell (FEM)**.

Wir werden uns daher zunächst um das Verhalten der Elektronen in einem amorphen System kümmern, bei dem wir die Wechselwirkung mit den Ionenrümpfen, gleich, ob sie nun regelmäßig oder chaotisch angeordnet sind, vernachlässigen (können).

Diese Veränderung der einzelnen Wellenfunktionen zu einer Gesamtwellenfunktion ist wesentlich verantwortlich für das Zustandekommen der „metallisch“ genannten Bindung und für das Phänomen der elektrischen Leitfähigkeit.

2.3 Dichte der Zustände in Metallen

Bei der Kondensation nimmt die Zahl der Energiezustände stark zu; gleichzeitig erhöht sich die Dichte der Atome. Wir erwarten also eine Zunahme der *Zustandsdichte*, der Dichte der Zustände pro Energieintervall. Einfachste Atome: Alkalimetallatome. Im einfachsten Fall des FEM vernachlässigen wir die potentielle Energie der Ionenrümpfe, die nach Abgabe von Elektronen an das *Elektronengas* von den Atomen übriggeblieben sind. Das bedeutet, daß wir uns nicht für die potentielle Energie im Ortsraum interessieren, sondern für die kinetische Energie im Impulsraum oder k -Raum ($p = \hbar k$). Im cartesischen Koordinatensystem — und nur in diesem — ist die kinetische Energie durch die Summe der Quadrate der Impulskomponenten p_x , p_y und p_z gegeben:¹

$$E_{\text{kin}} = \frac{p^2}{2m_e} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m_e}, \quad (2.3)$$

wobei die $p_{x,y,z}$ durch die Quantenzahlen $n_{x,y,z}$ gekennzeichnet sind.

2.4 Impulsraum und Phasenraum

Betrachten wir nochmals die Unschärferelation. Den Elektronen als Fermionen soll ein Volumen von $V = abc$ zur Verfügung stehen. Dann ist die maximale Ortsunschärfe Δx eines eingespernten Elektrons in der x -Koordinate a , in der y -Koordinate ist $\Delta y = b$ und in der z -Koordinate entsprechend c . Daraus folgt für die minimale Impulsunschärfen

¹In krummlinigen Koordinatensystemen muß der LAPLACE-Operator entsprechend modifiziert werden. Dies ist im Kap. 8 der *Advanced Topics* explizit dargestellt.

$$\Delta p_x = \frac{h}{\Delta x = a}, \quad (2.4.1)$$

$$\Delta p_y = \frac{h}{\Delta y = b}, \quad (2.4.2)$$

$$\Delta p_z = \frac{h}{\Delta z = c}. \quad (2.4.3)$$

Diese Elektronen beanspruchen im sog. *Impulsraum* folglich ein Volumen von $V_p = h^3/(abc = V)$, im sechsdimensionalen Phasenraum einheitlich große Zellen $V_p \cdot V = h^3$, in das jeweils zwei Elektronen mit gepaartem Spin hineingesetzt werden können.

Wir überlegen uns nun, wie groß die Dichte der Zustände pro Energieintervall ist, die für diese Elektronen zur Verfügung stehen. Da sie nach dem Energieprinzip eingefüllt werden, kommt es also darauf an, möglichst viele Elektronen zu möglichst günstigen Konditionen unterzubringen.

Dabei ist das größte Volumen, das von einer Fläche eingeschlossen werden kann, die Kugel, die größte Fläche, die von einer Strecke eingeschlossen werden kann, die Kreisfläche, und umgekehrt die kürzeste Linie, die das größte Volumen bzw. die größte Fläche einschließt, der Umfang.

Daher werden wir diese geometrischen Körper zur Bestimmung der Elektronendichte $n = N/V$ verwenden. Das Volumen V im eindimensionalen Fall ist dabei L , im zweidimensionalen Fall A , im dreidimensionalen Fall V . Wir bestimmen in jedem Fall den Zustand mit dem höchsten Impuls, dem wir den Index „F“ für FERMI geben.

2.4.1 Eindimensionaler Fall

Auf der eindimensionalen Energieskala nimmt jedoch die Dichte der Zustände pro Energieeinheit dramatisch ab, denn die Energie ist proportional dem Quadrat der Quantenzahl (Elektron im Kasten, s. Abb. 2.5). Diese Quantenzahl ist im einfachsten Fall die Zahl der Zustände $1/2 N$ (zur Entartung s. Abschn. 2.6).

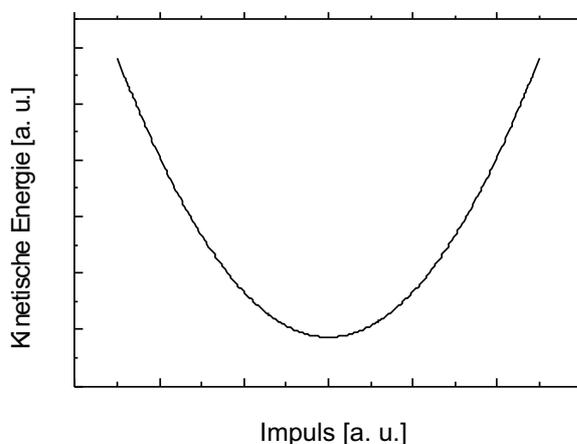


Abb. 2.5. Die (rein kinetische) Energie der Elektronen im Kasten nimmt quadratisch mit dem Impuls (und damit auch k) zu.

Die kürzeste Linie, die die größte Fläche einschließt, ist ein Kreis. Das erforderliche Impulsvolumen, hier also eine Impulslänge, ist

$$2\pi p_F = \frac{1}{2} \frac{N}{(L=V)} \hbar. \quad (2.5)$$

Damit ergibt sich ein Grenzimpuls von

$$p_F = \frac{1}{2} n \hbar \quad (2.6.1)$$

bzw. ein FERMI-Vektor von

$$k_F = \frac{1}{2} n. \quad (2.6.2)$$

Die Grenzenergie E_F beträgt damit

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{1}{2L} \right)^2 N_F^2, \quad (2.7)$$

so daß die Zahl der Elektronen eine Abhängigkeit von

$$N = \sqrt{8m_e E_F} \frac{L}{\hbar} \quad (2.8)$$

und die Zustandsdichte \mathcal{D}

$$\mathcal{D} = \frac{dN}{dE} = \sqrt{\frac{2m_e}{E_F}} \frac{L}{\hbar} \quad (2.9)$$

aufweisen. Im eindimensionalen Fall nimmt die Zahl der Zustände mit \sqrt{E} zu, die

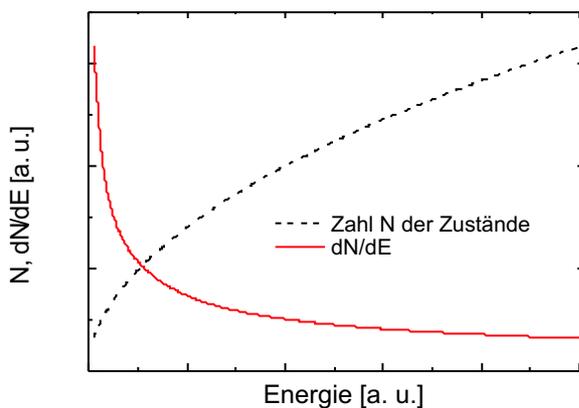


Abb. 2.6. Im eindimensionalen Fall nimmt die Zahl der Zustände mit der Quadratwurzel aus der Energie zu. Wegen der fehlenden Entartung nimmt die Zustandsdichte mit $\frac{1}{\sqrt{E}}$ ab.

Zustandsdichte mit $\sqrt{1/E}$ sogar ab.

2.4.2 Zweidimensionaler Fall

Im Zweidimensionalen nimmt allerdings gleichzeitig die Zahl der Zustände durch Entartung schneller zu: Gibt es (in einem einwertigen Metall) N Elektronen, dann ist das Impulsvolumen

$$\pi p_F^2 = \frac{1}{2} \frac{N}{(A = V)} h^2 \quad (2.10)$$

woraus sich ein FERMI-Impuls von

$$p_F^2 = 2\pi n \hbar^2 \quad (2.11.1)$$

und ein FERMI-Vektor von

$$k_F = \sqrt{2\pi n} \quad (2.11.2)$$

ergeben, und für die FERMI-Energie:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} (2\pi n_F) : \quad (2.12)$$

Die FERMI-Energie hängt nur von der Elektronendichte ab, und zwar linear mit $n^{1=2/2}$. Löst man Gl. (2.12) nach N auf ($n = N/V$), folgt

$$N = 2 \cdot \frac{m_e}{2\pi} \left(\frac{L}{\hbar}\right)^2 E_N : \quad (2.13)$$

Im zweidimensionalen Fall wächst die Zahl der Zustände linear mit E . Damit wird für die Ableitung

$$\mathcal{D} = \frac{dN}{dE} = \frac{m_e}{\pi} \left(\frac{L}{\hbar}\right)^2 = \text{const.} \quad (2.14)$$

Im zweidimensionalen Fall nimmt die Zahl der Zustände mit $E^{2/2}$ zu, die Zustandsdichte ist mit E^0 konstant (Abb. 2.7).

2.4.3 Dreidimensionaler Fall

Im Dreidimensionalen nimmt die Zahl der Zustände durch noch schnellere Entartung erheblich zu. Wir erhalten für das Impulsvolumen

$$\frac{4\pi}{3} p_F^3 = \frac{1}{2} \frac{N}{V} h^3, \quad (2.15)$$

und damit für den FERMI-Impuls

$$p_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \hbar \quad (2.16.1)$$

bzw. den FERMI-Vektor

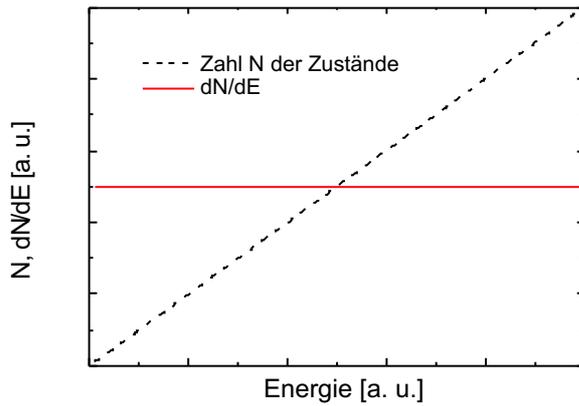


Abb. 2.7. Im zweidimensionalen Fall nimmt die Zahl der Zustände Energie linear mit der Quantenzahl zu. Bei fehlender Entartung bleibt die Zustandsdichte konstant.

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}. \quad (2.16.2)$$

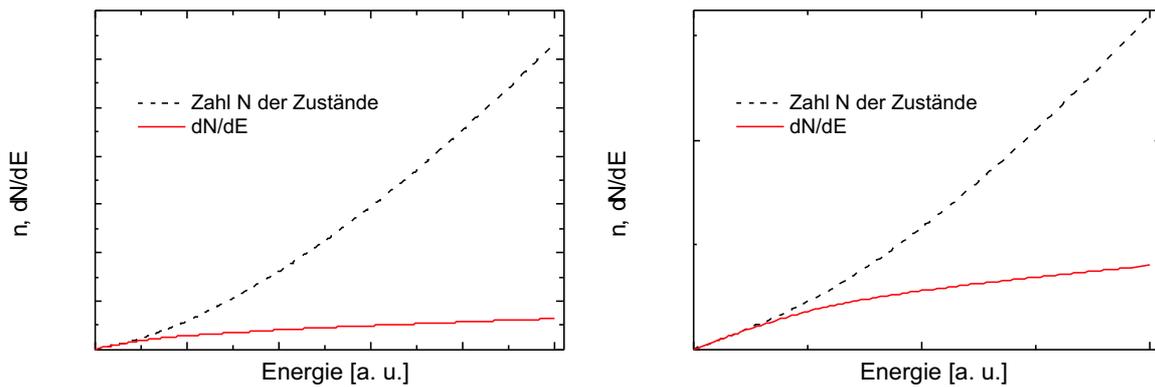


Abb. 2.8. Im dreidimensionalen Metall nimmt die Zahl der Zustände mit $E^{3/2}$ und die Dichte der Zustände mit \sqrt{E} zu, re. eine vergrößerte Darstellung.

Die maximale Energie E_F ist dann

$$E_F = \frac{p_F^2}{2m_e}, \quad (2.17.1)$$

oder, auf den FERMI-Vektor bezogen:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 n)^{2/3} : \quad (2.17.2)$$

Die FERMI-Energie hängt nur von der Elektronendichte ab (und zwar mit $n^{2/3}$, Abb. 2.8) und gibt die gesamte Translationsenergie der Elektronen und damit die *Breite des Bandes* an. Für die einfachen Metalle mit einem s -Elektron, die Alkalimetalle,

beträgt sie zwischen 3 und 5 eV. Umgekehrt wächst die Zahl der Zustände mit $E_F^{3/2}$ und nicht, wie im eindimensionalen Fall, mit $E_F^{1/2}$, oder im zweidimensionalen Fall, mit $E_F^{2/2}$ (s. Tab. 2.1).

Tabelle 2.1. Abhängigkeiten der Zahl der Zustände N und der Zustandsdichte \mathcal{D} von der Dimension.

Dimension	Zahl der Zustände N	Zustandsdichte \mathcal{D}
1	$\propto E^{1/2}$	$\propto E^{-1/2}$
2	$\propto E^{2/2}$	$\propto E^0$
3	$\propto E^{3/2}$	$\propto E^{1/2}$

Die **Dichte der Zustände pro Energieintervall** ist schließlich die Ableitung der nach N ($n = N/V$) aufgelösten Gl. (2.17.2):

$$\mathcal{D}(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{8\pi}{3} (2m_e)^{3/2} \left(\frac{L}{\hbar}\right)^3 \times \frac{dE^{3/2}}{dE} \Big|_{E_F} = 4\pi \times (2m_e)^{3/2} \times \left(\frac{L}{\hbar}\right)^3 \times \sqrt{E_F} : (2.18)$$

Die Dichte der Zustände an der FERMI-Kante ist der Wurzel aus der FERMI-Energie proportional.²

Beispiel 2.1 Wie grob ist in unserer Herleitung die Körnigkeit der FERMI-Fläche für $E_F = 5$ eV?

Das (kubische) Impulsvolumen eines jeden Zustands ist $V = \left(\frac{\hbar}{L}\right)^3$, damit wird für den FERMI-Impuls $p_F \approx 10^{-24}$ kg m/sec, für die Unsicherheit in jeder Koordinate Δp aber $\frac{\hbar}{\Delta L}$. Für $L = 3$ cm Kubuskantenlänge 2×10^{-32} kg m/sec, also 10 ppb von p_F .

Beispiel 2.2 Wie groß sind FERMI-Vektor, FERMI-Geschwindigkeit und FERMI-Energie für Na (Elektronendichte: $2,65 \times 10^{22}/\text{cm}^3$), K (Elektronendichte: $1,40 \times 10^{22}/\text{cm}^3$), Rb (Elektronendichte: $1,15 \times 10^{22}/\text{cm}^3$) und Cs (Elektronendichte: $0,91 \times 10^{22}/\text{cm}^3$) (s. Tab. 2.2)?

- Valenz = 1.
- Elektronendichte Valenz \times atomare Konzentration.
- $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$

²Diese Herleitung hängt nicht vom Füllgrad des Bandes ab und gilt daher sowohl für gefüllte wie halb gefüllte oder halb leere Bänder.

Tabelle 2.2. FERMI-Parameter für einige Metalle (Alkalimetalle bei 5 K).

<i>Metall</i>	<i>Dichte</i> [g/cm ³]	<i>Elektronen-</i> <i>dichte</i> [10 ²² cm ⁻³]	FERMI- <i>vektor</i> [10 ⁸ cm ⁻¹]	FERMI- <i>geschw.</i> [10 ⁸ cm/s]	FERMI- <i>energie</i> [eV]
Na	1,1013	2,65	0,92	1,07	3,23
K	0,910	1,40	0,75	0,86	2,12
Rb	1,629	1,15	0,70	0,81	1,85
Cs	1,997	0,91	0,64	0,75	1,58
Cu	8,93	8,45	1,36	1,57	7,00
Ag	10,50	5,85	1,20	1,39	5,48
Au	19,28	5,90	1,20	1,39	5,51
Al	2,70	18,06	1,75	2,02	11,63

Die thermische Geschwindigkeit eines Moleküls ist um den Faktor 10^3 kleiner als die FERMI-Geschwindigkeit der Elektronen. Die FERMI-Vektoren liegen in der Größenordnung der reziproken Gitterkonstanten oder Atomabstände.

Der Vorfaktor 2 gilt für *s*-Elektronen. Da die Entartung in höheren winkelabhängigen Funktionen größer ist, gelten dort andere Vorfaktoren (Tab. 2.3).

Tabelle 2.3. Entartungsfaktoren für verschiedene Zustände, definiert durch die spektroskopischen Symbole.

<i>Zustand</i>	<i>Entartung g</i>
<i>s</i>	2
<i>p</i>	6
<i>d</i>	10
<i>f</i>	14

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{3\pi^2 n}{g} \right)^{2/3} : \quad (2.19)$$

sind die Atome weit voneinander entfernt, ist also die Dichte niedrig, ist die Bandbreite ebenfalls klein. Bei steigender Dichte, d. h. zunehmender WW, steigt die Bandbreite an.³ Energieunschärfe k_F und E_F hängen auch nicht von der Teilchenmasse ab!

³Geht man zum Grenzfall des *united atom*, ist ersichtlich, daß Wellenfunktionen ursprünglich verschiedener Atome zusammenfallen würden. Dies ist nach dem PAULI-Prinzip verboten. Folglich gilt für die Impulsunschärfe die HEISENBERGSche Unschärferelation: $\Delta p \geq \hbar/\Delta x$: Der Impuls, damit die kinetische Energie, müssen zunehmen!

Beispiel 2.3 Aus der Gl. (2.17.2) bestimmen wir die Zahl der Zustände an der FERMI-Kante:

$$N = \left(\frac{2m_e E_F}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{V}{3\pi^2},$$

logarithmiert

$$\ln N = \frac{3}{2} \ln E_F + \text{const} \Rightarrow d \ln N = \frac{3}{2} d \ln E_F,$$

woraus

$$\frac{dN}{N} = \frac{3}{2} \frac{dE_F}{E_F}$$

folgt und damit

$$\frac{dN}{dE_F} = \frac{3}{2} \frac{N}{E_F}.$$

2.5 Mittlere Energie der Elektronen

Wie hoch ist nun die mittlere Energie eines Elektrons? Am Boden des FERMIsees ist die Energie Null, am Ufer E_F . Der Mittelwert einer Größe ist die normierte Größe selbst, multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit ihres Auftretens:

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{\int_0^{E_F} E \mathcal{D} dE}{\int_0^{E_F} \mathcal{D} dE}, \quad (2.20.1)$$

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{\int_0^{E_F} \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} dE}{\int_0^{E_F} \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} dE}, \quad (2.20.2)$$

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{\frac{2}{5} E_F^{5/2}}{\frac{2}{3} \sqrt{E_F^3}} = \frac{3}{5} \frac{E_F^{5/2}}{\sqrt{E_F^3}}, \quad (2.20.3)$$

also schließlich (bei $T = 0$ K):

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{3}{5} E_F. \quad (2.20.4)$$

Dieses sehr einfache Modell gilt besonders gut für einfache Metalle (Alkalimetalle), am besten im flüssigen Zustand.

- **Warum Alkalimetalle?** E_F ist kleiner als E_{max} , d. h. viele Zustände unmittelbar oberhalb E_F sind frei, in denen sich die Elektronen durch Aufnahme eines infinitesimalen Energiebetrags frei bewegen können. Für einen Na-Kristall mit 1 m Kantenlänge ist die Schrittweite etwa 1 neV. Diese Energiezufuhr kann in Form eines elektrischen Felds erfolgen (gute elektrische Leitfähigkeit) oder auch

als elektromagnetische Welle bis hin zum UV (hohe Absorption, imaginärer Brechungsindex).

- **Warum flüssig?** Im festen Zustand mit Fernordnung durch das Gitter, d. h. nicht zu vernachlässigender, aber periodischer, WW der „freien“ Elektronen mit den positiven Ionenrümpfen, dagegen kommen zusätzliche Effekte ins Spiel. Im flüssigen Zustand ist die Fermifläche eine Kugeloberfläche, also einfach zu berechnen. Wir haben gesehen, daß der **FERMI-Vektor vergleichbar dem reziproken Atomabstand** ist. Wir erwarten daher einen Einfluß des Gitters auf die Mobilität der Elektronen, **selbst wenn das Hintergrundpotential schwach ist**.

2.6 Verteilungsfunktion für ein freies Elektronengas

Jedes Elektron besetzt ein Spinorbital, und daher ist die Höhe des FERMI-Sees einige eV (Aufgabe 2.5). Wegen ihrer Eigenschaft als sog. **Fermion** ist es einem tiefsitzenden Elektron nicht möglich, sein Orbital zu verlassen und ein etwas höher gelegenes zu besetzen, denn dieses Orbital ist bereits besetzt. Das bedeutet, daß nur die Elektronen, die unmittelbar an der FERMI-Kante sitzen, durch äußere Effekte beeinflusst werden können. Dazu gehören elektrische und magnetische Felder (Leitung des elektrischen Stroms, HALL-Effekt) und die Wärmeleitung. Wie sieht nun die Verteilung der Elektronen aus?

2.6.1 Fermi-Dirac-Verteilung

- **Absoluter Nullpunkt:** Die Elektronen füllen den FERMI-See bis zur FERMI-Kante; darüber ist alles leer.
- **Temperaturerhöhung:** An der FERMI-Kante wird die Verteilung aufgeweicht, und dort beheimatete Elektronen besetzen höhere, ursprünglich leere Zustände und hinterlassen ein Loch. Dadurch sinkt die Besetzungsdichte energetisch tiefer gelegener Niveaus. Die Besetzung erfolgt über den MAXWELL-BOLTZMANN-Ansatz und ist das Produkt aus der Dichte der Zustände bei E und der Wahrscheinlichkeit, daß Elektronen dieses Niveau erreichen können.

Eine Funktion, die diese Eigenschaft beschreibt, ist die Gl. (2.21), Abb. 2.9:

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1}, \quad (2.21)$$

wobei E_F eine (schwache) Temperaturfunktion ist und so definiert wird, daß die Zahl der Zustände N erreicht [3]. Am absoluten Nullpunkt ist $f(E)$ Eins bis $E < E_F$ und für $E > E_F$ Null.⁴ In jenem Fall ($E < E_F$) wird das Elektronengas als **vollständig entartet** bezeichnet. Alle Zustände unterhalb von E_F sind besetzt, alle darüber sind leer.

⁴Im ersten Fall ist $E_F - E \gg k_B T$, im zweiten Fall dagegen $E - E_F \gg k_B T$.

Bei allen Temperaturen ist $f(E) = 1/2$ für $E = E_F$, da dann der Nenner 2 ist (sog. „Halbwertsordinate“ von f).⁵ Von besonderer Bedeutung ist die Umgebung von $E - E_F \approx k_B T$, d. h. dicht an der FERMI-Kante: Nur hier ist $f(E)$ verschieden von Null oder Eins. Für sehr hohe Temperaturen, für die $k_B T \gg E_F$, erhalten wir wieder eine MAXWELL-BOLTZMANN-Charakteristik. Schreiben wir nämlich

$$A = e^{E_F/k_B T}, \quad (2.22)$$

ist also

$$f(E) = \frac{1}{\frac{1}{A} e^{E/k_B T} + 1}. \quad (2.23)$$

Wenn A nach Voraussetzung klein ist, ist $1/A$ groß, und die Eins als Summand im Nenner kann vernachlässigt werden, so daß wir

$$f(E) = A e^{-E/k_B T} \quad (2.24)$$

als Ergebnis erhalten.

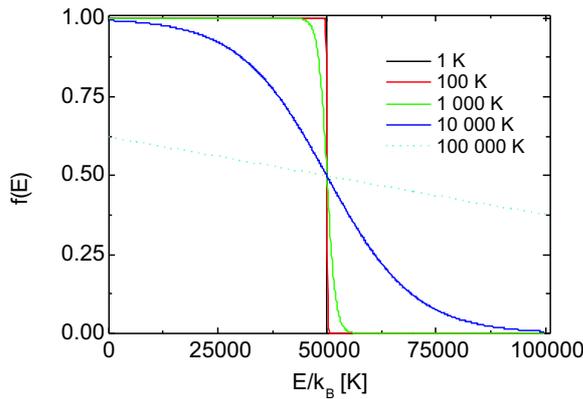


Abb. 2.9. Die FERMI-DIRAC-Funktion für fünf Temperaturen. Bei $T = 0$ K ist es eine Stufenfunktion mit einer Diskontinuität bei $E = E_F = 4,3 \text{ eV} = 50\,000 \text{ K}$; bei höheren Temperaturen (hier gezeigt für etwa $5\,000 \text{ K}$) wird die steile Stufe aufgeweicht, und es entsteht ein exponentieller Schwanz. Bei $E = E_F$ ist $f(E) = 1/2$. Die Funktion ist punktsymmetrisch um E_F .

2.6.2 Spezifische Wärme

Die innere Energie U eines Metalls ist nach der FERMI-DIRAC-Verteilung also bei $T = 0 \text{ K}$ eine Konstante. Demzufolge verschwindet ihre Temperaturabhängigkeit,

$$\frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} = \frac{1}{e^{-(E_F-E)/k_B T} + 1} = \frac{1}{\frac{1}{e^{(E_F-E)/k_B T}} + 1} \approx \frac{1}{1} = 1$$

$$\frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} \approx e^{-(E-E_F)/k_B T} \rightarrow 0.$$

⁵Dies gilt auch für Halbleiter, s. Kap. 4.

und die spezifische Wärme ist Null. Damit verschwindet auch die Wärmeleitfähigkeit. Führen nämlich auf ihrem Weg von einer aufgeheizten Zonen eines Metalls die Elektronen keine höhere Wärmeenergie mit sich, gilt dies auch für „kühlere“ Elektronen. Die Temperaturabhängigkeit steckt lediglich in dem winzigen Bereich des MAXWELL-Schwanzes, der bei höheren Temperaturen die FERMI-DIRAC-Verteilung aufweicht (Abb. 2.10). Die Temperaturabhängigkeit erweist sich als proportional zu T^2 , womit die spezifische Wärme also proportional zu T wird (N : Zahl der betrachteten Elektronen) [4] [5]:

$$\bar{U} = U_0 + \frac{\gamma}{2}T^2 \Rightarrow c_V = \gamma T \text{ mit } U_0 = N \frac{3}{5} E_F, \gamma \approx \frac{1}{200}. \quad (2.25)$$

Der sehr kleine Faktor γ bewirkt, daß die Elektronen nahezu keinen Beitrag zur spezifischen Wärme eines Metalls leisten.

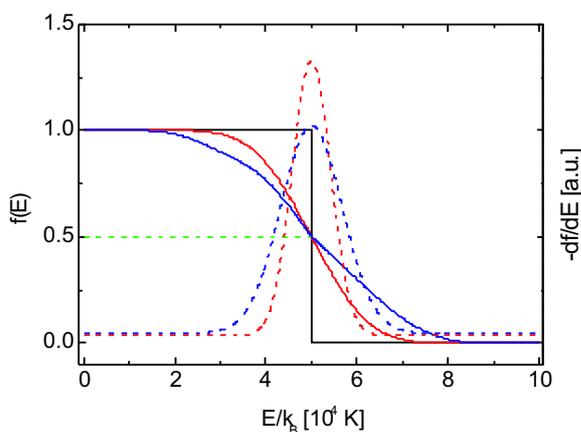


Abb. 2.10. Die FERMI-DIRAC-Funktion und ihre Ableitung nach der Energie für zwei Temperaturen. Die bei $T = 0$ K vorliegende Stufenfunktion mit einer Diskontinuität bei $E = E_F = 4,3$ eV = 50 000 K ergibt die DIRACsche δ -Funktion mit unendlicher Höhe und der Fläche 1; bei höheren Temperaturen erhält man als Ableitung Glockenkurven.

2.7 Entartung

Unter „Entartung“ verstehen wir einerseits die Zahl unterschiedlicher Zustände gleicher Energie. So sind im Benzol die HÜCKELschen Energieniveaus HOMO⁶ und LUMO⁷ beide doppelt entartet mit der relativen Energie ± 1 .

In der Metallphysik verstehen wir darunter die Abweichung der Zustandsgleichung und der Energieverteilung von der klassischen, die es erforderlich macht, eine neue Statistik einzuführen, da die Quanteneigenschaft des Spins dazu führt, daß die Nullpunktsenergie eines Metalls um Größenordnungen über der liegt, die wir etwa vom harmonischen Oszillator her kennen, und bei dem wir die Energie des Grundzustandes als ersten Eigenwert des Energieoperators zu $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$ berechnet haben.

⁶Highest Occupied Molecular Orbital

⁷Lowest Unoccupied Molecular Orbital

2.7.1 Translatorische Bewegung

Für den einfachsten Fall des Teilchens im Kasten der Länge L gilt für die kinetische Energie der translatorischen Bewegung

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{\text{A}} L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad (2.26)$$

wobei die n_i positive ganze Zahlen sind. Wie dicht sind diese Niveaus bei Zimmertemperatur $k_{\text{B}}T = 0,025$ eV gepackt, wie groß ist also das Verhältnis r der Zahl der Zustände bis zur Energie $k_{\text{B}}T$ zur Gesamtzahl der Partikeln? Zunächst ist die maximale Quantenzahl n_{max} :

$$k_{\text{B}}T = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{\text{A}} L^2} n_{\text{max}}^2 \Rightarrow n_{\text{max}} = \sqrt{\frac{2m_{\text{A}} L^2 k_{\text{B}}T}{\hbar^2 \pi^2}} = \sqrt{2m_{\text{A}} k_{\text{B}}T} \frac{L}{\hbar \pi}. \quad (2.27)$$

Beachten wir, daß die Masse des Teilchens gleich der molaren Masse M dividiert durch die AVOGADRO-Konstante N_{A} ist, wird

$$n_{\text{max}} = \sqrt{\frac{2M k_{\text{B}}T}{N_{\text{A}}}} \frac{L}{\hbar \pi}. \quad (2.28)$$

Die Zahl der Zustände in einem Achtel des Kugelvolumens (Oktant positiver Quantenzahlen, Abb. 2.11!) ist

$$r = \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} \frac{n_{\text{max}}^3}{N}, \quad (2.29.1)$$

wenn N die Teilchenzahl ist. Damit wird für r

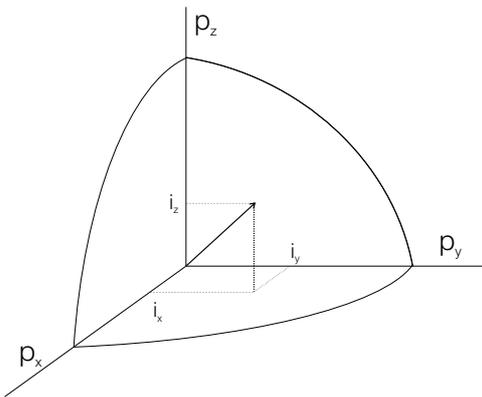


Abb. 2.11. Graphische Darstellung des Quantenzahltripels i_x, i_y, i_z mit i natürlichen Zahlen, die im rechten oberen Oktanten liegen.

$$r = \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3N} \left(\frac{2M k_{\text{B}}T}{N_{\text{A}}} \right)^{3/2} \left(\frac{L}{\hbar \pi} \right)^3. \quad (2.29.2)$$

Mit dem idealen Gasgesetz $V/N = kT/p$ wird

$$r = \frac{\pi k_B T}{6 p} \left(\frac{2Mk_B T}{N_A} \right)^{3/2} \frac{1}{(\hbar\pi)^3}, \quad (2.29.3)$$

insgesamt also

$$r = \frac{\sqrt{8}}{6\hbar^3\pi^2} \left(\frac{M}{N_A} \right)^{3/2} \times \frac{(k_B T)^{5/2}}{p} \quad (2.29.4)$$

bzw. mit numerischen Werten für alle Konstanten

$$r = \frac{M^{3/2} T^{5/2}}{50 \times p} \times \frac{\text{atmMol}}{\text{g}^{3/2} \text{K}^{5/2}}. \quad (2.30)$$

Ist diese Zahl r groß gegen Eins, dann gibt es genügend Zustände der Translation, die die Partikeln besetzen können, um die BOLTZMANN-Statistik anwenden zu können, gleichgültig, ob es sich um Bosonen oder Fermionen handelt. So liegt r selbst für Wasserstoff bei 20 K und 1 bar bereits bei etwa 50.

2.7.2 Elektronen

Für Elektronen erhält man aber unheimliche Ergebnisse. So ist die Gl. (2.30) zwar auch für Elektronen gültig, und wegen der Spins, die entweder $1/2\hbar$ oder $-1/2\hbar$ sein können, ist r sogar doppelt so groß wie nach Gl. (2.30) berechnet. Also lautet die Gl. (2.29.3) für Elektronen

$$r = \frac{2\pi}{6N} \left(\frac{2Mk_B T}{N_A} \right)^{3/2} \frac{V}{(\hbar\pi)^3}, \quad (2.31)$$

Im Verhältnis zum Wasserstoffatom ist aber ihre Masse $m_e = 1/1840 \times m_H$. Das Molvolumen der dicht gepackten Atome (und Elektronen) im Feststoff beträgt einige 10 cm^3 , damit erhält man Dichten von einigen $10^{22}/\text{cm}^3$ (statt einigen $10^{19}/\text{cm}^3$ im Gas). Setzen wir für Silber die Werte ein: $\rho = 10,51 \text{ g/cm}^3$, $V_M = 10,26 \text{ cm}^3$, erhalten wir bei 300 K einen Wert für r von $0,016 \cdot 10^{-3} \cdot 300^{3/2} = 0,083$: zwölf Elektronen müßten sich einen Zustand teilen. Bei 1 K sind es bereits 62500 Elektronen, bei 0 K alle, was aus der FERMI-Funktion ersichtlich ist: Ist E bei 0 K größer als E_F , wird $f = \frac{1}{e^{(a)/0} + 1} \approx \frac{1}{\infty} \rightarrow 0$, ist E dagegen kleiner als E_F , erhalten wir für $f = \frac{1}{e^{(-a)/0} + 1} \approx \frac{1}{1/e^{a/0} + 1} \rightarrow 1$: Alle Zustände unterhalb von E_F sind besetzt, alle oberhalb von E_F sind leer. Es ist nur ein einziger Zustand möglich, in dem jedes Elektron seinen Platz einnimmt. Elektronen mit $E = E_F$ liegen an der Oberfläche des FERMI-Sees. Dieser Fall wird als *vollständig entartet* bezeichnet.

Rechnet man umgekehrt aus, bei welcher Temperatur r Eins wird, kommt man für Silber auf einen Wert von 64000 K. Ein Metall müßte also bis weit über seinen Siedepunkt erhitzt werden, damit die Elektronen mit der BOLTZMANN-Statistik beschrieben werden könnten. Da der metallische Zustand aber notwendig an hohe Dichten gekoppelt ist, ist ein Metall immer hochgradig entartet.

2.8 Bänder

In einem flüssigen Metall lassen sich also besonders einfach darstellen:

- Die Energie als Funktion des Impulses (Wellenvektors) und
- die Dichte der Zustände als Funktion der Energie.

Im ersten Fall beobachten wir den einfachen quadratischen Zusammenhang zwischen E und n^2 , im zweiten Fall die Wurzelabhängigkeit der Zustandsdichte \mathcal{D} von E . Den Zusammenhang zwischen E und k bezeichnet man als **Energieband** oder einfach als **Band**. Die Zahl der Zustände in einem Band ist prinzipiell endlich; daher muß jedes Band ein Ende haben. Leider gibt die hier vorgestellte Theorie keine einfache Erklärung für den Abfall vom Maximum. Oft — insbesondere in der Halbleiterei — wird eine Darstellung verwendet, indem im sog. reduzierten Zonenschema die Dispersionskurve $E(k)$ an π/a „gespiegelt“ wird und dann die so erhaltenen Bilder gegen die Energie aufgetragen werden. Charakteristisch für Metalle sind ungefüllte Bänder, so daß ein problemloser Übergang der Elektronen in freie Zustände möglich ist, wodurch die hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit der Metalle erklärt wird. Ist ein Band eigentlich bis zur FERMI-Kante gefüllt (wie in Erdalkalimetallen oder auch Quecksilber), kommt es zu einer Überlappung mit einem darüberliegenden Band, so daß die Zustandsdichte an der FERMI-Kante kleiner als etwa in Alkalimetallen wird, aber immer noch ein kontinuierlicher Übergang in freie Zustände möglich ist (Abb. 2.12).

- Die FERMI-Energie gibt die Bandbreite an. Sie hängt bei konstanter Elektronenmasse ausschließlich ab von der Elektronendichte.
- Die Elektronendichte hängt ab vom das Ensemble kondensierter Materie konstituierenden Atom und dem Abstand der Atome untereinander. Die Kompression der Atome führt nicht nur zu erhöhter elektrostatischer Abstoßung, sondern auch zu einem Quanteneffekt. Geht man nämlich zum Grenzfall des *united atom* über, ist ersichtlich, daß Wellenfunktionen ursprünglich verschiedener Atome zusammenfallen würden. Dies ist nach dem PAULI-Prinzip verboten. Folglich gilt für die Impulsunschärfe die HEISENBERGSche Unschärferelation: $\Delta p \geq \hbar/\Delta x$: Der Impuls und damit die kinetische Energie müssen zunehmen!

2.9 Elektrische Leitfähigkeit

2.9.1 Ohmsches Gesetz

OHMSches Gesetz der Stromleitung durch einen metallischen Draht der Länge l und dem Querschnitt A :

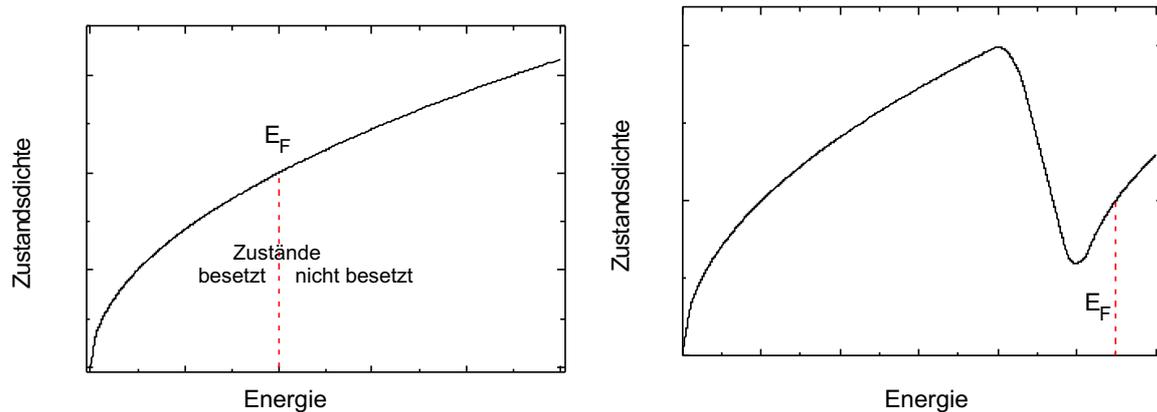


Abb. 2.12. Einfachster Fall eines flüssigen Alkalimetalls (lks.) und eines Erdalkalimetalls (oder auch von Quecksilber, re.). Die s -Elektronen füllen im Falle des Alkalimetalls das Band nicht voll auf, sondern nur bis zur FERMI-Energie E_F . Dadurch ist es den Elektronen an der FERMI-Kante leicht möglich, durch infinitesimale Energiezuwächse in freie Zustände zu wechseln. Bei den Erdalkalimetallen überlappt das eigentlich gefüllte s -Band unterhalb der FERMI-Energie mit dem p -Band, weswegen an der FERMI-Kante die Zustandsdichte endlich ist.

$$U = RI = \varrho \times c \times I \quad (2.32)$$

mit ϱ dem spezifischen Widerstand und $c = l/A$ der Zellkonstanten. Die vektorielle Darstellung ist

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}. \quad (2.33)$$

Die Stromdichte \mathbf{j} ist dabei die Zahl der Elektronen, die pro Zeiteinheit eine Einheitsfläche durchströmen. Sie ist der Größe des elektrischen Felds \mathbf{E} proportional. Das ist das makroskopische Bild.

Wie sieht das ein einzelnes Elektron? Die Beschleunigung eines einzelnen Elektrons im elektrischen Feld gehorcht der Gleichung

$$m_e \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} = e_0 \mathbf{E}, \quad (2.34)$$

die für $t \rightarrow \infty$ — selbst bei kleinen Feldern — einen divergierenden Strom ergeben würde. Offensichtlich ist also Gl. (2.34) nicht vollständig, sondern muß um einen Term korrigiert werden, der der immerwährenden Beschleunigung des Elektrons zuwiderläuft. In welche Richtung dieser Brems-term laufen muß, geht aus dem Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit hervor, der negativ ist: bei steigender Temperatur nimmt die Leitfähigkeit ab. Die erste Hypothese ist, daß bei steigender Temperatur die Atome ihre Schwingungsamplitude und auch die Zahl der Schwingungsfrequenzen erhöhen und so eine gewisse Reibungskraft erzeugen, die der Beschleunigung durch das elektrische Feld entgegenwirkt. Dafür spricht auch die Tatsache, daß der elektrische Widerstand reiner, getemperter Metalle bei Annäherung an den absoluten

Nullpunkt gegen Null geht. Dort kann man den Impuls und den Wellenvektor eines Elektrons mit der DE-BROGLIE-Beziehung

$$m_{e,\text{eff.}}v = \hbar k \tag{2.35}$$

beschreiben, allerdings **mit einer Elektronenmasse, die einen oft deutlich höheren, manchmal aber auch kleineren Wert aufweist als die des freien Elektrons!** In diesem höheren Wert verbirgt sich die WW des Elektrons mit den einzelnen, periodisch angeordneten Atomen [6]. Man bezeichnet $m_{e,\text{eff.}}$ als **effektive Masse des Elektrons**.

Wir gehen also davon aus, daß Stöße mit Atomen zu einer Abbremsung der sonst ungehindert wachsenden Geschwindigkeit des Elektrons führen. Gl. (2.34), einmal integriert, ergibt zunächst für die Geschwindigkeit des Elektrons:

$$v = v_0 + \frac{e_0 E_x t}{m_{e,\text{eff.}}}, \tag{2.36}$$

wobei v_0 die Anfangsgeschwindigkeit des Elektrons ist. Diese ist jedoch Null, da ohne elektrisches Feld alle Richtungen der Geschwindigkeit gleich wahrscheinlich sind und somit deren Mittelwert verschwinden muß. Erleidet das Elektron nun einen Stoß, soll es die gesamte aufgenommene Energie verlieren; anschließend wird es wieder beschleunigt. Dabei wird τ als *Relaxationszeit* und

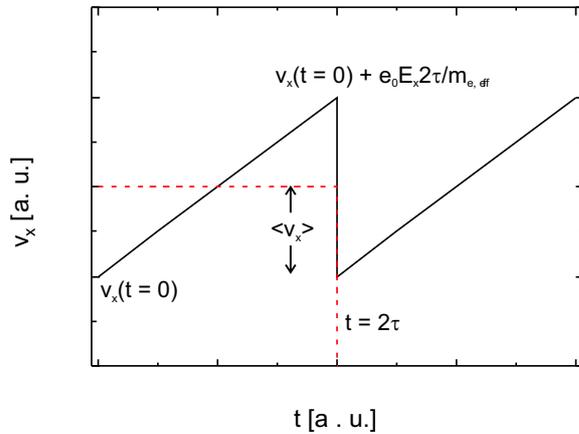


Abb. 2.13. Während der Zeit $t = 2\tau$ wird das Elektron gleichförmig beschleunigt, es legt dabei den Weg $\lambda = 2\tau \times (v_F + v)$ zurück; erleidet es einen Stoß, wird es auf die Anfangsgeschwindigkeit abgebremst.

$$\lambda = 2\tau \times (v_F + v) \tag{2.37}$$

als mittlere freie Weglänge bezeichnet; für normale Felder ist $v_F \gg v$. Der Mittelwert der Geschwindigkeitszunahme $\langle v_x \rangle$ ist natürlich die Hälfte des maximal erzielten Geschwindigkeitszuwachses (Abb. 2.13):

$$\langle v_x \rangle = \frac{e_0 E_x \tau}{m_{e,\text{eff.}}} \tag{2.38}$$

Unter der Annahme, daß alle Elektronen an dieser sägezahnartigen Bewegung teilnehmen, wird für die gesamte Elektronenstromdichte

$$j_x = \frac{N}{V} e_0 \langle v_x \rangle = \frac{N}{V} e_0 \frac{e_0 \tau}{m_{e,\text{eff}}} \times E_x : \quad (2.39)$$

der Strom ist also dem Feld proportional, was eine andere Schreibweise des OHMSchen Gesetzes darstellt, und damit ist für die Leitfähigkeit bzw. den Kehrwert, den spezifischen Widerstand:

$$\sigma = \frac{n e_0^2 \tau}{m_{e,\text{eff}}} \Rightarrow \varrho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m_{e,\text{eff.}}}{n e_0^2 \tau}. \quad (2.40)$$

Mit dieser Ergänzung wird die Driftgeschwindigkeit wirklich proportional zur elektrischen Feldstärke mit einer Proportionalitätskonstanten, der sog. **Beweglichkeit**:

$$\mathbf{v} = \mu \mathbf{E}, \quad (2.41)$$

und es ergibt sich eine weitere Bestimmungsmöglichkeit für σ :

$$\sigma = n e_0 \mu. \quad (2.42)$$

Damit ist die Leitfähigkeit

- proportional zur Ladungsträgerdichte;
- unabhängig vom Vorzeichen;
- proportional der Relaxationszeit τ ;
- umgekehrt proportional zur effektiven Masse des Ladungsträgers.

Damit werden die Unterschiede in der elektrischen Leitfähigkeit von Metallen erklärbar: Obwohl z. B. die Elektronendichte in Gold höher ist als die des Silbers, ist dennoch die Leitfähigkeit des Silbers höher ($0,63$ zu $0,45 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), was auf die unterschiedliche Beweglichkeit der Elektronen in den beiden Metallen zurückzuführen ist.

2.9.2 Weitere Eigenschaften des elektrischen Widerstandes

Die Streuung der Elektronen — und damit der elektrische Widerstand ϱ — wird also durch Gitterdefekte verursacht: entweder durch temperaturinduzierte Schwingungen der Atome (T), aber auch durch Verunreinigungen (Verunr., sowohl interstitiell als auch substitutional), schließlich auch durch mechanische Deformation (Def.: Versetzungen, Leerstellen ...). Diese Beiträge sind additiv (Regel von MATHIESSEN, Abb. 2.14):

$$\varrho = \varrho_T + \varrho_{\text{Verunr.}} + \varrho_{\text{Def.}} \quad (2.43)$$

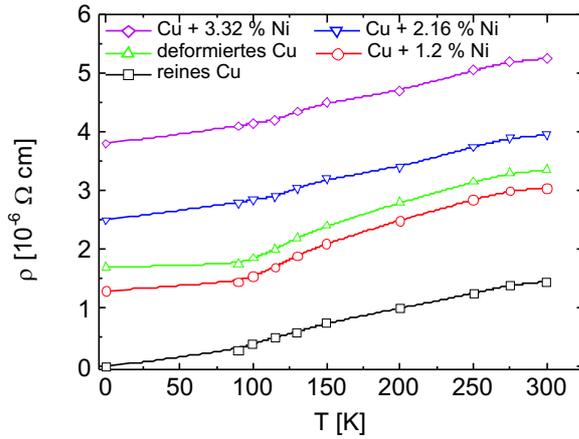


Abb. 2.14. Die additive Natur des Widerstands, gezeigt an Cu/Ni-Legierungen. Es gibt einen von der Temperatur unabhängigen und einen von ihr abhängigen Anteil. Jener ist bedingt durch die Verunreinigung des Cu-Gitters durch Fremdatome (hier: Ni) oder durch Deformation, dieser wird durch Gitterschwingungen bestimmt (nach [7]).

Der Grund liegt in der Natur des Streuprozesses. Die in Gl. (2.37) eingeführte **mittlere** freie Weglänge ist eben ein Mittelwert der verschiedenen Streuvorgänge. Dazu diene folgendes (makroskopisches) Modell, das die unterschiedliche Natur der Streuprozesse ignoriert.

Die Schwächung des Elektronenstrahls beim Durchgang durch ein Stück Materie ist

$$\frac{dN(x)}{dx} = -\frac{N(x)}{\text{const}}, \quad (2.44)$$

integriert:

$$N(x) = N_0 e^{-x/\text{const}}. \quad (2.45)$$

Die Konstante const hat natürlich die Dimension einer Länge. Wir bezeichnen sie mit λ_1 . Gibt es noch einen zweiten Schwächungsprozeß mit einer zweiten Konstanten λ_2 , so ist die erweiterte DGL.:

$$\frac{dN(x)}{dx} = -\frac{N(x)}{\lambda_1} - \frac{N(x)}{\lambda_2} \quad (2.46)$$

mit der Lösung

$$N(x) = N_0 e^{-x/\lambda_1} e^{-x/\lambda_2} = N_0 e^{-x(1/\lambda_1 + 1/\lambda_2)}. \quad (2.47)$$

Die vollständige mittlere freie Weglänge ist folglich

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2}, \quad (2.48)$$

die gesamte Relaxationszeit

$$\frac{1}{\tau} = 2v_F \times \left(\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} \right), \quad (2.49)$$

und damit schließlich der Widerstand nach Gl. (2.43):

$$\varrho = \varrho_1 + \varrho_2 = \frac{m_{e,\text{eff.}}}{ne_0^2\tau_1} + \frac{m_{e,\text{eff.}}}{ne_0^2\tau_2} : \quad (2.50)$$

Die Beiträge der einzelnen Widerstandsarten sind additiv.

2.10 Kontaktpotentiale

Jedes Metall weist ein individuelles FERMI-Niveau auf. Das bedeutet, daß die Differenz zum Nullpotential, die sog. Austrittsarbeit $W_A = e_0\Phi$, die mit dem EINSTEINschen Photoeffekt gemessen wird, verschieden negativ ist (Abb. 2.15).

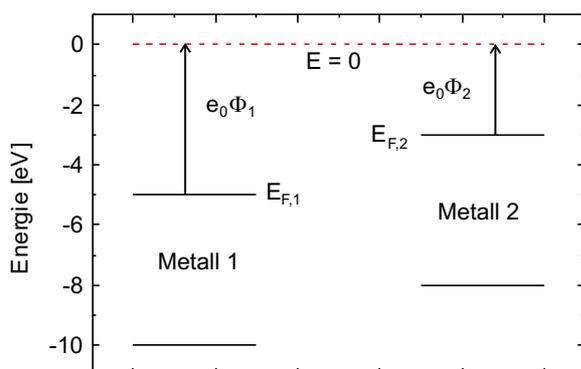


Abb. 2.15. Unterschiedliche Metalle mit verschiedenen FERMI-Potentialen E_F und Austrittsarbeiten $e_0\Phi_i$.

Beim Zusammenbringen der Metalle wird ein Potentialausgleich erfolgen, der durch Stromfluß erreicht wird: das Metall mit dem höheren FERMI-Potential (II) gibt an das Metall I Elektronen ab, weil ein Teil der besetzten Energieniveaus im Metall II oberhalb der Grenze der aufgefüllten Niveaus in Metall I liegt, so daß ein Tunnelübergang möglich ist (Abb. 2.16).⁸ Anschließend sind zwar die FERMI-Niveaus ausgeglichen, dafür aber nun die Potentiale an der Metalloberfläche unterschiedlich; die Potentialdifferenz oder Spannung beträgt

$$V_c = \Phi_2 - \Phi_1. \quad (2.51)$$

Diese Potentialunterschiede bewegen sich in der Größenordnung einiger Volt und werden als Kontaktpotentialdifferenz V_c bezeichnet. Wichtig sind sie für Thermoelemente und Halbleiter als p - n -Übergang. Der Effekt wurde bereits von VOLTA entdeckt und ist nur mit dem Tunneleffekt erklärbar.

2.11 Aufgaben und Lösungen

Aufgabe 2.1 Leiten Sie Gl.

⁸Der umgekehrte Weg: Elektronen von I nach II, ist deswegen unmöglich, weil alle Elektronen des Metalls I Energien besitzen, die bereits aufgefüllten Niveaus in Metall II entsprechen.

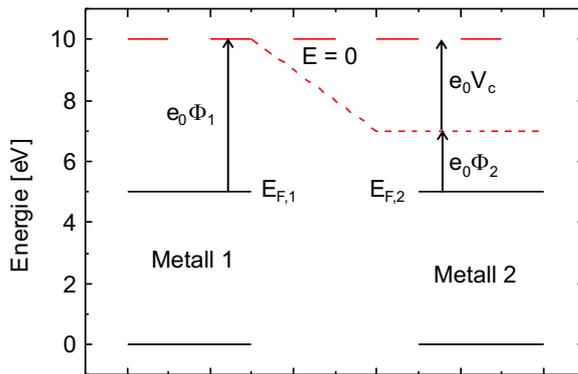


Abb. 2.16. Werden die beiden Metalle kontaktiert, gleichen sich die FERMI-Potentiale aus; die Oberflächen liegen jetzt auf unterschiedlichem Potential, das durch die verschiedenen Austrittsarbeiten $e_0\Phi_i$ bestimmt: $V_c = \Phi_1 - \Phi_2$.

$$r = \frac{M^{3/2}T^{5/2}}{50 \times p} \times \frac{\text{atmMol}}{\text{g}^{3/2}\text{K}^{5/2}}. \quad (1)$$

her und wenden Sie sie auf Wasserstoff und Elektronen an!

Aufgabe 2.2 Die spezifische Leitfähigkeit des Na bei RT beträgt $\sigma \approx 2,2 \times 10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ und die effektive Masse $m_{e,\text{eff.}} \approx 1,2m_e$, das Molgewicht 23 g und die spezif. Dichte $1,01 \text{g/cm}^3$. Berechnen Sie

- den FERMI-Vektor k_F ,
- die FERMI-Energie E_F ,
- die Relaxationszeit τ ,
- die mittlere freie Weglänge λ ,
- die Beweglichkeit μ und
- die Driftgeschwindigkeit in einem Feld der Stärke 1 V/cm.

Dabei wird angenommen, daß die durch das elektrische Feld erzielte Geschwindigkeit klein gegen die FERMI-Geschwindigkeit ist.

Daten und Gleichungen:

- Molvolumen = Molmasse/Dichte.
- $N_A = 0,6 \times 10^{24}$.
- $k_F = (3\pi^2n)^{1/3}$.
- $E_{\text{kin}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$.

- $m_e: 9,1 \times 10^{-31}$ kg.
- $e_0: 1,6 \times 10^{-19}$ C.
- $\sigma = \frac{ne_0^2\tau}{m_{e,\text{eff}}}$.
- $\sigma = ne_0\mu$.
- $\mu = \frac{v_x}{E_x}$.

Lösung.

$$V_M = \frac{23}{1,01} = 22,77 \text{ cm}^3$$

$$n = \frac{0,6 \times 10^{24}}{0,228 \times 10^2} = 2,64 \times 10^{22} / \text{cm}^3$$

$$k_F = (78,16 \times 10^{22})^{1/3} = (781,6 \times 10^{21})^{1/3} = 9,21 \times 10^7 / \text{cm}$$

$$E_F = \frac{6,625^2 \times 9,21^2 \times (10^{-27})^2 \times (10^7)^2}{4\pi^2 \times 2 \times 1,2 \times 9,1 \times 10^{-28}} \text{ erg}^2 \text{ s}^2 \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$$

$$E_F = 4,32 \times 10^{-12} \text{ erg} = 2,7 \text{ eV}$$

$$\tau = \frac{\sigma \times m_{\text{eff}}}{ne_0^2} = \frac{2,2 \times 10^5 \times 1,2 \times 9,1 \times 10^{-28} \text{ Acm}^{-1} \text{ gcm}^3}{2,64 \times 10^{22} \times 2,56 \times 10^{-38} \text{ V Asec Asec}}$$

$$\tau = 3,55 \times 10^{-23+16} \frac{\text{cm}^2 \text{gs}^{-1}}{10^7 \text{erg}} = 3,55 \times 10^{-14} \text{ s}$$

$$\mu = \frac{\sigma}{ne_0} = \frac{2,2 \times 10^5}{2,64 \times 10^{22} \times 1,6 \times 10^{-19}} \times \frac{\text{AV}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{cm}^3}{\text{Asec}} = 0,52 \times 10^2 \text{ cm}^2 / \text{Vsec}$$

$$v_x = \mu E \Rightarrow v_x = 0,52 \times 10^2 \text{ cm/s}$$

$$v_F = \frac{p_F}{m_e} = \frac{\hbar k_F}{m_{e,\text{eff}}} = \frac{6,625 \times 10^{-27} \times 9,21 \times 10^7}{6,283 \times 1,2 \times 9,1 \times 10^{-28}} \times \frac{\text{erg s cm}^{-1}}{\text{g}} = 0,89 \times 10^8 \text{ cm/s}$$

$$\lambda = v_F \times \tau = 3,16 \times 10^{-6} \text{ cm} = 316 \text{ \AA}$$

$$v_D = \mu E_x = 52 \cdot 1 \frac{\text{cm}^2}{\text{V sec}} \cdot \frac{\text{V}}{\text{cm}} = 52 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$$

Aufgabe 2.3 Gold hat eine FERMI-Energie von 5,51 eV. Um welchen Bruchteil der mittleren kinetischen Energie der Elektronen bei $T = 0$ K erhöht sich der Mittelwert bei $T = 300$ K?

Daten und Gleichungen:

- $\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{3}{5} E_F$.

- $k_B T = 0,025 \text{ eV}$.
- $f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1}$.

Lösung. Bei $T = 0 \text{ K}$ ist $\langle E_{\text{kin}} \rangle = 3,31 \text{ eV}$, die thermische Energie also $3,31 + 0,025 \text{ eV} = 3,335 \text{ eV} \Rightarrow 0,025/3,335 \approx 0,7\%$.

Aufgabe 2.4 Wie bestimmt man die Tiefe des FERMI-Sees?

Lösung. Über den EINSTEINSchen Photoeffekt: Es gilt

$$E_{\text{kin},e} = \hbar\omega - W_A \quad (1)$$

mit W_A der Austrittsarbeit. Bestrahlt man ein Metall mit kontinuierlich abnehmender Wellenlänge, wird ab einer Schwellenenergie ein Strom fließen. Dieser rührt von Elektronen her, die von der FERMI-Kante abgelöst werden. Bei weiter abnehmender Wellenlänge können auch Elektronen aus größeren Tiefen des FERMI-Sees herausgelöst werden, was zu einem Stromanstieg führt. Ist der Seeboden erreicht, wird der Elektronenstrom konstant. Man findet eine Größenordnung von 10 eV . Die Geschwindigkeit der Elektronen ist etwa $1/100 c$ (Abb. 2.17).

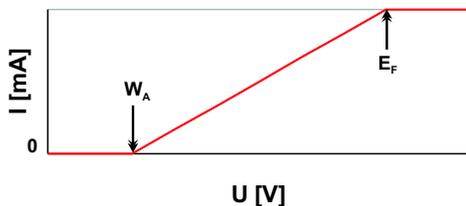


Abb. 2.17. Äußerer Photoeffekt: Bestrahlt man ein Metall mit kontinuierlich abnehmender Wellenlänge, wird ab einer Schwellenenergie, der sog. Austrittsarbeit W_A , ein Strom fließen, der bis zum Erreichen des Seebodens ansteigt.

Aufgabe 2.5 Berechnen Sie die Relaxationszeit $\tau = 1/\nu_m$ der Elektronen in Kupfer ($\rho = 1,7 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}$). Wie hoch ist die Driftgeschwindigkeit der Elektronen v_D in einem Draht mit 1 mm^2 Querschnitt, durch den ein Strom von 1 A fließt?

Lösung.

$$\sigma = \frac{e_0^2 n}{m_e \nu_m} \quad (1)$$

Die Zahl der Elektronen im cm^3 ergibt sich aus der Dichte des Cu ($8,9 \text{ g/cm}^3$) zu

$$n = \frac{N_A}{V_M} = \frac{0,602 \cdot 10^{24}}{63,5/8,9} = 8,44 \cdot 10^{22} / \text{cm}^3. \quad (2)$$

Damit wird

$$\tau = 2,5 \cdot 10^{-14} \text{ sec}. \quad (3)$$

$$j = \rho v = e_0 n v \Rightarrow v = \frac{j}{e_0 n}. \quad (4)$$

Bei einer Stromdichte von 100 A/cm^2 ergibt sich eine Driftgeschwindigkeit von

$$v_D = 0,74 \cdot 10^{-2} \text{ cm/sec}. \quad (5)$$

Aufgabe 2.6 Bestimmen Sie den Elektronendruck in Kupfer ($\rho = 8,93 \text{ g/cm}^3$, $E_F = 7,00 \text{ eV}$)! Warum explodiert das Metall nicht?

Lösung.

$$E_F = 7,00 \cdot 1,6 = 11,2 \cdot 10^{-19} \text{ J}. \quad (1)$$

$$n = \frac{N_A}{V_M} = \frac{0,602 \cdot 10^{24}}{63,5/8,9} = 8,44 \cdot 10^{22} / \text{cm}^3. \quad (2)$$

$$\langle E \rangle = E_{\text{kin}} = \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{5} E_F \Rightarrow k_B T = pV = \frac{2}{5} E_F. \quad (3)$$

$$p = \frac{2}{5} E_F \cdot n. \quad (4)$$

$$p = 3,8 \cdot 10^5 \text{ bar}. \quad (5)$$

Dieser Druck ist dem durch die elektrostatische Anziehung zwischen Ionen und Elektronen bedingten (negativen) Druck entgegengesetzt gleich. Wären die Festigkeit der Wände elastischer und nicht elektrischer Natur, würden sie sofort bersten.

Aufgabe 2.7 Da die Dichte der Valenzelektronen bei Kompression erhöht wird, steigen sowohl E_F wie $\langle E \rangle$ eines Metalls an.⁹ Wenn die (isotherme) Kompressibilität eines idealen Gases gegeben ist durch

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} : \quad (1)$$

⁹Genau genommen gilt dies auch für die *Core*-Elektronen, da sie aber sehr viel dichter am Atomkern sind, werden sie durch äußere Einflüsse wie Veränderungen von Druck und Temperatur kaum beeinflusst.

wie hoch ist die Kompressibilität eines freien elektronischen FERMI-Gases?

Lösung.

$$pV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{p} \wedge E_{\text{kin}} = \frac{3}{2}RT. \quad (2)$$

$$\frac{\partial V}{\partial p} = -\frac{nRT}{p^2} \Rightarrow \kappa_T = \frac{nRT}{Vp^2}. \quad (3)$$

$$\kappa_T = \frac{nRT}{V} \cdot \frac{V^2}{(nRT)^2}. \quad (4)$$

$$\kappa_T = \frac{V}{nRT} = \frac{V}{\frac{2}{3} \cdot \frac{3}{5} E_F n} \Rightarrow \kappa_T = \frac{5}{2} \frac{V}{nE_F}. \quad (5)$$

Aufgabe 2.8 Bei der Herleitung der Zustandsdichte von Fermionen im dreidimensionalen Fall bestimmt man die Zahl der Zustände innerhalb der FERMI-Kugel mit dem Volumen $4\pi/3p_F^3$, wobei das Volumen der (kubischen) Phasenraumzelle zu h^3/L^3 angenommen wird (maximale Unschärfe des Impulses für einen Würfel der Kantenlänge L). Natürlich ist das nur eine Näherung, da die Oberfläche der FERMI-Kugel dadurch rauh wird. Wie rauh? Gehen Sie von einem Würfel der Kantenlänge 1 cm und einer FERMI-Energie von 5 eV aus und bestimmen Sie die Unsicherheit der Elektronengeschwindigkeit!

Lösung. Die Zahl der Zustände, in die zwei Elektronen hineinpassen, ist

$$\frac{N}{2} = \frac{\frac{4\pi}{3} p_F^3}{\frac{h^3}{L^3}}, \quad (1)$$

woraus für N

$$N = \frac{8\pi L^3}{3h^3} \cdot \sqrt[3]{2m_e E_F} \quad (2)$$

folgt. Die FERMI-Energie ist in der Gegend von 5 eV, was für den FERMI-Impuls einen Wert von etwa 10^{-19} g cm/sec bedeutet, womit die Unsicherheit in jeder Koordinate

$$\Delta p = \frac{h}{\Delta L} \approx \frac{6,63 \cdot 10^{-27}}{1} \text{ g cm sec}^{-1} \quad (3)$$

wird, was für ein freies Elektron eine Unsicherheit in der Geschwindigkeit von 7,3 cm/sec ergibt. Verglichen mit der FERMI-Geschwindigkeit, die in der Gegend von 1% der Lichtgeschwindigkeit liegt, ist das völlig zu vernachlässigen.

Aufgabe 2.9 Beschreiben Sie ein Experiment, mit dem Sie mit Hilfe des sog. *Freien Elektronenmodells* unter der Randbedingung „einwertiges Metall“ die Zeit zwischen zwei Stößen in Kupfer bestimmen!

1. OHMsches Gesetz: $j = \sigma E$

2. $\sigma = ne_0^2\tau/m_e$

3. $\tau = \sigma m_e/ne_0^2$

4. $\sigma = 5.88 \times 10^5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

5. $n = 8.45 \times 10^{22} / \text{cm}^3$

6. $\tau = 2.47 \times 10^{-14} \text{ sec}$

3 Elektronen im realen Festkörper

3.1 Das Modell fast freier Elektronen (NFE-Modell)

3.1.1 Elektronengas im Gitter positiver Ionen

Bisher gingen wir davon aus, daß die Elektronen nur kinetische Energie besitzen. Da sie frei sind, können sie kontinuierlich jeden Energiebetrag aufnehmen oder abgeben. Sie bewegen sich jedoch in der Flüssigkeit vor einem nahezu amorphen positiven Hintergrund, der in erster Näherung als konstant betrachtet werden kann, im Festkörper dagegen vor einem periodisch angeordneten, positiven Hintergrund. In jedem Fall ist der Abstand der Atome vergleichbar mit ihrem Durchmesser — also fast kein freier Raum! Daher ist es sehr erstaunlich, daß sich die Elektronen in einem idealen Gitter mit wenig Fehlstellen fast so frei wie im Vakuum bewegen (Elektronenröhre vs. Diode oder Transistor).

Mit geeigneten Wellenfunktionen werden in einer SCF-Schleife durch Lösen der SCHRÖDINGER-Gleichung für ein Elektron im Potential eines Na^+ -Ions die Eigenwerte für die Energie ermittelt. Für das freie Atom ist dabei die (übliche) Randbedingung $\psi(r) \rightarrow 0$ für $r \rightarrow \infty$; und der Eigenwert ist im Falle des Natriums $-5,14$ eV, dem ersten Ionisationspotential. Für das im Gitter gebundene Atom ist $d\psi/dr = 0$ für r dem Bindungsabstand (Bedingung von WIGNER und SEITZ, s. Abschn. 2.1), und die in einer SCF-Schleife von WIGNER und SEITZ berechnete Energie ist $E_0 = -8,2$ eV [1] (Abb. 3.1), also bedeutend niedriger als die des freien Atoms.

Die Energie eines derartigen Systems aus N Atomen ist gegenüber dem N -fachen Eigenwert der Energie der einzelnen Atome abgesenkt. Hierbei sind zwei gegenläufige Effekte von Bedeutung:

- \oplus Wenn sich die Atome nähern und die Valenzelektronen überlappen, wird die potentielle Energie eines jeden Elektrons abgesenkt.
- \ominus Das Elektronengas wird komprimiert, und dadurch erhöht sich die mittlere kinetische Energie der Elektronen.

Bei der metallischen Dichte sind beide Kräfte im Gleichgewicht. Bezeichnen wir die Energie des freien Atoms mit E_{frei} ($=5,15$ eV), die des gebundenen Atoms mit E_0 , dann ist mittlere Elektronenenergie E_{av} für $k = 0$ am Boden eines Bandes unter Berücksichtigung von $\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{3}{5} E_{\text{F}}$:

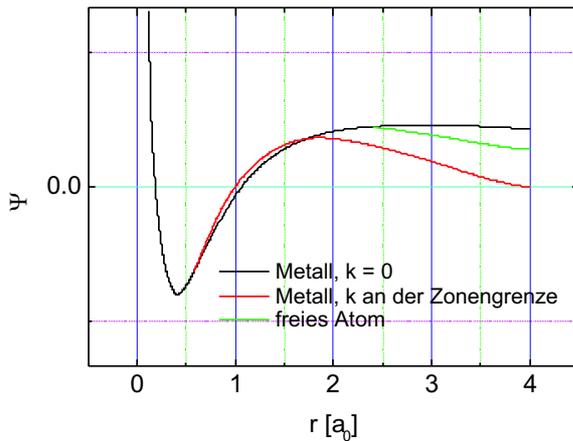


Abb. 3.1. Wellenfunktionen des 3s-Elektrons eines isolierten ($-5,15$ eV) und eines Ketten-Natrium-Atoms mit $k = 0$ ($-8,2$ eV), also am Boden eines Bandes, und mit k an der Zonengrenze ($+2,7$ eV), die allerdings in Natrium nicht besetzt sind (halbgefülltes Band!), nach WIGNER und SEITZ [2].

$$E_{\text{av}} = E_0 + \langle E_{\text{kin}} \rangle = (-8,2 + 1,9 = -6,3) \text{ eV}. \quad (3.1)$$

Vergleichen wir dies mit den $-5,15$ eV für das freie Atom, finden wir eine Absenkung um etwa $1,1$ eV. Sie wird als *Sublimationsenergie* bezeichnet. Für die Alkalimetalle beträgt sie recht genau $\frac{2}{5}E_F$, steigt aber für Übergangsmetalle bis auf fast 10 eV an (W, Tab. 3.1, gezeigt für Natrium in Abb. 3.2 und im Beispiel 3.1).

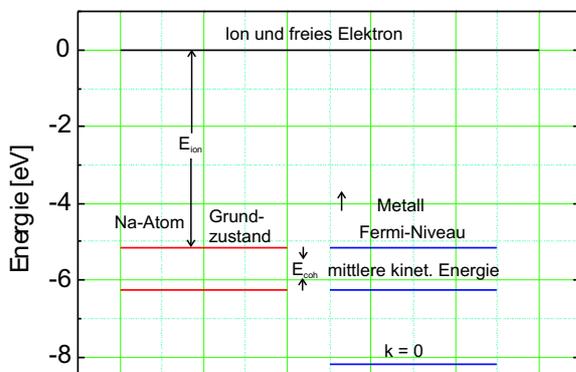


Abb. 3.2. Natrium: Die Kohäsionsenergie ergibt sich als Differenz zwischen dem Ionisationspotential E_{ion} des isolierten Atoms ($-5,15$ eV), das in erster Näherung auf das FERMI-Niveau gesetzt wird, und der Summe aus mittlerer kinetischer Energie der freien Elektronen (60% von $3,1$ eV = $1,1$ eV) sowie der abgesenkten Energie des $3s$ -Elektrons.

Beispiel 3.1 Das Ionisationspotential des isolierten Natrium-Atoms beträgt $5,14$ eV. Das muß verglichen werden mit der Tiefe der $3s$ -Orbitalenergie des gebundenen Natriums. WIGNER und SEITZ fanden einen Wert für $k = 0$ von $-8,2$ eV für diesen Zustand [1], wozu noch die mittlere kinetische Energie der Elektronen ($\frac{3}{5}$ des Wertes für E_F) addiert werden muß; also ist die mittlere Energie eines Elektrons im Na-Metall um etwa $1,2$ eV gegenüber dem Na-Atom abgesenkt. Das sind etwa $\frac{2}{5}E_F$, ein Wert, der für alle Alkalimetalle gilt.

Tabelle 3.1. Sublimationswärmern einiger Metalle [8].

<i>Metall</i>	<i>Wertigkeit</i>	E_{subl} [eV]
Li	1	1,58
Na	1	1,13
K	1	0,94
Cs	1	0,82
Ag	1	2,99
Al	3	3,28
Fe	2 + 3	4,20
W	3 + 4 + 5 + 6	8,75

3.1.1.1 Wellenfunktion im Gitter, 1. Approximation. Was ist eine geeignete Approximation für eine derartige Wellenfunktion, die in die SCHRÖDINGER-Gleichung mit einem periodischen Gitterpotential eingesetzt, die richtigen Eigenwerte der Energie ergibt? Die Periodizität wird mit einer FOURIER-Reihe beschrieben, und für das Potential eines einzelnen Gitterbausteins gibt es viele verschiedene Näherungen, die alle irgendeinen Vorteil haben, aber natürlich auch Nachteile, so wie es auch keine perfekte Projektion der Erdkugel auf zweidimensionale Landkarten gibt. Eines der am häufigsten verwendeten ist das *empty-core*-Potential von ASHCROFT, das die tiefe Trichtersenk am Kern auf sehr flache Werte anhebt und über einen kleinen Bereich konstant ist. Betrachten wir zunächst die Periodizität des Atompotentials, das mit einer Elektronenwelle, die als ebene Welle approximiert wird, wechselwirkt. Wir erwarten, daß beim Einfall einer derartigen Elektronenwelle in einen Metallrumpf zwei Möglichkeiten realisiert werden. Es entsteht entweder eine vorwärts propagierende Welle, oder eine reflektierte Welle (Abb. 3.3). Ist die Amplitude der reflektierten gleich der vorwärts gerichteten, kommt es zur Ausbildung einer stehenden Welle, für die es zwei Hauptphasenlagen gibt:

$$\psi = \psi_0 \sin \frac{\pi x}{d} \wedge \psi = \psi_0 \cos \frac{\pi x}{d}. \quad (3.2)$$

Dabei ist die Phasenlage des Cosinus energieärmer, weil ihr Maximum mit dem Kernpotential zusammenfällt. $\psi^2(+)$ ist eine Funktion, die bei $r = 0$ und auch an jedem Gitterplatz groß ist und entspricht einem Zustand, bei dem die Elektronendichte am Kern hoch ist, also einem *s*-Zustand. $\psi^2(-)$ dagegen entspricht einem *p*-Zustand; hier wird Elektronendichte zwischen den Kernen angehäuft. Dies hat bedeutende Konsequenzen für das im Kristallgitter sich bewegende Elektron, das wir bisher als ebene Welle beschrieben haben, dessen Energieeigenwerte quadratisch mit dem Wellenvektor skalieren.

Die wechselwirkende Materie ist zwar granular, aber periodisch granular, daher muß die Elektronenwelle mit dieser granularen Periodizitätsfunktion moduliert werden.

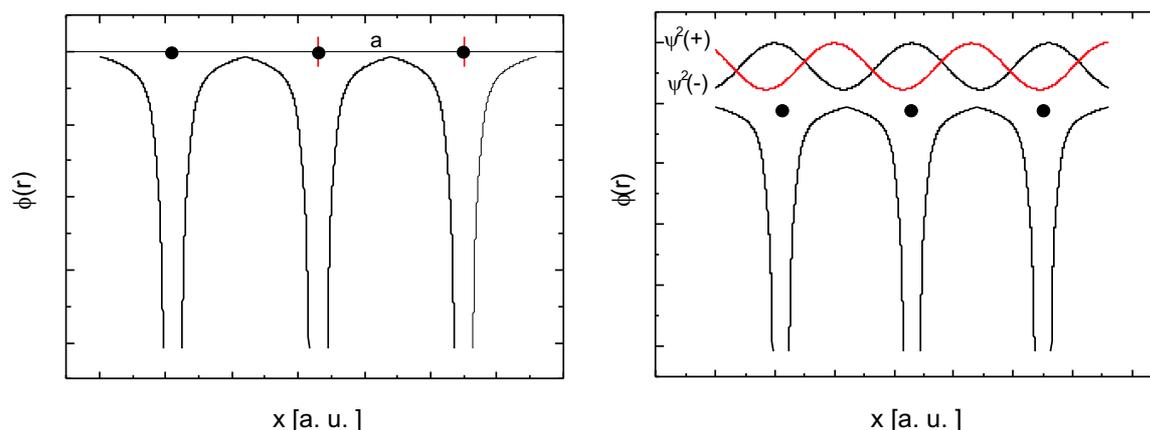


Abb. 3.3. Die hohe Beweglichkeit der Elektronen im Elektronengas schirmt die Ionenrümpfe nahezu perfekt ab.

- Sicht eines einzelnen Elektrons: Die Ionenrümpfe schirmen sich mit Elektronen weitgehend ab; das Elektron „sieht“ keine ganze positive Ladung, sondern nur einen Bruchteil davon (DEBYE-Länge).

- Alternatives Bild (Sicht aller Elektronen): Die freien Elektronen bilden in zweiter Näherung kein chaotisches Elektronengas, sondern ein schwach geordnetes Gitter mit Maxima an den Ionenrümpfen. So wird ihr Abstand zueinander maximal (PAULI-Verbot), und sie können kollektiv auf Störungen des Gleichgewichts (Beschluß mit Photonen, Anlegen eines \mathbf{E} -Feldes, Störung durch Wärme) reagieren. Dieses Kollektiv wird aber sehr leicht durch verunreinigende Atome oder fremde Ionenrümpfe gestört.

Es entsteht beim Aneinanderreihen von vielen Atomrümpfen mit jeweils gleichen Abständen ein periodisches Potential. Jedem Gitteratom entspricht in diesem einfachen eindimensionalen Fall eine Elementarzelle. Wir benötigen jetzt eine Ortsfunktion, mit der diese Anordnung von Atomrümpfen wiedererkannt werden kann.

3.2 Elektronenenergie im periodischen Feld eines Gitters

$U(x)$ ist die potentielle Energie eines Elektrons in einem linearen Gitter mit der Gitterkonstanten a . Dann ist $U(x)$ bei einer Translation des Kristallgitters invariant:

$$U(x) = U(x + a). \quad (3.3)$$

Eine Funktion mit dieser Eigenschaft kann als FOURIER-Reihe der reziproken Gittervektoren \mathbf{G} entwickelt werden, und wir schreiben dafür

$$U(x) = \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}x}; \quad (3.4)$$

dabei soll $U(x)$ eine reelle Funktion sein. Dies hat eine Restriktion für die Amplitudenkoeffizienten zur Folge. Es ergibt sich nämlich daraus sofort, daß die konjugiert-komplexen Amplitudenkoeffizienten U_G^* die Eigenschaft

$$U_G^* = U_G \quad (3.5)$$

haben müssen, so daß

$$\sum_G U_G e^{iGx} = \sum_G U_G^* e^{-iGx} \quad (3.6)$$

wird. Wie man durch Einsetzen zeigt, wird diese Gleichung einfach durch die Amplitudenkoeffizienten

$$U_{-G} = U_G^* \quad (3.7)$$

gelöst. Das ist unsere erste Restriktion für die FOURIER-Reihe, mit der wir die potentielle Energie $U(x)$ beschreiben. Fordern wir weiter, daß $U(x)$ durch eine symmetrische (gerade) Funktion beschrieben wird, also

$$U(-x) = U(x), \quad (3.8)$$

woraus

$$U(-x) = \sum_G U_G e^{-iGx} \quad (3.9)$$

folgt, dann sehen wir durch Vergleich von (3.4) mit (3.9), daß die beiden Reihen für

$$U_G = U_{-G} \quad (3.10)$$

identisch werden. Durch Vergleich von (3.7) mit (3.10) sehen wir schließlich, daß die oben aufgestellte Behauptung

$$U_G = U_G^* \quad (3.11)$$

bestätigt wird: Unter der Voraussetzung, daß $U(x)$ eine gerade reelle Funktion ist, sind die Amplitudenkoeffizienten reell. Setzen wir U_0 auf Null, können wir für $U(x)$ schreiben:

$$U(x) = \sum_{G>0} U_G (e^{iGx} + e^{-iGx}) = 2 \sum_{G>0} U_G \cos(Gx). \quad (3.12)$$

Diese Funktion hatten wir für das „Elektron im Kasten“ mit $k_x = n_x \frac{\pi}{L_x}$ definiert; und wir hatten gefunden, daß durch die Randbedingungen $\psi(x=0) = 0 \wedge \psi(x=L_x) = 0$ die Exponentialfunktion verschwinden muß, was ein imaginäres Argument bzw. eine Kreisfunktion bedingt. Nun fordern wir, daß für einen unendlich ausgehenden Kristall, wenn x also bei einem Sprung um $x = 2L_x$ vom Aufatom zu einem benachbarten Atom springt, die Funktion um $\exp[i2\pi n_x] = \exp[i(2\pi)^{n_x}] = 1^{n_x} = 1$ wachsen muß. Nur wenn n_x eine ganze Zahl ist, dann wird der Wert Eins, und die

Funktion ist tatsächlich periodisch. **Im Unterschied zur stehenden Welle des Elektrons im Kasten sind nun die Exponentialfunktionen fortlaufende ebene Wellen.**

3.3 Wellenfunktion im periodischen Feld

Wir definierten in Kapitel I,4 die Wellenfunktion mit $\mathbf{H}\psi = E\psi$ oder mit ausgeschriebenem HAMILTON-Operator

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x). \quad (3.13)$$

Setzen wir mit Gl. (3.4) das periodische Potential des (reziproken) Gitters ein, also

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \sum_G U_G e^{iGx}\right)\psi(x) = E\psi(x), \quad (3.14)$$

dann beschreibt diese Gleichung die Bewegung eines Elektrons im Potential der Ionenrümpfe und im (gemittelten) Potential der anderen Leitungselektronen. Wir drücken die Wellenfunktion des Elektrons als FOURIER-Reihe

$$\psi(x) = \sum_K C(K) e^{iKx} \quad (3.15)$$

aus, wobei die K die durch die Randbedingungen eingeschränkten Werte des Wellenvektors bedeuten, die in der uns bekannten Form $2\pi/L n$ auftreten mit L der Länge des Gitters und n einer ganzen Zahl, positiv oder negativ. Es ist noch nicht einmal erforderlich, anzunehmen, daß sich die periodische Länge a aus Gl. (3.3) hier niederschläge. Die erste Aufgabe besteht jetzt darin, die Amplitudenkoeffizienten $C(K)$ zu bestimmen, wozu wir (3.15) in (3.14) einsetzen.

Der Term für die kinetische Energie lautet

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(x) = \frac{\hbar^2}{2m}\sum_K K^2 C(K) e^{iKx} \quad (3.16)$$

der für die potentielle Energie

$$\left(\sum_G U_G e^{iGx}\right)\psi(x) = \sum_G \sum_K U_G e^{iGx} C(K) e^{iKx} = \sum_G \sum_K U_G C(K) e^{i(G+K)x}, \quad (3.17)$$

und die Wellenfunktion ist die Summe der rechten Terme. Als nächstes bilden wir das Linienintegral über das Produkt der konjugiert-komplexen Wellenfunktion mit den rechten Termen der Gln. (3.16) und (3.17).

Dazu erinnern wir uns, daß die einzelnen FOURIER-Komponenten orthogonal zueinander sind:

$$\int_0^L e^{ik_1 x} e^{-ik_2 x} dx = 0 \vee 1; \quad (3.18)$$

für $k_1 = k_2$ ergibt sich ein Wert von 1, während für $k_1 \neq k_2$ Null herauskommt. Das bestimmte Integral in den Grenzen zwischen 0 und L ist

$$\frac{1}{i(k_1 - k_2)} \left[e^{i(k_1 - k_2)L} - 1 \right]. \quad (3.19)$$

Für $k_1 \neq k_2$ ergibt sich für den Exponenten

$$iL \left\{ n_1 \left(\frac{2\pi}{L} \right) - n_2 \left(\frac{2\pi}{L} \right) \right\} = i2\pi n \Rightarrow e^{i2\pi n} = 1, \quad (3.20)$$

und die Differenz in der eckigen Klammer von (3.19) wird Null, für $k_1 = k_2$ werden Zähler [in der eckigen Klammer von (3.19)] und Nenner Null, und wir müssen mit der Regel von L'HÔSPITAL die Ableitungen nach y von Zähler und Nenner für $y = k_1 - k_2 = (2\pi/L)(n_1 - n_2)$ bilden und durcheinander dividieren:

$$e^{\frac{2\pi}{L}i(n_1 - n_2)x} - 1 \Rightarrow \frac{2\pi}{L}ix e^{\frac{2\pi}{L}i(n_1 - n_2)x} \quad (3.21.1)$$

$$i(k_1 - k_2) \Rightarrow i\frac{2\pi}{L} \quad (3.21.2)$$

$$\frac{\frac{2\pi}{L}ix e^{\frac{2\pi}{L}i(n_1 - n_2)x}}{\frac{2\pi}{L}i} \Bigg|_0^L = L - 0 = L. \quad (3.21.3)$$

Damit fallen nahezu alle FOURIER-Komponenten aus den Gln. (3.16) und (3.17) heraus, im ersten Term alle außer denen, für die $K' = K$ ist, im zweiten Term alle außer denen, für die $K' = K + G$, also $K' - G = K$, und wir erhalten für die kinetische Energie

$$\frac{\hbar^2}{2m} K'^2 C(K') \quad (3.22)$$

und für die potentielle Energie

$$\sum_G U_G C(K' - G), \quad (3.23)$$

so daß wir als Eigenwert-Gleichung erhalten

$$\frac{\hbar^2}{2m} K'^2 C(K') + \sum_G U_G C(K' - G) = EC(K'). \quad (3.24)$$

Da wir frei sind in der Wahl unserer Indices, schreiben wir noch für K' einfach K , und für die kinetische Energie der FOURIER-Komponente K

$$\lambda_K = \frac{\hbar^2}{2m} K^2 \quad (3.25)$$

und erhalten eine Fundamentalgleichung der Festkörperphysik in der BETHESchen Notation

$$(\lambda_K - E)C(K) + \sum_G U_G C(K - G) = 0, \quad (3.26)$$

die in der Literatur als *Hauptgleichung* bekannt ist. Diese Gleichung verbindet einen gegebenen FOURIER-Koeffizienten $C(K)$ mit der unendlichen Zahl anderer FOURIER-Koeffizienten, für die sich der Wellenvektor um einen reziproken Gittervektor unterscheidet. Die Gleichung (3.26) sieht dann wie folgt aus:

$$(\lambda_{K-G'} - E)C(K - G') + \sum_G U_G C(K - G - G') = 0, \quad (3.27)$$

dargestellt für einen abzuziehenden reziproken Gittervektor G' .

Die Herleitung zeigt, daß es unendlich viele Vektoren K gibt, die sich um irgendwelche G unterscheiden. Eine vielfach verwendete Konvention besteht daher darin, denjenigen K -Vektor von ψ zu benutzen, der innerhalb der ersten BRILLOUIN-Zone zwischen $-\pi/a$ und π/a liegt. Dieser K -Vektor erhält daher den Index 0, K_0 . Über die Konstruktionsregeln für die BRILLOUIN-Zonen ist sichergestellt, daß damit alle anderen Komponenten mit $K_0 + G$ sich außerhalb der ersten Zone befinden.

Der Hauptvorteil dieser Methode ist, daß man tatsächlich selten mehr als zwei Koeffizienten der potentiellen Energie, U_G , benötigt, damit die Reihe konvergiert. Für zwei Gleichungen muß man eine 2×2 -Determinante lösen, um die FOURIER-Koeffizienten C zu finden, aus denen sich dann die Wellenfunktion ergibt

$$\psi_K(x) = \sum_G C(K - G) e^{i(K-G)x}, \quad (3.28)$$

und damit die Eigenwerte E nach dem üblichen Verfahren. Dabei sind die FOURIER-Koeffizienten frei wählbar:

Sei z. B. der einzige Gittervektor G , um den K_0 modifiziert werden kann, dann erhalten wir die drei Koeffizienten $C(K_0)$ und $C(K_0 \pm G)$, die in Gl. (3.26) eingesetzt, ergeben (wegen der Symmetrie haben wir zu jedem Gittervektor G einen mit $-G$):

$$\begin{aligned} (\lambda_{K_0-G} - E)C(K_0 - G) + U [C(K_0) + C(K_0 - 2G)] &= 0; \\ (\lambda_{K_0} - E)C(K_0) + U [C(K_0 + G) + C(K_0 - G)] &= 0; \\ (\lambda_{K_0+G} - E)C(K_0 + G) + U [C(K_0 + 2G) + C(K_0)] &= 0; \end{aligned} \quad (3.29)$$

Selbst für den Fall, daß das Gitterpotential nur eine einzige FOURIER-Komponente aufweist, erhalten wir einen unendlich großen Satz von Eigenwertgleichungen, den wir aber in den meisten Fällen auf sehr wenige Gleichungen reduzieren können.

3.3.1 Verknüpfung mit der Bragg-Gleichung

Wir werden uns jetzt die Gln. (3.26) und (3.28) genauer ansehen. Schreiben wir die Hauptgleichung (3.26) etwas um, so daß

$$C(K) = -\frac{\sum_G U_G C(K - G)}{\lambda_K - E}, \quad (3.30)$$

dann sehen wir leicht, daß die FOURIER-Koeffizienten groß werden für

$$\frac{\hbar^2 K^2}{2m} \approx E, \quad (3.31)$$

d. h. wenn die kinetische Energie der ebenen Welle mit dem Wellenvektor K etwa gleich der Energie E der Wellenfunktion $\psi_K(x)$ ist. Gilt dieses zusätzlich auch noch für einen anderen FOURIER-Koeffizienten, dessen Wellenvektor sich von dem eben vorgestellten um G' unterscheidet, also $C(K - G')$, das ist Gl. (3.28) äquivalent umgeschrieben:

$$C(K - G') = -\frac{\sum_G U_G C(K - G - G')}{\lambda_{K-G'} - E}, \quad (3.32)$$

dann sehen wir, daß sowohl die erste ebenen Welle mit dem Wellenvektor K wie die um den sich um den reziproken Gittervektor unterscheidende Welle mit dem Wellenvektor $K - G'$ bedeutende Komponenten der Wellenfunktion $\psi_K(x)$ sind, und wir schreiben

$$(K - G')^2 = K^2, \quad (3.33)$$

eine Bedingung, die wir in Gl. (1.18) als BRAGG-Bedingung identifiziert haben, der Bedingung für Reflexion von RÖNTGEN-Strahlen, Elektronen oder Neutronen an einem Kristallgitter.

3.4 Bloch-Funktionen

Gl. (3.28) zeigt uns, daß die Wellenfunktion

$$\psi_K(x) = \sum_G C(K - G) e^{i(K-G)x}, \quad (3.34)$$

die wir verwenden, um die Bewegung *eines* Elektrons im Potentialfeld der regulär angeordneten Ionenrümpfe und im mittellenden Potential der anderen Leitungselektronen zu beschreiben, und die umgeschrieben folgendermaßen aussieht ($K \rightarrow k$)

$$\psi_k(x) = \left(\sum_G C(k - G) e^{-iGx} \right) e^{ikx}, \quad (3.35)$$

als Produkt zusammengesetzt ist aus einer FOURIER-Reihe der reziproken Gittervektoren G , in der sich die translatorische Symmetrie des Gitters widerspiegelt, und einer ebenen Welle e^{ikx} . Wegen ihrer überragenden Bedeutung in der Festkörperphysik bezeichnen wir Wellenfunktionen des Typs (3.35) nach ihrem Entdecker als BLOCH-Funktionen und schreiben für die Summe der FOURIER-Koeffizienten

$$\sum_G C(k - G) e^{-iGx} = u_G(x). \quad (3.36)$$

Wenn das Gitterpotential verschwindet, bedeutet das mit Gl. (3.24)

$$(\lambda_k - E)C(k) = 0, \quad (3.37)$$

oder anders: alle FOURIER-Koeffizienten $C(k-G)$ werden Null außer $C(k)$, und damit wird $u_k(x)$ konstant,

$$\psi_k(x) = e^{ikx}, \quad (3.38)$$

wie für ein freies Elektron.

Zeigen wir noch die Invarianz von $\psi_k(x)$ bzw. von $u_G(x)$ bei einer Gittertranslation.

Wenn die Wellenfunktion $\psi_k(x)$ invariant unter der Operation einer Gittertranslation sein soll, dann muß gelten:

$$\psi_k(x+a) = \text{const} = C \psi_k(x), \quad (3.39)$$

und an der Stelle $x+Na$ muß dann sein:

$$\psi_k(x) = \psi_k(x+Na) = C^N \psi_k(x), \quad (3.40)$$

und damit

$$C^N = 1, \quad (3.41)$$

die nur nicht-triviale Lösungen hat für

$$C = \exp 2\pi i \frac{n}{N} \text{ mit } n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm \frac{N}{2}, \quad (3.42)$$

mit dem Wellenvektor

$$k_x = \frac{2\pi n}{Na} : \quad (3.43)$$

$$C = e^{ik_x a} \quad (3.44)$$

und damit dreidimensional als BLOCH-Funktion:

$$\psi_k(r) = e^{ikr} u_k(r). \quad (3.45)$$

k ist der (radiale) Wellenvektor, dessen Komponenten mit n einer ganzen Zahl lauten:

$$k_x = \frac{2\pi n}{N} \frac{1}{a}, \quad (3.46.1)$$

$$k_y = \frac{2\pi n}{N} \frac{1}{b}, \quad (3.46.2)$$

$$k_z = \frac{2\pi n}{N} \frac{1}{c}. \quad (3.46.3)$$

3.5 Bandlücke (Gap)

Wir sehen uns nun die Hauptgleichung (3.26) für einige Werte an der Zonengrenze an, also dort, wo $k \rightarrow \frac{1}{2}G_1$.

3.5.1 Auf der Grenze

Hier ist $k = \frac{1}{2}G = \frac{\pi}{a}$, woraus für die Wellenvektoren folgt:

$$k^2 = \left(\frac{1}{2}G_1\right)^2 = (k - G_1)^2 = \left(\frac{1}{2}G_1 - G_1\right)^2 = \left(\frac{1}{2}G_1\right)^2. \quad (3.47)$$

Wir betrachten die zwei Komponenten

$$e^{ikx} \wedge e^{i(k-G_1)x}, \quad (3.48)$$

alle anderen Koeffizienten werden vernachlässigt. An der Zonengrenze sind ihre kinetischen Energien

$$\lambda_k = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{2}G_1\right)^2 \quad (3.49.1)$$

$$\lambda_{k-G_1} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{2}G_1\right)^2 \quad (3.49.2)$$

gleich, wobei wir wissen, daß, wenn $C(\frac{1}{2}G_1)$ an der Zonengrenze in der Gleichung

$$\psi_K(x) = \sum_G C(K - G) e^{i(K-G)x}, \quad (3.29)$$

von Bedeutung ist, das auch für $C(-\frac{1}{2}G_1)$ zutrifft, und wir verwenden die Hauptgleichung zur Bestimmung der Koeffizienten $C(\frac{1}{2}G_1)$ und $C(-\frac{1}{2}G_1)$:

$$(\lambda_K - E)C(K) + \sum_G U_G C(K - G) = 0, \quad (3.27)$$

wobei

$$K = \frac{1}{2}G_1 \wedge \lambda_{K=1} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{2}G_1\right)^2 \quad (3.50)$$

ist. Schreiben wir für $U_{G_1} = U_{-G_1} = U_1$, dann wird

$$\begin{aligned} (\lambda_1 - E)C(\frac{1}{2}G_1) + U_1 C(-\frac{1}{2}G_1) &= 0 \\ (\lambda_{-1} - E)C(-\frac{1}{2}G_1) + U_1 C(\frac{1}{2}G_1) &= 0 \end{aligned} \quad (3.51)$$

die nur dann nicht-triviale Lösungen hat, wenn die Koeffizientendeterminante verschwindet:

$$\begin{vmatrix} \lambda_1 - E & U_1 \\ U_1 & \lambda_{-1} - E \end{vmatrix} = 0. \quad (3.52)$$

Da $\lambda_1 = \lambda_{-1}$, folgt für E

$$E_{1,2} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{2} G_1 \right)^2 \pm U_1 : \quad (3.53)$$

Das periodische Potential $2U_1 \cos(G_1 x)$ erzeugt an der Zonengrenze eine Bandlücke der Größe $2U_1$. Aus den Gln. (3.51) bestimmen wir das Verhältnis der FOURIER-Koeffizienten zu

$$\frac{C(-1/2 G_1)}{C(1/2 G_1)} = -\frac{\lambda_1 - E}{U_1} = \pm 1, \quad (3.54)$$

und damit bekommen wir für die Wellenfunktion zwei Lösungen für die Welle am Boden des Gaps und eine an der Decke des Gaps:

$$\psi(x) = e^{i1/2 G_1 x} \pm e^{-i1/2 G_1 x}. \quad (3.55)$$

Dabei entspricht gemäß der EULER-Relation das \oplus dem zweifachen Cosinus, das \ominus dem zweifachen Sinus. Den Cosinus kann man für kleine x nach $\cos y \approx 1 - \frac{1}{2} y^2$ entwickeln und erhält erneut mit $y = G_1 x$ die bekannte quadratische Abhängigkeit von $\omega(k)$ weit weg von der Zonengrenze. Dies gilt auch für das Potential, Gl. (3.12) kann also für eine Komponente

$$U(x) = 2 \sum_{G>0} U_G \cos(Gx) \approx U_G \left(1 - \frac{1}{2} (G_1 x)^2 \right) \quad (3.56)$$

geschrieben werden.

3.5.2 In der Nähe der Zonengrenze

Hier gilt das eben beschriebene Verfahren analog. Natürlich haben wir jetzt eine Wellenfunktion

$$\psi(x) = C(k) e^{ikx} + C(k - G_1) e^{i(k-G_1)x}, \quad (3.57)$$

und wir erhalten ein Paar der Gleichungen ($\lambda_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$)

$$\begin{aligned} (\lambda_k - E)C(k) + U_1 C(k - G_1) &= 0 \\ (\lambda_{k-G_1} - E)C(k - G_1) + U_1 C(k) &= 0 \end{aligned}, \quad (3.58)$$

aus denen wir die Determinante

$$\begin{vmatrix} \lambda_k - E & U_1 \\ U_1 & \lambda_{k-G_1} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (3.59)$$

gewinnen. Diese Gleichung hat die beiden Wurzeln

$$E = \frac{1}{2} (\lambda_{k-G_1} + \lambda_k) \pm \left[\frac{1}{4} (\lambda_{k-G_1} - \lambda_k)^2 + U_1^2 \right]^{1/2} \quad (3.60)$$

die in der Abb. 3.4 zusammen mit der Lösung für das freie Elektron für ein U_1 von 0.25 atomic units gezeichnet sind. In der Abb. 3.5 ist das im sog. *ausgedehnten Zonenschema* gezeigt.

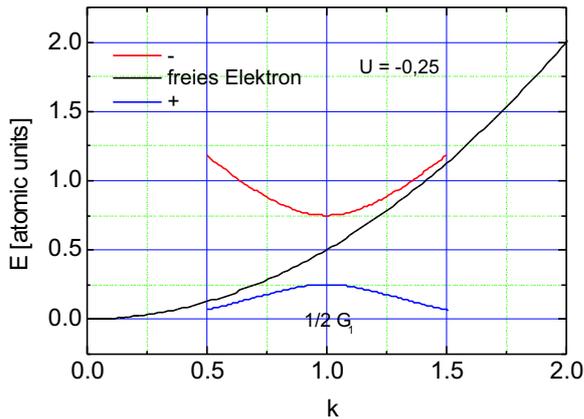


Abb. 3.4. Lösungen im periodischen Zonenschema an der Grenze der 1. BZ. $U_1 = -0,25$ atomic units, $G_1 = 2$, $\frac{\hbar^2}{m} = 1$. Die Bandlücke beträgt 0,5 atomic units. Im allgemeinen ist $\lambda_1 \gg U_1$.

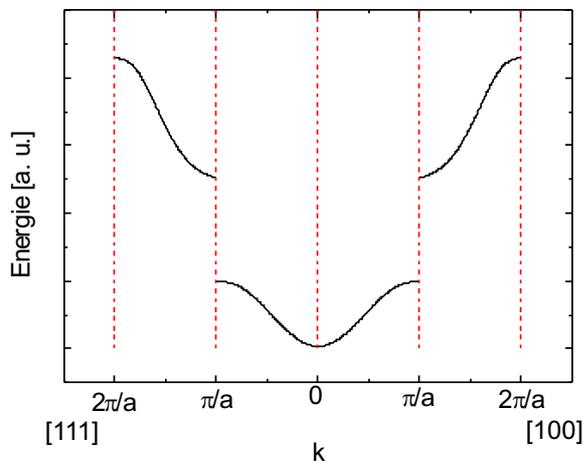


Abb. 3.5. Ausgedehntes Zonenschema: Die Elektronenwellen werden an der Grenze der BRILLOUIN-Zone bei $\frac{\pi}{a}$ reflektiert. Dadurch kommt es zur Ausbildung einer „verbotenen“ Zone, innerhalb derer keine Ausbreitung einer Elektronenwelle möglich ist [9].

3.5.3 Zusammenfassung

Im Ergebnis wird die parabolische Abhängigkeit der Energie E vom Wellenvektor k_x leicht, aber entscheidend modifiziert, da bei $k = n\pi$ **Unstetigkeiten** auftreten, der Funktionswert ist also an diesen Stellen mehrfach, also nicht eindeutig, definiert. Physikalisch gesehen, entspricht dieses einem **verbotenen Bereich**, einem Bereich also, in dem **keine Wellenausbreitung möglich** ist. Die Elektronenwelle wird am

Gitter reflektiert, geradeso, als ob es ein äußerer Elektronenstrahl wäre. Damit kommt es zur Ausbildung einer stehenden Welle, deren Gruppengeschwindigkeit $\frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$ verschwindet (horizontale Tangente); und für die es zwei Hauptphasenlagen gibt:

$$\psi = \psi_0 \sin \frac{\pi x}{d} \wedge \psi = \psi_0 \cos \frac{\pi x}{d}. \quad (3.61)$$

Dabei ist die Phasenlage des Cosinus energieärmer, weil ihr Maximum mit dem Kernpotential zusammenfällt. Der FEM-Wert

$$p = \hbar k = \hbar \frac{\pi}{d} \quad (3.62)$$

spaltet folglich in zwei Zustände erheblich unterschiedlicher Energie auf. So entstehen Bänder einer gewissen Energiebreite, die durch Lücken einer gewissen Energiebreite voneinander getrennt sind (Abb. 3.6).

Die Breite der Energiebänder ergibt sich in erster Näherung mit $k = \pi/d$ aus

$$E_{\text{kin}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e d^2}. \quad (3.63)$$

Der Unterschied der Energien zwischen Sinus- und Cosinuswelle ist maximal der Betrag der potentiellen Energie eines gebundenen Elektrons, also

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e_0^2}{d}. \quad (3.64)$$

Setzt man in die Gln. (3.63) u. (3.64) typische Abstände von 3 Å ein, erhält man sowohl für die Bandbreite wie deren Differenz Werte von einigen eV [10].

Gerade, weil der FERMI-Vektor die Größe des reziproken Gitterabstands erreicht, kommt es für diese Elektronen zur Reflexion. Das sind aber genau die Valenzelektronen, eben jene Elektronen, die zur metallischen Leitfähigkeit entscheidend beitragen. Obwohl wir also sehen, daß das Modell freier Elektronen in Schärfe deswegen nicht gelten kann, weil es zur Aufspaltung der parabolischen Abhängigkeit freier Elektronen an einer Grenze kommt, die eng mit dem reziproken Gitterabstand verknüpft ist, kann man erstaunlich viele metallische Eigenschaften mit dem FEM gut beschreiben.

3.6 An den Band- und Zonengrenzen

Wir haben gesehen, daß am Boden eines Bandes der einfache quadratische Zusammenhang zwischen der Energie und dem Wellenvektor (Impuls) gilt, und die FERMI-Oberfläche ist eine Kugeloberfläche. Beim Annähern an die Grenze der BRILLOUIN-Zone wird diese Abhängigkeit zunächst schwächer, um dann bei $k = \frac{\pi}{a}$ zu springen. Auch dann ist die $E(k)$ -Abhängigkeit zunächst schwächer, um dann wieder einen quadratischen Zusammenhang zu zeigen. Diese Abhängigkeit ist im Festkörper meist anisotrop.

Die FERMI-Kugel wird deformiert: die Zustandsdichte steigt bei Annäherung an die Zonengrenze zunächst steiler als mit \sqrt{E} und fällt dann steil auf Null ab, wenn das Band gefüllt ist (Abb. 3.6, s. a. Abschn. 3.8).

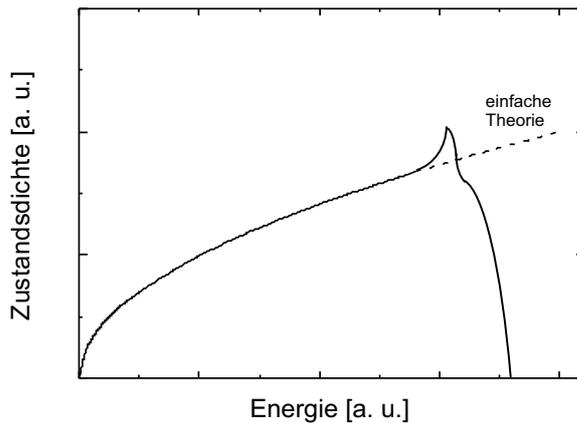


Abb. 3.6. Zustandsdichte an der Zonengrenze. Es kommt zu signifikanten Abweichungen von der einfachen Theorie (s. a. Tabelle 3.1).

Etwa noch vorhandene Elektronen müssen in die zweite BRILLOUIN-Zone gehen, die ebenfalls nach der Vorschrift des Kap. 1 konstruiert wird, und es kommt zu komplizierten Oberflächen, wobei die Dynamik der Elektronen keineswegs mehr mit dem Modell freier Elektronen (FEM) beschreibbar ist. Insbesondere nimmt die Masse Werte an, die sehr entfernt von der des freien Elektrons sind, und sogar das Vorzeichen kann wechseln. Beispielsweise kann die mit dem HALL-Effekt gemessene Ladungsträgerdichte positives Vorzeichen haben. Da in einem Metall nur die Elektronen zum Strom beitragen, muß also die Masse ihr Vorzeichen wechseln: es handelt sich um *Löcher*, die für den Stromtransport verantwortlich sind.

Der Unterschied zwischen einem einfachen und einem etwas komplizierteren Metall wird in Abb. 3.7 verdeutlicht.

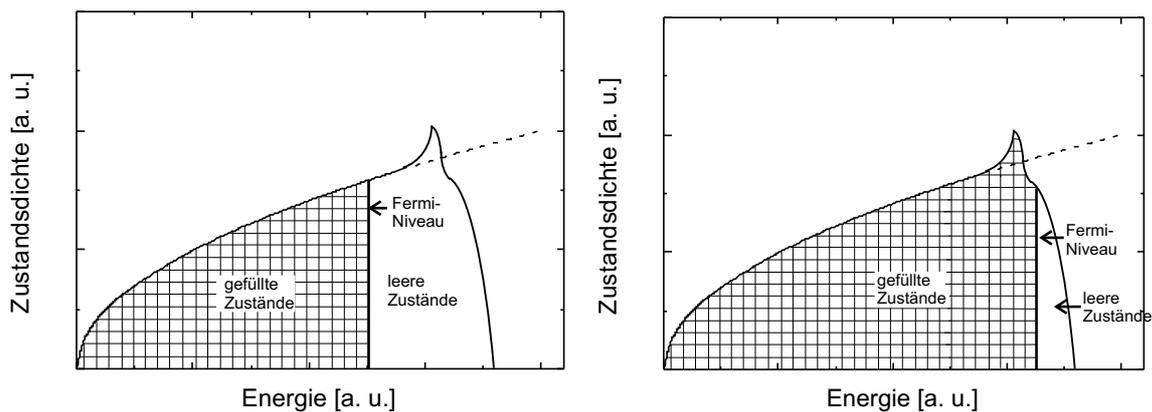


Abb. 3.7. Besetzung von Zuständen in einem einfachen und einem etwas komplizierteren Metall. Die Zustandsdichte selbst wird mit der Verteilungsfunktion FERMIS modifiziert.

3.7 Effektive Masse

Wg. der Wechselwirkung der Ladungsträger mit dem Gitter ist die Masse sowohl der Elektronen wie auch der Löcher von der der freien Elektronen deutlich verschieden. Es stellt sich sogar heraus, daß m_e und m_h richtungsabhängig sind und damit Tensoren darstellen. Für ein freies Elektron ist die Abhängigkeit einfach; im Gitter jedoch gilt für eine Änderung der Geschwindigkeit (Abb. 3.8):

$$E = \hbar\omega \Rightarrow \omega = \frac{E}{\hbar}, \quad (3.65)$$

$$v = \frac{d\omega}{dk} \Rightarrow \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}. \quad (3.66)$$

$$F = \frac{dp}{dt} = \hbar \frac{dk}{dt} \Rightarrow \quad (3.67)$$

$$\frac{dv}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial E}{\partial k} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial k} \frac{\partial E}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial k} \frac{\partial E}{\partial k} \frac{\partial k}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \frac{\partial k}{\partial t}, \quad (3.68.1)$$

$$\frac{dv}{dt} = \frac{F}{m} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \times F \Rightarrow \quad (3.68.2)$$

$$m_{e,h} = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1}, \quad (3.69)$$

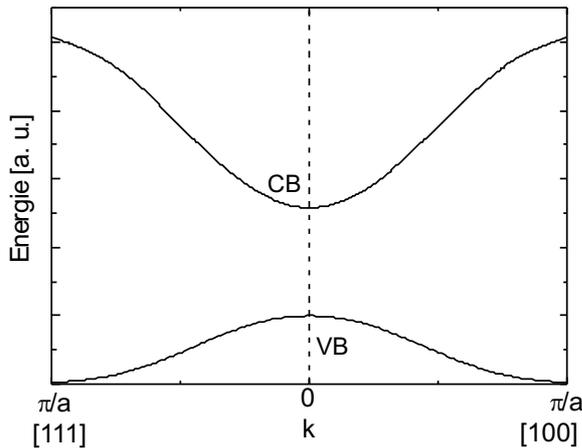


Abb. 3.8. Reduziertes Zonenschema zur Darstellung der effektiven Masse, die durch die Krümmung des Bandes bestimmt wird. Bei kleinen k gilt der parabolische Zusammenhang. Ist die Parabel invertiert (untere Funktion), ist die effektive Masse negativ. Schwache Krümmung bedeutet gleichzeitig numerisch hohe Masse. Ist die Parabel normal (obere Funktion), ist die effektive Masse positiv. Die starke Krümmung bedeutet darüber hinaus eine niedrige effektive Masse.

sie sind also der Krümmung der $E(k)$ -Bänder umgekehrt proportional, und für eine Linkskurve (umgekehrte Parabel) wird die effektive Masse negativ: Die kinetische Energie sinkt bei Anwendung einer äußeren Kraft (eines elektrischen Feldes). Das

bedeutet, daß sich diese Elektronen entgegen der Feldrichtung bewegen. Ordnet man das negative Vorzeichen in der Kraftgleichung

$$F = m_{\text{eff}}a = e_0E \quad (3.70)$$

dagegen der Ladung zu, ergeben sich zwanglos die **positiv geladenen Löcher**. Dieses Vorzeichen ergibt sich durch eine HALL-Messung (s. Abschn. 3.8.4).

Diese Beschreibung zeigt, daß nur für kleine k eine einfache Abhängigkeit vom Wellenvektor besteht. Die Masse m_{eff} ist etwa gleich m , und das Elektron verhält sich als laufende Welle mit dem Phasenfaktor e^{ikx} und einer kleinen Komponente e^{-iG_1x} , der aber mit zunehmendem k zunimmt. Eine Zunahme dieser Komponente ist gleichbedeutend mit einem Impulsübertrag vom Gitter zum Elektron, seine Geschwindigkeit nimmt ab. Das ist gleichbedeutend mit einer Zunahme seiner trägen Masse, die an der Wendestelle sogar unendlich wird. Weitere Versuche, das Elektron zu beschleunigen, führen im Gegenteil zu einer Umkehr der Geschwindigkeit, bis an der Zonengrenze durch Reflexion an der Zonengrenze aus laufenden Wellen stehende mit Gruppengeschwindigkeit Null geworden sind, mit einem Wellenvektor $k = \frac{1}{2}G_1 = \frac{\pi}{a}$, der der entsprechende des Gitters gegenübersteht.

Wir sahen im Kap. 2, daß die Bandbreite bei konstanter Elektronenmasse ausschließlich durch die Elektronendichte bestimmt wird. Annäherung von Atomen auf Abstände, die für kondensierte Materie typisch sind, bedeutet aber keineswegs gleiche Bandbreite auch für die tiefer liegenden Elektronen, da deren effektive Masse bedeutend zunimmt. Das führt zu Bandbreiten, die genauso scharf sind wie die Energieniveaus im isolierten Atom: Diese Elektronen sind und bleiben lokalisiert.

3.8 Bestimmung der Fermi-Fläche

Wie wir gesehen haben, sind die Elektronen an der FERMI-Kante zuständig für die Transportgrößen elektrische Leitfähigkeit, Thermokraft, Wärmeleitfähigkeit, HALL-Effekt ... Die hohe elektrische Leitfähigkeit der Metalle ist auf freie Zustände im Valenzband zurückzuführen, die für Elektronen an der FERMI-Kante über infinitesimal geringe Energiedifferenzen zugänglich sind.

Leider ist der einfache $E(k)$ -Zusammenhang, der zu FERMI-Kugeln führt, nur für flüssige Alkalimetalle gültig. So ist die Abweichung von der Kugelform für das Alkalimetall Kalium weniger als 1 % [11]. Für alle anderen Metalle gibt es bereits in flüssigem Zustand Komplikationen (etwa die Überlappung von Bändern bei Erdalkalimetallen oder Quecksilber oder $s-d$ -Hybridisierung bei Kupfer und Gold [12]). Generell findet man aber, daß

- die FERMI-Fläche die Zonengrenzen senkrecht schneidet, und
- die dadurch entstehenden Ecken der Fermifläche durch den Einfluß des Kristallpotentials verrundet werden.

Aber immer ist das Volumen der FERMI-Kugel nur von der Elektronendichte abhängig und unabhängig von der Wechselwirkung mit dem Gitter.

Daher sind zahlreiche Verfahren entwickelt worden, um die FERMI-Fläche experimentell zu bestimmen. Dazu zählen u. a.

- Untersuchung mit RÖNTGENstrahlen,
- Elektronen-Cyclotronresonanz (bei Halbleitern),
- DE HAAS-VAN ALPHEN-Effekt,
- Wechselwirkung akustischer Phononen mit Elektronen,
- HALL-Effekt und
- der anomale Skin-Effekt.

Einige dieser Verfahren werden im folgenden vorgestellt.

3.8.1 Röntgenstrahlen

Das RÖNTGEN-Spektrum isolierter (Gas-)Atome ist scharf, da die elektronischen Niveaus scharf sind. Bei der Kondensation verbreitern sich zur Bindung verwendete Niveaus zu Bändern einer bestimmten Breite, während darunterliegende Niveaus scharf bleiben (Abb. 3.9). Somit kann aus der spektralen Breite des emittierten RÖNTGENstrahls zunächst die Breite des Valenzbandes ermittelt werden.

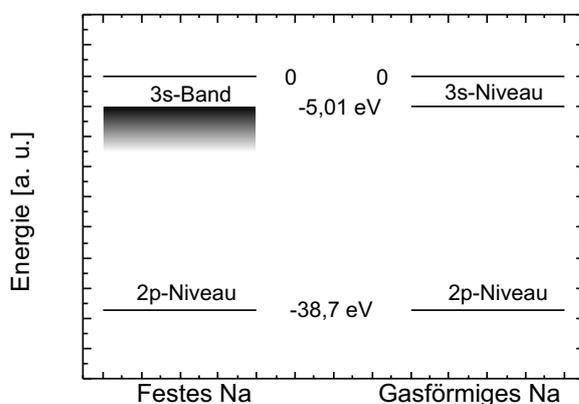


Abb. 3.9. Mit weichen RÖNTGEN-Strahlen kann die Breite des Valenzbandes (3s) bestimmt werden. Es ergibt sich eine Breite von etwa 3 eV.

Darüber hinaus kann aber auch eine Aussage über die Zustandsdichte getroffen werden. Wären nämlich alle Emissions-Übergänge aus einem Band gleich wahrscheinlich, würden wir eine konstante Intensität beobachten. Tatsächlich zeigt das Spektrum für ein einfaches Metall, wie Natrium, die erwartete \sqrt{E} -Abhängigkeit bis zur FERMI-Energie. Kurz danach nimmt aber die Intensität nicht ab, sondern steigt zunächst an, um dann allerdings steil abzufallen (Abb. 3.10).

Wie wir dem sehr steilen hochenergetischen Abfall mit kleiner Spitze entnehmen, wird die Zustandsdichte bei endlicher Temperatur mit der FERMI-Funktion moduliert.

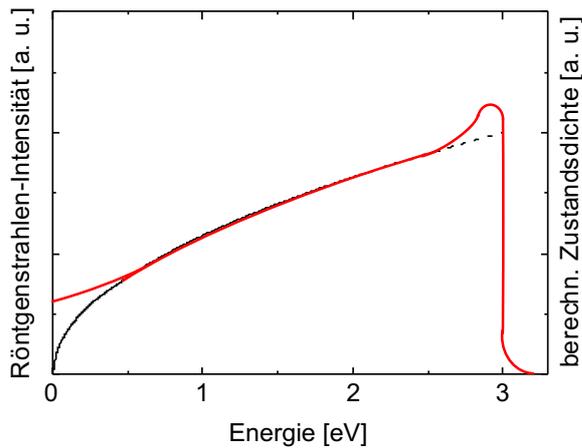


Abb. 3.10. Zustandsdichte des Natriums bei endlicher Temperatur, bestimmt mit weicher RÖNTGENstrahlung (rot). Strichliert und schwarz: $\mathcal{D}(E) = \text{const} \sqrt{E}$.

3.8.2 Elektronen-Cyclotronresonanz

Anregung von Elektronen ins Leitungsband und Anlegen eines starken statischen Magnetfelds zwingt die Elektronen auf Kreisbahnen. Einstrahlung eines variablen Wechselfeldes führt bei der Kreisfrequenz der Elektronen zur Resonanz [13]. Bestimmt wird die effektive Masse der Elektronen. Da das Magnetfeld in unterschiedliche Richtungen orientiert werden kann, erhält man zusätzlich Aussagen über die Anisotropie der Elektronenmasse (Abb. 3.11).

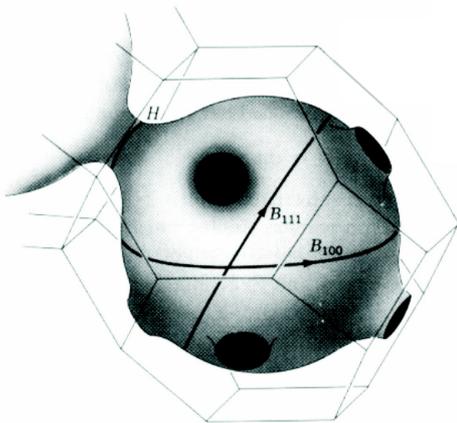


Abb. 3.11. Deformation der FERMI-Kugel in Kupfer. Bei Anlegen eines Magnetfeldes folgen die Elektronen den eingezeichneten Bahnen. Man unterscheidet zwischen Bauchbahnen (B) und Halsbahnen (H). Die FERMI-Fläche schneidet die Zonengrenze senkrecht.

3.8.3 de Haas-van Alphen-Effekt

Die magnetische Suszeptibilität χ gibt an, ob sich ein Stoff diamagnetisch oder paramagnetisch verhält, wenn er in ein Magnetfeld gehalten wird und ist als Verhältnis der Magnetisierung M zur magnetischen Flußdichte B definiert:

$$\chi = \mu_0 \frac{M}{B} = \mu_0 \frac{\mu}{VB}. \quad (3.71)$$

Wird ein Metall in ein Magnetfeld gehalten, bewegen sich die freien Elektronen mikroskopisch nicht auf Geraden, sondern rotieren auf Kreisbahnen. Ist der Radius dieser Kreise derart, daß die Kreisfrequenz an der FERMI-Kante

$$\omega_L = \frac{e_0}{m_{e,\text{eff}}} B = \frac{e_0 \mu_0}{m_{e,\text{eff}}} \frac{M}{\chi} = \frac{v}{r} = vk_{\text{KF}}, \quad (3.72)$$

beobachten wir eine Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität. Damit können nicht nur FERMI-Oberflächen einfacher Alkalimetalle, sondern auch von sich nicht einfach verhaltenden Metallen ausgeleuchtet werden.

3.8.4 Halleffekt

In welche Richtung fließt ein elektrischer Strom durch einen Leiter? Wie aus dem differentiellen OHMSchen Gesetz $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$ ersichtlich, fließt der Strom immer in Richtung des Feldes. Dies ist mit der Formel $\mathbf{j} = \rho \mathbf{v}$ nur dadurch in Einklang zu bringen, indem wir feststellen, daß das Vorzeichen der Ladung auch das Vorzeichen der Geschwindigkeit sein muß:

$$\text{sign}(\rho) = \text{sign}(v) \quad (3.73)$$

Da aber Ströme in Abhängigkeit ihres Ladungsvorzeichens durch ein Magnetfeld in entgegengesetzte Richtungen abgelenkt werden, entsteht eine Erhöhung der Dichte der Majoritätsträger immer an derselben Elektrode, entweder \oplus für Defektelektronen oder \ominus für Elektronen. Diese Ladungstrennung findet solange statt, bis das dadurch entstandene Feld, der Gradient der HALL-Spannung, gleich der LORENTZ-Kraft ist:

$$\mathbf{F}_L = q\mathbf{E}. \quad (3.74)$$

In Abb. 3.12 ist dieser Effekt qualitativ dargestellt: Zwischen zwei Elektroden ist ein Silberstreifen gespannt; die Äquipotentiallinien laufen senkrecht zur Stromrichtung. Beispielsweise befinden sich die Punkte A und C auf gleichem Potential. Wird nun senkrecht zum Silberstreifen ein Magnetfeld angelegt (Richtung in die Zeichenebene hinein), dann werden Elektronenströme, die von rechts nach links fließen, durch die LORENTZ-Kraft in Richtung nach A abgelenkt.

In Halbleitern, aber auch Halbmetallen wie Bismuth, können auch positive Ladungen (sog. Defektelektronen oder Löcher) fließen, und zwar von links nach rechts. **Beide Ladungsträgersorten werden daher in Richtung A abgelenkt.** Deswegen kann durch die Polarität der Elektrode A entschieden werden, ob es sich um einen n - oder p -Typ handelt (Abb. 3.13).

Die HALL-Spannung ergibt sich aus dem Linienintegral über das Feld

$$U_H = \int_0^l \mathbf{E} \, ds \quad (3.75)$$

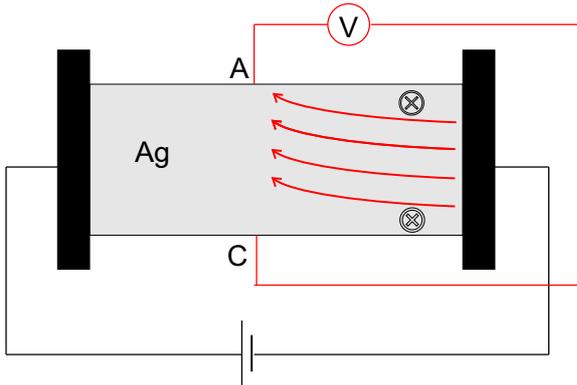


Abb. 3.12. In einem magnetischen Feld erfahren Ströme eine Ablenkung, die zu einer Ladungsseparation und damit zum Aufbau einer Spannung führt, der sog. HALL-Spannung, hier gezeigt für Elektronen in einem typischen Metall.

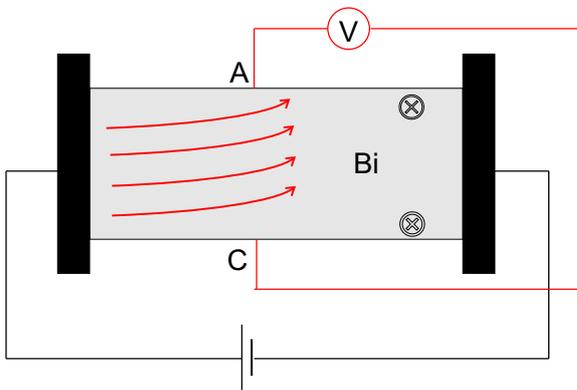


Abb. 3.13. In Bismuth oder *p*-Halbleitern werden Defekt-elektronen im elektrischen Feld bewegt. Diese bewegen sich, bezogen auf die Elektronen, in entgegengesetzter Richtung und werden daher von einem magnetischen Feld in dieselbe Richtung abgelenkt wie die Elektronen. Die sich an der Elektrode A kumulierende Ladung hat aber jetzt das andere Vorzeichen.

für l den Abstand der Elektroden, an der senkrecht dazu die Strombewegung durch ein äußeres Feld stattfindet. Ist die Dicke des Substrats d , dann ist die Stromstärke durch das äußere Feld $I = jA = jld$, und aus (3.75) errechnet sich mit (3.74) bei linearem Gradienten

$$q \frac{U_H}{l} = q \frac{IB}{ne_0 ld} \vee U_H = \frac{IB}{ne_0 d}. \quad (3.76)$$

$\frac{1}{ne_0}$ hat je nach Typ unterschiedliches Vorzeichen und wird als HALL-Konstante tabelliert (s. Tab. 3.2). In dieser Tabelle ist auch die Beweglichkeit aufgeführt, die einen Zusammenhang zwischen der Driftgeschwindigkeit und dem äußeren Feld darstellt:

$$\mathbf{v} = \mu \mathbf{E}. \quad (7.15)$$

Besonders wichtig ist der HALL-Effekt für Halbleiter, in denen die Beweglichkeit der Ladungsträger deutlich höher als in Metallen ist (einen Faktor 5 – 1 000) — und

damit auch eine hohe Geschwindigkeit im elektrischen Feld, was wiederum bedeutet, daß die LORENTZ-Kraft hohe Beträge erreicht.

Tabelle 3.2. HALL-Konstanten und HALL-Beweglichkeiten für einige Metalle bei Raumtemperatur.

<i>Metall</i>	R [10^{10} m ³ /Coul]	μ [m ² /V sec]
Ag	-0,84	0,0056
Al	-0,30	0,0012
Na	-2,50	0,0053
Zn	+0,3	0,0060
Cd	+0,6	0,0080

3.9 Legierungen

Legierungen sind Mischphasen von mindestens zwei Elementen, im engeren Sinne zweier Metalle, die mittels der Phasendiagramme beschrieben werden, in denen die einzelnen Phasen durch Strichlinien voneinander getrennt sind. Es gibt voll mischbare Systeme wie Gold/Kupfer oder Gold/Silber, merkwürdigerweise aber nicht Kupfer/Silber, es gibt Metalle, in die bis zu einem bestimmten Prozentsatz ein weiteres Metall zulegiert werden kann, ohne daß die Kristallstruktur sich ändert, und dann „plötzlich“ ein Umbruch in der Struktur erfolgt. Die dieses Verhalten regelnden Gesetze sind weitestgehend empirisch, so gibt es etwa die sog. „15 %-Regel“, die ein Zulegieren bis eben etwa 15 % ohne Umschlag des Kristallgitters erlaubt. Dann gibt es sog. *elektronische Legierungen*, die durch die hier besprochenen Festkörperparameter FERMI-Fläche und BRILLOUIN-Zone beschrieben werden. Hier soll auf die Regeln von HUME-ROTHERY hingewiesen werden, die in den Übungsaufgaben zu Kap. 3 extensiv ausgeleuchtet werden und dort am Beispiel des α -Messings (fcc) und β -Messings (bcc) verdeutlicht werden.

3.10 Aufgaben und Lösungen

Aufgabe 3.1 Wir finden eine Aufspaltung der Elektronen, die für die elektrische Leitfähigkeit verantwortlich sind, zu Bändern, die einige eV breit sind. Schätzen Sie diesen Wert im Modell Freier Elektronen ab mit dem Abstand a nächster Nachbarn in x -Richtung, der für Kupfer 2,56 Å beträgt!

Lösung.

- $E_{\text{kin}} = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$

- $k_{1. \text{BZ}} = \frac{\pi}{a}$
- $E_{\text{kin}} = 5,75 \text{ eV}$.

Aufgabe 3.2 Das Bändermodell geht davon aus, daß sich die Wellenfunktionen der einzelnen Atome bei Annäherung auf den Gitterabstand überlappen. Warum gilt dies nur für die Valenzelektronen? Was ist die typische Breite solcher Bänder? Vergleichen Sie Wasserstoff und Natrium (für den Radius der äußersten Bahn verwenden Sie den Mittelwert aus kovalentem und atomarem Radius: $r_{\text{H}} = \frac{1}{2}(0,32 + 0,79) = 0,55 \text{ \AA}$ und $r_{\text{Na}} = \frac{1}{2}(1,54 + 2,23) = 1,88 \text{ \AA}$).

Lösung. Bei Annäherung an den Bindungsabstand tunneln Valenzelektronen, und zwar sie ausschließlich, zwischen den Atomen immer heftiger hin und her, wodurch sich ihre Aufenthaltsdauer an einem Atom verkürzt. Angenommen, nach jedem Umlauf finde im Wasserstoff eine Tunnelung zum nächsten Atom statt, dann ist das nach

$$\frac{2\pi a_0}{1/137 \cdot c} = 1,5 \times 10^{-16} \text{ sec} \quad (1)$$

der Fall. Damit ist nach der 4. Unschärferelation eine Energieverbreiterung von ursprünglich Null auf

$$\Delta E = \frac{h}{\Delta t} \approx 27,5 \text{ eV} \quad (2)$$

verbunden.

Für Na im Verhältnis zu Wasserstoff dagegen sieht die Bilanz wie folgt aus: Die kinetischen Energien verhalten sich wie

$$\frac{E_{\text{kin,Na}}}{E_{\text{kin,H}}} = \frac{5,1}{13,6} = 0,375, \quad (3)$$

damit die Verhältnisse der Bahngeschwindigkeiten wie

$$\frac{v_{3s,\text{Na}}}{v_{1s,\text{H}}} = \sqrt{\frac{5,1}{13,6}} = 0,61. \quad (4)$$

Also folgt für die Umlauffrequenz $\nu = \frac{v}{2\pi r}$

$$\nu_{3s,\text{Na}} = \frac{0,61 \cdot 3}{137 \cdot 6,28 \cdot 1,88} \cdot 10^{18} \text{ Hz} = 1,13 \cdot 10^{15} \text{ Hz} \quad (5)$$

oder

$$\tau = \frac{1}{\nu} = 0,88 \cdot 10^{15} \text{ sec}. \quad (6)$$

Damit wird

$$\Delta E_{\text{Na}} = 4,7 \text{ eV}, \quad (7)$$

der Wert beträgt nurmehr 17 % des für Wasserstoff ermittelten. Die zum Tunneln erforderliche Energie für Na ist bedeutend kleiner als die für H. Damit wird es sehr viel leichter sein, den metallischen Zustand für Na im Verhältnis zum H zu realisieren.

Aufgabe 3.3 Ein 2D-Metall hat ein Elektron in einem s -Zustand und kristallisiert in einem quadratischen Gitter der Anordnung AAA mit dem Atomabstand d . Zeigen Sie, daß bei einer Dichte n pro Quadratcentimeter ($= 1/d^2$)

- die FERMI-Energie gegeben ist durch den Ausdruck

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e}(2\pi n), \quad (1)$$

- und daß die Zustandsdichte unabhängig von der Energie ist.

Bestimmen Sie außerdem das Aussehen der 1. BRILLOUIN-Zone. Wieviele Elektronen passen hinein, wann stößt also der FERMI-Kreis an die erste BRILLOUIN-Zone an?

Lösung. Zu den ersten beiden Fragen s. Abschn. 2.4.2. Das reziproke Gitter eines primitiven Gitters (sc) ist wieder ein primitives. Aus Abb. 3.14 geht hervor, daß bei qua-

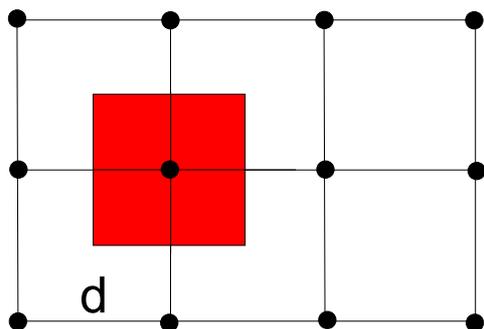


Abb. 3.14. Die WIGNER-SEITZ-Zelle eines primitiven quadratischen Gitters.

dratischer Parkettierung die WIGNER-SEITZ-Zelle (und damit auch die BRILLOUIN-Zone) ein Quadrat ist. Die Vektoren \mathbf{A} und \mathbf{B} des reziproken Gitters sind gegeben durch ($a = b = d$, $V = ab = d^2$, der fiktive Vektor in z -Richtung soll die Einheitslänge \mathbf{k} haben)

$$\mathbf{a} = a\mathbf{i} \quad (1)$$

$$\mathbf{b} = b\mathbf{j} \quad (2)$$

$$\mathbf{c} = \mathbf{k} \quad (3)$$

$$\mathbf{A} = \frac{2\pi}{d^2}\mathbf{j} \times \mathbf{k}, \quad (4)$$

$$\mathbf{B} = \frac{2\pi}{d^2} \mathbf{k} \times \mathbf{i}. \quad (5)$$

Damit wird die Fläche der BRILLOUIN-Zone

$$F = AB = \left(\frac{2\pi}{d}\right)^2 = 4\pi^2/d^2. \quad (6)$$

Es paßt 1 Elektron in die WS-Zelle der Fläche $F = d^2$, womit der FERMI-Vektor

$$k_F = \sqrt{(2\pi)n} = \sqrt{2\pi/d^2} \quad (7)$$

und die FERMI-Fläche

$$F_F = 2\pi^2/d^2 \quad (8)$$

werden. Die Kantenlänge des Quadrats ist $2\pi/d$, und die Grenzen nach links und rechts, oben und unten sind (s. Abb. 3.15)

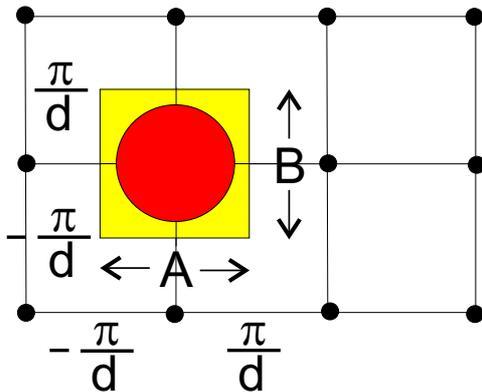


Abb. 3.15. Die BRILLOUIN-Zone eines primitiven quadratischen Gitters mit eingeschriebenem FERMI-Kreis für ein einwertiges Metall.

$$\pm \frac{1}{2} \mathbf{A} = \pm \frac{\pi}{d} \mathbf{i}, \quad (9)$$

$$\pm \frac{1}{2} \mathbf{B} = \pm \frac{\pi}{d} \mathbf{j}, \quad (10)$$

numerisch also $3,14/d$. Der Betrag des FERMI-Vektors ist aber $2,51/d$, also 79 % der halben Kantenlänge. Damit ist die BRILLOUIN-Zone doppelt so groß wie die FERMI-Fläche, der FERMI-Kreis berührt die Zonengrenze nicht, und die Elektronen passen alle in die 1. BRILLOUIN-Zone. Wenn sich der Betrag des FERMI-Vektors nun um diese 21 % erhöht, sich also die Elektronendichte um

$$\sqrt{0,21} = 0,45 \quad (11)$$

erhöht, stößt die FERMI-Fläche an.

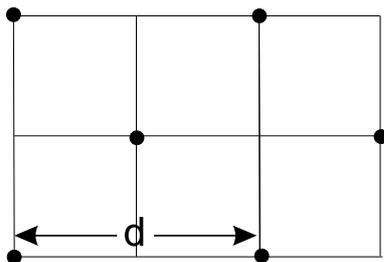


Abb. 3.16. Ein ebenes flächenzentriertes Gitter mit der Gitterkonstanten d .

Aufgabe 3.4 Gegeben ist das ebene flächenzentrierte Gitter nach Abb. 3.16 (einwertiges Metall). Bestimmen Sie

- die 1. BRILLOUIN-Zone nach der Methode von WIGNER und SEITZ sowie ihr Volumen in (Flächen-)Einheiten,
- die Größe des FERMI-Kreises.
- Jetzt füllen Sie Elektronen hinein dadurch, daß Sie ein zweiwertiges Metall zulegen. Wann erreicht der FERMI-Kreis die Zonengrenze?

Lösung. Zunächst bestimmen wir das Volumen der WIGNER-SEITZ-Zelle (Abb. 3.17):

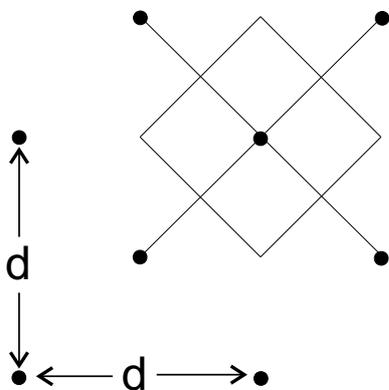


Abb. 3.17. Die 1. BRILLOUIN-Zone des flächenzentrierten kubischen 2D-Gitters mit der Gitterkonstanten d .

$$\mathbf{a} = \frac{1}{2}d(\mathbf{i} + \mathbf{j}), \quad (1)$$

$$\mathbf{b} = \frac{1}{2}d(\mathbf{i} - \mathbf{j}), \quad (2)$$

$$F = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} : \quad (3)$$

$$F = \frac{d^2}{4} \sqrt{2} \cdot \sqrt{2} = \frac{1}{2} d^2. \quad (4)$$

Damit ergeben sich für die reziproken Gittervektoren

$$\mathbf{A} = \frac{2\pi}{d} [-\mathbf{i} - \mathbf{j}], \quad (5)$$

$$\mathbf{B} = \frac{2\pi}{d} [\mathbf{j} - \mathbf{i}], \quad (6)$$

somit für das Volumen der 1. BRILLOUIN-Zone

$$V = 2 \left(\frac{2\pi}{d} \right)^2 = \frac{8\pi^2}{d^2}, \quad (7)$$

ihre Basis damit

$$l = \sqrt{8} \frac{\pi}{d}, \quad (8)$$

die Hälfte also

$$\frac{l}{2} = \frac{\sqrt{8} \pi}{2 d} = \sqrt{2} \frac{\pi}{d}. \quad (9)$$

Die FERMI-Kugel, in diesem Falle ein Kreis, hat einen Wert von

$$k_F = \sqrt{2\pi n} = \sqrt{\frac{2\pi}{1/2 \cdot d^2}} = \sqrt{\frac{4\pi}{d^2}} = \frac{2}{d} \sqrt{\pi} : \quad (10)$$

Da $2\sqrt{2} < \sqrt{2}\pi$, berührt der FERMI-Vektor die Zonengrenze noch nicht! Wann? Wenn die Elektronendichte n_1 um x zugenommen hat:

$$k_F = \frac{1}{2} l = \sqrt{2} \frac{\pi}{d} = \sqrt{2\pi x n_1}, \quad (11)$$

woraus sich für n_x ergibt:

$$n_x = x n_1 = \frac{\pi}{2} n_1. \quad (12)$$

D. h. n_1 muß sich um $\pi/2 = 57\%$ erhöhen, damit k_F an das Zonengrenze des 2D-Gitters anstößt. Damit werden:

$$k_F \text{ (einwertig)} : \frac{2}{d} \sqrt{\pi} = \frac{3,54}{d}, \quad (13)$$

$$k_F \text{ (BZ - Anstoss)} : \frac{\sqrt{2}}{d} \sqrt{\pi^2} = \frac{4,44}{d}, \quad (14)$$

$$k_F \text{ (zweiwertig)} : \frac{\sqrt{8\pi}}{d} = \frac{5,01}{d}. \quad (15)$$

Aufgabe 3.5 Das Valenzband eines einfachen Metalls hat die analytische Form

$$E = ak^2 + b \quad (1)$$

mit $a = 10^{-38} \text{ J m}^2$ und $b = -12 \text{ eV}$ ($k = 2\pi/\lambda$). Die Ionisierungsenergie des freien Atoms ist $1,0 \text{ eV}$, das Band ist ein p -Band, die Zustände sind bis $ka = \sqrt[3]{2\pi^2}$ gefüllt, wobei a , die Würfellänge der Struktur, $2,0 \text{ \AA}$ beträgt. Bestimmen Sie

- die effektive Masse,
- die Zahl der Valenzelektronen,
- die FERMI-Energie und
- die Sublimationswärme des Metalls!

Lösung.

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{1}{\frac{\partial E^2}{\partial k^2}} \right) = 5,6 \cdot 10^{-28} \text{ g} = 0,62 \cdot m_{\text{e,frei}}. \quad (2)$$

$$k_{\text{F}} = \frac{\sqrt[3]{2\pi^2}}{2 \cdot 10^{-8}} \text{ cm}^{-1} = 1,35 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}. \quad (3)$$

$$E_{\text{F}} = \frac{\hbar^2}{2m^*} k_{\text{F}}^2 = 18 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 11,2 \text{ eV}. \quad (4)$$

$$E_{\text{subl}} = E_{\text{frei}} - E_{\text{bond}} + \frac{3}{5} E_{\text{F}}. \quad (5)$$

Aufgabe 3.6 Aus Al ($\chi = 2 \cdot 10^{-5}$) wird ein Toroid mittleren Umfangs von $l = 20 \text{ cm}$ hergestellt und mit $N = 250$ Drahtwicklungen gleichmäßig umwickelt. Wenn durch den Draht ein Strom von $I = 10 \text{ A}$ fließt:

- Wie groß ist die Magnetisierung M des Aluminiums?
- Wie hoch ist die magnetische Flußdichte im Aluminium?
- Welcher Strom müßte fließen, damit in der leeren Spule die gleiche magnetische Induktion herrscht wie im Aluminium (wenn Strom fließt)?

Lösung.

Definitionsgleichungen mit Ergebnissen:

$$H = \frac{NI}{l} = 12\,500 \frac{\text{A}}{\text{m}}. \quad (1)$$

$$M = \chi H = 0,25 \frac{\text{A}}{\text{m}}. \quad (2)$$

$$B = \mu_0(H + M) = \mu_0 H(1 + \chi) = 4\pi \cdot 10^{-7} \cdot 12\,500 \cdot 1,00002 \frac{\text{Vsec}}{\text{m}^2}. \quad (3)$$

$$B = 1,57 \cdot 10^{-2} \frac{\text{Vsec}}{\text{m}^2}. \quad (5)$$

Aus Gl. (3) ist ersichtlich, daß der Beitrag von M zu B verschwindend klein ist. Gleiches B ohne das Al-Toroid erhält man, indem man den Strom 20 ppm erhöht.¹

Aufgabe 3.7 Die Sättigungsmagnetisierung in Eisen ist etwa $1,7 \cdot 10^6$ A/m. Wie hoch ist das magnetische Moment μ eines einzelnen Eisenatoms in BOHRschen Magnetonen, wenn man annimmt, daß bei Sättigung alle atomaren Momente ausgerichtet sind?

Lösung.

Wir bestimmen zunächst die Größe des BOHRschen Magnetons:

$$\mu_{\text{Bohr}} = \frac{e_0 \hbar}{2m_e} = \frac{1,6 \cdot 10^{-1} \cdot 6,6,2 \cdot 10^{-34} \text{ Coul J sec}}{2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 2\pi \text{ kg}}. \quad (1)$$

$$\mu_{\text{Bohr}} = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ (A m}^2 = \text{J/T)}. \quad (2)$$

Die Magnetisierung M ist das magnetische Moment μ pro Volumeneinheit:

$$M = \mu \frac{N}{V} = \mu n, \quad (3)$$

wobei die Dichte der Fe-Atome pro cm^3

$$n = \frac{N_A}{V_M} = \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{(55,8 \text{ g/Mol})/(7,8 \text{ g/cm}^3)} = 8,4 \cdot 10^{22}/\text{cm}^3 \quad (4)$$

beträgt. Sind alle Atome ausgerichtet, ist nach Gl. (3) das magnetische Moment

$$\mu = 2,0 \cdot 10^{-19} \text{ Acm}^2, \quad (5)$$

und in BOHRschen Magnetonen

$$\mu = 2,2 \mu_{\text{Bohr}}. \quad (6)$$

Aufgabe 3.8 Wie groß sind Zustandsdichte und Dichte der Leitungselektronen in Kupfer bei $E = E_F$, wenn die Größe der Elementarzelle des fcc-Gitters $V = 0,36 \text{ nm}^3$ ist und 4 Cu-Atome mit je einem Leitungselektron pro Elementarzelle vorhanden sind? Wie groß ist der Radius der FERMI-Kugel?

Daten und Gleichungen:

¹Bei Ferromagneten wird dieser Unterschied allerdings erheblich! Ausgerichtete magnetische Momente der Atome sind also gleichbedeutend mit zusätzlichem Spulenstrom.

- $E_F: 7 \text{ eV} = 1,12 \times 10^{-18} \text{ J}$.
- $n = e_0 N/V$.
- $\mathcal{D}(E_F) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E_F}$.

Lösung.

$$k_F = \sqrt[3]{3\pi^2 n} = \left(\frac{4 \times 3\pi^2}{a^3} \right)^{3/2} \approx \frac{4,90}{a}, \quad (1)$$

und der Durchmesser ist $9,8/a$. Der kleinste Durchmesser der BRILLOUIN-Zone ist aber

$$G = \frac{2\pi}{a} \sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2} = \frac{2\pi}{a} \sqrt{3} \approx \frac{10,9}{a}, \quad (2)$$

also etwas größer als der Durchmesser der FERMI-Kugel. Danach sollte die BRILLOUIN-Zone nirgendwo mit der FERMI-Kugel in Konflikt kommen!

Aufgabe 3.9 Die (ganze) Zahl der pro Atom ans Elektronengas abgegebenen Elektronen wird e/a -Verhältnis genannt und als Elektron/Atom-Verhältnis oder auch als Valenzelektronenkonzentration bezeichnet. e ist dabei die Anzahl der an der Verbindungsbildung beteiligten Valenzelektronen, a die Anzahl der Atome pro Verbindung. Zeigen Sie, daß

- die FERMI-Kugel die erste Zonengrenze des bcc-Gitters (die das reziproke Gitter des fcc-Gitters darstellt, in dem Kupfer kristallisiert) bei einem e/a -Verhältnis von 1,36 erreicht, und
- bei welcher Zusammensetzung die Zugabe von Zink (e/a -Verhältnis 2) zu Kupfer (e/a -Verhältnis 1) dieses Verhältnis von 1,36 erreicht wird!
- Bei diesem Verhältnis kippt das fcc- in das bcc-Gitter um. Wenn Sie die Zink-Zugabe weiter erhöhen, bei welchem e/a -Verhältnis berührt der FERMI-Vektor die 1. BRILLOUIN-Zone des bcc-Gitters?

Lösung. Im fcc-Gitter passen 4 Elektronen in einen Kubus des Volumens a^3 . Damit wird der FERMI-Vektor

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} = \frac{(12\pi^2)^{1/3}}{a} = \frac{4,91}{a}. \quad (1)$$

Der kürzeste Einheitsvektor in der BRILLOUIN-Zone, die einen abgeschnittenen Oktaeder im reziproken Gitter darstellt [17], ist die Diagonale

$$|\mathbf{G}| = \frac{2\pi}{a} \sqrt{3} = \frac{10,9}{a}. \quad (2)$$

Die Frage ist also: Bei welcher Elektronenkonzentration n berührt der FERMI-Vektor die 1. BRILLOUIN-Zone (s. Abb. 3.18)? Wenn

$$k_F = G \Rightarrow \left(\frac{10,9/2}{4,91} \right)^3 = 1,376. \quad (3)$$

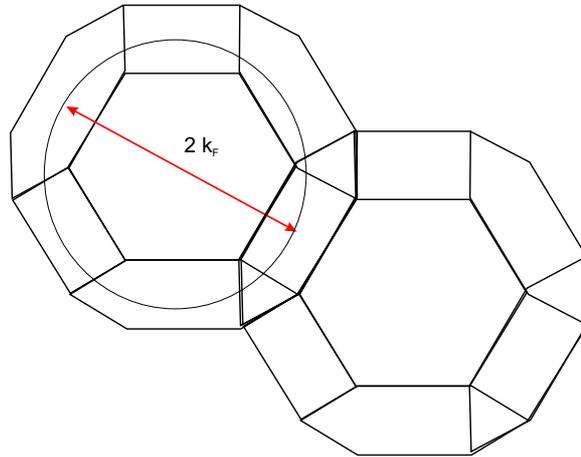


Abb. 3.18. Bei einer Einlagerung von 37 % zweiwertigen Atomen in das Kupfergitter berührt der FERMI-Vektor die 1. BRILLOUIN-Zone \Rightarrow das Gitter wird instabil und kippt in das bcc-Gitter des β -Messings um.

Experimentell findet man ein Umklappen von α -Messing (fcc) nach β -Messing (bcc) bei einer Zugabe von etwa 37 Atom-Prozent Zink [18].

Eine entsprechende Abschätzung für das Ende der β -Phase (bcc) ergibt: Im bcc-Gitter passen 2 Elektronen in einen Kubus des Volumens a^3 . Damit wird der FERMI-Vektor

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} = \frac{(6\pi^2)^{1/3}}{a} = \frac{3,90}{a}. \quad (4)$$

Der kürzeste Einheitsvektor in der BRILLOUIN-Zone, die einen sog. rhombischen Dodekaeder im reziproken Gitter darstellt [19], ist die Diagonale

$$|\mathbf{G}| = \frac{2\pi}{a} \sqrt{2} = \frac{8,89}{a}. \quad (5)$$

Die Frage ist auch hier: Bei welcher Elektronenkonzentration n berührt der FERMI-Vektor die 1. BRILLOUIN-Zone? Wenn

$$k_F = G \Rightarrow \left(\frac{8,89/2}{3,90} \right)^3 = 1,48. \quad (6)$$

Das Stabilitätsmaximum des β -Messings ist beim e/a -Verhältnis 1,48 erreicht. Experimentell findet man nahezu denselben Wert [20]. Dies wurde erstmals von MOTT

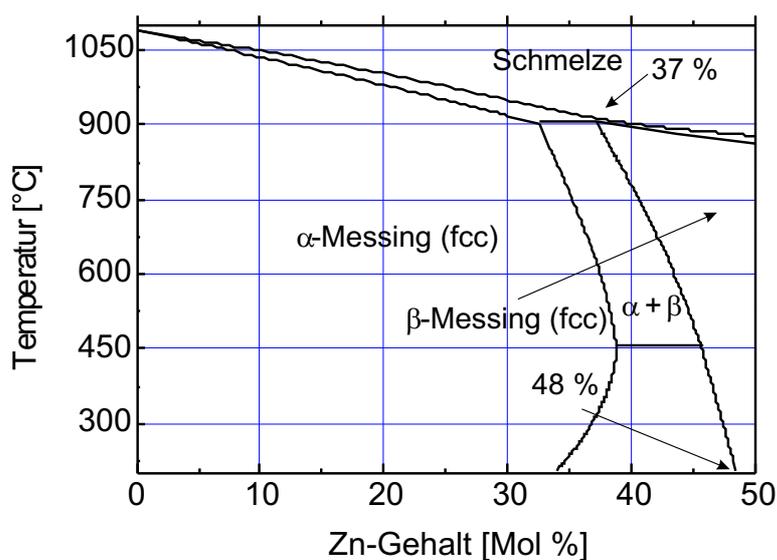


Abb. 3.19. Bei einer Einlagerung von 37 % zweiwertigen Zn-Atomen in das Kupfergitter wird die Zone des fcc- α -Messings verlassen, und es folgt ein Zwischenbereich mit Mischkristallen aus α - und β -Messing (bcc). Bei einer Zugabe von 48 % wird auch das bcc-Gitter instabil. Beide Ereignisse werden mit einer unglaublichen Präzision vom ganz einfachen NFE-Modell beschrieben (obwohl die FERMI-Fläche gerade des Kupfers bei Annäherung an die erste BRILLOUIN-Zone Hälse zeigt!).

und JONES in ihrem berühmten Buch *Theory of Metals and Alloys* 1936 gezeigt [21] (Abb. 3.19).

4 Halbleiter

4.1 Elektrisches Verhalten

Halbleitende Materialien verhalten sich am absoluten Nullpunkt als Isolatoren und zeigen bei höherer Temperatur elektrische Leitfähigkeit, da die Gapenergie zwischen einem gefüllten Valenzband (VB) und einem leeren Leitungsband (CB) durch thermische Fluktuationen überbrückt werden kann (s. Abb. 4.1). Daher ist der Temperaturkoeffizient — im Gegensatz zu Metallen — positiv. Metalle wie Halbleiter gehorchen dem OHMSchen Gesetz. Im Fall der Metalle haben wir Elektronen als bewegliche Ladungsträger, im Fall der Isolatoren und Halbleiter aber nicht nur Elektronen, sondern auch Löcher (Defektelektronen), die auf mehrere Arten angeregt werden können.

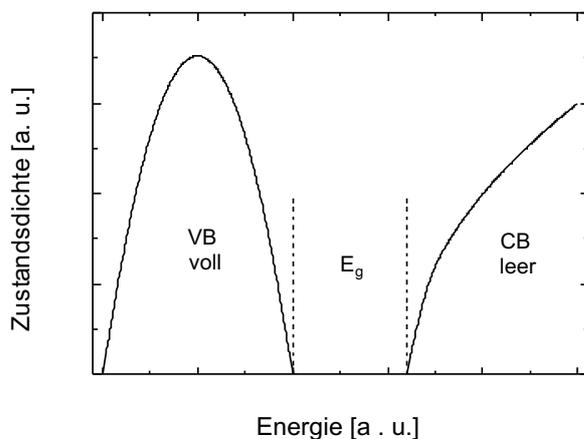


Abb. 4.1. Zustandsdichte eines Halbleiters bei $T = 0$ K. Es sind keine elektronischen Zustände im Leitungsband besetzt, daher ist die elektrische Leitfähigkeit sehr gering. Die Abnahme nach dem Maximum ist durch die Multiplikation mit der FERMI-Verteilungsfunktion bedingt.

Wir werden uns zunächst um die Banddarstellung in einer vereinfachten Darstellung kümmern. Dazu ist es lediglich erforderlich, anzunehmen, daß die vier Valenzelektronen eines Halbleiters wie Silicium oder Germanium oder eines III/V-Verbindungshalbleiters wie GaAs in zwei gefüllten Bändern untergebracht sind, die damit vollständig gefüllt sind. Bei einer Abfolge wie in Abb. 2.3 folgt daraus, daß das höchste besetzte Band p -Charakter und das niedrigste unbesetzte Band s -Charakter tragen. Dann ergibt sich im reduzierten Zonenschema eine Darstellung wie in Abb. 4.2.

Es sei explizit darauf hingewiesen, daß diese s - und p -Bänder unterschiedliche Energien bei gleichem reduzierten Wellenvektor aufweisen: Die Energie erscheint im

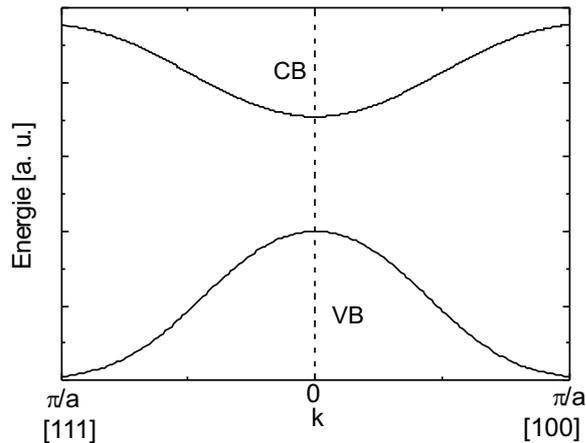


Abb. 4.2. Vereinfachte Bandstruktur eines direkten Halbleiters im reduzierten Bandschema. Gezeigt ist das oberste besetzte Band (Valenzband mit p -Charakter) und das unterste unbesetzte Band (Leitungsband mit s -Charakter).

reduzierten Zonenschema als vielwertige Funktion von \mathbf{k} , was eine Folge des BLOCH-Theorems ist. Daher wäre das ausgedehnte Zonenschema, in dem jeder Zustand durch seinen „richtigen“ Wellenvektor dargestellt wird, die suggestivere Darstellung (Abb. 4.3).

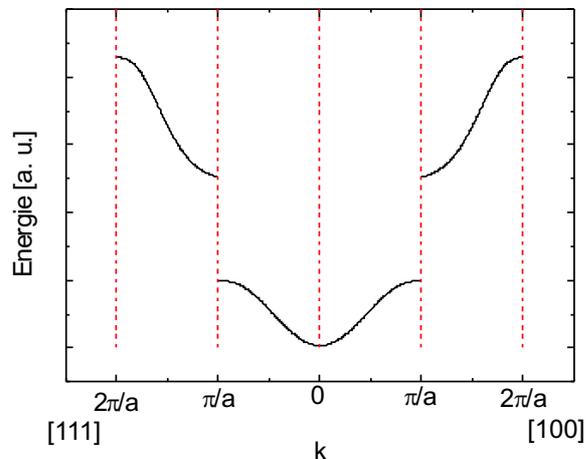


Abb. 4.3. Vereinfachte Bandstruktur eines direkten Halbleiters im ausgedehnten Bandschema. Gezeigt ist das untere s -Valenzband und das obere p -Valenzband. Aus dieser Darstellung ist ersichtlich, daß das ausgedehnte Bandschema zwar suggestiver, aber dennoch bald sehr unübersichtlich wird.

Daher erfolgt anschaulich jeweils eine Drehung um 180° bei $n\pi/a$, wodurch das reduzierte Zonenschema entsteht (Abb. 4.4). Diese Drehung ist der Reflexion an den Zonengrenzen geometrisch äquivalent.

Tatsächlich ist die Bandstruktur wesentlich komplizierter. Wir werden das zum Abschluß dieses Kapitels genauer studieren. Da die Gapenergie bei $k = 0$ liegt, ist ein optischer Übergang ohne Phononenunterstützung möglich.

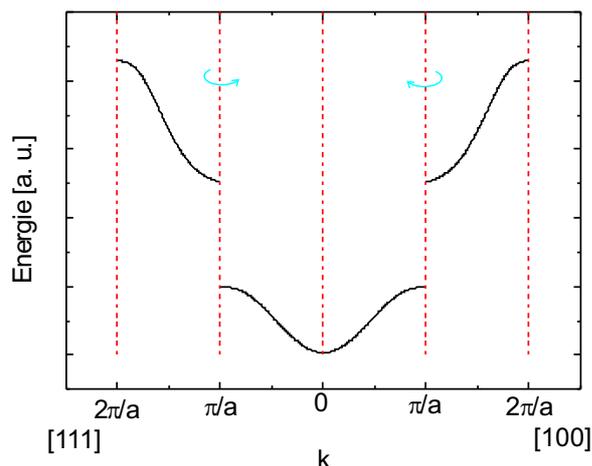


Abb. 4.4. Wie entsteht das reduzierte Zonenschema? Die höheren BRILLOUIN-Zonen werden durch n -fache Drehung an den Zonengrenzen bei $n\pi/a$ auf die erste Zone „reduziert“. Gezeigt ist das untere s -Valenzband (elektrisch unwirksam) und das obere p -Valenzband. Aus dieser Darstellung ist ersichtlich, daß das reduzierte Bandschema alle Informationen enthält, aber großer Übung und Erfahrung bei der Interpretation bedarf.

4.2 Die Fermi-Energie in Halbleitern

Die elektrische Leitfähigkeit hängt — wie in Metallen — von zwei Größen ab: von der Dichte der Ladungsträger und ihrer Beweglichkeit. Für ein einfaches Metall hatten wir gesehen, daß

$$n_e \propto n_{\text{atom.}} = \frac{N}{V} \quad (4.1)$$

und

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{ne_0^2}{\nu_m m_e}. \quad (4.2)$$

Wir werden uns zunächst der Frage der Elektronenkonzentration zuwenden.

4.2.1 Der intrinsische Halbleiter

Unter einem intrinsischen Halbleiter wollen wir einen Halbleiter ohne Verunreinigungen verstehen. Die einzige Möglichkeit der Erzeugung von Ladungsträgern ist die thermische Anregung von Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband. Für Si und Ge sind dazu 1 eV notwendig. **Für jedes so erzeugte Elektron bleibt ein Loch im Valenzband zurück; es wird ein Paar von beweglichen Ladungsträgern erzeugt.**

Die Wahrscheinlichkeit der Besetzung eines Zustands ist wegen $E - E_F \gg k_B T$ sehr klein, so daß die FERMI-DIRAC-Verteilung in die MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung übergeht,

$$f_e(E) = e^{-\frac{E-E_F}{k_B T}}, \quad (4.3)$$

wobei der Index e auf Elektronen hindeutet und E_F das Energienormal ($E > E_F$) ist, auf das die Änderung bezogen wird. Die Dichte der Elektronen in einem bestimmten

Energieintervall ist die Wahrscheinlichkeit der Besetzung, multipliziert mit der Dichte der Zustände in diesem Energiebereich, bezogen auf das Einheitsvolumen:

$$n_e(E) = \int_{E_g}^{E_{\max}} \mathcal{D}_e(E) f(E) dE \quad (4.4.1)$$

$$n_e(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \int_{E_g}^{E_{\max}} \sqrt{E - E_g} \cdot e^{-\frac{E-E_g}{k_B T}} dE. \quad (4.4.2)$$

Die Dichte der Elektronen im Leitungsband wird durch Integration der Gln. (4.4) über das ganze Band (von $E = E_g$ bis $E = E_{\max}$) erhalten. Wegen der exponentiellen Abhängigkeit kann man die obere Grenze einfach nach ∞ setzen, und Substitution mit $x = \frac{1}{k_B T} (E - E_g)$ führt zu :

$$n_e(E) = \int_{E_g}^{\infty} \mathcal{D}_e(E) f(E) dE = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \sqrt{x} e^{-x} dx. \quad (4.5.1)$$

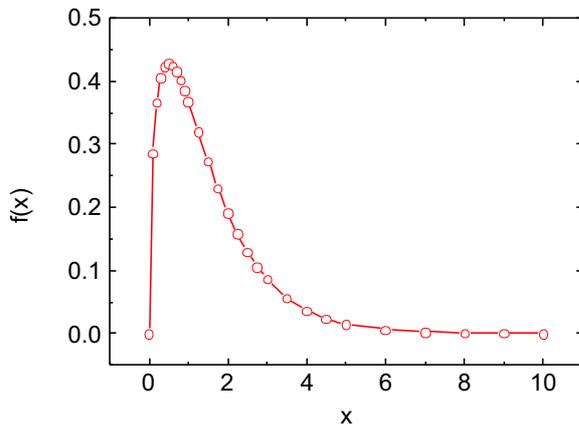


Abb. 4.5. Zur Integration der Funktion $\sqrt{x} e^{-x}$.

Das Integral dieser Funktion (Abb. 4.5) ist tabelliert und beträgt $\sqrt{\frac{\pi}{4}}$, womit wir erhalten:

$$n_e(E) = 2 \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{E_g - E_F}{k_B T}}. \quad (4.5.2)$$

Dabei ist der Vorfaktor des Exponenten die Elektronendichte am Energieminimum des Leitungsbandes, $n_{e,C}$:

$$n_e(E) = n_{e,C} \cdot e^{-\frac{E_g - E_F}{k_B T}}. \quad (4.5.3)$$

Da für jedes Elektron im Leitungsband ein Loch im Valenzband entsteht, bekommen wir mit der (ausschließenden) Wahrscheinlichkeit¹

¹Die Wahrscheinlichkeit, ein Loch mit der Wahrscheinlichkeit f_h in einem Band anzutreffen, ist gleich der Wahrscheinlichkeit, ein Elektron an dieser Stelle nicht anzutreffen.

$$f_h = 1 - f_e, \quad (4.6)$$

also²

$$f_h = 1 - \frac{1}{e^{E-E_F/k_B T} + 1} = \frac{e^{E_F-E/k_B T} + 1}{e^{E_F-E/k_B T} + 1} - \frac{e^{E_F-E/k_B T}}{1 + e^{E_F-E/k_B T}} = \frac{1}{e^{E_F-E/k_B T} + 1}, \quad (4.7.1)$$

was insgesamt für $E_F - E \gg k_B T$

$$f_h(E) \approx e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} \vee f_h(E) \approx e^{-\frac{E_F-E}{k_B T}}, \quad (4.7.2)$$

ergibt, wobei die Anregungsenergie vom FERMI-Niveau aus mit dem Energienull an der Oberkante des Valenzband positiv gezählt wird (Abb. 4.6), so daß der Exponent nach wie vor negativ bleibt, und die die Verteilungsfunktion für die Löcher nach

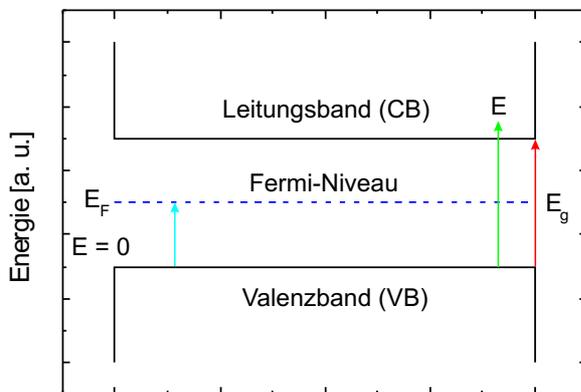


Abb. 4.6. Zur Definition der verschiedenen Energien: Das Energienull ist die Oberkante des Valenzbandes, die Gapenergie ist die Differenz der Energien Leitungsband/Unterkante und Valenzband/Oberkante. Sind Löcher- und Elektronenmasse gleich, liegt das FERMI-Niveau genau in der Mitte der Gapenergie.

$$n_h(E) = \int_{-\infty}^0 \mathcal{D}_h(E) f_h(E) dE = 2 \left(\frac{m_h k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{E_F}{k_B T}}. \quad (4.8.1)$$

beschreibt. Analog zu Gl. (4.5.3) können wir auch hier in dem Vorfaktor der Exponential-Funktion die Löcherdichte am Energiemaximum des Valenzbandes erkennen (wegen der für Löcher umgekehrten Energieskala ist das also das Energieminimum):

$$n_h(E) = n_{h,V} \cdot e^{-\frac{E_F}{k_B T}}. \quad (4.8.2)$$

Die Elektronen- bzw. Defektelektronendichte, die mit den Gln. (4.8) bestimmt wird, ist in Abb. 4.7 dargestellt.

$n_{e,C}$ und $n_{h,V}$ werden *effektive Zustandsdichten* genannt; sie enthalten die effektiven Massen der Elektronen und Löcher. Sie wären die Zustandsdichten, wenn alle Zustände bei $E = E_C$ und $E = E_V$ angesiedelt wären. Für Silicium etwa erhält man

²(1) Minuend: Erweitern mit $e^{E_F-E/k_B T} + 1$, (2) Subtrahend: Erweitern mit $e^{E_F-E/k_B T}$

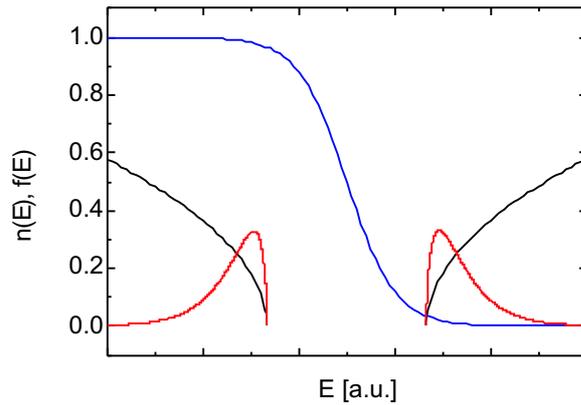


Abb. 4.7. Die thermisch angeregten Elektronen- bzw. Defektelektronendichten sind näherungsweise das Produkt aus Zustandsdichte (schwarz) und FERMI-Funktion [blau, Gln. (4.5) u. (4.8)] für den symmetrischen Fall ($m_{e,\text{eff}} = m_{h,\text{eff}}$). Aus didaktischen Gründen ist die Temperatur stark überhöht ($1/10 E_F$).

für $m_e = m_h$ bei 300 K einen Wert für np von $4,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-6}$, woraus sich mit der Gapenergie von 1,21 eV bei 0 K ein Wert für $n_{e,C} = n_{h,V}$ von $2,39 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bei 300 K ergibt (Abb. 4.8) [14].

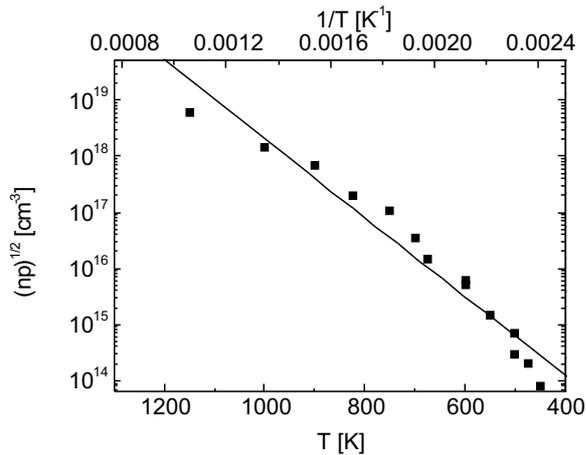


Abb. 4.8. Wurzel aus dem Produkt der Ladungsträgerdichten im intrinsichen Bereich des Siliciums als Funktion von absoluter und reziproker absoluter Temperatur. Die Meßpunkte sind experimentell ermittelt, aus der angepaßten Geraden wurde die Gapenergie des Siliciums zu 1,21 eV am absoluten Nullpunkt ermittelt [14].

Wie aus den Gln. (4.5.2) und (4.8.1) ersichtlich, sind beide schwach mit $t^{3/2}$ temperaturabhängig, und für Silicium ist etwa

$$n_{\text{eff}} = 4,59 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3} \cdot T^{3/2}, \quad (4.8.3)$$

n_{eff} ändert sich also um etwas mehr als eine Größenordnung, wenn sich T um eine Größenordnung ändert (Abb. 4.9). Damit die Zahl der Elektronen gleich der Zahl der Löcher wird, müssen die Exponenten der Gln. (4.5) und (4.8) gleich sein. Wären die Massen der Elektronen und Löcher gleich, dann müßte

$$E_F = \frac{E_g}{2} \quad (4.9)$$

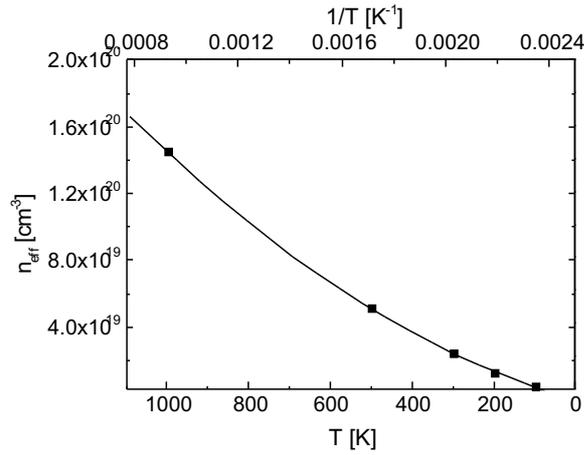


Abb. 4.9. Temperaturabhängigkeit der effektiven Zustandsdichte im intrinsischen Bereich des Siliciums.

sein. Physikalisch gesehen, ist die Anregung eines Elektrons von der Oberkante des Valenzbandes zur Unterkante des Leitungsbandes mit der Aufnahme der Energie E_g **und** der Erzeugung eines Lochs an der Oberkante des Valenzbandes verbunden. Da die Hälfte der Gapenergie so zum Elektron und die andere Hälfte zum Loch geht, muß E_F in der Mitte zwischen den beiden Bandkanten liegen. Im Halbleiter/Isolator liegt die FERMI-Energie E_F , bei der die Besetzungswahrscheinlichkeit durch freie Ladungsträger 0,5 ist, in der Mitte der verbotenen Zone. E_F ist die energetische Referenz, von der aus Elektronen und Löcher durch thermische Anregung erzeugt werden. Diese Näherung gilt um so besser, je kleiner $k_B T$ gegenüber $E - E_F$ ist. — Mathematisch und energetisch gesehen, ist es gleichgültig, ob die Quelle des Elektron/Loch-Paares in der Mitte zwischen Valenz- und Leitungsband, also bei E_F liegt, oder ob das Elektron des ganzen Weg vom Valenz- zum Leitungsband zurücklegt und dabei ein Loch zurückläßt bzw. erzeugt.

Damit ergibt sich weiter für die Gln. (4.5) und (4.8), daß der Exponent wegen

$$E_g - E_F = 1/2 E_g \quad (4.10)$$

in beiden Fällen $1/2 E_g$ ist, so daß wir für das Produkt der beiden Dichten

$$n_e(E)n_h(E) = n_i^2 = 4 \left(\frac{k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^3 (m_e m_h)^{3/2} \cdot e^{-\frac{E_g}{k_B T}} = n_{e,C} n_{h,V} \cdot e^{-\frac{E_g}{k_B T}} \quad (4.11.1)$$

$$n_e(E) = 2 \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} = n_{e,C} \cdot e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \quad (4.11.2)$$

$$n_h(E) = 2 \left(\frac{m_h k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} = n_{h,V} \cdot e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \quad (4.11.3)$$

erhalten: Das Produkt der Ladungsträgerkonzentrationen ist von der FERMI-Energie unabhängig und dem Massenwirkungsgesetz algebraisch ähnlich. n_i wird Inversionsdichte oder auch Eigenleitungskonzentration genannt. Wegen der exponentiellen Abhängigkeit reagieren die Dichten sehr empfindlich auf die Breite des Gaps.

In den Halbleitern ist die Bandlücke in der Gegend von einigen eV, so daß unsere beiden Annahmen $E_g - E_F \gg k_B T$ und $E_F \gg k_B T$ gerechtfertigt sind.

4.2.2 Massenwirkungsgesetz der Halbleiter

Das Produkt aus beiden Ladungsträgerdichten ist

- bei gegebener Temperatur konstant,
- proportional einem BOLTZMANN-Term,
- ist unabhängig vom FERMI-Level E_F . Die Energie im Zähler ist die Gap-Energie allein.

Dies entspricht dem Massenwirkungsgesetz in der Chemie, und deswegen wird es auch in der Festkörperphysik so genannt. Die einzige Voraussetzung für seine Anwendung ist, daß der Zähler im BOLTZMANN-Term groß gegen $k_B T$ ist, so daß Gln. (4.1) und (4.7) gültige Näherungen sind. Die Erhöhung der Konzentration einer Ladungsträgersorte erniedrigt also die der gegensinnigen Sorte. Durch kontrollierte Dotierung eines unreinen Kristalls mit einem geeigneten Dopanden kann damit die Konzentration der (beweglichen) Ladungsträger und damit die elektrische Leitfähigkeit enorm verringert werden (sog. **Kompensation**).

Setzt man für einen intrinsischen Halbleiter die Gln. (4.5) und (4.8) gleich, erhält man für die FERMI-Energie den Ausdruck

$$E_F = \frac{3}{4} k_B T \ln \left(\frac{m_h}{m_e} \right) + \frac{E_g}{2} : \quad (4.12)$$

wir beobachten eine schwache Temperaturabhängigkeit im Falle unterschiedlicher effektiver Massen.

4.2.3 Extrinsische Halbleiter

Gln. (4.11) legt nahe, daß bei Erhöhung der Konzentration einer Ladungsträgersorte die der anderen zurückgehen sollte. Die Idee dahinter ist, daß bei Vorhandensein von besetzten Zuständen eines Donators in der verbotenen Zone dicht am Leitungsband bzw. eines Akzeptors dicht am Valenzband, also energetisch weniger als E_g , bei thermischen Fluktuationen die Dichte im jeweiligen Band erheblich höher als bei einem intrinsischen Halbleiter sein müßte.

Derartige Dotierstoffe gibt es für Elektronenüberschuß (n) und für Löcherüberschuß (p). Beim Einbau eines Fremdatoms in das sog. *Wirtsgitter* wird dieses ionisiert und gibt entweder zu viel oder zu wenig Elektronen an das Wirtsgitter ab. Dabei wird die elektrostatische Energie, die zur Ionisation notwendig ist, um die Dielektrizitätskonstante ε des Wirtsgitters entscheidend gesenkt (Abb. 4.10):

$$W = -\frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \longrightarrow -\frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r}, \quad (4.13)$$

während der „Aktionsradius“ der freigesetzten Ladung um ε gegenüber dem Atomradius bedeutend erhöht wird.

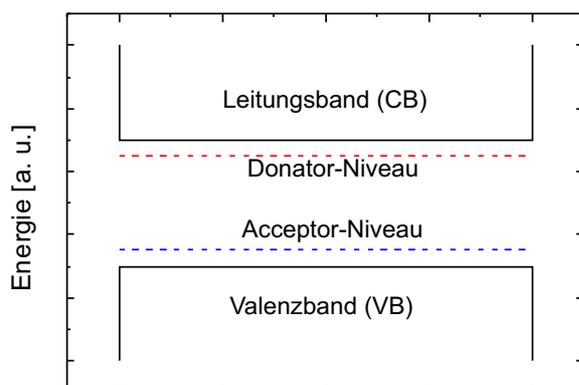


Abb. 4.10. Die Donator- und Acceptor-Niveaus eines (flachen) extrinsischen Halbleiters befinden sich dicht an den Grenzen des Leitungs- bzw. Valenzbandes (dicht bedeutet: energetischer Abstand ist deutlich kleiner als die Gapenergie), und „flach“ bedeutet, daß $E_d > 1/2 E_g$ bzw. $E_a < 1/2 E_g$.

Beispiel 4.1 Im Silicium beträgt die effektive Masse der Elektronen, gemessen mit Elektronen-Cyclotron-Resonanz, $0,19 m_e$, die relative DK 12,1, gemessen mit einer Kapazitätsbrücke [15]. Wir schätzen damit die effektive Austrittsarbeit W_A im Verhältnis zum Wasserstoffatom [I, (3.7.2), $\varepsilon = 1$] ab zu

$$E = E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \frac{m_e (e_0^2)^2}{4\varepsilon_0^2 h^2 n^2}, \quad (\text{I, 3.7.2})$$

woraus für unsere Anwendung folgt

$$W_A = \frac{1}{2} \frac{m_{e,\text{eff}} (e_0^2)^2}{(2\varepsilon_0\varepsilon)^2 h^2},$$

also

$$W_A = m_{e,\text{eff}} \times \frac{1}{12,1} \times 13,6 \text{ [eV]} = 0,21 \text{ eV}.$$

Experimentell ergibt sich z. B. für As ein Wert von 54 meV. Damit wird der effektive Radius statt 1 \AA 12 \AA , was bedeutet, daß das effektive Volumen auf ca. 1700 \AA^3 zunimmt. Derartige Elektronen sind bereits als „frei“ zu betrachten.

Wie aus dieser Abschätzung ersichtlich, sind die in den Dopanden bzw. Akzeptoren vorhandenen Ladungsträger über einen wesentlich größeren Raum als ein Atom verteilt. Daher ist eine Kontinuumsbeschreibung mit einer Beschreibung dieser Niveaus als sog. *Störband* gerechtfertigt. Da aus jedem dieser Zustände nur ein Ladungsträger abgegeben werden kann, ändert sich auch die Verteilungsfunktion. Betrachtet man z. B. die Dichte neutraler Dotieratome n_d^0 zu deren Gesamtzahl n_d , dann ist deren Verteilungsfunktion nicht

$$\frac{n_d^0}{n_d} = f(E) = \frac{1}{e^{(E_d - E_F)/k_B T} + 1}, \quad (4.14.1)$$

sondern nur

$$f(E) = \frac{1}{\frac{1}{2}e^{(E_d - E_F)/k_B T} + 1}, \quad (4.14.2)$$

womit die Dichte der ionisierten Atome

$$\frac{n_d^+}{n_d} = \frac{n_d - n_d^0}{n_d} = 1 - \frac{1}{e^{(E_d - E_F)/k_B T} + 1} \simeq \frac{1}{2e^{(E_F - E_d)/k_B T} + 1}, \quad (4.14.3)$$

wird. Die Abgabe von Ladungsträgern bedeutet, daß auch die FERMI-Energie gegenüber dem Niveau im intrinsischen Halbleiter verschoben wird (Abb. 4.11). Sie gibt ja die mittlere Energie an, die notwendig ist, um Elektronen ins Leitungsband (bzw. Löcher ins Valenzband) zu befördern.

Ein wichtiger Unterschied zwischen der Elektron/Loch-Paarbildung eines intrinsischen Halbleiters und der Ionisierung eines extrinsischen Dopanden besteht darin, daß in diesem Fall nur ein bewegliches Elektron/Loch (dazu ein stationäres Ion) erzeugt wird und kein mobiles Paar wie beim intrinsischen Halbleiter. Das bedeutet, daß die Dichte der gebildeten Ladungsträger/Dopandenatom nur halb so groß ist wie bei der Elektron/Loch-Paarbildung!

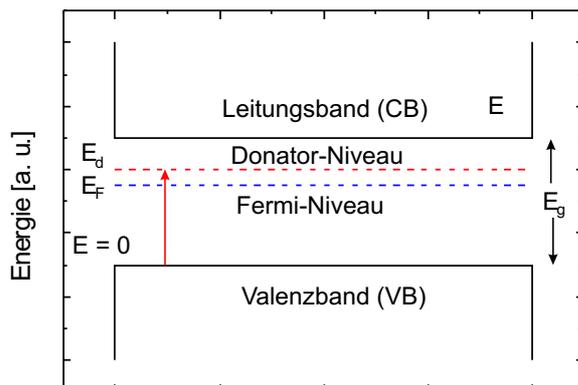


Abb. 4.11. In einem extrinsischen Halbleiter wird auch die Fermi-Energie E_F verschoben: in einem n -dotierten Halbleiter dichter ans Leitungsband, in einem p -dotierten dichter ans Valenzband (hier gezeigt für n -Dotierung, nicht maßstabsgerecht).

Natürlich muß die Dichte n_d der Donatoren bzw. n_a der Akzeptoren klein gegen die Gesamtdichte des Halbleiters sein. Es ist qualitativ sofort einsichtig, daß jedes Heteroatom zu einer Störung der Ordnung des Einkristalls führen muß und damit die Leitfähigkeit beeinträchtigt. Die Frage ist, ob die durch den Einbau der Heteroatome verursachte Erhöhung der Dichte an freien Ladungsträgern stärker zunimmt als die Abnahme der Beweglichkeit.

4.2.3.1 Lage der Fermienergie.

Qualitative Betrachtung. In der Nähe des absoluten Nullpunkts wird es nun wesentlich schwieriger sein, Elektronen über das Gap zwischen VB und CB zu befördern, denn

direkt aus den Donatorzuständen, d. h. alle Elektronen im Leitungsband werden bei sehr tiefen Temperaturen aus den Donatorzuständen kommen \Rightarrow das FERMI-Niveau muß in Richtung CB verschoben werden. Die Lage des FERMI-Niveaus war im Kap. 1 definiert worden als höchster besetzter Elektronenzustand, so daß wir fordern, daß für $T = 0$ K

$$E_d = E_F \quad (4.15)$$

mit E_d dem Energieniveau der Donatoren. Andererseits ist in intrinsischen Halbleitern die Lage der FERMI-Energie irgendwo zwischen Oberkante Valenzband und Unterkante Leitungsband, in der Näherung gleicher effektiver Massen genau bei $\frac{1}{2}E_g$. Wir erwarten also, daß die FERMI-Energie dicht am absoluten Nullpunkt oberhalb von E_d liegt. Bei hoher Temperatur wird dieser Effekt dagegen vom intrinsischen Effekt der Ladungsträgererzeugung überholt, da $n_d \ll n_{sc}$ sein muß, und wir das qualitative Bild in Abb. 4.12 erhalten. Damit muß der Grenzwert von E_F wieder bei der halben Gapenergie E_g liegen.

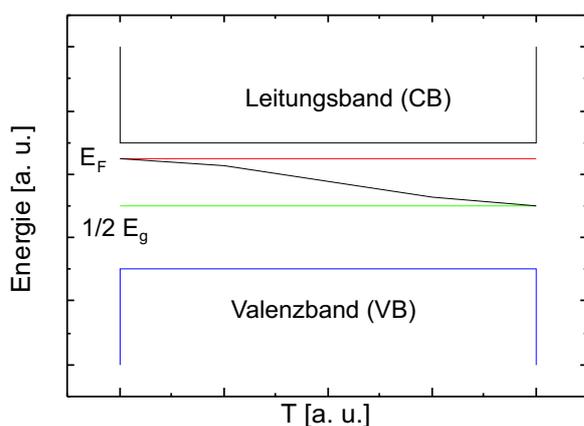


Abb. 4.12. In einem extrinsischen Halbleiter ist die Fermi-Energie E_F deutlich konzentrations- und temperaturabhängig. Liegt sie bei $T = 0$ K dicht am Niveau der Donatoren (genau: in der Mitte zwischen E_d und der Unterkante des Leitungsbandes), rutscht sie für Temperaturen, die groß gegen E_F sind, zur halben Gapenergie (hier gezeigt für n -Dotierung).

Quantitative Betrachtung. Der Fall $T = 0$ K ist klar. Jetzt erhöhen wir die Temperatur. Es werden einige Donatoren ionisiert und geben ihr Elektron ans Leitungsband ab:

$$n_e = n_d^+ = n_d - n_d^0 = n_{e,C} e^{-(E_g - E_F)/k_B T}, \quad (4.16)$$

was mit einer Grenzwertbetrachtung für niedrige T der Gl. (4.14.3)

$$\frac{n_d^+}{n_d} = \frac{1}{2} e^{-(E_F - E_d)/k_B T} \quad (4.14.3)$$

zu vergleichen ist und eine Näherungsgleichung für die FERMI-Energie³ zu

³Für eine genauere Betrachtung muß erstens berücksichtigt werden, daß die Dichte der Akzeptoren endlich ist, und daß zweitens mit steigender Temperatur die intrinsischen Effekte immer größere Bedeutung bekommen.

$$E_F(T) = \frac{1}{2} (E_d + E_g) + \frac{1}{2} k_B T \ln \frac{n_d}{2n_{e,C}} \quad (4.17)$$

mit

$$n_{e,C} = 2 \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (4.11.2)$$

ergibt, also mit Gl. (4.9) der analoge intrinsische Wert + ein temperaturabhängiger Anteil. Aus Gl. (4.17) ermitteln wir die Grenzfälle für sehr niedrige und sehr hohe Temperaturen:

$$T \rightarrow 0 : E_F(T) = \frac{1}{2} (E_d + E_g), \quad (4.18)$$

die FERMI-Energie liegt in der Mitte zwischen den Donatorniveaus E_d und der Unterkante des Leitungsbandes E_g — analog zu einem intrinsischen Halbleiter. Bei vollständiger Ionisation wird bei höherer Temperatur wegen $2n_{e,C} \gg n_d$ der Logarithmus negativ, und E_F wird in Richtung E_d verschoben. Wir verwenden Gl. (4.16) und erhalten mit $n_d \approx n_d^+ = n_e$

$$E_F(T) = E_g - k_B T \ln \frac{n_{e,C}}{n_d}. \quad (4.19)$$

In der Abb. 4.13 ist diese Abhängigkeit für einen n -dotierten Halbleiter gezeigt. Bei weiter steigenden Temperaturen überwiegen dann die intrinsischen Effekte.

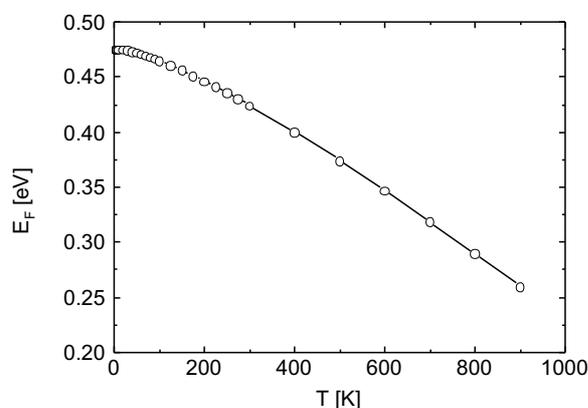


Abb. 4.13. Verlauf der FERMI-Energie, berechnet mit Gl. (4.17), als Funktion der Temperatur. Dichte der Donatoren: $1 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$, $E_g = 0,5$ eV, $E_d = 0,45$ eV. Bei hohen Temperaturen wird der intrinsische Fall ($E_F = \frac{1}{2}E_g$) gefunden.

Wird dagegen die Dichte der Dopanden n_d weiter erhöht, wandert das FERMI-Niveau immer dichter an die Bandkante und kann sie sogar überschreiten. Dann ist die Dichte der Ladungsträger entartet, die Bedingung $E_g - E_F \gg k_B T$ ist nicht länger gültig, und die FERMI-DIRAC-Statistik muß Anwendung finden. Dies ist typisch bei Dichten ab $10^{18}/\text{cm}^3$ der Fall.

Wir finden also, daß im Unterschied zum intrinsischen Halbleiter die Zahl der Löcher nicht gleich der Zahl der Elektronen ist, weil wir zusätzliche Elektronen aus den ionisierten Donatoren gewonnen haben. Auf Grund der Tatsache, daß bei tieferen

Temperaturen nur ein Teil der Donatoren tatsächlich ionisiert ist, viele Elektronen also lokalisiert sind, unterscheiden sich derartige Systeme prinzipiell von Metallen, bei denen die Elektronendichte von der Temperatur unabhängig ist.

4.2.4 Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte

Mit den zwei unterschiedlichen Quellen zur Erzeugung von Ladungsträgern können wir die Dichte der Ladungsträger sehr effektiv steuern. Die Zunahme der Ladungsträger von Null auf einen endlichen Wert, bei dem $n_e \approx n_d$, läßt den Logarithmus der Leitfähigkeit zunächst linear ansteigen, da bei sehr tiefen Temperaturen nahezu alle Ladungsträger aus den Dopanden stammen, die ihrerseits entgegengesetzt ionisiert werden. Ab einer bestimmten Temperatur ist diese Quelle erschöpft, die Elektronen/Loch-Paarbildung aber noch nicht effizient, und es kommt zu einer Temperaturunabhängigkeit der Leitfähigkeit. Irgendwann, bei einer bestimmten kritischen Temperatur, aber wird die Elektron/Loch-Paarbildung immer bedeutender, um den extrinsischen Beitrag zu überholen, womit die extrinsischen Eigenschaften verlorengehen.

Um diese Bereiche

- exponentieller Anstieg der Trägerdichte (Dopanden beginnen, ihr Elektron abzugeben, keine Eigenleitung),
- Konstanz der Trägerdichte (Dopanden voll ionisiert, Eigenleitung noch nahezu nicht aktiviert) und
- erneuter exponentieller Anstieg der Trägerdichte durch thermische Eigenleitung

zu bestimmen und gegeneinander abzugrenzen, müssen wir die Gleichung (4.11.2) genauer lösen, hier dargestellt für Donatoren. Es war

$$n_d^+ = n_d \left[1 - \frac{1}{e^{(E_d - E_F)/k_B T} + 1} \right], \quad (4.14.3)$$

und es gilt immer

$$n_e = n_{e,C} e^{-(E_g - E_F)/k_B T}, \quad (4.5.3)$$

woraus wir die FERMI-Energie isolieren können zu

$$\frac{n_e}{n_{e,C}} e^{E_g/k_B T} = e^{E_F/k_B T}. \quad (4.20)$$

Einsetzen in Gl. (4.14.3) liefert nach mühsamer Algebra

$$n_e \approx \frac{2n_d}{1 + \sqrt{1 + 4 \frac{n_d}{n_{e,C}} e^{(E_g - E_d)/k_B T}}}. \quad (4.21)$$

Aus dieser Gleichung gewinnen wir Näherungslösungen für die drei Temperaturzonen (Abb. 4.14):

1. Tiefe Temperaturen, bei denen viele Donatoren noch ihr Elektron gebunden haben,

$$E_g - E_d \gg k_B T \Rightarrow \exp\left(\frac{E_g - E_d}{k_B T}\right) \gg 1, \quad (4.22)$$

und eine Erhöhung der Temperatur eine exponentielle Zunahme der Elektrodendichte mit der Aktivierungsenergie E_d verursacht:

$$n_e \approx \sqrt{n_d n_{e,C}} e^{-(E_g - E_d)/k_B T}. \quad (4.23)$$

Wenn wir diese Gleichung mit der für die intrinsische Dichte vergleichen,

$$n_e = \sqrt{n_{h,V} n_{e,C}} e^{-E_g/2k_B T}, \quad (4.11.1)$$

sehen wir, daß die Zustandsdichte an der Valenzbandkante durch die Dichte der Donatoren und das Bandgap durch den wesentlich kleineren Donatorabstand ersetzt sind. Dies ist der Bereich der *Störstellenreserve*.

2. Mittlere Temperaturen, bei denen die Donatoren alle ihr Elektron abgegeben haben, aber die Elektronen aus dem Valenzband noch nicht wesentlich zur Leitfähigkeit beitragen: sog. *Erschöpfungszustand* oder *Störstellenreserve*:

$$E_g - E_d \ll k_B T \ll \frac{E_g}{2} \wedge e^{(E_g - E_d)/k_B T} \ll 1 \wedge E_g \gg k_B T : \quad (4.24)$$

$$n_e \approx n_d = \text{const.} \quad (4.25)$$

3. Hohe Temperaturen, bei denen aus dem Leitungsband thermisch angeregte Elektronen die elektrischen Eigenschaften bestimmen: *intrinsischer Bereich*:

$$n_e \approx \sqrt{n_{h,V} n_{e,C}} e^{-E_g/2k_B T} \quad (4.11.1)$$

Die kritische Temperatur T_i , bei der alle Dopanden ionisiert sind, ist für einen n -Leiter $n_e = n_d = n_i$, was mit dem auf Donatoren/Elektronen modifizierten Massenwirkungsgesetz [Gl. (4.11.1)]

$$n_i^2 = n_d n_e = n_{e,C} n_{h,V} \cdot e^{-\frac{E_g}{k_B T_i}} \quad (4.11.1)$$

für die Temperatur

$$T_i = \frac{E_g}{2k_B \ln \frac{n_{e,C}}{n_d}} \quad (4.27)$$

ergibt.

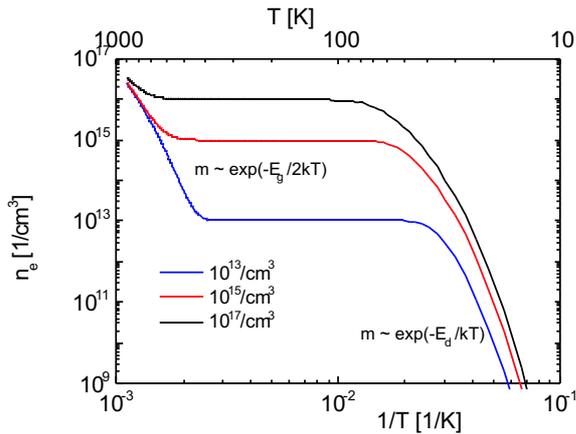


Abb. 4.14. In einem extrinsischen Halbleiter können wir drei Regime erkennen: Bei sehr niedrigen Temperaturen thermisch aktivierte Anregung mit der Steigung $\exp(-E_d/k_B T)$, dann einen nahezu konstanten Bereich (Störstellenreserve) und schließlich den intrinsischen Bereich, in dem die Steigung proportional $\exp(-E_g/2k_B T)$ ist, hier gezeigt für Arsen-dotiertes Silicium.

Beispiel 4.2 Bei einer Elektronendichte von $2,5 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$ ergeben sich bei einer Konzentration an Donatoren von $2,5 \cdot 10^{14}/\text{cm}^3$ für Silicium mit einer Bandlücke von 1,21 eV und für Germanium mit einer Bandlücke von 0,75 eV (jeweils bei 0 K) kritische Temperaturen von 510 bzw. 360 K.

Es ist die Lage der Inversionstemperatur, die den Einsatzbereich dotierter Halbleiter — und damit der daraus hergestellten elektronischen Bauelemente — nach oben begrenzt. Je kleiner die Bandlücke, bei um so tieferen Temperaturen setzt bereits das Regime der intrinsischen Leitfähigkeit ein. Es ist aus dieser Abschätzung klar, warum Germanium gegen Silicium verlor, obwohl die ersten Halbleiterbauelemente aus Germanium bestanden.

4.3 Elektrische Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit wird durch die Ladungsträgerdichte und ihre Beweglichkeit bestimmt. Im Gegensatz zu Metallen mit Elektronen als einzigen Ladungsträgern gibt es in Halbleitern zwei Sorten: Elektronen und Löcher. Diese haben unterschiedliche Beweglichkeiten und können verschiedene Dichten aufweisen; auch sind ihre Massen unterschiedlich (s. Abschn. 4.5).

Folglich muß die Leitfähigkeit funktional von beiden Ladungsträgersorten abhängen:

$$\sigma = \frac{n_e e_0^2 \tau_e}{m_{e,\text{eff}}} + \frac{n_h e_0^2 \tau_h}{m_{h,\text{eff}}}, \quad (4.28)$$

was auch in Beweglichkeiten ausgedrückt werden kann:

$$\sigma = n_e |e_0| \mu_e + n_h |e_0| \mu_h : \quad (4.29.1)$$

die Leitfähigkeit ist immer positiv und unabhängig vom Vorzeichen des Ladungsträgers.

Bei einem intrinsischen Halbleiter sind die Dichten der beiden Ladungsträgersorten gleich, und Gl. (4.26) kann geschrieben werden als

$$\sigma = n_e |e_0| (\mu_e + \mu_h). \quad (4.29.2)$$

Die Leitfähigkeit und ihre Temperaturabhängigkeit hängen von zwei Größen ab: der Dichte der Ladungsträger und ihrer Beweglichkeit. Gln. (4.11) beschreibt jene Größe, und die Beweglichkeiten werden nahezu vollständig durch die Streuung der Ladungsträger an den Phononen bestimmt.

Der Streuquerschnitt σ für diesen Prozeß ist proportional zur mittleren quadratischen Amplitude der Gitterbausteine oder proportional zu $k_B T$. Die mittlere Geschwindigkeit der (wenigen freien) Elektronen ist proportional zu $\sqrt{k_B T}$, insgesamt also $\sigma \propto T^{3/2}$, so daß die Beweglichkeit zu $1/T^{3/2}$ gefunden wird, was sich wunderbar gegen die $T^{3/2}$ der Ladungsträgerdichte herauskürzt, so daß wir

$$\sigma_{\text{intrins.}} \approx \text{const} \cdot e^{-E_g/2k_B T} \quad (4.30)$$

erhalten (Abb. 4.15).

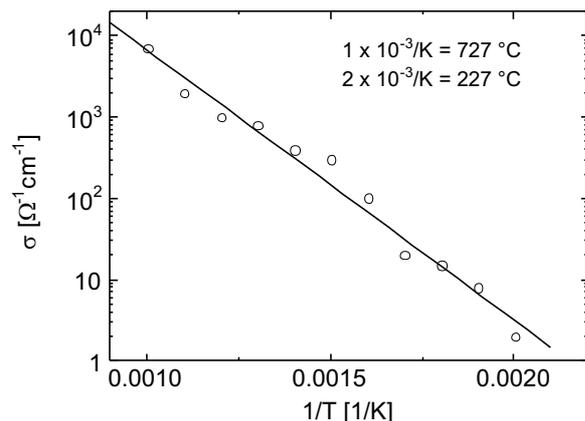


Abb. 4.15. Trägt man den Logarithmus der elektrischen Leitfähigkeit eines intrinsischen Halbleiters gegen die reziproke absolute Temperatur auf, ergibt sich eine fallende Gerade, deren Steigung ziemlich genau die halbe Gapenergie ist: $m = 1/2 E_g / k_B$.

Die Methode der Wahl, um die Ladungsträgerdichte, ihren Typ (p oder n) und ihre Beweglichkeit zu bestimmen, ist die Messung der HALL-Spannung (s. Abschn. 2.8).

Demgegenüber hängt die Leitfähigkeit eines extrinsischen Materials natürlich von beiden Parametern ab: den Eigenschaften des Wirtsgitters und denen des Dopanden. Die Dichten der beiden Ladungsträgersorten müssen immer stark unterschiedlich sein; man unterscheidet zwischen **Majoritäts-** und **Minoritätsträgern**. Das Produkt der beiden Dichten aus Gln. (4.11.1/2),

$$n_e = n_{e,C} e^{-(E_g - E_F)/k_B T} \wedge n_h = n_{h,V} e^{-E_F/k_B T}, \quad (4.31)$$

das dort eingeführte Massenwirkungsgesetz, zeigt hier seine Kraft, da das Quadrat der Inversionsdichte sich — wie bei intrinsischen Halbleitern — als Konstante erweist:

$$n_e \cdot n_h = n_{e,\text{eff}} n_{h,\text{eff}} e^{-E_g/k_B T} = n_i^2. \quad (4.32)$$

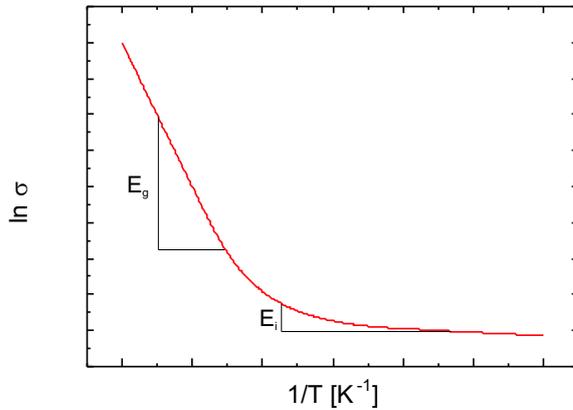


Abb. 4.16. Abhängigkeit des Logarithmus der elektrischen Leitfähigkeit von der reziproken Temperatur eines extrinsischen Halbleiters.

Der zweite Beitrag zur Leitfähigkeit, die Beweglichkeit, muß sich zur Zahl der durch die Heteroatome erzeugten Ladungsträger aber invers verhalten, da ja durch deren Einbau das Kristallgitter gestört wird. Wir unterscheiden in extrinsischen Halbleitern damit zwei Beiträge, die Streuung an

- ionisierten Störstellen, die mit der Formel von RUTHERFORD beschrieben wird und eine $T^{3/2}$ -Abhängigkeit ergibt, und an
- Phononen ($\propto T^{-3/2}$).

Bei tiefen Temperaturen ist also der erste Effekt stark, bei hohen Temperaturen dagegen der zweite. Auf jeden Fall ergibt sich aber durch die gegenläufigen Funktionen ein Maximum der Beweglichkeit.

Aus der Abhängigkeit des Logarithmus der elektrischen Leitfähigkeit von der reziproken Temperatur eines extrinsischen Halbleiters ergibt sich bei niedriger Temperatur (großem $1/T$) eine kleine Steigung, da sie durch die Dotieratome definiert wird, deren Dichte niedrig gegen die der Wirtsgitteratome ist. Die zwar flache, aber von Null verschiedene Neigung der Kurve bedeutet eine zunehmende Lokalisation der Ladungsträger bei abnehmender Temperatur. Die Steigung ist $1/2 E_i/k_B$, wenn E_i die Bindungsenergie zwischen Loch bzw. Elektron und Mutterion ist. Steigt die Temperatur (kleine $1/T$), wird die Steigung durch die Eigenleitfähigkeit des Halbleiters bestimmt, woraus man die Gapenergie ermittelt: $m = 1/2 E_g/k_B$ (Abb. 4.16).

4.4 *p-n*-Übergänge

Durch die *n*-Dotierung wird das FERMI-Niveau E_F für Elektronen von $1/2 E_g$ dicht an die Kante des Leitungsbandes (CB) geschoben (bei $T = 0$ K genau in die Mitte

zwischen Donatorniveau E_d und Unterkante Leitungsband). Auf der p -Seite dagegen befindet sich E_F dicht am Valenzband (bei $T = 0$ K genau in der Mitte zwischen Oberkante Valenzband und Acceptor-niveau E_a). Bringt man n - und p -dotierte Bereiche zueinander, wird solange ein Strom von Elektronen auf die p -Seite und von Löchern auf die n -Seite fließen, bis sich die unterschiedlichen FERMI-Niveaus angeglichen haben (Abb. 4.17). Dadurch entstehen

- eine Verarmungszone beweglicher Ladungsträger an den Kontaktflächen,
- eine Raumladungszone negativer Ladungsträger auf der p -Seite,
- eine Raumladungszone positiver Ladungsträger auf der n -Seite,

die noch nicht rekombiniert haben. Diese erzeugen ein zusätzliches Feld, das einen Potentialsprung bewirkt (Kontaktspannung, s. Kap. 1, die zu einer **Bandverbiegung** Anlaß gibt).

Wie groß sind die Ströme von Löchern und Elektronen? Die Elektronendichte auf der p -Seite ist proportional zur Differenz des FERMI-Niveaus bis Unterkante Leitungsband: E , also $e^{-E/k_B T}$, jedes Elektron, das diese Energie hat, wird zur n -Seite hinunterfallen. Die Dichte auf der n -Seite ist proportional $e^{-(E_g - E_F)/k_B T}$, der Strom ist proportional diesem Term. Zusätzlich muß noch die Energiebarriere von $(E_g - E_F)$ bis E überwunden werden, also das Produkt aus den beiden BOLTZMANN-Termen:

$$j_{p \rightarrow n} = \text{const } e^{-E/k_B T}; \quad (4.25.1)$$

$$j_{n \rightarrow p} = \text{const } e^{-(E_g - E_F)/k_B T} \cdot e^{-(E - (E_g - E_F))/k_B T}; \quad (4.25.2)$$

die Elektronenströme sind entgegengesetzt gleich, also kein Strom negativer Ladungsträger. Gleiche Argumentation für die Löcher.

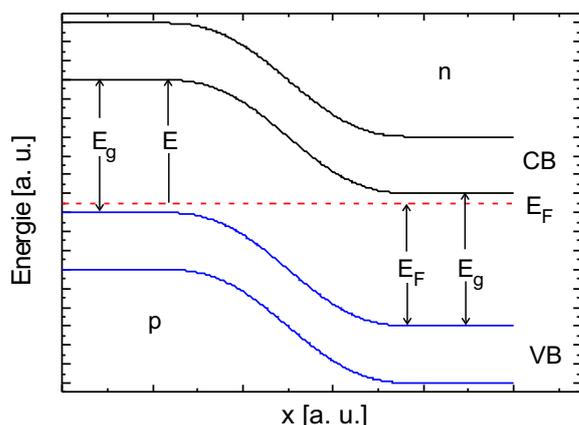


Abb. 4.17. Kontakt zwischen n - und p -Halbleiter führt zum Ladungstransport und zum Ausgleich der unterschiedlich hohen FERMI-Niveaus.

Wegen der Verschiebung der FERMI-Energie in extrinsischen Halbleitern kommt es nun bei angelegter externer Spannung zum Stromfluß oder zur Sperrung. Dabei wird der FERMI-Energie die äußere Spannung $e_0 V$ aufgeprägt. Es sind nun zwei Fälle möglich (\oplus -Pol: Quelle der Elektronen, \ominus -Pol: Quelle der Löcher):

1. \oplus -Pol auf der p -Seite, \ominus -Pol auf der n -Seite: sog. *Durchlaßrichtung* oder *forward bias*;
2. \oplus -Pol auf der n -Seite, \ominus -Pol auf der p -Seite, sog. *Sperr-Richtung* oder *reverse bias*.

4.4.1 Durchlaßrichtung

Beide Seiten, die n - und die p -Seite, werden energetisch angehoben (Abb. 4.18).

- p -Seite: Die energetische Richtung der Elektronen ist „downhill“: Es gibt keinen Energieberg, der von ihnen überwunden werden müßte. Deren Dichte ist proportional $e^{-E/k_B T}$. Jedes Elektron, das diese Energie hat, wird zur n -Seite hinunterfallen. Also ist der Strom nach Gl. (4.25.1):

$$j_{p \rightarrow n} = \text{const } e^{-E/k_B T}; \quad (4.26.1)$$

- n -Seite: Die Richtung ist „uphill“, ursprünglich der Energieberg mit dem Betrag $E_g - E_F$, der um $e_0 V$ vermindert wird. Damit wird der Strom von $n \rightarrow p$:

$$j_{n \rightarrow p} = \text{const } e^{-(E_g - E_F)/k_B T} \cdot e^{-(E - (E_g - E_F))/k_B T} \cdot e^{e_0 V/k_B T}, \quad (4.26.2)$$

$$j_{n \rightarrow p} = \text{const } e^{-(E - e_0 V)/k_B T}, \quad (4.26.3)$$

so daß der Gesamtstrom wird:

$$j = j_{p \rightarrow n} + j_{n \rightarrow p} = \text{const } e^{-E/k_B T} (e^{e_0 V/k_B T} - 1). \quad (4.27)$$

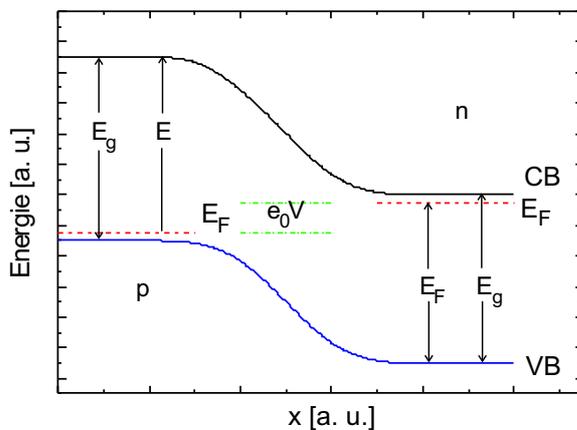


Abb. 4.18. Durchlaßrichtung: durch die n -Dotierung wird das FERMI-Niveau E_F für Elektronen von $1/2 E_g$ dicht an die Kante des Leitungsbandes (CB) geschoben. Auf der p -Seite dagegen befindet sich E_F dicht am Valenzband. Der Stromfluß der Elektronen von $n \rightarrow p$ wird durch die Lage der FERMI-Niveaus bestimmt: „downhill“ bedeutet Freie Fahrt.

4.4.2 Sperr-Richtung

Beide Seiten, die n - und die p -Seite, werden energetisch abgesenkt (Abb. 4.19).

- p -Seite: Die Richtung ist „downhill“: es gibt keinen Energieberg, der von Elektronen überwunden werden müßte. Deren Dichte ist proportional $e^{-E/k_B T}$. Jedes Elektron, das diese Energie hat, wird zur n -Seite hinunterfallen. Also ist der Strom nach Gl. (4.25.1):

$$j_{p \rightarrow n} = \text{const } e^{-E/k_B T}; \quad (4.25.1)$$

- n -Seite: Die Richtung ist „uphill“, ursprünglich der Energieberg mit dem Betrag $E_g - E_F$, der um $e_0 V$ angehoben wird. Damit wird der Strom von $n \rightarrow p$ vermindert:

$$j_{n \rightarrow p} = \text{const } e^{-(E_g - E_F)/k_B T} \cdot e^{-(E - (E_g - E_F))/k_B T} \cdot e^{-e_0 V/k_B T}, \quad (4.28.1)$$

$$j_{n \rightarrow p} = \text{const } e^{-(E + e_0 V)/k_B T}, \quad (4.28.2)$$

so daß der Gesamtstrom wird:

$$j = j_{p \rightarrow n} + j_{n \rightarrow p} = \text{const } e^{-E/k_B T} \left(e^{-e_0 V/k_B T} - 1 \right). \quad (4.29)$$

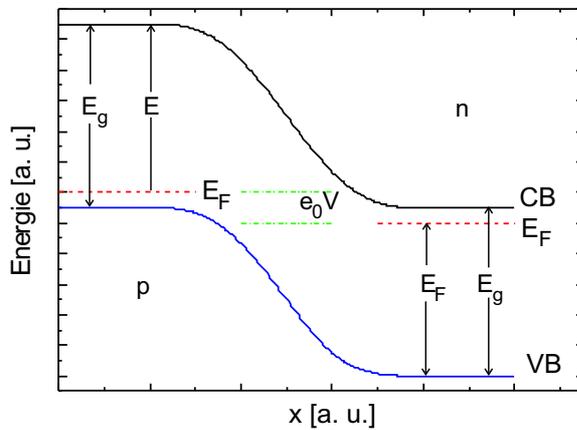


Abb. 4.19. Sperr-Richtung: durch die n -Dotierung wird das FERMI-Niveau E_F für Elektronen von $1/2 E_g$ dicht an die Kante des Leitungsbandes (CB) geschoben. Auf der p -Seite dagegen befindet sich E_F dicht am Valenzband. Der Stromfluß der Elektronen von $n \rightarrow p$ wird durch die Lage der FERMI-Niveaus bestimmt: „uphill“ bedeutet Stopp.

4.4.3 Kennlinie der Diode

Gln. (4.27) und (4.29) sind gleich bis auf das Vorzeichen von $e^{-e_0 V/k_B T}$:

$$j = j_{p \rightarrow n} + j_{n \rightarrow p} = \text{const } e^{-E/k_B T} \left(e^{|e_0 V|/k_B T} - 1 \right). \quad (4.30)$$

Die graphische Darstellung zeigt:

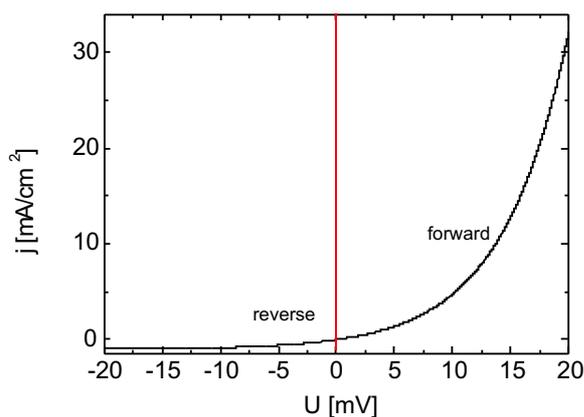


Abb. 4.20. Ein p - n -Übergang zeigt gleichrichtendes Verhalten und ist damit einer Vakuumröhre vergleichbar. Allerdings ist die Vorwärtsrichtung hier wesentlich nichtlinearer.

Tabelle 4.1. Mittlere effektive Massen für Elektronen und Löcher in einigen Halbleitern.

Halbleiter	$m_{e,\text{eff}}/m_e$	$m_{h,\text{eff}}/m_e$
Si	0,19	0,56
Ge	0,22	0,37
GaAs	0,067	0,48
InP	0,078	0,64

- Der R -Strom (*reverse biased*) ist nur einige mA/cm^2 .
- Der F -Strom (*forward biased*) dagegen steigt exponentiell an (Abb. 4.20).

Wird in R -Richtung die Spannung weiter erhöht (also stärker negativ gemacht), dann bricht der Strom irgendwann, oft erst bei einigen hundert V, durch (Lawine oder Avalanche). Der maximale F -Strom von einigen A/cm^2 wird dagegen bereits bei einigen V erreicht: **gleichrichtendes Verhalten**.

4.5 Effektive Masse

In Halbleitern spielt die effektive Masse wegen der gegenüber Metallen bedeutend geringeren Leitfähigkeit eine große Rolle. Da im n -Halbleiter das Valenzband sehr viel schwächer gekrümmt ist als das Leitungsband, ist folglich die effektive Masse der Elektronen sehr viel kleiner (typisch eine Größenordnung) als die der Löcher (Tab. 4.1). Nach Gl. (2.18) ist die Zustandsdichte proportional $m^{3/2}$. Daher ist die Zustandsdichte z. B. in GaAs zwischen Leitungs- und Valenzband um einen Faktor 25 unterschiedlich. Insbesondere die sehr geringe effektive Masse der Elektronen im GaAs erklärt die jahrzehntelangen, heftigen Bemühungen, dieses Material für elektronische Bauelemente einzusetzen (Abbn. 4.21/22).

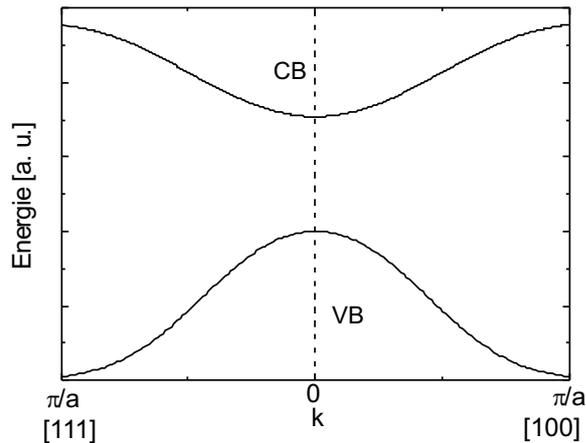


Abb. 4.21. An der Oberkante des Valenzbandes (p -Typ) ist die effektive Masse numerisch klein (starke Krümmung), aber negativ, an der Unterkante des Leitungsbandes numerisch groß (schwache Krümmung), aber positiv. Der parabolische Zusammenhang gilt nur für kleine k .

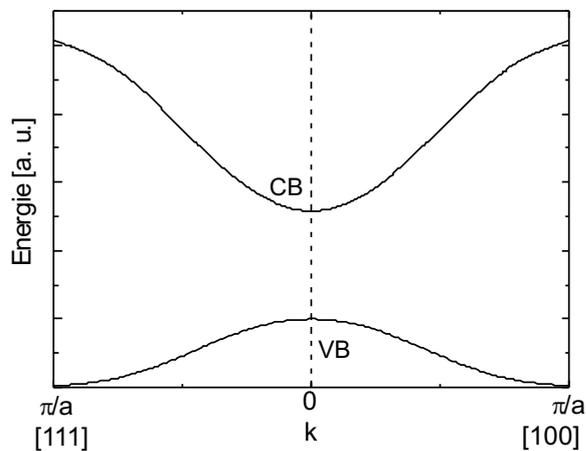


Abb. 4.22. An der Oberkante des Valenzbandes (n -Typ) ist die effektive Masse numerisch groß (schwache Krümmung), aber negativ, an der Unterkante des Leitungsbandes numerisch klein (starke Krümmung), aber positiv. Der parabolische Zusammenhang gilt nur für kleine k .

4.6 Exzitonen

Eine Absorption von Licht erfolgt in einem Halbleiter offenbar immer dann, wenn die Energie der Lichtquanten gleich oder größer als die Gapenergie ist.

Oft trifft man aber eine Absorptionsbande an, die eine Energie knapp unterhalb von E_g aufweist. Diese Bande rührt von „Exzitonen“ her. Das Charakteristikum des Exzitonenpeaks besteht darin, daß die Absorption von Licht nicht mit einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit einhergeht, weil bei der Exziton-Absorption ein Elektron-Loch-Paar entsteht. Wegen der attraktiven WW entstehen gebundene Zustände ähnlich denen im Wasserstoff-Atom, die *energetisch unter denen des separierten Elektron-Loch-Paars* liegen, also innerhalb des Gaps.

Ein Exziton bildet sich, wenn sich Elektron und Loch auf einen Abstand, der kleiner als der COULOMB-Radius r_C ist, annähern:

$$r_C = \frac{e_0^2}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0 k_B T}. \quad (4.31)$$

Die DK ϵ_r hat in Halbleitern Werte um zehn (Si: 12, Ge: 15). Damit ergeben sich COULOMB-Radien zwischen 50 und 70 nm, während in Isolatoren (z. B. Steinsalz mit einer DK von nur zwei bei hohen Frequenzen) der Wert einige hundert nm beträgt.

Darüberhinaus ist es möglich, daß das Exziton wandert, bevor es zerfällt. Dieser Effekt ist eigentlich unerwünscht, denn wenn das Exziton eine Elektrode erreicht, zerfällt es nichtstrahlend. Die Bildung von Exzitonen gehört daher zu den parasitären Verlustmechanismen.

Man unterscheidet zwischen verschiedenen Kategorien von Exzitonen:

- Beim FRENKEL-Exziton ist nur ein Molekül beteiligt; es tritt oft in Edelgasen oder Ionenkristallen auf. Die Bindung ist Folge der starken Wechselwirkung zwischen den Elektronenschalen; daher ist auch die Bindungsenergie mit 1 eV relativ hoch.
- Das WANNIER-MOTT-Exziton ist das Exziton, das im anorganischen Halbleiter überwiegt. Da die Bindungsenergie mit etwa 0,1 eV relativ klein ist, können sich die Ladungsträger nahezu frei im Kristall bewegen. Die COULOMBSche Wechselwirkung manifestiert sich in der Polarisation des Kristalls.
- Das Charge-Transfer-Exziton ist häufig in organischen Halbleitern anzutreffen; Elektron und Loch sitzen auf benachbarten Molekülen. Die Bindungsenergie liegt um 0,2 eV.

4.7 Bandstrukturen

Am Beginn dieses Kapitels machten wir die vereinfachende Annahme, daß die Bänder unserer Halbleiter (entweder IV/IV wie Si oder Ge oder III/V wie GaAs) bei 0 K entweder voll besetzt oder gänzlich leer sind. Das würde bedeuten, daß das Valenzband vier Elektronen enthielte. Natürlich ist das eine unrealistische Annahme.

Wie sich bei genauerer Betrachtung zeigt, besteht das Valenzband aus vier Bändern, die s - oder p -Charakter tragen und ineinander verschachtelt sind. Der Übergang von einem atomaren System hin zu einem unendlich ausgedehnten Verbund ist nochmals in den Abbn. 4.23 dargestellt.

Das Gap liegt zwischen einem Band mit p -Charakter und einem Band mit s -Charakter. s -Elektronen haben eine Nebenquantenzahl von 0 und damit keinen Bahndrehimpuls ($L = 0\hbar$), p -Elektronen haben eine Nebenquantenzahl von 1 und damit einen Bahndrehimpuls von $L = 1\hbar$. Dieser koppelt mit dem Spin ($s = \frac{1}{2}\hbar$), und so entstehen die drei Subbänder, entweder mit $J = \frac{1}{2}$ oder mit $J = \frac{3}{2}$, bezeichnet als $p_{3/2}$ (vierfach entartet, da die Multiplizität gegeben ist nach $2J+1$) oder $p_{1/2}$ (doppelt entartet), insgesamt also acht Bänder für acht Elektronen, vier im Valenz- und vier im Leitungsband.

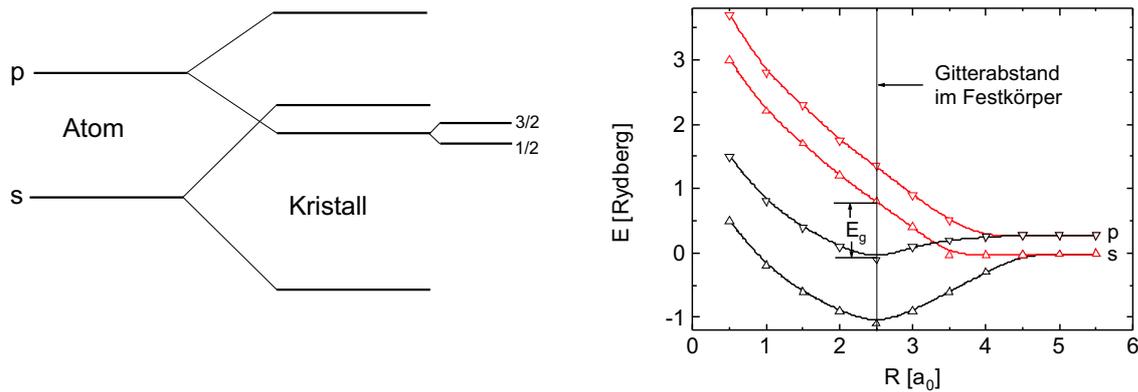


Abb. 4.23. Vereinfachte Darstellung der Transformation von atomaren Zuständen über molekulare Zustände zu Zuständen im Festkörper. Die vier atomaren Zustände spalten grob in zwei Zustände auf, die jeweils vier Elektronen enthalten. Es entsteht eine Substruktur aus einem s - und drei p -Zuständen. Durch das Zusammenbringen vieler Zentren verschmieren die einzelnen Zustände entlang von MORSE-Kurven zu Bändern; die energetische Aufspaltung hängt dabei — wie bei Molekülen — von der Stärke der Wechselwirkung und vom Symmetriotyp ab. Wie bei Molekülen führt die Aufspaltung zu Zuständen mit einer Energie, die kleiner oder größer als die des Ausgangszustandes sind.

4.7.1 Bandstruktur eines direkten Halbleiters

Der tatsächliche Verlauf der Bandstruktur ergibt allerdings zahlreiche neue Aspekte (Abbn. 4.24/25). Da dieser für direkte Halbleiter suggestiver ist, beginnen wir damit und beschreiben zunächst qualitativ den Kurvenverlauf. In der Legende sind auch die Definitionen enthalten. Wegen der Anisotropie des Kristalls sind die Bänder in $[100]$ - und $[111]$ -Richtung unterschiedlich — in einem Diamantgitter gibt es insgesamt 14 solcher Richtungen (6 in $[100]$ -, 8 in $[111]$ -Richtung) —, was im Diagramm zum Ausdruck kommt, das mit einer nichtlokalen Pseudopotentialmethode berechnet wurde. Dafür werden die Kernelektronen als fest gebunden betrachtet; das entstehende Potential ist das Pseudopotential. Hierfür gibt es verschiedene Näherungen, z. B. das ASHCROFTSche *empty-core potential*. Typisch für einen sog. *direkten* Halbleiter wie GaAs ist, daß die Gapenergie, also der kleinste Abstand zwischen dem Maximum des Valenzbandes (hier: das $p_{3/2}$ -Band) und dem Minimum des Leitungsbandes (hier: das unbesetzte s -Band), bei gleichem k liegt, hier bei $k = 0$.

Im reduzierten Zonenschema beobachten wir Bänder, die entweder ihr Minimum (s -Typ) oder ihr Maximum (p -Typ) am Γ -Punkt bei $k = 0$ aufweisen, aber durchaus auch solche, die das am X -Punkt tun (X -Punkt: Zonengrenze in $[100]$ -Richtung, $\mathbf{k} = \frac{\pi}{a}(0, 0, 1)$). Während die s -Bänder im Charakter etwa das Dispersionsverhalten ($E(k)$ -Zusammenhang) eines einfachen Metalls zeigen, wie es im reduzierten Zonenschema in der Abb. 3.6 dargestellt ist (Energiminimum bei $k = 0$, dem sog. Γ -

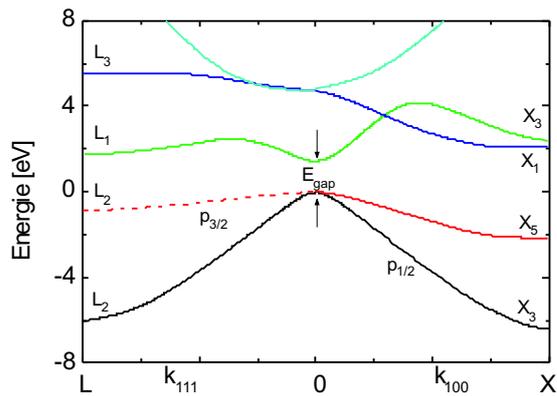


Abb. 4.24. Die Bandstruktur von GaAs für die 1. BRILLOUIN-ZONE. Die unterste Kurve ist das $s_{1/2}$ -Band mit Minimum bei $k = 0$, dann folgt das $p_{1/2}$ -Band, das breite Band darüber mit geringer Neigung ist das $p_{3/2}$ -Band, dessen Entartung in der $[111]$ -Richtung aufgehoben ist (*spin-orbit-splitting*. Termsymbole ohne Berücksichtigung des Spins) [16].

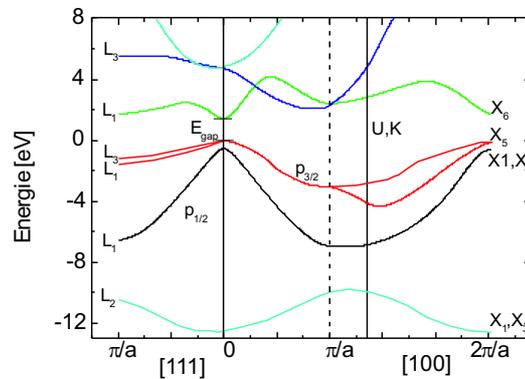
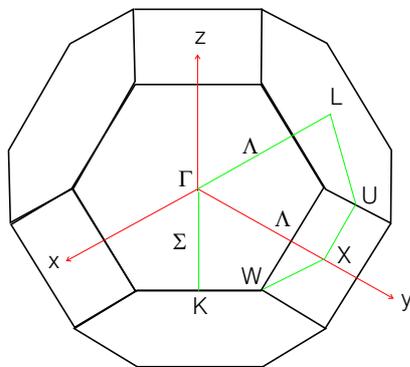


Abb. 4.25. Die Bandstruktur von GaAs, berechnet mit einer nichtlokalen Pseudopotentialmethode, in zusätzlichen anderen Richtungen, die mit der 1. BZ lks. definiert werden. Eingezeichnet sind die Termsymbole. Die unterste Kurve ist wieder das $s_{1/2}$ -Band mit Minimum bei $k = 0$, dann folgt das $p_{1/2}$ -Band, das breite Band darüber mit geringer Neigung ist das $p_{3/2}$ -Band, dessen Entartung in der $[111]$ -Richtung aufgehoben ist (*spin-orbit-coupling*). Die Zonengrenze in der $[111]$ -Richtung liegt bei L [$\mathbf{k} = \frac{\pi}{a}(1, 1, 1)$], die in der $[100]$ -Richtung bei X [$\mathbf{k} = \frac{\pi}{a}(0, 0, 1)$]. Γ bezeichnet den Ursprung der BRILLOUIN-ZONE mit $k = 0$.

Punkt), haben die insgesamt drei p -Bänder dort ihr Maximum. Da dieses Maximum in kubischen Systemen, zu denen GaAs bekanntlich gehört, nahezu isotrop ist, ist die Krümmung aller drei Bänder dort nahezu gleich: die effektive Masse der Löcher ist am Γ -Punkt gleich, und darüber hinaus sind die Bänder dort schwer unterscheidbar, was die anfangs gemachte Vereinfachung rechtfertigt. Jedes dieser vier Bänder kann nun mit einem Elektron besetzt werden.

Zunächst wird das s -Band aufgefüllt. Wie aus den Abbn. 4.24/25 ersichtlich, findet die Auffüllung sehr symmetrisch in den beiden ausgezeichneten Richtungen statt. Ist dieses Band mit einem Elektron pro abgebendem Atom gefüllt, folgt das $p_{1/2}$ -Band,

das sein Maximum am Γ -Punkt bei $k = 0$ hat. Insgesamt enthalten diese Bänder also zwei Elektronen pro Atom.

Das $p_{3/2}$ -Band ist an den Zonengrenzen leicht gespaltet (s. a. Bandstruktur von GaAs), dagegen für kleine k meist ununterscheidbar, hier werden pro Atom weitere zwei Elektronen eingefüllt, damit ist auch dieses Band vollständig gefüllt. Wie aus dem Diagramm ersichtlich, liegt das Maximum des $p_{1/2}$ -Bandes energetisch um die sog. *Spin-Bahnaufspaltung* Δ unter dem Maximum der $p_{3/2}$ -Bänder.

Es soll darauf aufmerksam gemacht werden, daß die Bezeichnung als s -Band oder p -Band suggeriert, daß der Bahndrehimpuls, der in einem Zentralfeld gut definiert ist, dies auch in einem unendlich ausgedehnten Kristallfeld ist, das doch aus der Überlagerung einzelner atomarer Potentiale entstanden ist. Einem BLOCH-Zustand kann man aber prinzipiell keinen eindeutigen Bahndrehimpuls zuordnen. Allerdings kann man einen BLOCH-Zustand nach Kugelfunktionen entwickeln, und da zeigen sich manchmal drastische Abweichungen des Charakters, besonders bei Übergangsmetallen.

4.7.2 Bandstruktur eines indirekten Halbleiters

Der Verlauf der Bandstruktur für Silicium ist noch komplizierter als der für GaAs (Abb. 4.26).

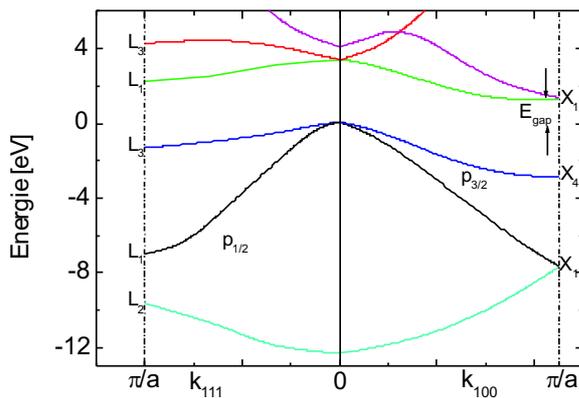


Abb. 4.26. Bandstruktur des Siliciums mit indirektem Gap, das zwischen einem Band mit p -Charakter und einem Band mit s -Charakter liegt. *Spin-orbit-coupling* ist vernachlässigt.

Die Unterschiede können wie folgt zusammengefaßt werden:

- Das Maximum des $p_{3/2}$ -Bandes (liegt am Γ -Punkt bei $k = 0$) und das Minimum des $s_{1/2}$ -Bandes (liegt auf der Zonengrenze bei L) liegen bei unterschiedlichen k -Werten.
- Beim Auffüllen des s -Bandes beobachtet man (Abb. 4.2), daß das Band in $[111]$ -Richtung eher gefüllt ist als in $[100]$ -Richtung. Ist dieses Band jedoch gefüllt, ist ein *kontinuierlicher Übergang* in das erste p -Band auf der $[100]$ -Seite möglich, dem $p_{1/2}$ -Band. Es besteht daher in dieser Richtung kein Gap zwischen s - und p -Band, und diese Bänder verlaufen daher ineinander; der Charakter der Elektronen ist folglich hybrid zwischen s und p ; insgesamt enthält dieses Hybridband zwei Elektronen pro Atom.

4.7.3 Übergänge im direkten und indirekten Halbleiter

Interband-Übergänge in einem direkten Halbleiter erfolgen photonisch, da der Impuls eines Photons bei den Energien von einigen eV vernachlässigbar ist. Daher ist der Übergang vertikal (Abb. 4.26).

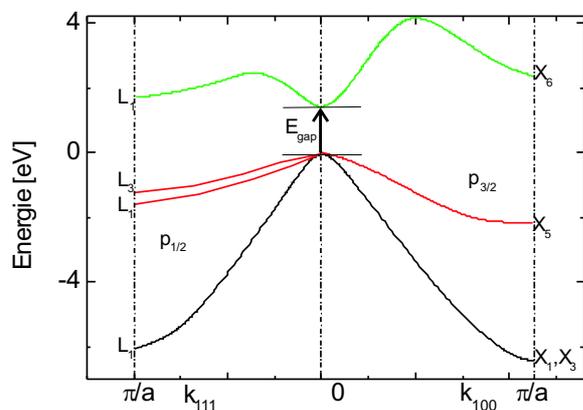


Abb. 4.27. Interband-Übergang in einem direkten Halbleiter.

Es ist offensichtlich, daß der Impulssatz in einem indirekten Halbleiter rein photonisch nicht gelten kann. Da aber wegen der sehr geringen Geschwindigkeit der Phononen ($v_s \approx \frac{\omega}{k}$) umgekehrt Phononen bereits bei sehr niedrigen Energien einen großen Impulsbetrag aufweisen, kann ein Interband-Übergang durch einen kombinierten Photon-/Phonon-Prozeß erfolgen (Abb. 4.27). Umgekehrt sind die thermischen Phononenenergien (0,01 – 0,03 eV) klein gegenüber dem Energiegap (bis zu einige eV).

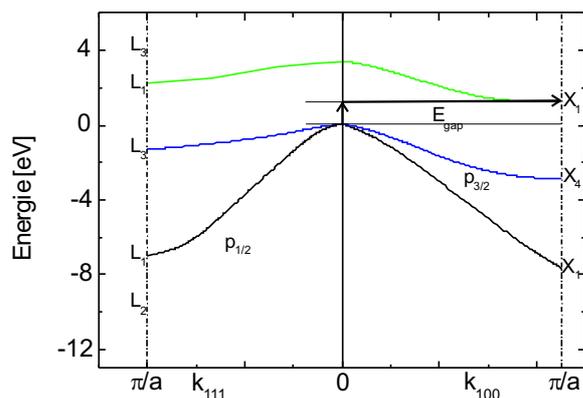


Abb. 4.28. Interband-Übergang in einem indirekten Halbleiter.

Beispiel 4.3 Vergleichen Sie den Impuls eines thermischen Phonons bei einer typischen Schallgeschwindigkeit von $5 \cdot 10^5$ cm/sec mit dem eines gelben Photons!

$$c_s = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar\Omega}{\hbar k} = \frac{E}{p}. \quad (4.32)$$

$$p = \frac{E}{c_s} = 8 \cdot 10^{-25} \text{ kg m sec}^{-1}, \quad (4.33)$$

$$p = \hbar k = 1,1 \cdot 10^{-27} \text{ kg m sec}^{-1}, \quad (4.34)$$

also liegt der Impuls eines thermischen Phonons mehr als eine Größenordnung über dem von gelbem Licht (2 eV).

4.8 Aufgaben und Lösungen

Aufgabe 4.1 Wie unterscheiden sich Elektronenaffinität und Austrittsarbeit voneinander?

Lösung. Die Elektronenaffinität ist die Energie, die erforderlich ist, um ein Elektron von der Unterkante des Leitungsbandes zum Vakuumlevel anzuregen, während die Austrittsarbeit von der FERMI-Kante nach Unendlich gezählt wird.

Aufgabe 4.2 Was versteht man unter einem Halbleiter mit einer direkten und einer indirekten Bandlücke? Zeigen Sie graphisch je ein Beispiel! Beachten Sie die Krümmung der Bänder! Erklärung!

Aufgabe 4.3 Wie hoch ist die Plasmafrequenz für Halbleiter? Die Ladungsträgerdichte schwankt zwischen $10^{12} \leq n \leq 10^{20} / \text{cm}^3$. Vergleichen Sie diese Werte mit den Frequenzen für den VIS-Bereich!

Lösung.

$$10 \text{ GHz} \leq \omega_p \leq 10^{14} \text{ Hz}. \quad (1)$$

Die Absorptionskante der Halbleiter wird meist durch die Größe der Bandlücke bestimmt. Für Frequenzen, die Energien kleiner als die Bandlücke entsprechen, ist der Halbleiter „durchsichtig“ (Ultrarot-Durchlässigkeit). Für hochdotierte Halbleiter rutscht die FERMI-Kante in das Leitungsband, und wir haben metallische Verhältnisse.

Aufgabe 4.4 Die Zustandsdichte \mathcal{D} ist proportional zu $m_{\text{eff}}^{3/2}$. Was bedeutet das für die Dichten der Löcher und Elektronen in Valenz- und Leitungsband, wenn das Verhältnis der effektiven Massen in GaAs 9,7 ist?

Lösung.

$$\mathcal{D}(E) = \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt[3]{E - E_g}. \quad (1)$$

$$\frac{m_{h,\text{eff}}}{m_{e,\text{eff}}} = 9, 7 \Rightarrow \frac{\mathcal{D}_{\text{VB}}}{\mathcal{D}_{\text{CB}}} = 30, 3. \quad (2)$$

Aufgabe 4.5 In einem n -Si-Kristall mit $E_{\text{Gap}} = 1,11$ eV sei die Donatorkonzentration $n_{d,0} 10^{18}/\text{cm}^3$, ihre Ionisierungsenergie $E_{\text{Ion}} = 10^{-2}$ eV. Wie groß ist bei RT (0,025 eV) die Konzentration der Leitungselektronen?

Lösung. Die Elektronendichte eines extrinsischen Halbleiters hängt ab von der Konzentration der Donatoren, der FERMI-Energie und der Bindungs- oder Ionisierungsenergie E_d . Der Bruchteil nicht ionisierter Donatoratome ist

$$\frac{n_d}{n_d^0} = \frac{1}{2e^{(E_d - E_F)/k_B T} + 1}. \quad (1)$$

Die Donatoratome entsenden

$$n_e(T) = n_d^0 - n_d \quad (2)$$

pro Volumeneinheit in das Leitungsband, also ist der Bruchteil

$$\frac{n_d^0 - n_d}{n_d^0} = \frac{1}{2e^{(E_F - E_d)/k_B T} + 1} \quad (3)$$

ionisiert, näherungsweise:

$$n_e = 1/2 n_d^0 e^{-(E_F - E_d)/k_B T}, \quad (4)$$

also halb so viel wie bei der Erzeugung eines (beidseitig mobilen) Elektron/Loch-Paares, während die FERMI-Energie bei $T = 0$ K genau in der Mitte zwischen $E_g - E_d$ liegt, also praktisch bei $1/2 E_g$:

$$E_F = 1/2(E_g + E_d) = 1/2(1,11 + 1,10) \text{ eV} = 1,11 \text{ eV} \quad (5)$$

$$n_d = 10^{18} \cdot e^{-(1,11-1,10)/0,025} = 10^{18} e^{-0,4} = 0,66 \cdot 10^{18} / \text{cm}^3. \quad (6)$$

Aufgabe 4.6 Wie hoch ist die Zustandsdichte im Leitungsband eines reinen Halbleiters 0,25 eV oberhalb der Bandkante ($m = m_e$)?

Lösung. Die Zustandsdichte pro cm^3 und $\Delta E = 1$ erg ist gegeben durch

$$\mathcal{D}(E) = \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_g}. \quad (1)$$

$$\mathcal{D}(E) = \frac{1}{(2\pi)^2} \left(\frac{2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-28}}{1,05^2 \cdot 10^{-54}} \right)^{3/2} \cdot \sqrt{0,25 \cdot 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ erg}^{-1} \text{ cm}^{-3}}. \quad (2)$$

$$\mathcal{D}(E) = 10,75 \cdot 10^{32} / (\text{erg} \cdot \text{cm}^3) = 1,72 \cdot 10^{21} / (\text{eV cm}^3). \quad (3)$$

$$\mathcal{D}(E) = 1,72 \cdot 10^{21} / \text{eV}. \quad (4)$$

Aufgabe 4.7 Die FERMI-Energie.

- Wahrscheinlichkeitsfunktion wofür?
- Besondere Werte bei?
- Ihre Lage im Metall und im Halbleiter.
- Ihre Wirkungsweise beim Zusammenfügen von Metallen und Halbleiter. Gehen Sie auf Kontaktspannung und Austrittsarbeit ein und beschreiben Sie qualitativ die Bandverbiegung beim Zusammenfügen von n - und p -Schicht.

Aufgabe 4.8 Welcher Prozentsatz der Donatoren eines n -dotierten Halbleiters ($n_D = 10^{18} / \text{cm}^3$) ist bei RT ionisiert, wenn die Gapenergie 0,5 eV und die Energie E_D der Donatoratome 0,45 eV beträgt? Effektive Masse der Elektronen gleich der Ruhemasse!

Lösung. Die Zahl der ionisierten Donatoren ist natürlich gleich der Zahl der Elektronen, die ans Leitungsband abgeliefert werden:

$$n_e = n_D \frac{1}{2e^{(E_F - E_D)/k_B T} + 1}, \quad (1)$$

wobei

$$E_F(T) = \frac{1}{2} (E_D + E_g) + \frac{1}{2} k_B T \ln \frac{n_D}{2n_0}, \quad (2)$$

$$n_0 = 2 \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \Rightarrow n_0 = 2,5 \cdot 10^{19} / \text{cm}^3. \quad (3)$$

$$\ln \frac{10^{18}}{2 \cdot 2,5 \cdot 10^{19}} = -3,91. \quad (4)$$

$$E_F = 0,425 \text{ eV}. \quad (5)$$

$$\frac{n_e}{n_D} = \frac{1}{2e^{-0,025/0,026} + 1} \approx 0,57, \quad (6)$$

also ist etwas mehr als die Hälfte der Donatoren ionisiert.

Aufgabe 4.9 Ein Halbleiter aus reinem Germanium hat folgende Werte für den spezifischen Widerstand:

- bei 145 °C: $\rho = 1 \Omega \text{ cm}$,
- bei 710 °C: $\rho = 3 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$.

Bestimmen Sie die Gapenergie E_g ! Gehen Sie dabei davon aus, daß die Beweglichkeit keine Temperaturabhängigkeit zeigt.

Lösung. Die spezifische Leitfähigkeit, der Kehrwert des spezifischen Widerstands, ist gegeben durch

$$\sigma = e_0(n_+\mu_+ + n_-\mu_-), \quad (1)$$

wobei die Beweglichkeiten nur schwach temperaturabhängig sind ($\mu \propto T^{-3/2}$), dagegen ist die Temperaturabhängigkeit der Dichte exponentiell:

$$n_+n_- = \text{const}T^3 \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right). \quad (2)$$

Also ist für die Temperaturabhängigkeit von ρ der BOLTZMANN-Faktor ausschlaggebend:

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T_1}\right) - \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T_2}\right); \quad (3)$$

$$E_g = 2k_B \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\rho_1}{\rho_2}. \quad (4)$$

Einsetzen liefert

$$E_g \approx 0,7 \text{ eV}. \quad (5)$$

Aufgabe 4.10 Bestimmen Sie die Größe der Delokalisation, also den Raumbedarf, eines wasserstoffähnlichen Elektrons, das von einem P-Atom an das Si-Gitter abgegeben wird ($m_{e,\text{eff}}/m_e \approx 0,3$; $\varepsilon \approx 12$)!

Lösung.

$$E_1 = -13,6 \frac{m_{e,\text{eff}}}{m_e} \frac{1}{\varepsilon^2} \approx 40 \text{ meV}. \quad (1)$$

$$r = 0,053 \frac{m_e}{m_{e,\text{eff}}} \varepsilon \approx 2 \text{ nm}. \quad (2)$$

Damit sind die BOHRschen Radien in diesem wasserstoffähnlichen System um den Faktor ε vergrößert, die Ionisationsenergien um $1/\varepsilon^2$ verkleinert, so daß sie in der Gegend von $k_B T$ liegen. Damit sitzt dieses Überschusselektron in einem flachen, am

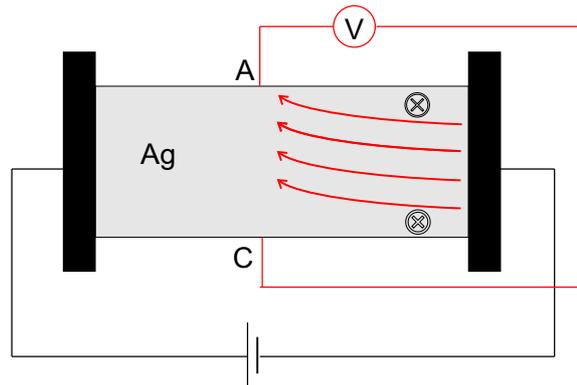


Abb. 4.29. Zum HALL-Effekt.

P-Atom lokalisierten Term, dem *Donatorterm*, und kann bereits thermisch gelöst werden, also um viele Größenordnungen leichter als eines der Bindungselektronen.

Innerhalb des Radius von 2 nm liegen etwa

$$\left(\frac{2}{a}\right)^3 \frac{4\pi}{3} r^3 = N_{\text{Si}} \quad (3)$$

Gitteratome, wenn a die Kantenlänge des Kubus ist, in den 8 Si-Atome hineinpassen. Bei einer Gitterkonstanten von $a \approx 5 \text{ \AA}$ wird $N \approx 100$.

Aufgabe 4.11 Ein stromdurchflossener Halbleiter wird senkrecht zur Stromrichtung in ein Magnetfeld gebracht. Bestimmen Sie die zwischen den Punkten A und B auftretende HALL-Spannung, bei der Stromdichte j und der Flußdichte B (Abb. 4.29)!

Lösung. Auf die bewegten Ladungsträger wirkt senkrecht zum Magnetfeld und zur Stromrichtung eine Kraft, die zum Ladungstransport in zwei Richtungen, je nach Polarität der Ladungsträger, Anlaß gibt. Durch diese Ladungsverschiebung entsteht ein elektrisches Feld E , und das Potential $U_{A,B} = Ed$ kann gemessen werden:

$$e_0 \mathbf{E} = e_0 [\mathbf{v} \times \mathbf{B}]; \quad (1)$$

da die Stromdichte definiert ist nach

$$\mathbf{j} = \rho \mathbf{v} = e_0 n \mathbf{v}, \quad (2)$$

mit n der Ladungsträgerdichte, ist auch

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{j} \times \mathbf{B}}{e_0 n}. \quad (3)$$

Für das Potential, eben die HALL-Spannung, gilt dann

$$U_{A,B} = U_H = \frac{jB}{e_0 n} d. \quad (4)$$

Anhand der HALL-Spannung kann man folglich die Dichte der Ladungsträger messen. Die Polarität von U gibt Aufschluß über die Polarität der Ladungsträger.

Aufgabe 4.12 Warum spielt der HALL-Effekt zur Bestimmung der Elektronendichte bei Metallen keine Rolle, sondern ist eine Domäne der Halbleitercharakterisierung?

Lösung. Der HALL-Koeffizient $R_H = 1/(e_0 n)$ ist für alle Metalle wegen der sehr hohen Elektronendichten viel zu klein. Daher wird der Effekt erst bei sog. Halbmetallen wie Bismut, ganz besonders aber bei Halbleitern von großer Bedeutung, in denen die Beweglichkeit der Ladungsträger teilweise um Größenordnungen höher ist als in Metallen. Höhere Beweglichkeit bedeutet Erreichen höherer Driftgeschwindigkeiten, womit die LORENTZ-Kraft, und damit die beim HALL-Effekt gemessene Ablenkung des Stroms, größer ist als bei Metallen.

Aufgabe 4.13 Bestimmen Sie die kritische Temperatur von GaAs bei einer Ladungsträgerdichte von $2,5 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$, einer Donatorendichte von $2,5 \cdot 10^{14}/\text{cm}^3$ und einer Gapenergie von 1,34 eV!

Lösung.

$$T_i = \frac{E_g}{2k_B \ln \frac{n_{e,C}}{n_d^0}}, \quad (1)$$

$$T_i = 620 \text{ K}. \quad (2)$$

Aufgabe 4.14 An der Grenzfläche Oxid/Si eines MOS-Transistors findet eine Bandverbiegung auf Grund der Bildung einer Raumladungszone statt. Wenn diese eine Ausdehnung von $x = 0$ bis $x = x_D$ hat und eine Dichte ρ : Wie sieht der Potentialverlauf als Funktion von x aus, bzw. umgekehrt gefragt: wie tief reicht die Raumladungszone ins Si hinein?

Lösung.

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{d\Phi}{dx} \right)^2 = 2 \frac{d^2\Phi}{dx^2} \frac{d\Phi}{dx} \Rightarrow \frac{d^2\Phi}{dx^2} = \frac{d}{dx} \left(\frac{d\Phi}{dx} \right) \cdot \frac{1}{2 \frac{d\Phi}{dx}}. \quad (1)$$

$$-2 \frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon} \frac{d\Phi}{dx} = \frac{d}{dx} \left(\frac{d\Phi}{dx} \right)^2 \Rightarrow -2 \frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon} \frac{d\Phi}{dx} dx = d \left(\frac{d\Phi}{dx} \right)^2. \quad (2)$$

$$\frac{2\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon} E dx = d(E^2) \Rightarrow \frac{2\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon} E x = E^2. \quad (3)$$

$$E = \frac{2\rho}{\varepsilon_0\varepsilon}x + C_1. \quad (4)$$

$$\Phi = -\frac{\rho}{\varepsilon_0\varepsilon}x^2 + C_1x + C_2. \quad (5)$$

Die Randbedingungen werden danach bestimmt, daß am Ende der Raumladungszone bei $x = x_d$

$$\frac{d\Phi}{dx} = 0 \wedge \Phi = 0, \quad (6)$$

also

$$\frac{d\Phi}{dx} = -2\frac{\rho}{\varepsilon_0\varepsilon}x_d + C_1 = 0 \Rightarrow C_1 = 2\frac{\rho}{\varepsilon_0\varepsilon}x_d \quad (7)$$

$$\Phi = 0 = -\frac{\rho}{\varepsilon_0\varepsilon}x_d^2 + 2\frac{\rho}{\varepsilon_0\varepsilon}x_d^2 + C_2 \Rightarrow C_2 = -\frac{\rho}{\varepsilon_0\varepsilon}x_d^2. \quad (8)$$

Damit wird für Φ

$$\Phi = \frac{\rho}{\varepsilon_0\varepsilon} \left(-x^2 + 2xx_d - x_d^2 \right) = -\frac{\rho}{\varepsilon_0\varepsilon} (x - x_d)^2. \quad (9)$$

Entsprechend für $x - x_d$ die Wurzel.

Literaturverzeichnis

- [1] E. Wigner, F. Seitz: *On the Constitution of Metallic Sodium*, Phys. Rev. **43**(5), 804 – 810 (1933)
- [2] C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics*, 4th ed., J. Wiley & Sons, New York, Chap. 10, p. 336
- [3] A. Sommerfeld, H. Bethe: *Elektronentheorie der Metalle*, Bd. 19 der Heidelberger Taschenbücher, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1967, Kap. 1, S. 13 ff.: E_F erweist sich nach partieller Integration der FERMISchen Verteilungsfunktion

$$\int_{E=0}^{\infty} f(E) dE = N$$

zu

$$\bar{U} = N \frac{3}{5} E_F \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right)$$

- [4] A. Sommerfeld, *ibid*, S. 15
- [5] C. Kittel: *ibid*, Chap. 7, p. 249 ff.
- [6] R.P. Feynman, R.B. Leighton, M. Sands: *The Feynman Lectures on Physics*, III, 6th edition, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1972 Kap. 13., und Kap. 2 u. 3
- [7] J. Linde, Ann. Phys. **5**, 15 (1932)
- [8] F. Seitz: *The Modern Theory of Solids*, McGraw-Hill, Inc. New York, N.Y., 1940
- [9] J.C. Slater, Rev. Mod. Phys. **6**, 209 (1934)
- [10] J.C. Slater: *Solid-State and Molecular Theory: A Scientific Biography*, J. Wiley & Sons, New York, N.Y., 1975, p. 116
- [11] C. Kittel: *ibid*, Chap. 10, p. 344
- [12] J.M. Ziman: *Einführung in die Festkörpertheorie*, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main und Zürich
- [13] G. Franz: *Niederdruckplasmen und Mikrostrukturtechnik*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 2004
- [14] C. Kittel: *ibid*, Chap. 11, p. 369 f.
- [15] Landolt-Börnstein: *Zahlenwerte und Funktionen*, XVIIa, Springer-Verlag, Berlin, 1982, S. 45 + 71
- [16] O. Madelung: *Physics of III/V Compounds*, J. Wiley & Sons, New York, N.Y., 1964
- [17] C. Kittel: *ibid*, Chap. 2, p. 76
- [18] T.B. Massalski, ed. of *Alloying Behaviour and Effects in Concentrated Solid Solutions*, Gordon & Breach Science Publishers, Inc., London, 1966, Chapter 4, §5, p. 164
- [19] C. Kittel: *ibid*, Chap. 2, p. 75

- [20] T.B. Massalski, *ibid*, Chapter 4 §5, p. 189
- [21] J.C. Slater: *Solid-State and Molecular Theory: A Scientific Biography*, Wiley-Interscience, New York, N.Y., 1975, p. 190 f.