

# **1. Einleitung**

## **1.1 Grundlagen der Materialwissenschaft**

### **1.1.1 Was ist Materialwissenschaft?**

### **1.1.2 Fokus auf Kristalle**

### **1.1.3 Grundlagen und Praxis der Materialwissenschaft**

### **1.1.4 Merkpunkte zu Kapitel 1.1 "Grundlagen der Materialwissenschaft"**

## **1.2. Materialwissenschaft und ET&IT**

### **1.2.1 MaWi und ET&IT-Produkte**

### **1.2.2 Was wir lernen wollen**

### **1.2.3 Wie wir lernen wollen**

### **1.2.4 Merkpunkte zu Kapitel 1.2 "Materialwissenschaft und ET&IT "**

## **1.3 Zusammenfassungen zu Kapitel 1**

### **1.3.1 Merkpunkte zu Kapitel 1 "Einleitung"**

### **1.3.2 Was man wissen muss**

# 1. Einleitung

## 1.1 Grundlagen der Materialwissenschaft

### 1.1.1 Was ist Materialwissenschaft?

#### Siegfrieds Schwert als Paradigma

- Siegfried schmiedet sein Schwert – so um **600 n.C.** Bei Wagner und in vielen Filmen schmilzt er das Eisen (oder den Stahl?) und gießt es dann in eine Form.
- Nach dem Erstarren muß er eigentlich das Ganze nur etwas sauber schleifen, die Schneide schärfen, einen Griff anbringen – und fertig.
  - Macht er aber nicht. Die Klinge wird jetzt erstmal geschmiedet. Das heißt, er macht es im Schmiedefeuer heiß, hämmert drauf rum, stößt die immer noch heiße Klinge zischend ins kalte Wasser (oder Öl? Urin? Drachenblut?), hämmert wieder ein bißchen drauf rum, und macht sonst noch alles mögliche.
- Warum tut er das? Weil die Eigenschaften eines nur gegossenen Schwerts schlecht wären:
- **Nur gegossen:** Weich, verbiegt sich, wird nicht scharf, hält die Schärfe nicht, ... Im Kampf gegen Drachen wird's peinlich im Wortsinn.
  - **Geschmiedet:** Hart aber elastisch, verbiegt sich nicht und bricht nicht. Sehr scharf und bleibt scharf. Drachen sind ausgestorben.

#### Wissenschaftliches Problem:

Beide Schwerter sind chemisch identisch.

**Aber:**

Ihre Eigenschaften sind sehr verschieden!

**Warum?**

- Merke zum ersten: Auch der frühe Material"wissenschaftler" konnte schon bei gegebener Chemie die Eigenschaft in einer gewissen, manchmal recht großen Bandbreite, verändern und einstellen. Er hat's aber nicht verstanden.
- Merke zum zweiten: Wissenschaft ist immer die Klärung der **Warum-Frage**.



Beispiele für Metallprodukte mit optimierten Eigenschaften.

- Heutzutage hat der Held statt eines Schwerts einen Golf GTI oder so was. Geändert hat sich aber nicht viel. Die Metallteile können bei gleicher Chemie sehr verschiedene Eigenschaften haben, je nachdem, was man (nach dem Gießen) mit ihnen so angestellt hat.
- Ganz nebenbei noch: Siegfried hat sein Schwert gar nicht gegossen. Er hat's "aus dem Vollen" mit dem Hammer in Form gebracht. Mehr dazu im [Link](#).

#### Das Notebook als Paradigma

- Wir zerlegen mal gedanklich ein Notebook oder Laptop in seine wesentlichen Bestandteile. Was wir finden, sind:
- Jede Menge Chips auf Platinen. Dann noch einige andere elektronischen Bauteile auf den Platinen (z.B. ...?).
  - Batterien oder besser Akkus.
  - **Komponenten** als "black boxes" wie flacher Bildschirm (**LCD**), Disk drives, ...
- Wir zerlegen mal gedanklich diese **Komponenten** in ihre Bestandteile. Was wir finden, sind:
- Jede Menge Chips, Diodenlaser, "magnetische" Scheiben, Lichtquellen, Flüssigkristalle, Glasscheiben (?) mit was Unsichtbarem drauf, ...
  - Nebenbei finden wir im Plattenspeicher noch einen Lesekopf, dessen Funktionsprinzip wir garantiert nicht verstehen, selbst dann nicht, wenn wir sämtliche Unterlagen über den exakten Aufbau mit all den verwendeten Materialien etc. bekommen (Hinweis: Physik-Nobelpreis 2007).
- Wir finden eigentlich nur Materialien und Elektrotechnik (es gibt elektrische Verbindungen zwischen "Black boxes") und Chips etc. Irgendwie und irgendwo muss aber auch noch Software sein. Aber so wie der Geist wohl nicht ohne Körper auskommt, gibt's auch keine Software ohne einen materiellen Träger derselben.

## **Fazit:**

**Im Laptop findet sich primär eine Menge Materialwissenschaft und -technik**

- Wir definieren damit Materialwissenschaft wie folgt:

**Materialwissenschaft**  
ist die Naturwissenschaft von den

**Eigenschaften** der Materialien,

den (physikalischen, chemischen,  
wirtschaftlichen oder sonstigen)

**Ursachen** dieser Eigenschaften,

und damit der wissenschaftlich begründeten

**Materialauswahl** ,

**Materialherstellung** und

**Materialanalyse**

**für technische Anwendungen.**

## 1.1.2 Fokus auf Kristalle

### Kristall = Ordnung

Materialien umfassen zunächst alles außer Vakuum. In der Regel konzentrieren wir uns auf halbwegs homogene Materialien, aber auch für viele Kombinationen halbwegs homogener Materialien. Die Hauptgruppen sind:

- **Gase und Plasma** (ionisiertes Gas) Ohne Plasmatechnik keine Mikroelektronik - trotzdem lassen wir das hier weg.
- **Flüssigkeiten**. Können im Zentrum der MaWi stehen (z.B. die "**Flüssigkristalle**"), lassen wir hier aber weitestgehend weg. Materialwissenschaftler, die bevorzugt mit Flüssigkeiten und Gasen arbeiten, kennt man auch unter dem Begriff "**Chemiker**".
- **Feststoffe** oder Festkörper.

Spannend sind auch Zwischenformen:

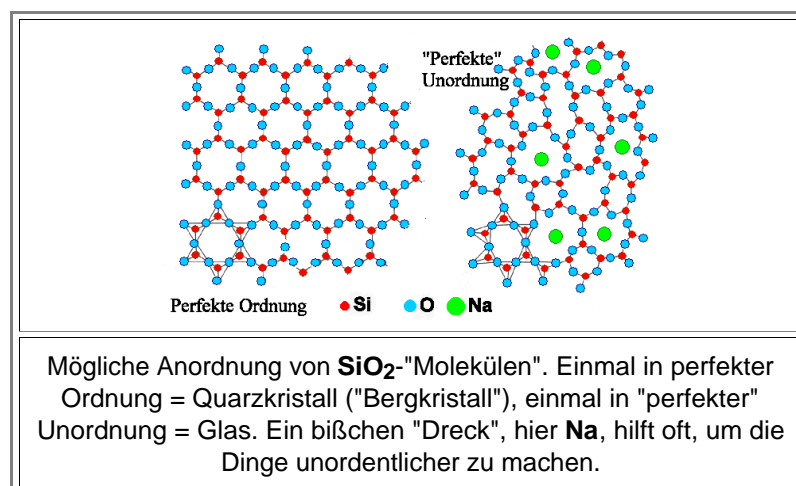
- Schleim = Biologie
- "Flüssigkristalle", Festkörper"elektrolyte", ..
- Schmelzen von Metallen und Halbleitern wie Si

**Festkörper** = primäres Thema dieser Vorlesung

Festkörper gibt's in zwei Extremen:

1. Anordnung der beteiligten Atome / Moleküle ist in perfekter Ordnung = **perfekter Kristall**. In der Nähe dieses Extrems kommen manche Edelsteine, z. B. der Diamant, und das für die Mikroelektronik benötigte Silizium.
2. Anordnung der beteiligten Atome / Moleküle in perfekter Unordnung. Diesem Extrem kommen manche amorphe Gläser und viele Kunststoffe = Polymere nahe.

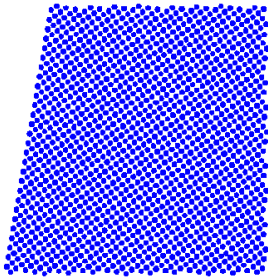
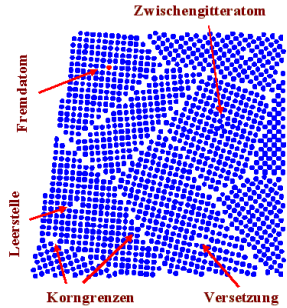
Der typische Festkörper liegt irgendwo zwischen den Extremen, ist aber eher halbwegs ordentlich aufgebaut als vollständig unordentlich.



Die Bilder erlauben eine erste Definition von Ordnung vs. Unordnung:

- Wieviel Bits braucht man zur Beschreibung? Perfekte Ordnung = kleinstmögliche Anzahl. Beim perfekten Kristall reicht es z. B. zu konstatieren: setze Baublock (= **SiO<sub>2</sub>**-Molekül) auf Koordinate **(0, 0, 0)**. Wiederhole auf Koordinaten **a · (h, k, l)**, **a** = Abstand, **h,k,l** = Integers. Für perfekte Unordnung: müssten wir dagegen einen Satz von **N** Vektoren (**N** = Zahl der Atome) angeben.

Das Thema hier in der Vorlesung werden überwiegend die nicht so ganz perfekten Kristalle sein:

	
<p style="text-align: center;"><b>Einkristall</b></p> <p>Perfekter Kristall (vorausgesetzt, man extrapoliert das Bild ins Unendliche). Oberfläche = Imperfektion. Halbwegs typisch für bestes <b>Si</b>.</p>	<p style="text-align: center;"><b>Polykristall</b></p> <p><i>Poly</i>-Kristall, aus kristallinen <b>Körnern</b> mit diversen Defekten oder Kristallbaufehlern. Halbwegs typisch für alle Gebrauchsmetalle etc.</p>

Wichtig ist jetzt der folgende Merkspruch:

## Merke

- Die meisten bekannten Materialien außerhalb der Welt der Biologie und der "Kunststoffe" sind Kristalle mit diversen Defekten, auch Kristallbaufehler genannt.
- Kristallbaufehler bestimmen viele Eigenschaften der Materialien.
- Kristallbaufehler ermöglichen "Materials Engineering" und machen deshalb Materialien interessant.

Der 2. Punkt erklärt nebenbei das Rätsel aus [Modul 1.1.1](#): Warum können Eigenschaften bei gleicher Chemie verschieden sein? Antwort: Die **Art und Zahl der Defekte** ist verschieden!

Besonders spannend (für Materialwissenschaftler) sind natürlich die Absonderlichkeiten, die nicht ins Schema passen, wie z.B. die amorphen Metalle oder Dinge wie "[Quasikristalle](#)", die wir hier aber ignorieren.

Hier mal einige wichtige Kristalle für die Elektrotechnik:

Wichtige Kristalle in der Elektrotechnik		
Halbleiter	Metalle / Leiter	Sonstige
<ul style="list-style-type: none"> <li>– <b>Si, GaAs, InP, GaP, GaN, Ge, ...</b></li> <li>– "CIS" (<b>CuInSe<sub>2</sub></b>), <b>CdTe</b>, ...</li> <li>– <b>SnO<sub>2</sub>, ZnO, ...</b></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– <b>Cu, Al, Ag</b> (Legierungen) für "Drähte"</li> <li>– <b>Au, W, Ta, ...</b> für spezielle Bauelemente</li> <li>– <b>Fe, Ni, Co</b> (und Legierungen davon) sowie <b>Co<sub>5</sub> Sm, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, ...</b> für "magnetische" Anwendungen</li> <li>– <b>TaSi<sub>2</sub>, NiSi<sub>2</sub>, ..</b> für Chips</li> <li>– <b>ITO</b> ("Indium Tin Oxide"), ...</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Dielektrika</li> <li>– Ferroelektrika</li> <li>– Piezomaterialien</li> <li>– "Schwingquarze"</li> <li>– Materialien für Widerstände, Heizer (z.B. <b>MoSi<sub>2</sub></b> oder Graphit)</li> <li>– Glimmer (?)</li> <li>– Supraleiter, insbesondere die Abkömmlinge von <b>YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub></b> (<b>Yttrium-Barium-Kupfer-Oxid</b>; ein paradigmatisches Material!)</li> </ul>

Wichtige amorphe Materialien in der Elektrotechnik		
Halbleiter	Kunststoffe	Sonstige
<ul style="list-style-type: none"> <li>– Amorphes <b>Si</b> (Solarzellen)</li> <li>– Organische Halbleiter ("<b>OLED</b>")</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– <b>PVC</b>, Teflon, ...</li> <li>– Isolation und "low <math>\epsilon</math>"</li> <li>– Leitende Polymere</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Photolacke ("Resists") für Chip- und Platinenherstellung.</li> <li>– Glas ("Bildröhre")</li> </ul>

### 1.1.3 Grundlagen und Praxis der Materialwissenschaft

#### Die wissenschaftlichen Grundlagen

■ Festkörper bestehen aus **Atomen**. Atome bestehen aus dem Atomkern (= Protonen und Neutronen) und **Elektronen**. Atome können ionisiert sein (Elektronenzahl ungleich Protonenzahl); Ionen findet man dann in jeder Kaffeetasse ( $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ;  $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ , ...). Im täglichen Leben kommen allenfalls noch elektrische und magnetische Felder inkl. **elektromagnetischer Wellen**, z.B. in Form von Licht = "**Photonen**" hinzu (und das Gravitationsfeld, das uns aber hier so gut wie nicht interessiert). Das war's Mehr gibt es im alltäglichen Leben nicht.

■ Nochmal zum Mitdenken: Um MaWi zu treiben brauchen wir nur

- Atome (und Ionen)
- Elektronen
- Photonen

Das war's.

- Das Problem (für ET&IT Studis) ist, dass man einzelne Atome **nur** mit der **Quantentheorie** beschreiben kann. Es gibt dazu nichts anderes, und was rauskommt ist immer perfekt.
- Mit bloßem Auge sichtbare Kristalle enthalten um die  **$10^{20}$**  Atome. Falls der Kristall überhaupt was "tut", kann er nicht am absoluten Temperaturnullpunkt sein. Was er bei endlichen Temperaturen (gern bei ca. **300 K** = Raumtemperatur) so macht fällt unter die **Thermodynamik**.
- Bei mehr als bestenfalls einigen **1.000** Atome sind nur noch "gemittelte" Aussagen möglich. Das macht dann die **statistische Thermodynamik**, die nebenbei noch die klassische Thermodynamik "erklärt".
- Quantentheorie und statistische Thermodynamik, mit noch ein bißchen Elektrodynamik und klassische Mechanik, ergibt dann die **Festkörperphysik**, die sich besonders gerne mit Kristallen beschäftigt - weil's einfacher ist.

■ **Materialwissenschaft** braucht alle diese Fächer (und noch viel mehr) als Grundlage. Aber wir brauchen nicht alles, was innerhalb der Physik dazu gemacht wird.

- Wir interessieren uns zum Beispiel nicht besonders für die Verfeinerung von Theorien, damit man endlich Dinge mit guter Genauigkeit **ausrechnen** kann, die man auch sehr einfach **messen** kann (z. B. Schmelzpunkte).
- Wir interessieren uns auch nicht besonders für aufregende Entwicklungen mit vielen Nobelpreisen, die aber voraussichtlich noch lange auf Anwendungen warten müssen (z. B. die Bose-Einstein Kondensation).
- Wir akzeptieren im Zweifel einfach so, dass die "Physiker" sich mit zum Teil erheblichem Aufwand durch komplexe Themen gepflügt haben, nur um zum Schluss ein ziemlich einfaches allgemeines Ergebnis zu erhalten (z.B. die Boltzmann- oder Fermiverteilung). Wir nehmen das Ergebnis und verzichten auf die Herleitung.

■ Dafür integrieren wir aber noch ein paar andere Disziplinen, die dem "reinen" Physiker ziemlich gleichgültig sind:

- **Ökonomie**. Es geht in der Ingenieurwissenschaft MaWi früher oder später immer um **Geld**. Bei der Solarenergie ist die Richtschnur ausschließlich der Preis für die mittels Solarzellen erzeugten **kWh**; ob dafür die neuesten und tollsten "Nano"strukturen verwendet werden, oder die gute alte **Si** Standardsolarzelle ist für den "Kunden" vollständig irrelevant.
- **Ökologie**. Versteht sich von selbst.
- **Ingenieurkultur** und **Technik**. Man braucht nicht nur das Prinzip, man muss es wirklich machen. Dabei ist erlaubt was funktioniert, auch wenn man nicht weiß warum. Man nennt das dann **Empirie**.
- Chemie, Elektrotechnik, (praktische) Informatik, und selbst eine Prise Jura (Patentrecht), gehören selbstredend auch noch dazu.

■ Alle Ingenieurwissenschaften waren mal mehr oder weniger Physik. Die Chemie ist nach 1920 im Prinzip Physik geworden, bei der Biologie wird man sehen.

- Falls der Abnabelungsprozess schon **100** Jahre her ist, wie bei der Elektrotechnik, ist das nicht mehr so stark im Bewusstsein.
- Der Abnabelungsprozess von "Materials Science and Engineering" (kann man nicht griffig übersetzen) liegt in England und den USA ca. **30** Jahre zurück; in Deutschland hat er viel später begonnen (wenn man die klassische Metallkunde mal außen vor läßt). Dies erklärt sowohl die noch relativ große Nähe der MaWi zur Physik / Chemie als auch die vielen Physiker / Chemiker in Deutschland, die eigentlich MaWi betreiben.

## Merke

- **An ihren Produkten sollt ihr sie erkennen.**
- **Spätestens wenn jede oder jeder es kaufen kann, wurde es von MaWis (und anderen Ing.) gemacht.**



## 1.1.4 Merkpunkte zu Kapitel 1.1 "Grundlagen der Materialwissenschaft"

### Materialwissenschaft ist:

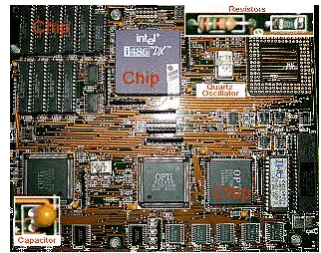
- Eine **Querschnittswissenschaft**. Sie beruht vor allem auf Physik, Chemie und Mathematik, hat aber auch starke ökonomische und ökologische Komponenten.
- Sie ist eine **Ingenieurwissenschaft** und ist anwendungs- und praxisorientiert
- Sie ist in ihrer Vorform **Materialkunde** so alt wie die Menschheit, denn die Beherrschung von Materialien differenzierte den Mensch vom Tier.
- Sie ist eine **Wissenschaft**, seit es **Quantentheorie** und **statistische Thermodynamik** (kurz: die moderne Physik) gibt.

### Materialwissenschaft

ist die Wissenschaft von den **Eigenschaften** der Materialien, den (physikalischen, chemischen, wirtschaftlichen oder sonstigen) **Ursachen** dieser Eigenschaften, und damit der wissenschaftlich begründeten **Materialauswahl**, **Materialherstellung** und **Materialanalyse** für technische Anwendungen.

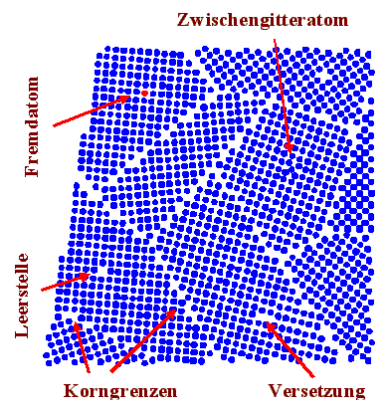
### Paradigmen der Materialwissenschaft sind:

- **Siegfrieds Schwert**: Mechanische Eigenschaften und Gefüge.
- **Moderne Energietechnik**: Solarzellen, Brennstoffzelle, Windmühlenflügel.
- **Mikrochip**: Halbleiterbeherrschung und Integrationstechnik.
- **Notebook**: außer Mikrochips noch "Liquid Crystal Display" (**LCD**), **Li-Ionen-Akku**, **DVD**-Datenträger, Laserdiode, Schwingquarze, ...
- **???**: Setzen Sie Ihr Lieblingsprodukt ein.



Wir konzentrieren uns auf Festkörper, davon auf die Untermenge Kristalle (mit Defekten); damit decken wir einen großen Teil der für die **ET&IT** wichtigen Materialien ab.

- **Halbleiter**:  
**Si, GaAs, InP, GaP, GaN, Ge, ...**  
"CIS" (**CuInSe<sub>2</sub>**), **CdTe, ...**  
**SnO, ZnO, ...**
- **Metalle / Leiter**  
**Cu, Al, Ag** (Legierungen) für "Drähte"  
**Au, W, Ta, ...** für spezielle Bauelemente  
**Fe, Ni, Co** (Legierungen); **Co<sub>5</sub>Sm, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, ...** für "magnetische" Anwendungen.  
**TaSi<sub>2</sub>, NiSi<sub>2</sub>, ...** für Chips  
**ITO** ("Indium Tin Oxide") für durchsichtige Leiter (**LCD**, Solarzelle, ...)
- **Keramiken**:  
Dielektrika, Ferroelektrika, Piezomaterialien, "Schwingquarze" etc.



### Links zum Thema: Grundlagen der Materialwissenschaft

[MaWi I, Kapitel 1](#)  
[Was heißt und zu welchem Ende studiert man Materialwissenschaft?](#)  
[Powerpoint-Präsentation zu MaWi allgemein](#)  
[Magische Schwerter](#)  
[Semiconductor Technology](#); Kapitel 1  
[Kristalle im Detail](#); Kapitel 3 MaWi I  
[Edelsteine und Kristalle](#)



## 1.2. Materialwissenschaft und ET&IT

### 1.2.1 MaWi und ET&IT-Produkte

Dieser Modul ist im wesentlichen direkt vom Hyperskript "[Semiconductor Technology](#)" für die MaWi-Bachelor übernommen

Diesen Modul kann man ignorieren; er ergänzt, was in Kapitel 1.1 bereits ausgeführt wurde.

#### General Remarks

Here we look at **products** containing semiconductor technology, i.e. small but essential part of electrical engineering. Analyzing this products leaves us with **components** and finally with **materials** and **processes** for semiconductor technology - we run into materials science at its finest.

- **Products** we define simply as something you and I **do** buy or at least **could** buy. We also include services in this category.
- **Components** are whatever one finds inside a product; e.g. "**Chips**", **light emitting diodes (LED's)**, or **liquid crystal displays (LCD's)**
- At least some components of our products of interest are made from **semiconductors**. What we want to learn in this course then is simply
  - Which Semiconductors do we use?
  - How do we make the component we want?

These questions go deeper then it may appear on first sight. Let's look at two examples:

So we use **Si** for our component "chip". But just saying **Silicon** is not good enough.

- Do we use single-crystalline **Si**, poly-crystalline **Si** or amorphous **Si**? Or perhaps nano-crystalline **Si** with some amorphous regions?
- If we use single crystalline **Si**, do we go for **Czochralski**-grown (**CZ**) single-crystals or for **float zone (FZ)** single-crystals, or possibly just for an **epitaxial layer**?
- OK - we take the **CZ** wafer. What doping type would you like? **p** - or **n**-type? All right, we take the **n**-type, well done - thank you very much.
- Sorry, we're not done yet. Would you prefer **P**-doping or **As**-doping? Or may we recommend today's special: **Sb**-doping? And what kind of interstitial oxygen concentration may I offer to you? We have a large selection for every taste.
- You get the drift. And as in any good restaurant, you will "taste" the difference. What you get as a component depends on your detailed specification.

Now let's make a solar cell. From **Si** or from something else?

- In fact, we make (and you and I can buy it) solar cells from all kinds of **Si** mentioned above, but also from **GaAs**, from **CuInSe<sub>2</sub>**, from **CdTe**, from **TiO<sub>2</sub>** and from a growing number of other semiconductors and combinations of different semiconductors.

Why, oh why are we doing this? It seems to make life so complicated. Can't we decide on the best material and process for solar cells and be done with it?

- Well, being the boss of a large solar cell company, you actually must make this decision - you can not possible run a multitude of factories, each with its own materials and processes; you must make a choice for one, or maybe just two basic product lines.
- The same is true for your competitor. If his choice is different from yours, the market will tel in good time, which one of you guys made the **better** choice.

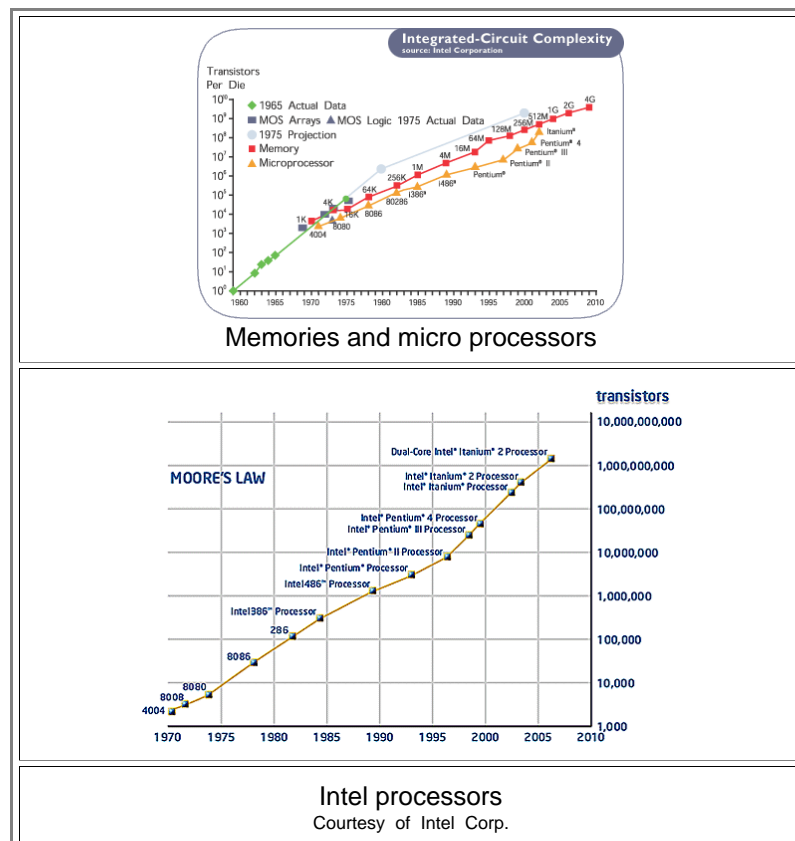
In other words: if we look at products, we do not just look at technical topics, we actually look at economical issues! **Money**, not Nobel prizes is the decisive factor in the end!

## Products, Components and Materials

- As a human being, you encounter all kinds of products and services all the time - and you rarely think about what is hidden behind the obvious. You pick up your (cell)phone, dial a number or press a button, and expect that within seconds you will be able to talk to the person of your choice - whoever and wherever that person might be.
- If a regular human being gives the "behind the obvious" any thoughts, he or she will probably conclude, in the words of **Dave Barry**, "that cell phones are operated by **magic**".
  - As a (budding) Materials Scientist and Engineer, you know better. Behind the obvious is semiconductor technology. Not exclusively, and not always, but "immer öfter" (ever more often).
- Note that not all that long ago (for elderly professors) - in the **1950** ties - the number of semiconductor products was exactly zero.
- Now we have such a large diversity of products, components and semiconductors all around us that we can hardly do more than scratch the surface in this course.

## Markets and Growth

- The very first semiconductor products intentionally made (i.e. based on understanding what is going on) hit the market in the late fifties / early sixties of the **20th** century - in the form of "transistors", a word not used for a transistor per se, but for a **transistor radio**.
- This was an unbelievable big **product** achievement, because, for the first time in human history it enabled everybody to make a lot of noise in public - without any skills and exertion. Of course, the transistor radio was an instant success.
  - A portable, battery-run "transistor" contained about **20 (Ge)** transistors, already some progress in comparison to your big and heavy home radio, that may have contained about **10** vacuum tubes as active elements.
- Putting several transistors on one piece of **Si**, i.e. making an **integrated circuit (IC)**, was the next big (double) step in technological development; it consisted of switching to **Si** as base material and in finding ways for **integration**.
- Since then semiconductor technology is an unprecedented success story - it is now (**2007**) arguably the world-wide biggest industry with respect to product penetration.
- The key word in this respect is "**Moore's law**", simply stating that any quantitative measure of progress in **IC** technology grows exponentially "forever" with growth rates in the **30 %** range.
- Typical measures are, for example, the number of transistors on one chip, almost the same as the number of bits one can store in one memory chip. What that looks like is shown in the figure below - note the logarithmic scale



- The implications of exponential growth for by now more than **40** years are staggering - use the [link](#) if you want to have just a flavor of this. We will just look at two points in this context:

- The world has changed in a major way in the last **20** years or so because of semiconductor technology. Think about this yourself. *Hint:* Consider what hides behind catch words like "Internet", "electronic warfare", "Resonance tomography", "globalization", "energy crisis", ....., in technical, social and political terms.
- Exponential growth *never* continues forever. In fact, since about **1985** serious people believed (or actually tried to prove) that it will be over soon. When it will be over, meaning that growth rates come down to "normal" values of a few percent, all kinds of problems might occur - witness the bursting of the (stock market) "Internet bubble" in **2000** or the bursting of the USA real estate bubble right now (Aug. **2007**) - all caused by the sudden end of exponential growth. If we are lucky, we will have a "soft landing" in the **IC** business; if we are even luckier, the foreseeable slack in the **IC** business will be compensated for by growth in other areas of semiconductor technology, e.g. **solar cells**.
- ▶ Where does this leave *you*? If the **30%** per year growth rate peters off, will there be jobs? Is it sensible to learn about semiconductor technology now when it soon will be "over"?
- For an answer, look at the German car industry. Seen with semiconductor industry eyes, technical progress in making cars in the last **40** years or so was close to zero - compared to semiconductor products. A factor of two in total performance progress (top speed, gas consumption, ..) in these **40** years is already seen as enormous progress. Compare with memory chips: **1978: 16 kbit**, **2007: 16 Gbit**; improvement factor  **$10^6$** .
- Yes - but: The car industry is still the largest industrial branch in Germany with lots of jobs....

## 1.2.2 Was wir lernen wollen

### Das Umfeld

Was müssen Bachelor der Elektrotechnik und Informationstechnik über Materialwissenschaft wissen? Das weiß niemand so genau - Erfahrungswerte liegen noch nicht vor. Beim alten Diplomstudiengang gab es eine klare Vorgabe: Alles was in den folgenden Hyerskripten steht:

- [Einführung in die Materialwissenschaft I](#) (MaWi I)
- [Einführung in die Materialwissenschaft II](#) (MaWi II)
- [Electronic Materials](#) (Elmat)

Das sind **8 SWS** Vorlesungen und **3 SWS** Übungen. Dazu kam - je nach Vertiefungsrichtung - noch um die **6 SWS** "Halbleitertechnologie" und möglicherweise noch **3 SWS** "Sensorik".

Für Bachelor sind es jetzt **3 SWS** Vorlesung und **2 SWS** Übungen. Einschränkungen gegenüber dem alten Umfang sind unvermeidlich

Um einen ersten Eindruck über den prinzipiellen Lernstoff zu geben, sind hier die Inhaltsverzeichnisse der obigen Hyerskripten aufgeführt.

MaWi I	MaWi II	Elmat
1. Einleitung	1. Einleitung	1. Introduction
2. Vom Atom zum Festkörper	2. Elektronen in Festkörpern	2. Conductors
3. Perfekte Kristalle	3. Struktur von Kristallen	3. Dielectrics
4. Reale Kristalle	4. Periodisches Potential und Bänder	4. Magnetic Materials
5. Thermodynamisches Gleichgewicht	5. Halbleiter	5. General Silicon Technology
6. Kinetik	6. Halbleiterkontakte und Bauelemente	6. Materials and Processes for Silicon Technology
7. Mechanische Eigenschaften I		
8. Plastische Verformung von Kristallen		
9. Amorphe Materialien		
10. Materialalterung		


Was davon ist nicht wirklich wichtig für einen **ET&IT** Studierenden?




- OK - wir streichen "*Mechanische Eigenschaften*" weitgehend. Dann noch "*Materialalterung*", obwohl das eigentlich ein heißes Thema der **ET** ist (Wie lange "leben" die derzeit nagelneuen **OLED** Fernseher?)
- Wir werden *Quantentheorie*, *Thermodynamik* und *Kinetik* nur streifen, aber nicht ganz weglassen, und uns bei "*perfekten und realen Kristallen*" stark einschränken, ähnlich bei *Elektronen in Festkörpern*, *Struktur von Kristallen* und *periodisches Potential und Bänder*.
- Wir werden diese Themen aber nicht ganz weglassen, denn ein gewisses Verständnis der fundamentalen Prinzipien ist uns wichtiger als eine reine Rezeptesammlung.





### Beispiele zum Nachdenken




Wir betrachten ein beliebiges Produkt der Elektrotechnik und fragen uns was passiert wenn wir es nicht bei Raumtemperatur betreiben, sondern bei sehr tiefen oder sehr hohen **Temperaturen T**.

- Wir übergehen die trivialen Dinge, wie das Schmelzen von Lötzinn und stellen fest, dass ein gutes altes Röhrenradio eigentlich auch bei Temperaturen  $T = 0\text{ °C} \pm 200\text{ °C}$  noch laufen würde, wären alle Produkte mit Halbleitern schon längst vor Erreichen der Extremtemperaturen ihren Geist aufgegeben hätten. Warum? Weil Halbleiter in ihren Eigenschaften im Großen und Ganzen *exponentiell* auf **T** reagieren, die altmodischen Materialien in der Regel aber nur *linear*.
- Warum ist das so? Weil wir hier das Wirken der *Thermodynamik* (zusammen mit einem wichtigen Prinzip der *Quantentheorie*) erleben. Wir können moderne Produkte und Komponenten der **ET** nicht mal ansatzweise verstehen, wenn wir diese beiden Fundamente der Materialwissenschaft komüplett weglassen.

-  Ist ein flacher Bildschirm ein Produkt der **ET**? Wenn man diese Frage bejaht, hat man zumindest Teile der Optik in die **ET** integriert.

  -  Ist eine **LED**, eine "light emitting diode" ein Produkt der **ET**? Wenn man diese Frage bejaht...
  -  Gehören "Lichtleitfasern" oder optische Kommunikation ganz allgemein, zur **ET&IT**? Wenn man diese Frage bejaht...
-  Was verknüpft **Optik** (gekennzeichnet durch Materialien mit einem Brechungsindex  $n$ ) mit **MaWi** und **ET**?

  -  Ganz schlicht die Beziehung  $n(\omega) = [\epsilon_r(\omega)]^{1/2}$  mit  $\epsilon_r$  = "Dielektrizitätskonstante" des Materials. Wir haben schon berücksichtigt, dass  $\epsilon_r$  nicht wirklich konstant ist, sondern eine Funktion der (Kreis) Frequenz  $\omega$  des elektrischen Feldes, das auf's Material einwirkt.
  -  Nehmen wir noch dazu, dass  $\epsilon_r(\omega) = \epsilon'_r(\omega) + i\epsilon''_r(\omega)$  eine **komplexe** Funktion ist, die dann " **dielektrische Funktion** " heißt, enthält  $\epsilon_r(\omega)$  alles was man über das Verhalten des Materials in elektrischen Feldern jeder Frequenz (also auch für Licht;  $\omega$  im  $10^{15}$  Hz Bereich) wissen muss.
  -  Die Frage ist natürlich: Können wir die dielektrische Funktion für ein gegebenes Material **ausrechnen** oder zumindest Grundsätzliches dazu aussagen? Die Antwort ist: Wir können - aber nur wenn wir erstmal sehr grundsätzlich den atomaren Aufbau der Materie anschauen.
-  Ist die Solarik, die Erzeugung elektrischer Energie, Teil der **ET**?

  -  Wenn man diese Frage bejaht, hat man nicht nur (wie bei Chips und **LED**'s) die Halbleiterphysik, -technologie und -produktion (also die Halbleiter **MaWi**) in die **ET** integriert, sondern auch die Thematik "Wie produziere ich **> 1 m<sup>2</sup>/min** Solarzellen zu geringen Kosten?
  -  Neuartige Prozesse und Materialien ("**CIS**", **CdTe**, ...) tauchen auf. Warum? Wieso ist man nicht mit **Si** und den bekannte Technologien zufrieden?
  -  Die Antwort führt uns zurück auf den allerersten Modul. Wir brauchen sehr spezielle **Eigenschaften** der Solarhalbleiter, die das Grundmaterial zwar haben könnte, aber nicht unbedingt hat. Es geht darum, die notwendigen Eigenschaften **billig** herzustellen.

### 1.2.3 Wie wir lernen wollen

Wie wird der Stoff gelernt? Das ist dem Professor eigentlich egal. Jede und jeder kann das nach ihrer oder seiner Weise tun. Man kann sich aber auch helfen lassen.

- Denn das Sprichwort weiß: Steter Tropfen höhlt den Stein, und: Einmal ist keinmal. Jeder der schon mal gelehrt oder gelernt hat kann das nachvollziehen. Neue und vor allem abstrakte Dinge versteht man frühestens beim **2. Mal** (und die Quantentheorie eher noch später).
- Es gibt aber kein offizielles **2. Mal** für **ET&IT** Studierende.

**Deshalb werden in dieser Vorlesung die  
wesentlichen Punkte  
mehrfach auftauchen.**

- Erstmal vielleicht mal nur so nebenbei. In einem späterem Kapitel dann gründlich, und noch später möglicherweise noch ein drittes Mal in einem etwas anderen Zusammenhang.
- Das mag dem eher linear denkenden ET&IT Studie etwas chaotisch erscheinen, aber der Wahnsinn hat System: Man nennt es *Entropie* = Maß für Unordnung; und etwas Unordnung macht das Leben leichter - sagt der **2. Hauptsatz der Thermodynamik**, den wir jetzt schon mal ganz beiläufig angesprochen haben.

Konkrete Lernhilfen sind:

- Besuch der *Vorlesung* und aktive Mitarbeit (z. B. Fragen stellen / Fragen beantworten). Insbesondere aber irgendwie mitschreiben und aus den Notizen später selbst ein ordentliches "Skript" machen. Wer erwartet, dass reines Abschreiben dessen was auf der Tafel steht ein kohärentes Skript ergibt, ist an einer Universität fehl am Platz.
- Besuch der *Übungen* und aktive Mitarbeit. Im Zweifel wichtiger als Besuch der Vorlesung; bringt aber nur was, wenn man halbwegs vorbereitet ist.
- Eigenständiges Erarbeiten des Stoffes. Muss man selbst dann tun, wenn man Vorlesungen und Übungen "abgesessen" hat. Dazu gibt es dieses Hyperskript und die vielen Querverweise dazu. Man kann sich aber auch eines oder mehrere der empfohlenen **Bücher** besorgen.

Wer Hyperskripte benutzen will tut gut daran, sich die Regeln anzuschauen:

- **Hervorhebungen im Text** haben alle eine bestimmte Bedeutung

**Schwarz und fett:** Wörter die "Index" = Stichwortverzeichnis auftauchen.  
**Rot, kursiv und fett:** Wörter, die im "Dictionary" oder im Englisch - Deutsch Wörterbuch auftauchen; i.d.R. nur bei englische Hyperskripten aktiviert.  
Übersetzung wird eingeblendet falls der Cursor auf das Wort zeigt.  
**Rot und fett:** Namen die im Namensverzeichnis auftauchen  
**Rot und kursiv:** Betonung, Heraushebung eines Schlüsselwortes.  
**Blau (und oft kursiv):** Redaktionelle Hinweise (z. B. zur Schreibweise von Formeln).

- **Inhaltsmatrix:** das komplette Verzeichnis aller Module in allen **5 Strängen**. Hier findet mans alles, ohne ggf. die Links suchen zu müssen.
- **Ebenen und Stränge:** Es gibt drei Hauptebenen: *Basics* - was man eigentlich schon wissen sollte; *Rückgrat* - der Stoff der zu lernen ist, und "*Advanced*" - weiterführende Themen. Die Rückgratebene hat vier getrennter Stränge: Rückgrat 1 = Kernstoff, Rückgrat 2 = Zusatzstoff, "Illustrations" = zusätzliche Bilder, Graphiken etc., und Übungen.
- **Automatisch erstellte Listen** mit Zugriff über Menu:
  - **Indexliste** = Stichwortverzeichnis
  - **Namen** = Namensverzeichnis
  - **Abkürzungen** = Abkürzungsverzeichnis
  - (**Dictionary** = Englisch - Deutsch Wörterbuch für schwierigere Begriffe)

Wichtig ist noch "**Laufendes Semester**" im Menu

- Hier finden sich Termine. Räume, Modalitäten (z.B. zu Übungen / Prüfungen), Neuigkeiten, etc.

#### 1.2.4 Merkpunkte zu Kapitel 1.2 "Materialwissenschaft und ET&IT "

■ Für dieses Unterkapitel genügt ein Merkpunkt:

**Ohne Materialwissenschaft gäbe es  
nicht viel Elektrotechnik und  
gar keine Elektronik / Informationstechnik**



## 1.3 Zusammenfassungen zu Kapitel 1

### 1.3.1 Merkpunkte zu Kapitel 1 "Einleitung"

Im Grunde genügt ein Merkpunkt:

- Ein paar weitere können aber nicht schaden:

**Materialwissenschaft ist**

- Eine **Querschnittswissenschaft**. Sie beruht vor allem auf Physik, Chemie und Mathematik, hat aber auch starke ökonomische und ökologische Komponenten.
- Sie ist eine **Ingenieurwissenschaft** und ist anwendungs- und praxisorientiert
- Sie ist in ihrer Vorform **Materialkunde** so alt wie die Menschheit, denn die Beherrschung von Materialien differenzierte den Mensch vom Tier.
- Sie ist eine **Wissenschaft** seit es **Quantentheorie** und **statistische Thermodynamik**, kurz die moderne Physik gibt.

Paradigmen der Materialwissenschaft sind

- Siegfrieds Schwert** - mechanische Eigenschaften und Gefüge.
- Moderne Energietechnik**: Solarzellen, Brennstoffzelle, Windmühlenflügel
- Mikrochip** - Halbleiterbeherrschung und Integration
- Notebook** - Außer Mikrochips noch "Liquid Crystal Display" (**LCD**) **Li**-Ionen Akku, **DVD** Datenträger, Laserdiode, Schwingquarze, ...
- ??? Ihr Lieblingsprodukt.

Wir konzentrieren uns auf Festkörper; Untermenge Kristalle (mit Defekten), und decken damit einen großen Teil der für die **ET&IT** wichtigen Materialien ab.

**Halbleiter:**

**Si, GaAs, InP, GaP, GaN, Ge, ...**  
"**CIS**" (**CuInSe<sub>2</sub>**), **CdTe**, ...  
**SnO, ZnO, ...**

**Metalle / Leiter**

**Cu, Al, Ag** (Legierungen) für "Drähte"  
**Au, W, Ta, ...** für spezielle Bauelemente  
**Fe, Ni, Co** (Legierungen); **Co<sub>5</sub>Sm, Nd<sub>2</sub> Fe<sub>14</sub>B**, ... für "magnetische" Anwendungen.  
**TaSi<sub>2</sub>, NiSi<sub>2</sub>**, .. für Chips  
**ITO** (Indium -Tin-Oxide) für durchsichtige Leiter (**LCD**, Solarzelle, ...)

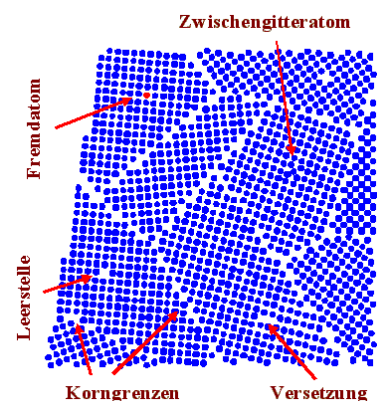
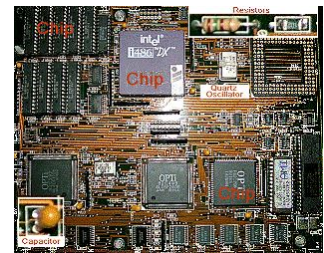
**Keramiken :**

Dielektrika, Ferroelektrika, Piezomaterialien, "Schwingquarze" etc.

Ohne Materialwissenschaft gäbe es nicht viel Elektrotechnik und gar keine Elektronik / Informationstechnik

#### **Materialwissenschaft**

ist die Wissenschaft von den **Eigenschaften** der Materialien, den (physikalischen, chemischen, wirtschaftlichen oder sonstigen) **Ursachen** dieser Eigenschaften, und damit der wissenschaftlich begründeten **Materialauswahl**, **Materialherstellung** und **Materialanalyse** für technische Anwendungen.



Links zum Thema: **Grundlagen der Materialwissenschaft**

[MaWi I, Kapitel 1](#)

[Was heißt und zu welchem Ende studiert man Materialwissenschaft?](#)

[Powerpoint-Präsentation zu MaWi allgemein](#)

[Magische Schwerter](#)

[Semiconductor Technology](#); Kapitel 1

[Kristalle im Detail](#); Kapitel 3 MaWi I

[Edelsteine und Kristalle](#)

### 1.3.2 Was man wissen muss

■ Für die Prüfung muss man eigentlich fast gar nichts aus diesem Kapitel wissen.

- Wer sich aber als **ET&IT**-Ingenieur selbst ernst nimmt, sollte aber am Ende der Vorlesung im Bereich des *Allgemeinwissens* die folgenden Stichworte schon irgendwie einordnen können; auch so ungefähr historisch und in Bezug auf ihre Bedeutung (gemessen in Umsatz).

#### ■ Halbleiter

- **Chips:** Hauptmaterial; seit wann? Wieviel Transistoren pro Chip heute/vor 20 Jahren? Was kam vor Chips? (Seit wann gibt es Radio, Fernsehen?)
- **Halbleiterprodukte:** Was macht man noch aus Halbleitern? Seit wann? Wo geht's hin?
- Wichtige **Halbleitermaterialien**? Hauptverwendungszweck?

#### ■ Produkte

- **Flache Bildschirme:** Arten und Funktionsprinzip? Warum sind es relativ junge Produkte? Was war vorher? Schlüsselmaterialien / Technologien?
- **Solarzellen:** Materialien, Prinzipien, Grenzen und Probleme, Potential?
- **Speicher:** Prinzipien und Materialien, Entwicklung, Besonderheiten? (Hinweis: Nobelpreis 2008).
- usw.

■ Hier noch ein paar "einfache" Fragen. Antworten finden sich ggf im Laufe der Vorlesungen

<a href="#">Fragebogen</a>
Einfache Fragen zu 1

## **2. Bindungen und einige Eigenschaften der Festkörper**

### **2.1 Bindungspotentiale und erste Eigenschaften**

#### 2.1.1 Das Bindungspotential

#### 2.1.2 Bindungspotentiale, Federn und Elastizitätsmodul

#### 2.1.3 Bindungspotentiale und weitere Eigenschaften

#### 2.1.4 Vom Bindungspotential zum Kristall

#### 2.1.5 Merkpunkte zu Kapitel 2.1 "Bindungspotentiale und erste Eigenschaften"

### **2.2 Bindungstypen und Eigenschaften**

#### 2.2.1 Die Ionenbindung

#### 2.2.2 Die kovalente Bindung

#### 2.2.3 Die Metallbindung

#### 2.2.4 Sekundäre Bindung und Verallgemeinerung

#### 2.2.5 Merkpunkte zu Kapitel 2.2 "Bindungstypen und Eigenschaften"

### **2.3 Essenz der Quantentheorie**

#### 2.3.1 Bindungszustände für Elektronen und Folgerungen

#### 2.3.2 Wellenfunktion und Schrödingergleichung

#### 2.3.3 Zustände, Wellen, Energie und Impuls

#### 2.3.4 Merkpunkte zu Kapitel 2.3 "Essenz der Quantentheorie"

#### 2.4.1 Das Atom und seine Elektronenhülle

### **2.5 Zusammenfassungen zu Kapitel 2**

#### 2.5.1 Merkpunkte zu Kapitel 2 "Bindungen und einige Eigenschaften der Festkörper"

#### 2.5.2 Was man wissen muss

## 2. Bindungen und einige Eigenschaften der Festkörper

### 2.1 Bindungspotentiale und erste Eigenschaften

#### 2.1.1 Das Bindungspotential

##### Bindungspotentiale verstehen

- Wir steigen eine Höhe  $h$  die Treppe hoch und haben die **potentielle Energie**  $U = m \cdot g \cdot h$  gewonnen ( $g$  = Erdbeschleunigung,  $m$  = Masse).
- Genauer gesagt war es mechanische potentielle Energie; außerdem haben wir ohne nachzudenken den **Nullpunkt** der Höhenskala auf die Ausgangshöhe gelegt. Wir befinden uns jetzt auf dem Potentialniveau oder kurz auf dem **Potential**  $U(h)$ ; man sagt auch, wir "**haben**" dieses Potential.
  - Der Zuwachs an Potential oder potentieller Energie kommt von einer Arbeitsleistung = Kraft ( $F$ ) mal Weg ( $r$ ), oder genauer gesagt Integral  $Fdr$  (wobei hier die Kraft gemeint ist, die **wir** auf den Probekörper ausüben, um ihn zu bewegen). Nur wenn der Wert des Integrals vom Anfang zum Endpunkt vom Weg unabhängig ist, können wir von einem Potential reden. Für  $U = m \cdot g \cdot h$  gilt das – die potentielle Energie, die wir nach Bewältigung des Höhenunterschieds  $h$  gewonnen haben, hängt nicht davon ab, ob die Treppe steil oder flach ist, Kurven hat oder gerade ist.
  - Unterliegt der Probekörper einem gegebenen Kraftfeld  $F(r)$ , ergibt sich die potentielle Energie als Integral über  $-Fdr$ . Warum das Minuszeichen? Weil die potentielle Energie zunimmt, wenn der betrachtete Probekörper **entgegen** der auf ihn **vom Kraftfeld** ausgeübten Kraft verschoben wird! Damit ergibt sich für eine Verschiebung in einem radialsymmetrischen Zentralkraftfeld (wo also der Betrag der Kraft nur vom Abstand zum Koordinatenursprung abhängt und die Kraft zum/vom Koordinatenursprung radial hin/weg gerichtet ist), die bei  $r_0$  beginnt und bei  $r_h$  endet (wobei  $r_h = r_0 + h$ ), die zugehörige potentielle Energie aus dem Integral

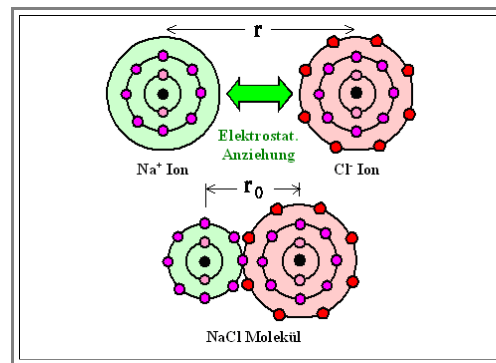
$$U(h) = - \int_{r_0}^{r_h} F(r) \cdot dr.$$

- [Dieser Link](#) erklärt das präzise und mathematisch (und dreidimensional). Man kann sich das anschauen, muß aber nicht.
  - Jeder und jedem ist hoffentlich klar, daß die Formel  $U = m \cdot g \cdot h$  sich **nicht** direkt aus obigem Integral ergibt (die Gravitationskraft ist ja proportional zu  $(m_1 \cdot m_2)/r^2$ ), sondern nur eine Näherung für kleine  $h$  darstellt. Wem das nicht klar ist, der sollte unbedingt die erste Aufgabe der [einfachen Fragen](#) machen.
- Wenn wir ein bißchen verallgemeinern, haben wir gegen die von der Gravitation stammenden **Bindungskräfte** zwischen der Erde und einem Menschen, uns ein bißchen weiter vom Bindungspartner "Erde" entfernt. Der "Bindungsabstand" hat sich vergrößert.
- Die von der Gravitation herrührende Bindungskraft möchte uns eigentlich zum Erdmittelpunkt ziehen. Wir kämen erst zur Ruhe wenn die Schwerpunkte der beiden Körper den Abstand Null haben. Das klappt aber nicht, denn sobald wir auf dem "Boden" stehen verhindert eine sehr starke **abstoßende** Kraft, die bei einem bestimmten Abstand  $r_0$  zwischen Erdmittelpunkt und Massenschwerpunkt exakt gleich groß ist wie die anziehende Gravitationskraft, daß wir weiter Richtung Erdmittelpunkt fallen
  - Zwischen den beiden Körpern Erde–Studierender stellt sich der Gleichgewichtsabstand  $r_0 = r_{\text{Erde}} + r_{\text{Studi}} \approx r_{\text{Erde}}$  ein; die Summe aus den "Radien" der beiden Partner.
  - Wollen wir den Abstand um ein  $-\Delta r$  **verringern**, müssen wir, wie unten gezeigt, erheblich mehr Arbeit investieren im Vergleich zu einem  $+\Delta r = h$  im obigen Beispiel.



Wir betrachten jetzt ein **NaCl**-Molekül; die Bindungspartner sind jetzt die Atome oder besser Ionen. Das **Na-Atom** hat sein überschüssiges Elektron dem **Cl-Atom** übergeben, das gerne eins mehr hätte; beide liegen jetzt als **Na<sup>+</sup>**- und **Cl<sup>-</sup>**-Ionen vor.

- Zwischen den Ionen wirkt jetzt nicht nur die (vollständig vernachlässigbare) Gravitation, sondern die anziehende **Coulombkraft** als die Bindungskraft, die das Molekül zusammenhält.
- Aber auch hier fallen die Zentren oder **Ladungsschwerpunkte** der Ionen nicht aufeinander, sondern arrangieren sich ebenfalls in einem Gleichgewichtsabstand  $r_0 = r_1 + r_2$ ; die  $r_i$  sind die jeweiligen **Ionenradien**, die jetzt aber ungefähr gleich groß sind.



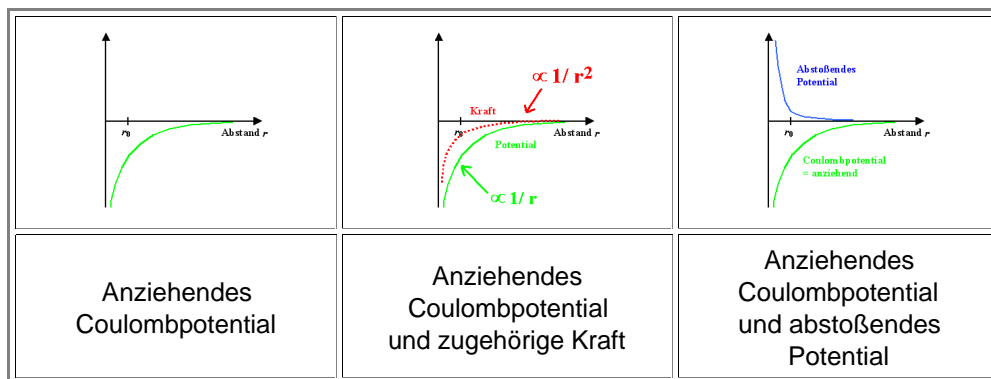
- Wollen wir die beiden Ionen auseinanderbringen, d.h. den Abstand  $r = \infty$  einstellen, müssen **wir** dazu die Arbeit  $U_\infty$  leisten; es gilt (mit  $q_i$  = Ladung des Ions  $i$ ,  $e$  = Elementarladung =  $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ,  $\epsilon_0$  = dielektrische Suszeptibilität des Vakuums =  $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$ ):

$$U_\infty = \int_{r_0}^{\infty} \frac{|q_1 \cdot q_2|}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r^2} \cdot dr = \frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r_0}$$

- Wir haben damit die gesamte Arbeit ausgerechnet, die man braucht, um die beiden Ionen gegen die Coulombkraft **vollständig** zu trennen.

Wer auch nur das geringste Problem mit dieser Gleichung hat, tut gut daran, die Fragen und Übungen zu diesem Modul sehr sorgfältig durchzuarbeiten. Wir konzentrieren uns in dieser Vorlesung auf das grundsätzliche Verständnis und nicht aufs "Rechnen".

- Zur **potentiellen Energie** bzw. zum **Bindungspotential** kommen wir, wenn wir das Integral für einen beliebigen Abstand  $r > r_0$  ausrechnen (das ist dann die zu leistende Arbeit, um den Abstand von  $r_0$  auf  $r$  zu erhöhen). Allerdings ist die Wahl des Nullpunktes der Energieskala frei, und gewöhnlich wird bei den anziehenden Coulombkräften die Null ins Unendliche gelegt. Im Gleichgewichtsabstand  $r_0$  beträgt damit die potentielle Energie  $-U_\infty$ . Zeichnen wir einen schematischen Graphen, sieht das so aus wie im Bild unten links gezeigt.



Jetzt betrachten wir mal das **inverse** Problem: Der Potentialverlauf zwischen zwei wechselwirkenden Körpern sei von Gott oder seinem Stellvertreter auf Erden (für Studis ist das der Professor oder die Professorin) gegeben, wie in der Kurve im obigen Bild links. Wir interessieren uns jetzt für die zugehörige **Kraft  $F$**  zwischen den Körpern.

Wie das geht, sollte klar sein; wir haben

eindimensional:	dreidimensional (Unterstrich = Vektorsymbol):
$F = - \frac{dU(r)}{dr}$	$\underline{F} = - \text{grad}[\underline{U}(\underline{r})] = - \nabla U(\underline{r})$
in Komponenten also	
$F_x = - \frac{\partial U}{\partial x}, \quad F_y = - \frac{\partial U}{\partial y}, \quad F_z = - \frac{\partial U}{\partial z}$	

Im rechten und unteren Teil der Gleichung sind wir dreidimensional geworden, dazu haben wir  $\underline{F}$  und  $\underline{r}$  als **Vektoren** geschrieben (das geht in simplem HTML nur mit **Unterstrich**).

Die geschweift geschriebenen Buchstaben " $\partial$ " bezeichnen **partielle Ableitungen**, sind aber ganz analog zu den gewohnten Ableitungen zu verstehen, die mit "d" notiert werden. Partielle Ableitungen werden bei Funktionen mehrerer Variabler benötigt, weil man solche Funktionen nach jeder Variable einzeln ableiten kann. Bei der Berechnung einer partiellen Ableitung sind alle übrigen Variablen (alle außer der, nach der abgeleitet werden soll) als Parameter mit *festen* Werten zu behandeln. Alles, was man über gewöhnliche Ableitungen gelernt hat, gilt somit auch für partielle Ableitungen – bloß gibt es **die** Ableitung einer Funktion mehrerer Variabler nicht (logisch!).

Weil die partiellen Ableitungen bei **Ortskoordinaten** häufig im **"Dreierpack"** auftreten (wie z. B. oben für die drei Komponenten der Kraft  $\underline{F}$  als partielle Ableitungen des Potentials hingeschrieben), wird so ein Dreierpack in Vektorform häufig mit dem Symbol  $\nabla$  (genannt **"Nabla-Operator"**) abgekürzt.

Sehr salopp und sehr pragmatisch formuliert, ist der Nabla-Operator einfach der (Spalten-)Vektor der partiellen Ableitungs**operatoren** nach den drei Ortskoordinaten. Mathematisch gesehen, ist diese Aussage Unfug, denn als Operator kann er kein normaler Vektor sein (logisch; vielmehr ist er ein Element des sog. Tangentialraumes – aber halt, das ist Differentialgeometrie und damit hier nicht dran). Sie trifft aber den Kern, wenn es um den rechentechnischen Alltag geht: Wenn man Nabla auf eine skalare Funktion der drei Variablen  $x$ ,  $y$  und  $z$  losgelassen hat, kommt ein normaler Vektor dabei heraus. Dieser Vektor ist dann der **Gradient** der betreffenden skalaren Funktion.

Ausblick: Man kann den Nabla-Operator auch auf eine vektorielle Funktion der drei Variablen  $x$ ,  $y$  und  $z$  loslassen (= **Vektorfeld**), und zwar im Skalarprodukt (dann erhält man die **Divergenz** des Vektorfeldes) oder im Kreuzprodukt (dann erhält man die **Rotation** des Vektorfeldes); aber das benötigen wir erst später. Außerdem kann man das Skalarprodukt zwischen zwei Nabla-Operatoren bilden, auf diese Weise erhält man den (skalaren) Operator der Summe der zweiten partiellen Ableitungen nach den drei Ortskoordinaten, auch als **Laplace-Operator** bekannt; das wird uns in Kürze begegnen. (Der Laplace-Operator liefert sozusagen die Divergenz des Gradienten einer Funktion.)

Wenn man also eine Potentialkurve hat wie im Bild oben links gegeben, kann man durch (graphisches) Differenzieren sofort eine Kraftkurve (schematisch) einzeichnen; das ist im **mittleren** Bild gezeigt.



Wir betrachten jetzt den Fall, daß die beiden Ionen sich wieder liebhaben und möglichst dicht aufeinander hängen wollen.

- Das geht aber nicht so einfach. Kommen sie sich zu nahe, beginnt eine sehr stark abstoßende Kraft zu wirken, die mit betragsmäßig größer werdendem  $\Delta r$  zu kleineren Abständen hin **erfahrungsgemäß** sehr schnell (= mit hoher Potenz von  $\Delta r$ ) größer wird. Man kann zwei Körper = 2 Atome nicht ineinanderschieben!

- Diese abstoßende Kraft ist übrigens dieselbe, die die Gravitation daran hindert, uns zum Erdmittelpunkt zu ziehen.

Wie lautet die Formel für die abstoßende Kraft, mit der wir dann das Abstoßungspotential berechnen können? Die Antwort auf diese Frage ist symptomatisch für die Materialwissenschaft:

**Es gibt oft keine einfachen Formeln für einfache Tatbestände.**

**Aber:**

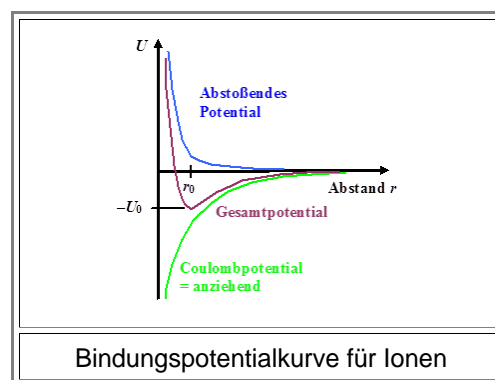
**Es gibt manchmal sehr einfache Formeln oder Graphiken für sehr komplexe Situationen.**

- Zur Berechnung der abstoßenden Kraft zwischen Atomen bzw. Ionen braucht man die **Quantentheorie**. Es gibt dann i.d.R. keine einfachen Formeln mehr, oft gibt es überhaupt keine "hinschreibbaren" (= analytischen) Formeln mehr. Das heißt aber **nicht**, daß die zugrundeliegenden Phänomene an sich **schwierig** sind!

Wir behelfen uns hier schlicht damit, daß wir das abstoßende Potential so hinzeichnen, wie es ungefähr aussehen **muß**. Das ist im **rechten** Teil des obigen Bildes getan.

- Die Kraftkurve dazu denken wir uns (bzw. machen das in der Übung); damit werden auch die Vorzeichen klar.

Jetzt kommt der entscheidende Schritt: Potentiale darf man einfach (vorzeichenrichtig) addieren, da sie vom Weg unabhängig sind. Wir tun das mal (und zwar graphisch) und bekommen für das gesamte Bindungspotential von **Na<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>** (und qualitativ auch für jedes andere Ionenpaar) die unten gezeigte Kurve.



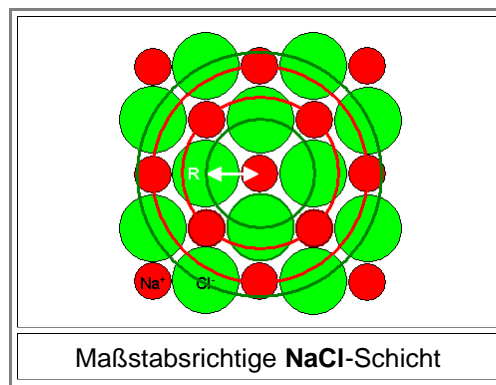
Wir haben eine Potentialkurve mit einem **Minimum** der betragsmäßigen Tiefe **U<sub>0</sub>** bei **r<sub>0</sub>**. In einem solchen Fall reden wir immer von einem **Potentialtopf**!

- Im Gleichgewichtsabstand **r<sub>0</sub>** ist das Potential negativ: **U(r<sub>0</sub>) = -U<sub>0</sub>**. Wie bereits oben besprochen, ist folglich die Arbeit **U<sub>0</sub>** aufzubringen, um die Ionen voneinander zu trennen (Abstand auf "unendlich" erhöhen).
- Wir können daher **U<sub>0</sub>**, den betragsmäßigen Wert des Bindungspotentials im Minimum, mit Fug und Recht auch die **Bindungsenergie** der **Ionen** nennen. (Nochmal: **U(r<sub>0</sub>)** ist negativ; Bindungsenergien gibt man aber als positive Zahl an.)
- U<sub>0</sub>** ist allerdings noch nicht die Bindungsenergie des **NaCl-Moleküls**. Warum? Darüber sollte man erst mal [selbst nachdenken](#).

### Bindungspotentiale verallgemeinert

Wir machen jetzt eine leicht zu verstehende Verallgemeinerung mit weitreichenden Folgen.

1. Wir nehmen **viele** Ionen in einer Fläche und nicht nur zwei wie oben. Falls **NaCl** eine atomare Schicht bilden würde, sähe das z.B. (halbwegs maßstabsgetreu) wie folgt aus:



- Wenn wir jetzt für das zentrale **Na<sup>+</sup>**-Ion die Arbeit ausrechnen, um es (nach "oben") zu entfernen, addieren wir "einfach" alle Coulombkräfte auf, und zwar als Funktion des jeweiligen Abstandes (durch die Kreise markiert).
- Wir haben eine Folge von anziehenden und abstoßenden Kräften. Falls wir den zweidimensionalen Kristall gleich ins Unendliche ausdehnen (schwierig zu zeichnen), bekommen wir eine unendliche Reihe, die aufzusummieren wäre. Das ist mathematisch sehr anspruchsvoll, aber es geht.
- Wir erhalten ein Potential, das graphisch genauso aussieht wie das im entsprechenden Bild für **zwei** Ionen gezeigte. Nur die Zahlen an den Achsen würden sich etwas ändern. Da wir schlauerweise keine eingezeichnet haben, ändert sich erst mal gar nichts.
- 2. Wir gehen einen Schritt weiter: Wir nehmen viele Ionen, aber jetzt sogar **dreidimensional** angeordnet – halt den realen **NaCl**-Kristall.
- Es ist jetzt nicht so klar, wie wir ein Ion entfernen. Darüber brauchen wir uns aber keine Sorgen zu machen, denn das zugehörige Potential ist vom Weg unabhängig.
- Die Berechnung wäre ähnlich wie oben, nur wird die unendliche Folge von abstoßenden und anziehenden Kräften, über die zu integrieren ist, noch komplizierter; mehr dazu im [Link](#).
- Wir brauchen das aber gar nicht selber zu tun – Herr **Madelung** (und viele nach ihm) haben es schon für uns getan. Das Ergebnis ist trotz sehr trickreicher Mathematik verblüffend einfach:

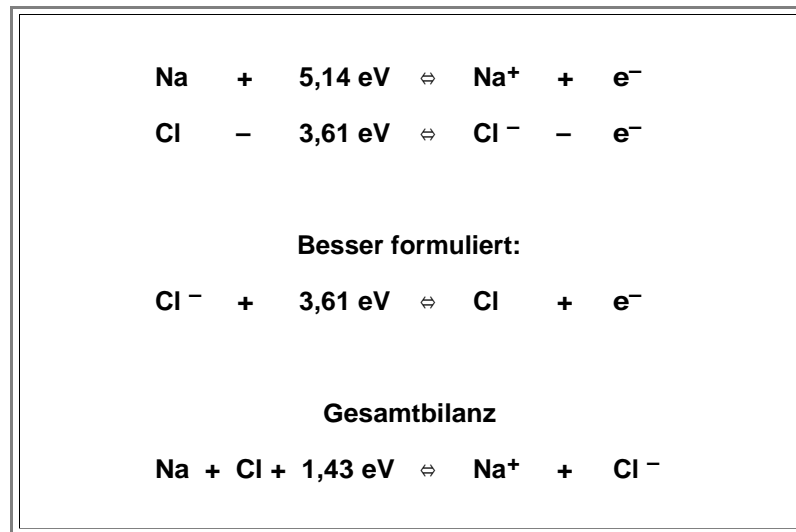
Coulombpotential für ein Ion des <b>Na<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>-Moleküls</b>	$U(r) = - \frac{A'}{ r }$
Coulombpotential für ein Ion des <b>Na<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>-Kristalls</b>	$U(r) = - \alpha_M \frac{A'}{ r }$

- Die Konstante **A'** ist uns von der [Übung](#) her bekannt (??), der Faktor  $\alpha_M$  heißt **Madelungkonstante**.
- Der exakte Wert der Madelungkonstanten hängt natürlich von den Ionensorten und den damit verknüpften Bindungslängen sowie der dreidimensionalen Anordnung ab. Für **Na<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>** haben wir zum Beispiel  $\alpha_M = 1,748$ . Im allgemeinen Fall liegt die Madelungkonstante zwischen ca. **1,5** und **4,5**; genaue Werte gibt's im [Link](#).
- Das bedeutet erst mal, daß ein Ion im Kristall  $\alpha_M$ -mal **fester** gebunden ist als im Molekül.
- 3. Wir gehen noch einen Schritt weiter: Was uns für das anziehende Potential recht war, gilt auch für das abstoßende Potential. Versuchen wir, ein Ion in einem **NaCl**-Kristall dichter auf einen Nachbarn zu drücken, wird die abstoßende Kraft mit abnehmendem Abstand sehr schnell anwachsen; das zugehörige "abstoßende" Potential **U<sub>ab</sub>** sieht schematisch aber nicht anders aus als oben gezeigt.
- Um eine halbwegs passende Formel zu haben, beschreiben wir es als  $U_{ab} \approx B/r^m$ . Wir haben damit zwei weitere Konstanten **B** und **m** eingeführt, über die wir noch nichts wissen, außer daß  $m \gg 1$  sein sollte.
- Damit haben wir für das Bindungspotential von **Na<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>** und damit auch für alle anderen Ionenbindungen die (ungefähre) Formel

$U_{\text{Ion}}(r) = \frac{B}{r^m} - \alpha_M \frac{A'}{r}$
---

- In dieser Allgemeinheit gilt das außerdem nicht nur für **Na<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>**, sondern für alle **Ionen** in **allen** Ionenkristallen.
- Bevor wir weiter verallgemeinern, bleibt noch schnell die Frage zu klären, warum wir betont haben, daß wir über das Bindungspotential von **Na<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>** reden und nicht über das von Kochsalz, **NaCl**.

- Einfach: Bevor wir  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  haben, müssen wir erst mal **Na** und **Cl ionisieren**. Das geht nicht ganz ohne Energieaufwand. Zwar hat das **Na**-Atom ein Elektron "zuviel", und ein **Cl**-Atom hat ein Elektron "zu wenig", aber einfach so wird weder das **Na**-Atom sein überschüssiges Elektron hergeben noch das **Cl**-Atom eines anlagern. Die enge Bindung zwischen Atomen **X** und **Y** beginnt sozusagen mit einem Flirt, in dem erst mal eine kleine Aufmerksamkeit (ein Elektron) überreicht wird. Nur wenn der prospektive Partner das Geschenk annimmt (= bindet), geht's weiter.
- Wir beschreiben die Ionisierung deshalb durch die einfachen Beziehungen:



Damit haben wir auch schon zwei Kennzahlen von Atomen kennengelernt:

- Die **Ionisierungsenergie**  $I$  = Energie, die es braucht, um bei einem Atom **X** ein Elektron abzutrennen:  
 $\text{X}_{\text{Atom}} + I = \text{X}^+_{\text{Ion}} + \text{e}^-$

- Nebenbei haben wir noch unsere Hauptmaßeinheit für Energien definiert: das **Elektronenvolt** (Symbol: **eV**). Dazu machen wir eine extrem einfache schnelle Übung:

<a href="#">Übungsaufgabe</a>
<b>Aufgabe 2.1-4</b>

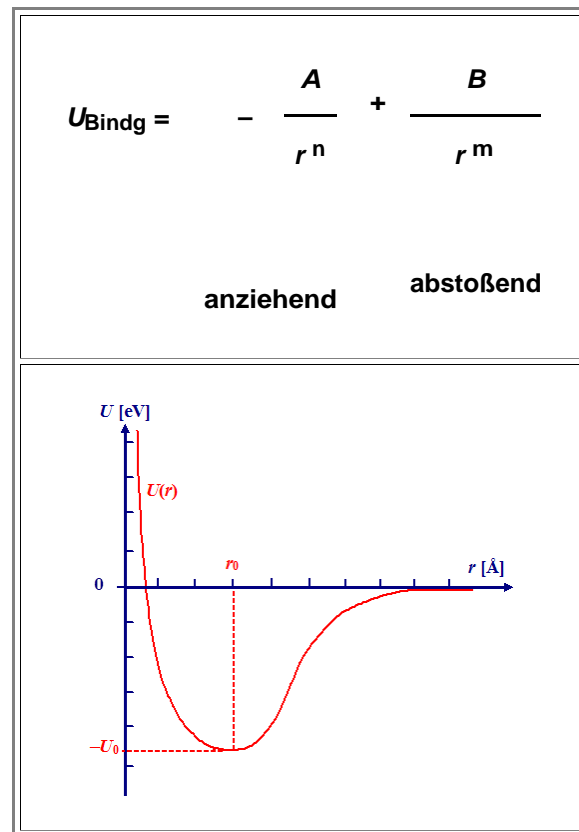
- Die **Elektronenaffinität**  $A$ , definiert nach  $\text{X}^-_{\text{Ion}} + A = \text{X}_{\text{Atom}} + \text{e}^-$ . Man kann das als Energie sehen, die frei wird, wenn ein neutrales Atom ein Elektron bindet, oder als die "Ionisierungsenergie" (die Abtrennenergie) für das negativ geladene Ion.

- Hier treffen wir auch zum ersten Mal auf den  [1. Hauptsatz der Materialwissenschaft](#) .

**Mit Gewalt kann man alles kaputtmachen**

- Man kann mit Gewalt – d.h. mit hinreichend viel Energie, die zur Ionisierung eingesetzt wird – **jedem** Atom ein Elektron wegnehmen. Man kann aber Atome, die kein zusätzliches Elektron haben möchten, nicht zwingen, eines zu binden.
- In anderen Worten: Die Ionisierungsenergie ist **immer** eine positive Zahl; die Elektronenaffinität kann in Prinzip aber auch negativ werden. Das würde bedeuten, daß man Energie gewinnt (und nicht hineinstecken muß), um einem negativ geladenen Ion sein Elektron wegzunehmen, oder schlicht, daß das Elektron sofort "von allein abfällt". Da es dann keine negativ geladenen Ionen geben kann, ist die Angabe einer Elektronenaffinität in diesen Fällen (z. B. für alle Alkali- und Erdalkali-Elemente [warum???) sinnlos. Mehr dazu in [diesem Link](#).
- Von dem Bindungspotential  $U_0$  der **Ionen**, [wie oben angegeben](#), müssen wir also noch die Bilanz der Energien abziehen, die man zunächst braucht, um aus den Atomen Ionen zu machen.
  - Das verschiebt aber nur den Nullpunkt der entsprechenden Potentialkurven – den wir schlauerweise nirgendwo eingezeichnet haben. Auch die Formel können wir beibehalten, solange wir keine Zahlenwerte angeben.
  - Damit haben wir "eigentlich" die Bindung reiner Ionenkristalle schon abgehandelt. Wir werden uns das aber noch ein bißchen näher ansehen. Vorher machen wir allerdings erst noch den nächsten Schritt in Richtung Verallgemeinerung:
- Was für die Anziehung, also die Bindungskräfte, zwischen zwei Ionen gilt, läßt sich jetzt auf **jeden** Typ von Bindung verallgemeinern.

- Was immer die Anziehung bewirkt und zur Bindung führt – z. B. für die **Cl**-Atome im **Cl<sub>2</sub>**-Gas –, hat ein Potential **U<sub>an</sub>**, das mit kleiner werdendem Abstand "runter"geht, also schematisch immer noch wie im Bild [oben links](#) aussieht. Solche Kurven kann man in Näherung **immer** durch einen Ausdruck in der Form **U<sub>an</sub> = -A/r<sup>n</sup>** beschreiben, mit **n = 1** für Ionen und **n** irgendeine Zahl **> 1** für andere Bindungen. Die Madelungkonstante steckt im Zweifel in der Konstanten **A** (jetzt ohne Strich).
- Damit haben wir ein ganz **allgemeines Bindungspotential U<sub>Bindg</sub>** definiert:



■ Cui bono – wem nützt's? Nun, wie wir sehen werden, haben wir mit dem allgemeinen Bindungspotential eine Menge erreicht:

- Wir haben einige wesentliche **Eigenschaften** der Kristalle (wenn nicht gar aller fester Stoffe), die wir im weiteren Verlauf kennenlernen werden, damit im Grunde schon "erschlagen".
- Wir haben einen guten Grund, uns jetzt schon nach der Rolle der Temperatur **T** zu fragen (die bisher gar nicht vorkam), und dabei einige erste Antworten zu finden.
- Wir haben den Schlüssel zur Struktur der Festkörper (Kristall, welcher Kristalltyp?, ...).
- Wir haben einen generellen Ansatz zur Behandlung materialwissenschaftlicher Fragen gefunden, der ausbaufähig sein wird.
- Wir haben gleich zu Beginn verstanden, daß es um's Prinzip geht, und daß trotz komplizierter Mathematik einfache Ergebnisse herauskommen können.

■ Diese Punkte werden wir im folgenden aufgreifen und vertiefen.

<a href="#">Fragebogen</a>
<b>Einfache Fragen zu 2.1</b>

<a href="#">Fragebogen</a>
<b>"Multiple Choice"-Fragen zu 2.1</b>

## 2.1.2 Bindungspotentiale, Federn und Elastizitätsmodul

### Potential einer Feder und Federkonstante

Wir beginnen diesen Modul mit einer Aufgabe zu einer **idealen Feder**, die man *unbedingt machen*, aber auf jeden Fall ansehen und nachvollziehen sollte (Lösung vorhanden)!

#### Übungsaufgabe

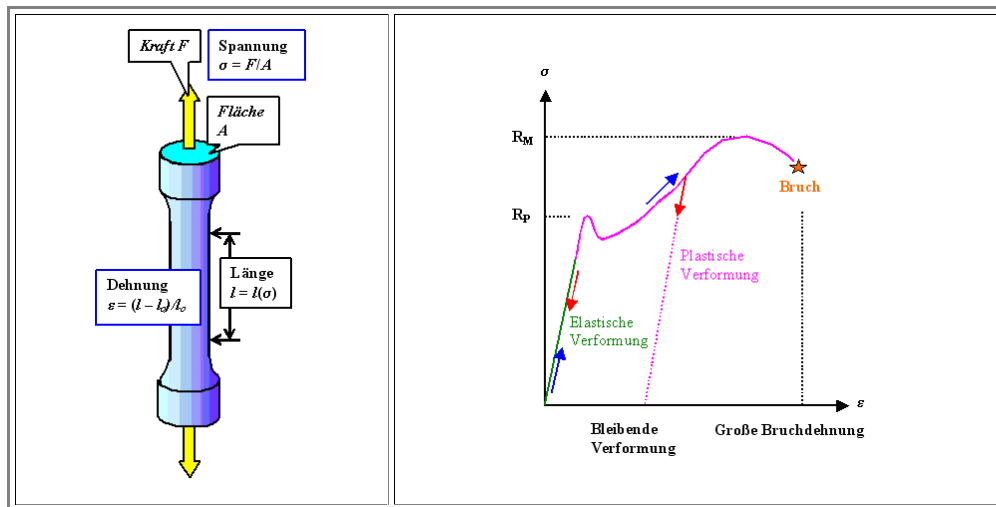
#### Aufgabe 2.1-1

Dann schauen wir uns mal einen simplen Versuch an: Wir ziehen eine Feder lang. Wir nehmen aber keine Sprungfeder (technisch korrekt: Schraubenfeder), sondern der Einfachheit halber nur einen zylindrischen Draht.

- Falls wir eine Sprungfeder nehmen würden, hätte die Feder eine Länge  $l_{\text{Fed}}$ , der Draht, aus dem sie gewickelt ist, aber eine viel größere Länge  $l_{\text{Dra}}$ . Zieht man die Feder um ein  $\Delta l_{\text{Fed}}$  lang, verlängert sich der Draht selbst nur um  $\Delta l_{\text{Dra}} \approx \Delta l_{\text{Fed}} \cdot (l_{\text{Fed}} / l_{\text{Dra}})$ ; außerdem wird er auch noch tordiert (= verdreht).
- Das ist uns zu kompliziert, wir ziehen deshalb gleich an einem geraden Draht der Ausgangslänge  $l_0$ .
- Je nach angelegter Kraft  $F$  wird der Draht um ein  $\Delta l$  länger werden, und wir können eine "Federkonstante"  $k_{\text{Fed}} = F / \Delta l$  definieren. Wenn wir einen dickeren oder kürzeren Draht aus demselben Material nehmen oder den Draht jetzt wickeln, resultieren jeweils andere "Federkonstanten".

Das Verhalten des Materials gegenüber mechanischer Belastung ist aber eine **Materialeigenschaft**, die man sinnvollerweise mit einer **einzig**en Zahl beschreibt. Dazu müssen wir uns von den Dimensionen unabhängig machen und zu **spezifischen Größen** übergehen; exakt so wie vom Widerstand eines Materials (gemessen in  $\Omega$ ) zum spezifischen Widerstand. (gemessen in  $\Omega \text{cm}$ ).

- Das machen wir zunächst durch zwei simple Definitionen anhand der unten schematisch dargestellten Geometrie bei einem **Zugversuch**.
- Nebenbei nehmen wir schon mal zur Kenntnis, dass der **Zugversuch** das paradigmatische Experiment zur Bestimmung der "mechanischen" Eigenschaften **aller** Festkörper ist!



Was man bei einem duktilen = plastisch verformbaren Material typischerweise findet ist in dem **Spannungs-Dehnungs-Diagramm** rechts gezeigt. Nach einem rein elastischen Bereich kommt vor dem **endgültigen Bruch** noch ein duktiler Bereich. Wir interessieren uns hier aber nur für den elastischen Bereich.

### E-Modul statt Federkonstante

Für eine gegebene Kraft wird die Längenänderung  $\Delta l$  bei einem "dicken" Körper mit großer Querschnittsfläche  $A$  kleiner sein, als bei einem schlanken Körper desselben Materials.

- Um dieselbe Längenänderung  $\Delta l$  zu erreichen muß man offenbar dieselbe **mechanische Spannung**  $\sigma$  anlegen, d.h. dieselbe **Kraft pro Fläche**. Damit ist **mechanische Spannung** definiert als

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

- Wir werden zukünftig immer  $\sigma$  verwenden und bei mechanischen Problemen nicht mehr von Kräften sondern von (mechanischen) **Spannungen** reden.

- Die Maßeinheit für mechanische Spannungen ist das **Pascal** ; abgekürzt **Pa**. Ein Pascal ist definiert als **1 Pa = 1 N/m<sup>2</sup> = 1 Newton pro Quadratmeter**.
  - Man könnte das natürlich mit der **elektrischen Spannung** verwechseln, aber aus dem Kontext ist auch ohne das Adjektiv "mechanisch" praktisch immer klar um was es geht.
- Da auch ein langer Körper bei derselben Spannung eine größere Längenänderung zeigen wird als ein kurzer, ist es zweckmäßig auch die Längenänderung so zu normieren, daß sie von der Ausgangslänge des Probenkörpers unabhängig wird.
- Dies wird durch die Definition der **Dehnung**  $\epsilon$  erreicht:

$$\epsilon(\sigma) = \frac{\Delta l}{l} = \frac{l(\sigma) - l_0}{l_0} = \frac{l(\sigma)}{l_0} - 1$$

- $l(\sigma)$  ist dabei die jeweilige von der Spannung abhängige Länge;  $l_0$  ist die Ausgangslänge für  $\sigma = 0$ .
  - Die Dehnung hat in dieser Definition **keine Maßeinheit**, sie ist dimensionslos. Multipliziert man den Zahlenwert mit **100**, hat man die Verlängerung des Körpers in **Prozent** %. ("% ist übrigens **keine** Maßeinheit!)
- Damit läßt sich für Körper mit konstantem Querschnitt verallgemeinern: Bei gleicher Spannung wird immer die gleiche Dehnung auftreten, unabhängig von den Dimensionen des Körpers.

**Gleiche Spannung produziert  
gleiche Dehnung**

- Macht man einen realen **Zugversuch**, findet man im linearen **elastischen Bereich** eine eindeutige Beziehung zwischen  $\sigma$  und  $\epsilon$ , d.h.  $\sigma = \sigma(\epsilon)$ .
- Elastischer** Bereich heißt, daß für jeden Wert von  $\sigma$  sich immer der gleiche Wert von  $\epsilon$  einstellt. Dies bedeutet insbesondere, daß bei **Wegnehmen der Spannung**, der Körper wieder seine ursprüngliche Länge hat.
- Dies muß nicht so sein; wer schon mal sein Auto gegen ein Hindernis gefahren hat weiß, daß es auch **inelastische** oder **plastische Dehnungen** gibt - nach Wegnehmen der mechanischen Spannungen ist die alte Form nicht wieder hergestellt! Im Link kann man einen [Großversuch](#) zu **nicht**elastischen Verformungen bewundern (inkl. Brüche und Flüche).
- Für den elastischen Bereich einer  $\sigma$ - $\epsilon$  -Kurve läßt sich jedoch als Materialkonstante der (**nicht** "das") **Elastizitätsmodul E** (kurz **E-Modul**) definieren als

$$E = \frac{d\sigma}{d\epsilon}$$

Der E-Modul wird uns noch hinreichend beschäftigen. In Kürze deshalb nur einige wichtige Punkte:

- Die Maßeinheit des E-Moduls ist **[N/m<sup>2</sup>]** oder Pascal **[Pa]**, d. h. sie ist identisch zu der [Maßeinheit der Spannung](#).
- Werte liegen maximal um **10<sup>3</sup> GPa** für sehr harte Materialien (Diamant, Keramik), um **10<sup>2</sup> GPa** und darunter für normale Metalle ("Stahl"), und um **1 GPa** bis herunter zu **10<sup>-2</sup> GPa** für weiche Materialien (Holz - Styropor, Gummi). [Mehr dazu im Link](#).
- Der E-Modul von Mixturen (Stahlbeton; Faserverstärkte Kunststoffe,..) ist eine Art Mittelwert des E-Moduls der Komponenten.
- Der E-Modul wird bei den elektrischen Eigenschaften der Dielektrika noch wichtig werden!

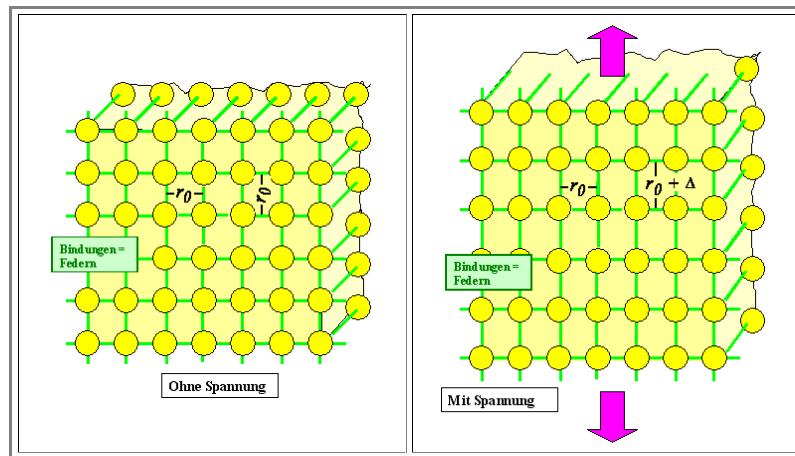
Was ist nun der Zusammenhang zwischen der "effektiven Federkonstanten" **k<sub>Fed</sub>** einer Bindung und dem E-Modul des Materials?

- Das ist so einfach, dass wir es in einer [schnellen Übung](#) tun.
- Heraus kommt **k<sub>Fed</sub> = E · r<sub>0</sub>** mit **r<sub>0</sub>** = Bindungsabstand oder ungefähr "Gitterkonstante" (was das ist, lernen wir später; auch dieses Ergebnis leiten wir weiter unten ausführlich her).

## Mikroskopische Betrachtung des E-Moduls

Wir machen jetzt etwas sehr Wichtiges: Wir setzen uns eine virtuelle Brille auf, mit der wir unter extrem hoher Vergrößerung in Materialien hineinschauen können. Solche "Brillen" gibt's auch real, man nennt sie "**Hochauflösungstransmissionselektronenmikroskope**" (**HRTEM**); im Kieler Nanolabor steht eines herum.

- Virtuell** kommt's aber deutlich billiger; wir sparen so um die **2 Mio €**. Wenn wir mit unserer virtuellen **HRTEM**-Brille unserem (kristallinen) Prüfkörper beim Langgezogenwerden zuschauen, sehen wir dies (*Hinweis: "Sehen" tun wir mit dem Gehirn, nicht mit den Augen*):



Wir sehen: Beim Zugversuch (im elastischen Bereich) ziehen wir (bei allen Kristallen und den meisten amorphen Materialien) schlicht und ergreifend die Bindungen in Zugrichtung "lang".

- Das ist eine monumentale Erkenntnis! Wir haben eine erste nicht-triviale Eigenschaft von Materialien auf fundamentale Parameter – **die Bindungen** – zurückgeführt (wenigstens im Prinzip).

Jetzt **berechnen** wir mal schnell den E-Modul aus dem als bekannt vorausgesetzten **Bindungspotential**, und zwar im linearen Bereich (d. h. für kleine elastische Verformungen). Dazu setzen wir die Querschnittsfläche der Zugprobe auf  $r_0^2$  ( $r_0$  ist der Abstand zwischen den Atomen oder die "Gitterkonstante" unseres [kubischen] Kristalls). Mit andern Worten: Wir ziehen nur **eine** Bindung lang!

- Darf man das? – Wer sollte es verbieten? Der gesamte Effekt beim Langziehen einer Probe ist schließlich nur die Summe der Effekte der Bindungen. Man kann es übrigens heutzutage sogar experimentell machen!

Um den Abstand eines Atoms in irgendeiner Anordnung mit Bindungsabstand  $r_0$  zu seinen Nachbarn zu ändern, muß eine Kraft  $F_{\text{Atom}}$  angreifen, die dann auf die für das Atom (im Kristall) spezifische Fläche  $A = r_0^2$  wirkt.

- Die auf ein Atom bezogene Spannung  $\sigma = F/A$  ist damit

$$\sigma = \frac{F_{\text{Atom}}}{r_0^2}$$

- Der Abstand zu den Nachbarn wird sich ändern, die zugehörige Dehnung  $\epsilon$  (in Zugrichtung) ist

$$\epsilon(\sigma) = \frac{r(\sigma) - r_0}{r_0}$$

- Die Kraft  $F_{\text{Atom}}$ , um **gegen** das Bindungspotential das Atom zum Ort  $r$  zu bringen, ist direkt durch die **Ableitung des Potentials**  $U(r)$  gegeben, wir haben  $F_{\text{Atom}} = +dU(r)/dr$ .

- Wir haben jetzt ein **Plus-** anstelle eines Minuszeichens, denn wir betrachten jetzt die äußere Kraft, die **gegen** die rücktreibende Kraft des Potentials "arbeitet" (Zugversuch!).

Der E-Modul  $E$  war definiert als

$$E = \frac{d\sigma}{d\epsilon} = \frac{d[F_{\text{Atom}}/r_0^2]}{d\epsilon}$$



wobei wir für kleine elastische Verformungen die Ableitung dann natürlich an der Stelle  $\epsilon = 0$  (das entspricht  $r = r_0$ ) nehmen müssen.

- Setzt man alle Beziehungen von oben ein, berücksichtigt die Kettenregel

$$\frac{dF_{\text{Atom}}}{d\epsilon} = \frac{dF_{\text{Atom}}}{dr} \cdot \frac{dr}{d\epsilon}$$

und berechnet  $dr/d\epsilon = r_0$ , erhält man

$$E = \frac{1}{r_0^2} \cdot \frac{dF_{\text{Atom}}}{dr} \cdot \frac{dr}{d\epsilon} = \frac{1}{r_0^2} \cdot \frac{d^2U}{dr^2} \cdot r_0$$

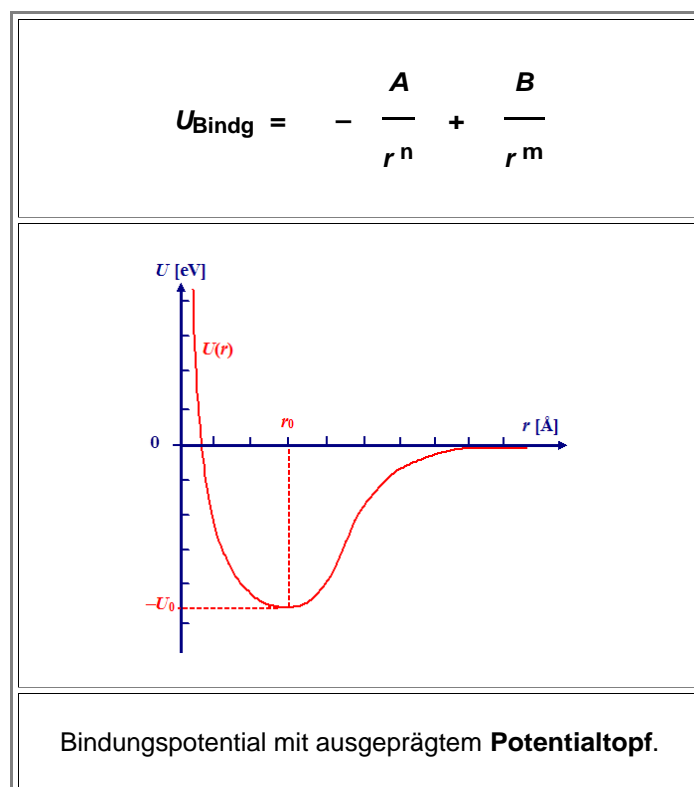
$$E = \frac{1}{r_0} \cdot \frac{d^2U}{dr^2}$$

- Aha! Der E-Modul "steckt" komplett in der **2. Ableitung** des Bindungspotentials!

- Falls unser Bindungspotential um das Minimum herum halbwegs "harmonisch" ist, d.h. der Parabel einer [idealen Feder](#) entspricht, ist die **2. Ableitung** eine Konstante – eben die "**Materialkonstante**" Elastizitätsmodul.
- Das können wir leicht prüfen: Falls  $E = d\sigma / d\epsilon = \text{const}$  wirklich gilt, messen wir im Zugversuch als Verformungsdiagramm  $\sigma(\epsilon)$  eine exakte Gerade. Aus evtl. Abweichungen von einer exakten Geraden können wir auf Abweichungen des Bindungspotentials von einer Parabel schließen.

## Wir werden radikal

- Für das Bindungspotential eines beliebigen Materials haben wir uns schon eine relativ [allgemeine Näherungsformel](#) erarbeitet; sie lautete



- Wir haben **4** Unbekannte in dieser Gleichung: **A**, **B**, **m**, **n**, über die wir nicht allzuviel wissen. Was wir jedoch wissen - weil es einfach zu messen ist - sind die Zahlenwerte für den **Gleichgewichtsabstand**  $r_0$  und für die **Bindungsenergie**  $U_0$ .
- Wir machen also folgendes: Wir substituieren **A** und **B** durch  $r_0$  und  $U_0$ , differenzieren die erhaltene Gleichung **2** mal, teilen das Ergebnis durch  $r_0$  und erhalten den E-Modul als Funktion von  $U_0$ ,  $r_0$ , **m** und **n**.

● Viel Glück!

➤ Schon wieder stoßen wir auf ein typisches Problem der MaWi: Die Mathematik wird schnell mal (etwas) anspruchsvoll; das Ergebnis ist aber einfach. Es lautet:

$$E = \frac{1}{r_0} \cdot \frac{d^2 U}{dr^2} = \frac{n \cdot m \cdot U_0}{r_0^3}$$

➤ Warum ist die Mathematik anspruchsvoll? Weil wir für die Substitution Gleichungen  $n$ -ten (oder  $m$ -ten) Grades zu lösen haben, und dafür gibt es für  $n > 4$  kein "Rezept" (= Lösungsformel) mehr!

● Wer mal schauen will, wie gut sie in Mathe ist, kann's gern mal probieren. Hier ist [der Link](#) zu dieser Extra Aufgabe für Spezialistinnen.

➤ Der Rest glaubt's einfach (oder schaut die [Lösung](#) zur obigen Aufgabe an) und überlegt sich, ob man mit der obigen Formel noch was machen kann.

● Man kann. Zunächst mal nehmen wir wahr, dass  $r_0^3$  in etwa dem Atomvolumen entspricht, das wir sehr leicht über die Dichte des Festkörpers erhalten können. Die Bindungsenergie  $U_0$  muss etwas mit dem Schmelzpunkt  $T_m$  zu tun haben, denn am **Schmelzpunkt** gehen *per Definitionem* die Bindungen auf. Im Großen und Ganzen muss die **thermische Energie**  $k_B T_m$ , d.h. **Boltzmannkonstante**  $k_B$  mal Schmelzpunkttemperatur ungefähr gleich  $U_0$  sein.

➤ Aufgepasst! Wir haben gerade so nebenbei eine erste sehr wichtige Eigenschaft aus dem Bindungspotential "abgeleitet". Den **Schmelzpunkt** eines Materials!

● Aber es gibt eine Einschränkung: Die Gleichsetzung  $U_0 = k_B T_m$  ist gut genug für qualitative oder Größenordnungsbetrachtungen, aber nicht gut genug für die Berechnung genauer Zahlenwerte für  $T_m$ .

➤ Für den E-Modul bekommen wir jedenfalls als **Faustformel**:

$$E \approx \frac{\text{const.} \cdot k_B T_m}{r_0^3} \approx \frac{80 k_B T_m}{r_0^3}$$

● Der Faktor **80** für  $n \cdot m$  und die sonstigen Näherungen ist an experimentelle Werte angepaßt.

● Das ist nun wirklich eine simple Formel, die aber gar nicht so schlecht ist. Sie stimmt ganz gut für alle Bindungstypen und fast alle Materialien, wie in [einem speziellen Illustrationsmodul gezeigt](#).

● Aber es gibt eine **große Ausnahme**; vergleiche einen [weiteren Illustrationsmodul](#) aus dem MaWi-I-Hyperskript! Man kommt mit der Faustformel nicht [unter](#)  $E \approx 1 \text{ GPa}$ . Was stimmt also beim **Gummi** ( $E_{\text{Gum}} \ll 1 \text{ GPa}$ ) nicht? Wir kommen darauf zurück!

➤ Um sicher zu sein, dass alles sitzt, machen wir noch die folgenden einfachen Übungen:

[Übungsaufgabe](#)

Aufgabe 2.1-2

[Fragebogen](#)

Einfache Fragen zu 2.1.2

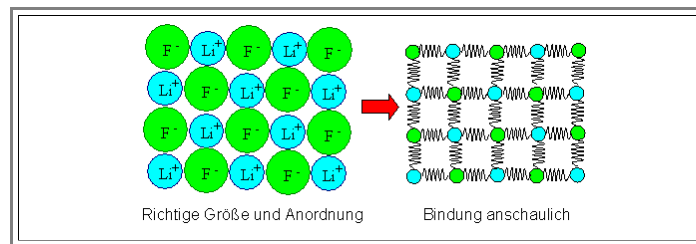
[Fragebogen](#)

"Multiple Choice"-Fragen zu 2.1.2

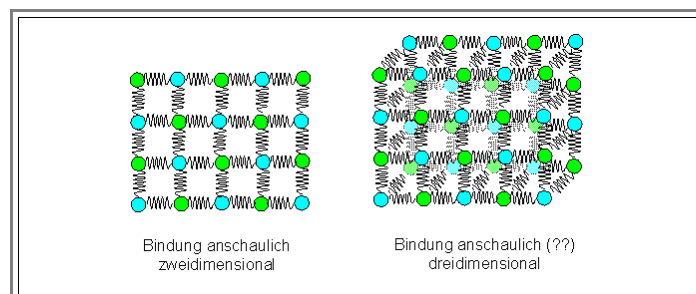
## 2.1.3 Bindungspotentiale und weitere Eigenschaften

### Kristallbilder = abstrakte Symbolik

Wir haben jetzt ein *schematisches* Bild eines Kristalls, das etwa so aussieht:

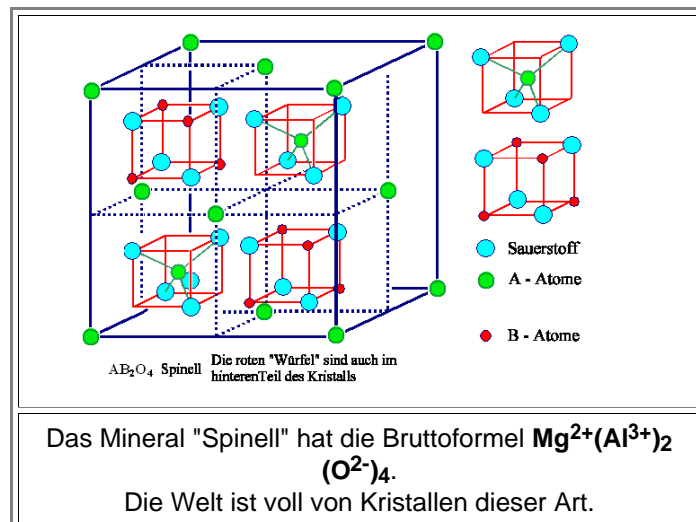


- Links ist das zweidimensionale Bild eines **LiF**-Kristalls mit halbwegs richtigen Größenverhältnissen der Ionen und in der richtigen ("kubischen") Anordnung. Rechts ist eine Darstellung, in der die Bindung zwischen **nächsten Nachbarn** durch eine Feder dargestellt ist, die das Bindungspotential symbolisiert. Man sieht *nicht mehr* die Größenverhältnisse und daß die Ionen "Kugeln" sich berühren, dafür aber die kubische Struktur eher besser.
- Was man *nicht* sieht, sind die Federn = Bindungspotentiale zu den zweinnächsten Nachbarn usw., die aber sowohl da sind als auch gebraucht werden.
- In einer dreidimensionalen (perspektivischen Darstellung) würde man nicht mehr viel sehen, außer ...



- ... daß zumindest zwischen den zweinnächsten Nachbarn (Diagonalen) noch "Federn" gebraucht werden, denn das Kugeln-Federn-Paket von oben rechts würde, so wie es gezeichnet ist, bei "weichen" Federn sofort kollabieren.

In der nächsten Abstraktionsebene zeichnen wir der Einfachheit halber einige der (niemals alle) Bindungsfedern zwischen den nächsten Nachbarn als Striche. Ein Beispiel:



- Wichtig ist nur zu kapieren, daß Bildchen dieser Art immer sehr abstrakt sind und immer mehr oder weniger "falsch". Aber – es geht nicht anders.
- Es kommt noch schlimmer: In jedem der Bilder sitzen die Symbole für die Atome bzw. Ionen fest auf einem "Gitterplatz". Das ist allenfalls am absoluten Nullpunkt richtig.
- Bei endlichen Temperaturen (unterhalb des Schmelzpunktes) enthält unser Kristall **thermische Energie**. Die Frage ist: Wie äußert sich diese thermische Energie in den Bildchen und den Bindungspotentialen?

## Thermische Energie eines Kristalls

**Bitte jetzt verinnerlichen:**

**Temperatur** ist ein Maß für die einem Körper innewohnende ungeordnete (genauer: statistisch verteilte) (Bewegungs-)Energie.

Temperaturänderungen erfordern Energiezufuhr oder -abfuhr.

- In einem Kristall bei der Temperatur  $T_2 > T_1$  steckt mehr thermische Energie als bei  $T_1$ . Wo *ist* diese thermische Energie?
- Nebenbei: In einem Kristall, der mit der Geschwindigkeit  $v_2$  Auto fährt und die Temperatur  $T_1$  hat, steckt zwar mehr (geordnete) *kinetische* Energie  $\frac{1}{2}mv^2$  als in einem Kristall bei  $v_1 < v_2$  und  $T_1$ , aber *dieselbe* ungeordnete thermische Energie. (Und ganz bewußt wird hier von "thermischer Energie" gesprochen und nicht von "Wärme", denn Energie ist eine **Zustandsgröße**, Wärme dagegen eine **Prozeßgröße**. Was das genau bedeutet, erfahren wir später.)
- Es gibt nur eine mögliche Antwort auf die obige Frage: Die thermische Energie der Kristalle steckt in **Vibrationen** der Atome, d.h. in den Schwingungen der Atome um ihre Gleichgewichtslage! Je heißer, desto mehr wackelt's!
- Wenn man das Federbild oben anschaut, kann man sich das leicht vorstellen. Gibt man Energie in das Masse-Federn-System, wird ein wildes Oszillieren stattfinden. Ein herausgegriffenes Atom wird mal mit großer, mal mit kleiner Amplitude; mal in diese, dann in jene Richtung schwingen. Keine Chance, dem individuell zu folgen.
- Wollen wir aber auch nicht, *Mittelwerte* reichen.
- Wir nehmen jetzt mal eine extrem einfache und gleichzeitig sehr allgemeine Definition der Temperatur zur Kenntnis:

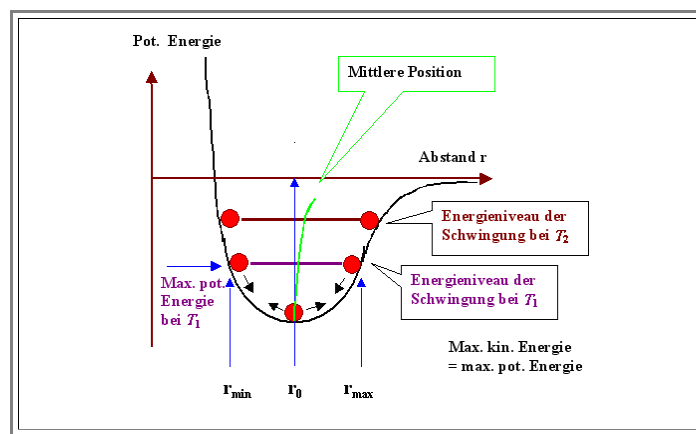
Bei der (absoluten) Temperatur  $T$  hat *ein* Teilchen in einem Teilchensystem (Kristall, Gas, ...), das sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet\*,  
*im Mittel*  
die thermische Energie (innere Energie)

$$U_{\text{Teilchen}} = \frac{1}{2}f k_B T$$

bei  $f$  *Freiheitsgraden* der Energiespeicherung.

(\*: Sobald man das Wort "Temperatur" in den Mund genommen hat, spricht man automatisch von einem System, das sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet!)

- Die "**Freiheitsgrade**" zählen schlicht ab, auf wieviel Arten man Energie "speichern" könnte. In einem Kristall gibt es *sechs*. Na ja, eigentlich haben die Atome in einem Kristall, rein kinematisch betrachtet, nur drei unabhängige Bewegungsmöglichkeiten, aber die zählen, weil es bei den *Freiheitsgraden* um die gesamte thermische Energie geht, **doppelt**: Je drei für die mittlere kinetische Energie der Schwingung in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung, und je drei für die Erhöhung der mittleren potentiellen Energie durch Abweichungen von der Ruhelage im Potentialtopf des Atoms in seiner Bindungsumgebung. (Diese "energetische Doppeltzählung" gilt übrigens auch für Schwingungen innerhalb eines mehratomigen Moleküls!)
- Das ist aber hier nicht gar nicht so wichtig. Wir lernen nur: Temperatur = Schwingungen um die Ruhelage.  $U_{\text{Teilchen}} \approx E_{\text{therm}} = k_B T$  reicht für unsere Zwecke völlig aus
- Dies ist eine der wenigen Formel, die man wissen *muss*. Sie definiert, was Temperatur eigentlich ist, und erlaubt abzuschätzen, was bei gegebener Temperatur energetisch passieren kann.
- Was können wir daraus für Schlüsse ziehen? Schauen wir uns das einfach mal im Potentialtopfmodell für zwei Temperaturen an, wobei  $T_2 > T_1$  ist:



- Falls die Atome um ihre Gleichgewichtslage schwingen, wird der Abstand zwischen den Bindungspartnern periodisch kleiner und größer. Beim jeweiligen Extremum des Abstands – größte oder kleinste Entfernung,  $r_{\max}$  bzw.  $r_{\min}$  – ist die Energie der Oszillation reine potentielle Energie, eben exakt die Energie, die das Potential für den jeweiligen Anstand  $r$  vorgibt.
- Beim Nulldurchgang ist die Energie rein kinetisch. Immer jedoch ist die **Gesamtenergie  $E$** , die Summe aus potentieller und kinetischer Energie, konstant.
- Achtung!** Wir erlauben uns hier den Luxus, ein-und-denselben Buchstaben  **$E$**  sowohl für die Gesamtenergie als auch für den E-Modul (und später noch für das elektrische Feld) zu benutzen! Aus dem jeweiligen Kontext heraus gibt es eigentlich keine Verwechslungsgefahr. Im Notfall verwenden wir nicht Indizes, griechische, altdutsche oder andere Symbole, sondern – wir sind modern – **Farbe**.
- Damit können wir die Oszillationen der Bindungspartner als Energieniveau in den Potentialtopf des Bindungspotentials einzeichnen. Jedes denkbar Niveau ist erlaubt, da die Oszillation jede Amplitude haben kann.

## Frequenz der Gitterschwingungen und thermischer Ausdehnungskoeffizient

Zunächst sind zwei Fragen zu beantworten:

- Wie groß ist die **Frequenz  $\nu$**  der Schwingungen? (" $\nu$ " ist der griechische Kleinbuchstabe " **$\nu$** ".)
- Wo ist das oszillierende Atom **im Mittel**?

- Wer die **Übungsaufgabe** im **Modul 2.1.2** gemacht hat kennt die Antwort – zumindest der Spur nach. Wer's nicht gemacht hat, macht's jetzt – für die Frequenz!

Übungsaufgabe

Aufgabe 2.1-3

Das Ergebnis ist: Die Schwingungsfrequenz von Atomen in einem Kristall (Festkörper) liegt in der Größenordnung  $\nu = 10^{13}$  Hz. Das ist eine Zahl, die man wissen ***muss***.

- Als Elektro- und Informationstechniker fragen wir uns jetzt automatisch, wo wir dieses Frequenzband einzuordnen haben, und was für eine Bedeutung dieses "Eigenschwingverhalten" der Materie dann hat.
- Im "einfachen Frageteil" der Übungsaufgaben wird dazu gezielt gefragt; hier nehmen wir nur mal zur Kenntnis, daß wir **später** darauf zurückkommen werden.

Jedenfalls haben wir jetzt bereits zwei weitere wichtige und ganz allgemeine Eigenschaften der Festkörper aus dem Bindungspotential gewonnen:

### Die Vibrationsfrequenz der Gitterschwingungen

$$\nu \approx 10^{13} \text{ Hz}$$

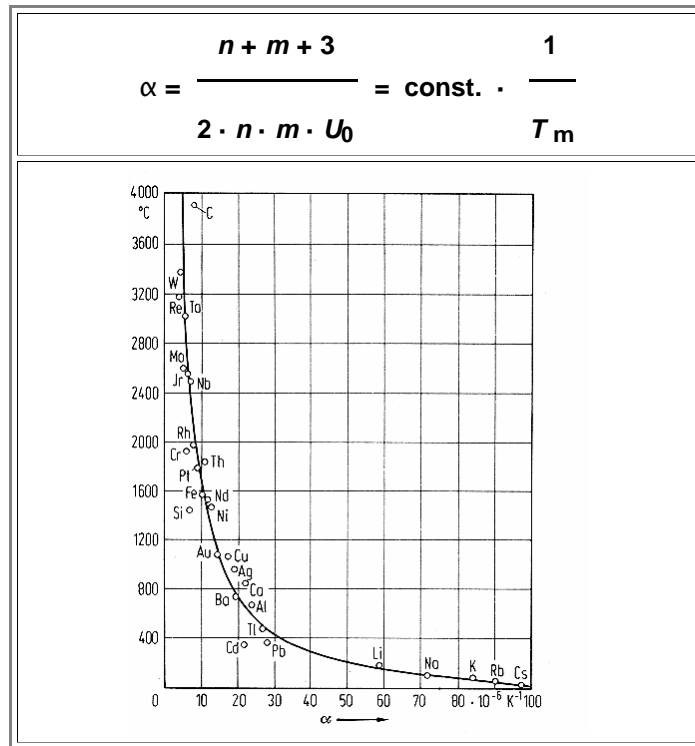
### Den thermischen Ausdehnungskoeffizienten

$$\alpha = \frac{l(T) - l_0}{l_0 \cdot T} = \frac{\epsilon_{\text{therm}}}{T}$$

**????** Wo kommt der thermische Ausdehnungskoeffizient her? Und wieso "haben" wir ihn? Nachdem wir bisher alles sehr ausführlich dargestellt haben, drücken wir jetzt mal ein bißchen auf's Gas.

- Im **obigen Bild** war schon eingezeichnet, daß sich der mittlere Abstand mit zunehmender Temperatur vergrößert – wir haben **thermische Ausdehnung**! Es ist vom Bild her auch schon klar, daß der Effekt um so größer sein wird, je asymmetrischer das Bindungspotential ist.
- Die Frage ist, können wir die relevante Kurve, die durch die Mitte der Energieniveaus geht, aus dem Bindungspotential berechnen? Die Antwort ist: ja – aber nur mit großer Mühe; hier ist ein **einschlägiger Link**.

Was rauskommt, sieht so aus:



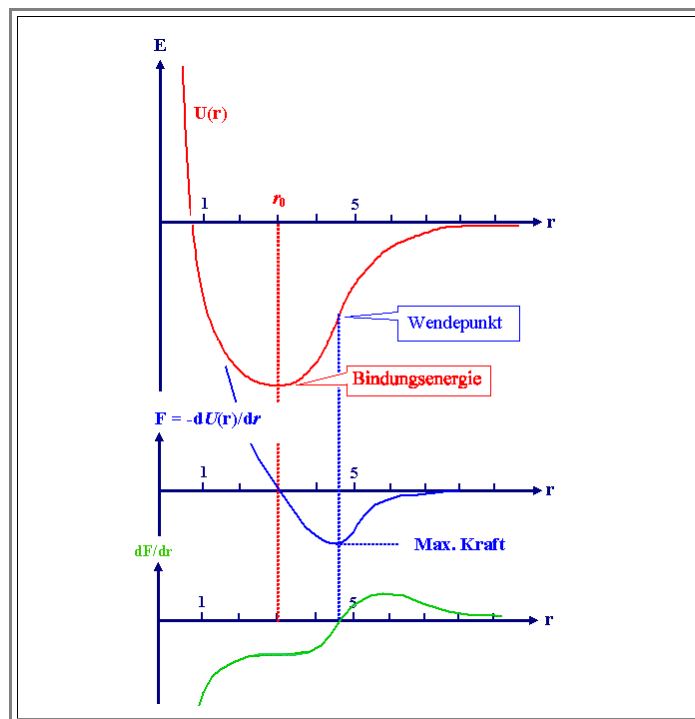
Die Graphik zeigt, daß man damit nicht schlecht liegt. Bitte mal kurz nachdenken: Die Graphik war schon lange vor der Formel bekannt. Was wir hier getan haben, ist nichts Geringeres, als eine *fundamentale Eigenschaft der Materie* aus sehr grundlegenden Erwägungen heraus zu *verstehen*!

Gehen wir direkt zur nächsten fundamentalen Eigenschaft:

## Maximale Bruchdehnung

Wer die Übungsaufgabe gemacht hat, ist eigentlich schon fertig

Hier ist ein Ergebnis:



Wir sehen, daß wir mit einem gewissen Kraftaufwand (blaue Kurve) die Bindungspartner auseinanderziehen können. Die notwendige Kraft erreicht aber ein Maximum am (rechten) Wendepunkt der Potentialkurve!

Das bedeutet, daß wir mit einer Kraft  $F_{\text{Bruch}}$  (oder besser, auf die Fläche bezogen, einer Spannung  $\sigma_{\text{Bruch}}$ ), die unwesentlich größer ist als die max. Kraft, den Abstand  $\rightarrow \infty$  treiben. In anderen Worten: Die Bindungen und damit der Körper brechen auseinander.

- Die maximale Bruchspannung  $\sigma_{\text{Bruch}}$  sowie die zugehörige Bruchdehnung  $\epsilon_{\text{Bruch}} = (r_{\text{Wendepkt}} - r_0)/r_0$  ergibt sich damit eindeutig aus dem Bindungspotential. Nach wiederum ziemlich langer und öder Rechnung erhält man

$$\sigma_{\text{Bruch}} = \frac{n \cdot m \cdot U_0}{r_0^3} \left( \left( \frac{n+1}{m+1} \right)^{1/(n-m)} - 1 \right)$$

$$\epsilon_{\text{Bruch}} \cdot 100 \approx 30 \%$$

Es folgt jetzt **keine** Vereinfachung oder eine Graphik zum Vergleich mit experimentellen Werten, denn:

**Die Formel stimmt nicht mit dem Experiment überein!**

Wie kann das sein? Haben wir einen Fehler gemacht? Nein, haben wir nicht – aber:

- Wir haben, ohne groß nachzudenken, einen idealen, **zu 100 % perfekten Kristall** unterstellt. Solche Kristalle gibt es nicht!
- Reale Kristalle, die **immer** irgendwelche **Defekte** enthalten, brechen immer bei viel kleineren Bruchspannungen! Wir dagegen haben das ultimative Maximum ausgerechnet; darüber geht schlicht nichts mehr.

Sch....! Das hat eine Reihe von Konsequenzen:

1. Reale Materialien brechen früher als sie müßten. Nicht gut für technische Zwecke!
  2. Bei welcher Belastung sie brechen, hängt offenbar von Defekten ab. Das sind aber gerade die nicht so leicht zu fassenden Strukturmerkmale eines Materials. In anderen Worten: Die Bruchfestigkeit eines gegebenen Materials ist keine Konstante. Nicht gut für technische Zwecke!
  3. Daß Eigenschaften defektabhängig sind, soll ja auch sonst oft gelten. Wir müssen uns also mit der komplexen Materie "Defekte in Kristallen" befassen!
- Trotzdem haben wir eines gelernt: Falls wir nach ultrafesten Materialien suchen sollten, ist das "Tüfteln" in der Garage ziemlich sinnlos. Man tut besser daran, über Bindungspotentiale das maximal Mögliche zu ermitteln, und dann mit "defect engineering" dem Maximum möglichst nahe zu kommen.

Wir haben jetzt **5** Materialeigenschaften ziemlich direkt mit dem Bindungspotential korreliert oder sogar quantitativ abgeleitet:

1. Schmelzpunkt
  2. Elastizitätsmodul
  3. Frequenz der Schwingungen
  4. Thermischer Ausdehnungskoeffizient
  5. Maximale Bruchspannung und -dehnung
- Das mögen ja ganz interessante Eigenschaften sein, aber nicht so sehr für Ingenieure der Elektrotechnik und Informationstechnik. Schon wahr, aber der Weg zu den elektrisch interessanten Eigenschaften führt auch über Bindungspotentiale – wir werden sehen!

Um auf diesem Weg weiterzukommen, schauen wir uns jetzt die letzte aus Bindungspotentialen resultierende Eigenschaft an: Die Bildung von Kristallen.

Um sicher zu sein, daß alles sitzt, machen wir noch die folgenden einfachen Übungen:

Übungsaufgabe

**Aufgabe 2.1-3**

Fragebogen

**Einfache Fragen zu 2.1.3**

Fragebogen

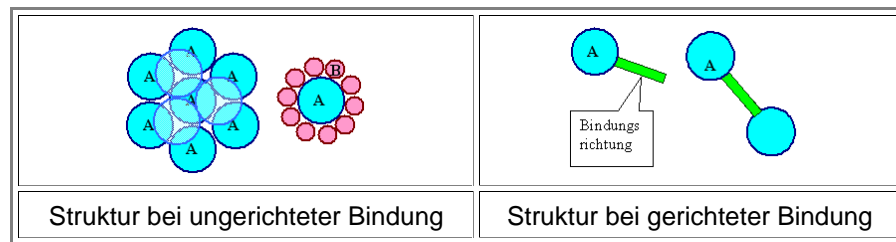
**"Multiple Choice"-Fragen zu 2.1**



## 2.1.4 Vom Bindungspotential zum Kristall

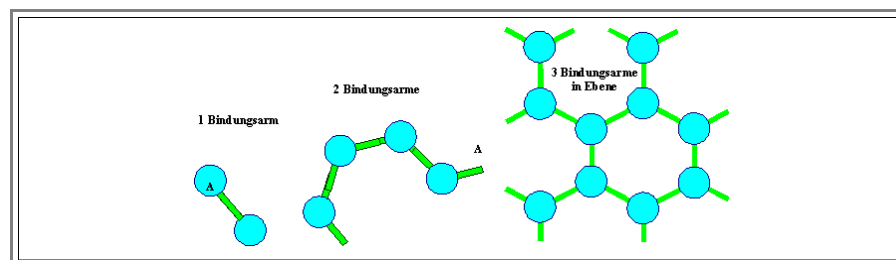
### Richtungsabhängigkeit der Bindung

- Falls es zwischen 2 Atomen ein Bindungspotential mit einem Potentialtopf gibt, möchten die beiden eine Bindung eingehen – zumindest bei Temperaturen, die tief genug sind.
- Wenn sich nun ein **A**-Atom nach **B**-Partnern umschaute, gibt es zwei grundsätzliche Möglichkeiten, wie es sich mit **B** paaren kann:
  - Die Richtung, in der sich **B** von **A** aus gesehen befindet, ist egal; das Bindungspotential ist richtungs**unabhängig**.
  - Die Richtung, in der sich **B** von **A** aus gesehen befindet, ist **nicht** egal; das Bindungspotential ist richtungs**abhängig**.
- Der erste Fall entspricht der Polygamie. **A** macht **alle** erreichbaren **B**-Atome an, egal wo, und will sie möglichst dicht (im Gleichgewichtsabstand  $r_0$ ) und fest (mit  $U_{Bdg}$ ) an sich binden. Grenzen sind nur durch die Geometrie gesetzt. Sobald **A** komplett von **B**'s umgeben ist, können keine weiteren **B**'s mehr gebunden werden, wie im (meist zweidimensionalen) Beispiel unten gezeigt.

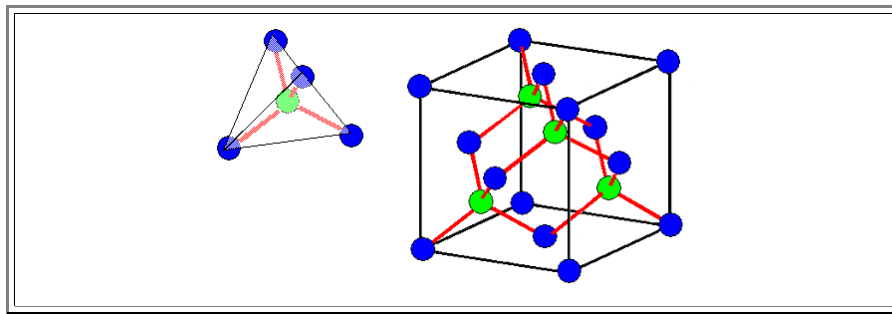


Gezeigt ist der homoerotische Fall in beiden Gruppen – **A** tut sich mit **A** zusammen – sowie eine denkbare Heterosituation im Falle der ungerichteten Bindung. Klar ist:

- Im Falle der ungerichteten Bindung geht die Anhäufung von Atomen immer weiter; in der Fläche und nach oben und unten – angedeutet ist der Beginn einer 2. Lage oben links. Grundsätzlich erwarten wir dafür eine **dichteste Kugelpackung**. In Kristallen mit ungerichteten Bindungen – egal ob aus 1, 2, 3 oder  $n$  Atomsorten – sollten sich die (i.a. verschieden großen) Kugeln immer so anordnen, dass möglichst viele im gegebenen Volumen sind (die Gesamtladung aber bei Ionen = 0 bleibt).
- Im einfachsten Fall einer Atomsorte ist die räumliche Anordnung damit also klar – oder? "Oder" ist richtig, wir kommen darauf zurück. Vorher darf aber jede mal selbst probieren, ob sie die bestmögliche Anordnung findet (z. B. mit Tischtennisbällen oder Orangen).
- Falls das Bindungspotential **gerichtet** ist (so daß die Parameter **A**, **B**, **m**, **n** Funktionen von Winkeln sind), betrachten wir schlauerweise nur die eine, zwei, oder maximal wohl um die 12 Richtungen (ja, 12 – aber warum 12 und nicht bloß 6 oder 8?), in denen das Potential die tiefsten Minima hat. In diese Richtungen malen wir dann "**Bindungsarme**" als Striche.
- Falls es mehr als einen Bindungsarm gibt, kann ein zusammenhängendes Gebilde entstehen (das Wort "Kristall" ist hier bewußt vermieden).



- Für die gezeigten Fälle mit einem, zwei oder drei (koplanaren) Bindungsarmen bekommen wir notgedrungen ein **Gas**, lange Ketten oder einen zweidimensionalen Kristall (= atomare Schicht).
- Frage:** Kann man bei **drei** Bindungsarmen eine dreidimensionale Struktur aufbauen?
- Wir lassen die Frage mal offen (die Antwort kommt **später**), sind uns aber sicher, dass es mit 4 (nicht koplanaren) Bindungsarmen geht:



- Das grüne Atom hat 4 Bindungsarme, die sich untereinander maximal "abstoßen". Dann bleibt ihnen nichts anderes übrig, als in die Ecken des Tetraeders zu zeigen, in dessen Mitte das Atom sitzt.
- Die Winkel zwischen den Bindungsarmen sind dann gleich groß und maximal, d. h. gleich dem [Tetraederwinkel](#) von  $109.47^\circ$ . Bindet sich ein Atom mit ebenfalls tetraedischer Bindungsarmsymmetrie (im Zweifel eines der gleichen Sorte), liegt die dreidimensionale Kristallstruktur fest – eben so wie oben gezeigt. Interessanterweise kann man einen Würfel finden, der irgendwie dazu paßt.
  - Diese Kristallstruktur steht im Zentrum der Elektronik – denn in dieser "**Diamantstruktur**" kristallisieren fast alle wichtigen Halbleiter (und der Diamant, also Kohlenstoff), insbesondere **Silizium**!
- Die Schlußfolgerungen sind klar: Die Richtungsabhängigkeit des Bindungspotentials bestimmt:
- Ob es überhaupt Kristalle gibt.
  - Die Struktur: Entweder dicht gepackt oder sehr spezifisch.
  - Vorhersagen sind *nicht* automatisch leicht; und das gilt selbst für die einfachsten Fälle.
- Der letzte Punkt braucht vielleicht noch eine Erläuterung: Obwohl es nie den geringsten Zweifel gab, wie man gleichgroße Kugeln am dichtesten packen kann (das macht jeder und jede automatisch so wie oben gezeigt), hat die harte [Mathematik](#) Jahrhunderte gebraucht um zu *beweisen*, dass diese Struktur in der Tat die am dichtesten gepackte ist!
- Trotzdem, nochmal: Die Grundeigenschaften eines Atoms bestimmen wie es mit anderen Atomen bindet, d. h. das Bindungspotential. Daraus folgt zwingend die Struktur des Festkörpers und viele seiner Eigenschaften.
- Es wird Zeit, Bindungen etwas näher anzuschauen.
- Aber erst mal ein paar schnelle Fragen:

<a href="#">Fragebogen</a>
<b>Einfache Fragen zu 2.1.4</b>

## 2.1.5 Merkpunkte zu Kapitel 2.1 "Bindungspotentiale und erste Eigenschaften"

Zwischen zwei Ionen gibt es **anziehende** und **abstoßende Kräfte**; im **Gleichgewichtsabstand**  $r_0$  = Bindungsabstand ist die Summe der Kräfte = 0

- Für Ionen ist die anziehende Kraft=Coulombkraft; sie nimmt als Funktion des Abstands  $r$  mit  $r^{-2}$  ab.
- Über die abstoßende Kraft wissen wir nur, dass sie bei zu großer Nähe sehr schnell sehr groß wird, d. h. mit einer Funktion wie  $r^{-m}$ ,  $m \gg 2$ ) anwächst.

Statt Kräften betrachten wir aber besser das zugehörige **Potential**  $U(r)$ , gleich dreidimensional als Funktion des Ortsvektors  $\underline{r}$

- Das Potential der Coulombkraft hat also die Funktionalität  $U_{\text{Coulomb}} \propto r^{-1}$

Aus abstoßendem Potential und anziehendem Potential kann man, falls überhaupt eine Bindung vorliegt, durch (vorzeichenrichtige) Addition immer einen **Potentialtopf**  $U(r)$  konstruieren

- Das abstoßende Potential wird mit  $B / r^m$  beschrieben
- Das anziehende Coulombpotential wird mit  $-A_{\text{Cou}} / r$  beschrieben; mit  $A_{\text{Cou}} = (q_1 \cdot q_2) / 4\pi\epsilon_0$
- Falls wir nicht nur die Coulomb Wechselwirkung zwischen zwei isolierten Ionen betrachten, sondern die zwischen einem Ion in einem Kristall und allen ( $\infty$  vielen) anderen, muss  $A_{\text{Cou}}$  mit der **Madelung-Konstanten**  $\alpha \approx 1,5 \dots 4,5$  multipliziert werden
- Als eine allgemeine Näherungsformel mit  $A = \alpha \cdot A_{\text{Cou}}$  dient dann die Gleichung

$$U_{\text{Ion}}(r) = \frac{B}{r^m} - \frac{A}{r}$$

Um die Bindungsenergie zu erhalten, muss zur Tiefe des Potentialtopfes  $U_0$  noch die Energiebilanz aus **Ionisierungsenergie**  $I$  und **Elektronenaffinität**  $A$  addiert werden, da wir ja zuerst aus Atomen Ionen machen müssen.

- Kleine Ionisierungsenergien liegen im Bereich von **5 eV** (Alkali-Metalle), große Elektronenaffinitäten im Bereich **3 eV** (Halogene).

Von der Ionenbindung kommt man leicht zu jeder Bindung: sie braucht einen Potentialtopf und kann immer in folgender Form geschrieben werden:

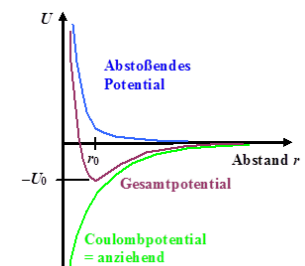
$$U_{\text{Bdg}}(r) = \frac{B}{r^m} - \frac{A}{r^n}$$

- Von den vier Unbekannten  $A$ ,  $B$ ,  $m$ ,  $n$  können zwei durch die leicht zu messenden Größen  $U_0$  und  $r_0$  substitutioniert werden;  $n$  ist manchmal bekannt (s. o.).
- Im Bindungspotential stecken viele wichtige Eigenschaften des zugehörigen Kristalls.

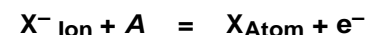
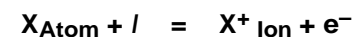
$$U(\underline{r}) = - \int_{r_0}^r F(\underline{r}') \cdot d\underline{r}'$$

$$\underline{F} = - \text{grad}[U(\underline{r})] = - \nabla U(\underline{r})$$

$$F_x = - \frac{\partial U}{\partial x}, \quad F_y = - \frac{\partial U}{\partial y}, \quad F_z = - \frac{\partial U}{\partial z}$$



Konstruktion Potentialtopf



Im Bindungspotential steckt:

- Struktur des Festkörpers (Kristall, welcher Typ, ...).
- Elastizitätsmodul  $E$ .
- Thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$ .
- Schwingungsfrequenz der Atome im Kristall.
- Maximale Bruchfestigkeit.
- Ungefäher Schmelzpunkt.

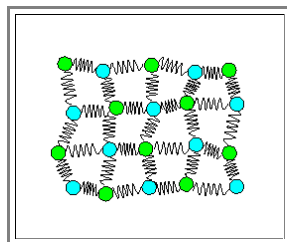
Der **Elastizitätsmodul**  $E$  misst die durch eine **mechanische Spannung**  $\sigma$  verursachte **Dehnung**  $\epsilon$  eines Materials.

Er ist gegeben durch

$$E = \frac{1}{r_0} \cdot \frac{d^2 U}{dr^2}$$

Die mit der (absoluten) **Temperatur**  $T$  verbundene thermische Energie  $E_{\text{therm}}$  folgt der extrem wichtigen Formel des **Gleichverteilungssatzes**  $\Rightarrow$

Die Energie kann **nur** in **Schwingungen der Atome** um die Gleichgewichtslage stecken:



In jedem Augenblick hat ein Atom drei linear unabhängige Geschwindigkeitsvektoren ( $\rightarrow$  kin. Energie; nicht eingezeichnet) und drei linear unabhängige Ortsvektoren relativ zur Ruhelage ( $\rightarrow$  pot. Energie); das ergibt sechs Freiheitsgrade für die Energie.

Die **Gesamtenergie** einer Schwingung ist aber konstant (=  $E_{\text{pot(max)}}$  oder  $E_{\text{kin(max)}}$ ) und kann deshalb als **Energieniveau** in den Potentialtopf eingezeichnet werden.

Der **thermische Ausdehnungskoeffizient** folgt damit aus der Asymmetrie des Potentialtopfes und kann somit berechnet werden.

Die **Schwingungsfrequenz**  $\nu$  ergibt sich aus Massen und "Federkonstante" zu

$$\nu \approx 10^{13} \text{ Hz.}$$

Die max.theoretische **Bruchfestigkeit** ist bei ca. **30 %** Dehnung ( $\epsilon \approx 0,3$ ) erreicht

In der Praxis brechen Materialien aber früher, da der Bruch durch Defekte bestimmt wird.

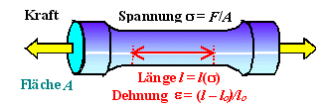
Der **Schmelzpunkt**  $T_m$  ist ungefähr durch die Tiefe  $U_{\text{Bdg}}$  des Potentialtopfes gegeben:

$$k_B T_m \approx U_{\text{Bdg}}$$

Die Art der Bindung bestimmt die atomare Struktur des Festkörpers:

- **Ungerichtete** Bindung: **Dichteste Packungen** (bei elektr. Neutralität)
- **Gerichtete** Bindung: Zahl und Anordnung entscheidend

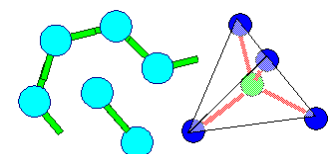
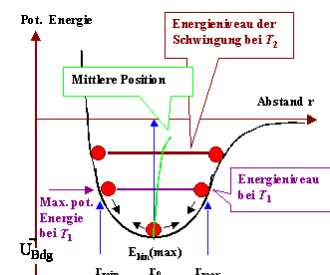
Für uns besonders wichtig: **4 gerichtete** Bindungsarme im **Tetraederwinkel** (= größtmöglicher gleichgroßer Winkel = Schnittwinkel der Raumdiagonalen eines Würfels)



Bei der (absoluten) Temperatur  $T$  hat **ein** Teilchen in einem Teilchensystem (Kristall, Gas, ...) **im Mittel** die thermische Energie (innere Energie)

$$U_{\text{Teilchen}} = \frac{1}{2} f k_B T$$


(bei  $f$  Freiheitsgraden).



**Aufgaben:**

**Fragebogen**

**Einfache Fragen zu 2.1**

 Hier noch ein "Multiple Choice"-Test, der etwas über den Stoff hinausgeht – man kann es ja mal probieren!

<a href="#"><u>Fragebogen</u></a>
<b>"Multiple Choice"-Fragen zu 2.1</b>

## 2.2 Bindungstypen und Eigenschaften

### 2.2.1 Die Ionenbindung

Warum gibt es überhaupt chemische Bindungen?

- Weil die Gesamtenergie von Atomen, die sich zusammentun, kleiner sein kann als die der ungebundenen Atome.

Ja, und? Was haben die Atome davon?

- Wichtig: Die obige Aussage über die "kleinere Gesamtenergie" ist mathematisch gemeint; es geht also um einen weiter im Negativen liegenden, d. h. absolut gesehen größeren Wert. Also gilt:

**Je größer die Bindungsenergie, desto tiefer die Gesamtenergie, und desto stabiler die Bindung – weil dann mehr Energie aufgebracht werden muß, um die Bindung wieder zu lösen.**

- Dieser Satz gilt auch in Verallgemeinerung: Jedwede Absenkung der Gesamtenergie führt zu einem stabileren Zustand des Systems, und daher ist die Möglichkeit zur Energieminimierung eine "treibende Kraft" für **jedwede** Art von Veränderungen, d. h. nicht nur für das Eingehen von Bindungen!
- Wie wir später noch sehen werden, gibt es neben der Energieminimierung noch eine weitere, sehr wichtige "treibende Kraft" für Veränderungen – und zwar eine, die sogar dafür sorgen kann, daß es zu einem Anstieg (!) der Gesamtenergie kommt. (Hier sei erst mal nur so viel verraten, daß diese weitere "treibende Kraft" mit der Temperatur zusammenhängt – womit schon mal ein Teilaspekt des Anstiegs der Gesamtenergie erklärt ist.)

Zurück zum Thema: Für welche Atomkombinationen klappt das mit der Energieabsenkung durch Eingehen einer Bindung?

- In nullter Näherung – und die reicht für uns hier – gilt schlicht:

**Bindung gibt's, wenn die Elektronenkonfiguration der beteiligten Atome durch das Eingehen einer Bindung edelgasähnlicher wird.**

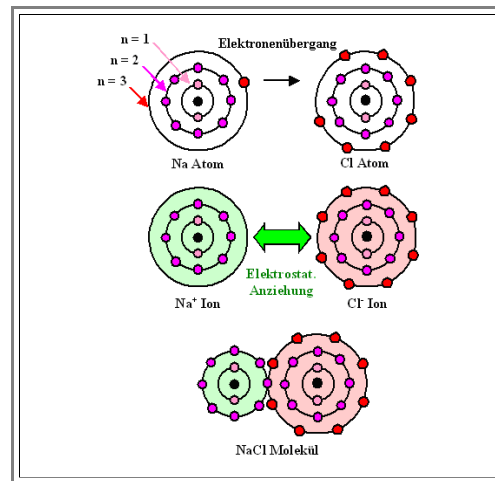
- Für Halogene (wer nicht weiß, was das ist, tut gut daran, den [Link](#) zu betätigen) ist das Ziel besonders leicht zu erreichen, indem sie noch ein Elektron von irgendwoher bekommen. Für Alkalimetalle (wer nicht weiß, was das ist ...) ist das Ziel besonders leicht zu erreichen, indem sie ein Elektron loswerden.
- Daß Halogene und Alkalimetalle, falls man ihnen eine Chance dazu gibt, ein Elektron "springen lassen" und sich dann freudig erregt zusammentun werden, ist klar.

Die Ionenbindung haben wir im Grunde damit erklärt; wir haben sie schon vorher [bereits abgehandelt](#). Es ist eine rein elektrostatische Bindung zwischen zwei (oder mehr) Ionen.

- Für die Ionenbindung kennen wir auch zwei der vier Parameter des allgemeinen Bindungspotentials ( $\alpha$  ist die [Madelungkonstante](#)):

$$U_{\text{Bindg}} = - \frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m}$$
$$= - \alpha \frac{|q|^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r} + \frac{B}{r^m}$$

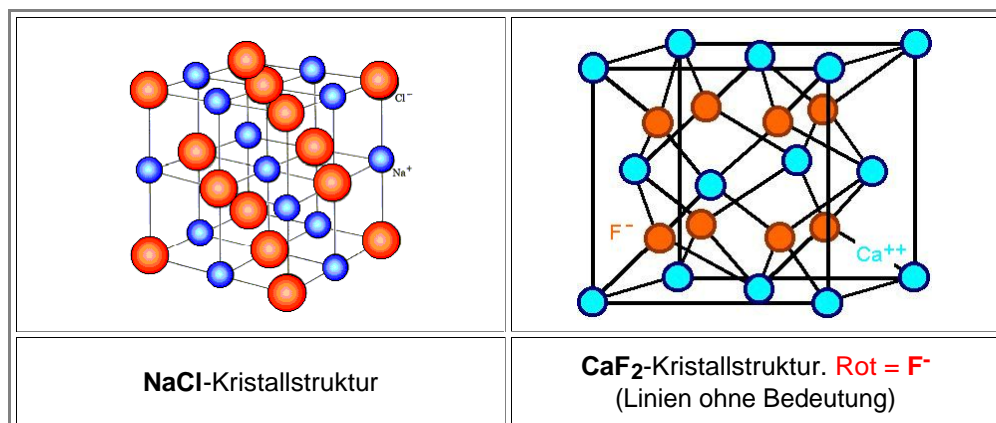
Als Vorbereitung auf das Kommende schauen wir uns die Ionenbindung mal noch in dieser schematischen Darstellung an:



- Die Elektronen des **Na**- und **Cl**-Atoms sind schematisch auf ihren "**Schalen**" oder "**Orbitalen**" eingezeichnet, die mit **n = 1, 2, 3, ...** durchnummeriert sind.
- Die Orbitale wären am liebsten entweder "leer" oder "gefüllt" mit einer definierten Anzahl von Elektronen; für die beiden gezeigten Atome sollten es **8** Elektronen sein. Daran gemessen, hat **Na** erkennbar ein Elektron zu viel, **Cl** eins zu wenig. Was in so einer Situation passiert, sobald sich die Atome so nahe kommen, daß sie "handlungsfähig" werden, haben wir [bereits quantitativ beschrieben](#).

Was kann man *sofort* zu den resultierenden Eigenschaften sagen?

- Die reine Ionenbindung wird zwischen Atomen mit kleiner [Ionisierungsenergie](#), also Alkali- (**Li, Na, K, ...**) sowie Erdalkalielelementen (**Be, Mg, Ca, ...**), und Elementen mit großer [Elektronenaffinität](#), also Halogenen (**F, Cl, Br, ...**), auftreten. Wer das nicht so direkt parat hat, kann mal hier nachschauen:
  - [Periodensystem](#) (mit vielen Sekundärlinks zu Elementeigenschaften)
  - [Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten](#)
- Die Bindung ist *vollständig ungerichtet*. Wir erwarten *dichteste Packung*, aber immer so, daß elektrische Neutralität vorliegt – also **LiF** (**Li<sup>+</sup>; F<sup>-</sup>**) oder **CaF<sub>2</sub>** (**Ca<sup>2+</sup>; 2F<sup>-</sup>**), aber niemals **LiF<sub>2</sub>** oder **CaF**. Da die Ionen aber verschieden groß sind, ist die optimale räumliche Struktur nicht unmittelbar klar. In [diesem Link](#) (runterscrollen!) finden sich Bilder und weiterführende Links, falls es jemand genau wissen will.
- Für die einfacheren Ionenkristalle wie Kochsalz (**NaCl**) oder Flußspat (**CaF<sub>2</sub>**) ist die Kristallstruktur jedenfalls "*kubisch*", allerdings auf irgendwie verschiedene Art, da sonst keine Elektroneutralität erzielt werden kann:



- Wir erwarten relativ große Bindungsenergien und damit keine ganz niedrigen *Schmelzpunkte*. Für E-Modul, thermischer Ausdehnungskoeffizient, maximale Bruchspannung etc. interessieren wir uns nicht mehr so besonders, das haben wir bereits abgehackt.



Wir schauen uns jetzt **erstmal**s elektrische und optische Eigenschaften an.

- Wir wissen aus dem täglichen Leben: (Perfekte) Ionenkristalle sind durchsichtig und Isolatoren. Die Frage ist: Warum?
- Die Antwort ist: Sie haben keine **freien Elektronen**, d. h. Elektronen, die im gesamten Kristall herumlaufen können, also nicht mehr fest an ein Ion gebunden sind.

Wir merken uns schon mal:

**Lichtabsorption** in Kristallen = Energie- und Impulstransfer vom Photon ("Lichtteilchen") an ein **freies Elektron**

**Elektrische Leitung** im Kristall = Bewegung **freier Elektronen** im elektrischen Feld

- Aha! Deswegen sind alle guten Leiter (d. h. Metalle und ???) **undurchsichtig**! (Zu Ausnahmen wie den **durchsichtigen** Leitern, die wir für flache Bildschirme und Solarzellen brauchen, kommen wir später).

Braucht die **ET&IT** Ionenkristalle? Die einfachen wie **NaCl** eher nicht. Die etwas komplizierteren aber schon (kommt noch).

Hier die Aufgaben:

[Fragebogen](#)

Einfache Fragen zu 2.2.1

## 2.2.2 Die kovalente Bindung

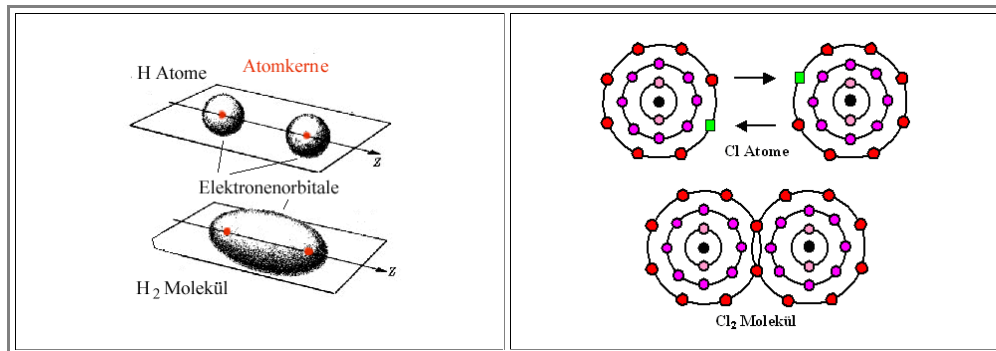
### Grundlagen

**Kovalente Bindungen** in Reinkultur liegen vor, wenn zwei Atome, die beide **zu wenig** Elektronen haben, den Mangel teilen und sich verbinden. Beispiele sind ...

- ... die **Halogenide** in Gasform: **F<sub>2</sub>**, **Cl<sub>2</sub>**, **Br<sub>2</sub>**, usw.
- ... viele typischen **Gas**: **O<sub>2</sub>**, **N<sub>2</sub>**, **NH<sub>3</sub>** (Ammoniak), **CO<sub>2</sub>**, usw.
- ... **Festkörper** wie z.B. **Si**, **Ge**, **C** (in der Form des Diamanten), **GaAs** (Galliumarsenid) und andere.

Das Grundprinzip ist immer dasselbe: Die Atome **teilen sich den Mangel**; dabei geht es ihnen **energetisch** viel besser, als wenn jedes seinen Elektronenmangel alleine bewältigen muß.

- Als Beispiele schauen wir uns das Wasserstoff- und Chlormolekül an, danach typische **Halbleiter**:

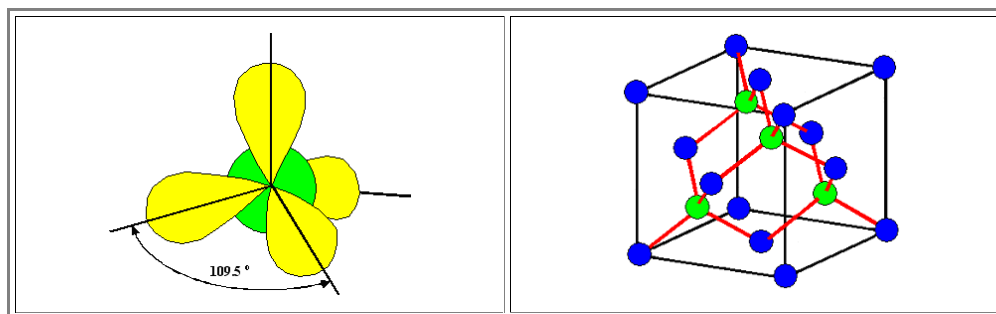


Wie auch immer das im obigen Bild im Detail abläuft – erkennbar ist, daß die Bindung **zunächst** ungerichtet ist. Nach dem Zusammengehen mit **einem** Partner ist aber keine Lust für weitere Bindungen mehr vorhanden (oder korrekt gesagt: es gibt keine **freien Valenzen** mehr).

- Wir beschreiben deshalb die Bindung mit der richtigen Anzahl von "Bindungsarmen". Zahl Bindungsarme = Zahl freier Valenzen.
- Wir können mit nur **einem** Bindungsarm, d. h. wenn dem prospektiven Partner zu seinem Glück nur ein Elektron fehlt, ganz klar **keine** Kristalle bekommen – das hatten wir schon.

Den für uns spannenden Elementen **Si**, **Ge**, **Ga**, **As**, **N**, **P** (nicht zu vergessen: **C**) fehlen aber **4** (bzw. 3 oder 5) Elektronen, und deswegen bieten sie geeigneten Partnern auch **4** (bzw. 5 oder 3) Elektronen zum Teilen an.

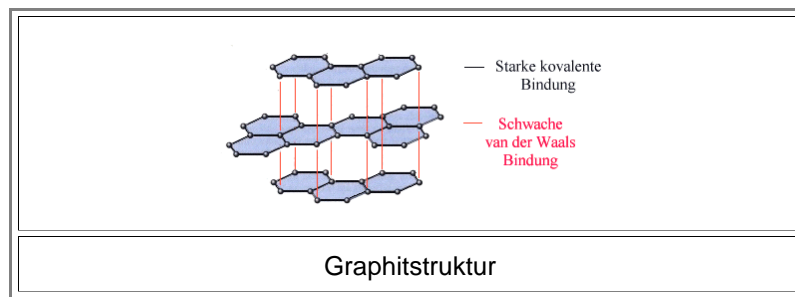
- Sobald ein geeigneter Partner in der Nähe ist – von der eigenen Art oder auch ein sonst passender (aber nicht jeder!) –, reorganisieren sie ihre Elektronenschar so, daß **4** Elektronen sich bevorzugt in den **4 Tetraederrichtungen** anordnen und sich in den unten gezeigten Keulen aufhalten, die den schönen Namen **sp<sup>3</sup>-Hybridorbitale** tragen.



- Mit diesen Keulen haben wir vier klar definierte Bindungsarme. Was passiert, wenn sich jetzt viele der Atome zusammentun, hatten wir auch schon; es ist oben nochmals gezeigt. Falls alle Atome von derselben Sorte sind, hätten wir **Diamant** (=Kohlenstoff **C**), Silizium (**Si**) Germanium (**Ge**) usw.; die Kristallstruktur heißt in allen Fällen **Diamantstruktur**. Mit zwei Atomsorten wird es die **Zinkblendestruktur**, und die betrifft (neben dem namensgebenden **ZnS**) insbesondere **GaAs**, **GaN**, **InP**, **GaP**, ... – alle ziemlich wichtig für die **ET&IT**.
- Für das Bindungspotential sind jetzt nicht nur alle **vier** Parameter unbekannt, diese Parameter sind auch noch **richtungsabhängig**. Soweit es uns hier betrifft können wir für weiterführende Rechnungen also nur konstatieren: **Forget it!**

Was können wir noch über Eigenschaften der kovalenten Bindung lernen?

- Sie kann in mehreren Arten vorkommen. Das müssen wir zwangsweise annehmen, denn reiner Kohlenstoff (**C**) liegt in der Regel ja nicht als Diamant vor, sondern als **Graphit**. Das sieht so aus:



- Jedes Kohlenstoffatom hat nur **drei** koplanare Bindungsarme, kann also nur hexagonale Schichten bilden, wie schon mal prinzipiell gezeigt. Eigentlich kann man damit gar keinen dreidimensionalen Kristall bilden, aber die Schichten halten passend übereinandergelegt auch noch **ein bißchen** zusammen - über die sogenannten sekundären Bindungen.

Jetzt haben wir eine Menge Fragen (und Antworten):

- Warum macht der Kohlenstoff (und andere Atome) sowas? Einfach: Weil es prinzipiell möglich ist.
- Warum macht Kohlenstoff aber viel lieber Graphit als Diamant? Weil die **Energieabsenkung** für einen Haufen Kohlenstoffatome bei der Bildung von Graphit größer ist als bei der Bildung von Diamant.
- Warum wandeln sich dann die (bei hohem Druck und Temperatur) irgendwie entstandenen Diamanten nicht spontan in Graphit um? Weil man erst Energie hineinstecken muß, damit man den durch die Umwandlung entstehenden Energiegewinn realisieren kann. (Wie im richtigen Leben! Wir (oder ein Stück Holz) verbrennen auch nicht spontan, obwohl das energetisch günstig wäre. Man müßte uns schon "anzünden" = Energie zuführen.)
- Gibt es **Si** usw. auch in Graphitform? Nein. Ist zwar prinzipiell möglich, aber energetisch so ungünstig, daß es nie passiert.

Wir erkennen: Mit kovalenten Bindungen kann man einiges veranstalten (z.B. Kohlenstoffketten und damit Sie, verehrte Leserin / Leser). Trotz der ungeheuren möglichen Vielfalt kann man aber ein paar allgemeine Schlüsse ziehen:

- Kovalent gebundene Kristalle sind typischerweise **Isolatoren** - zumindest bei sehr tiefen Temperaturen. Denn sie haben erst mal **keine** freien Elektronen.
- Halbleiter sind aber auch kovalent gebunden, müssen aber ja wohl ein paar freie Elektronen haben. Ja - aber nur bei Temperaturen, die hoch genug sind, um per thermischer Energie  $k_B T$  (oder Lichtenergie  $h\nu$ ) einige wenige Elektronen aus ihren Bindungen zu reißen!
- Kovalent gebundene Kristalle sind durchsichtig für Licht mit einer Energie  $h\nu$ , die kleiner ist, als die Energie, die benötigt wird, um Elektronen aus Bindungen zu reißen. So ist es! Diamanten sind durchsichtig für sichtbares Licht, **Si** ist durchsichtig bis zum nahen **IR**.
- Kovalente Bindungen sind stark – Schmelzpunkte sind eher hoch, E-Module sind eher hoch, die Bindung bricht nicht so schnell, usw.

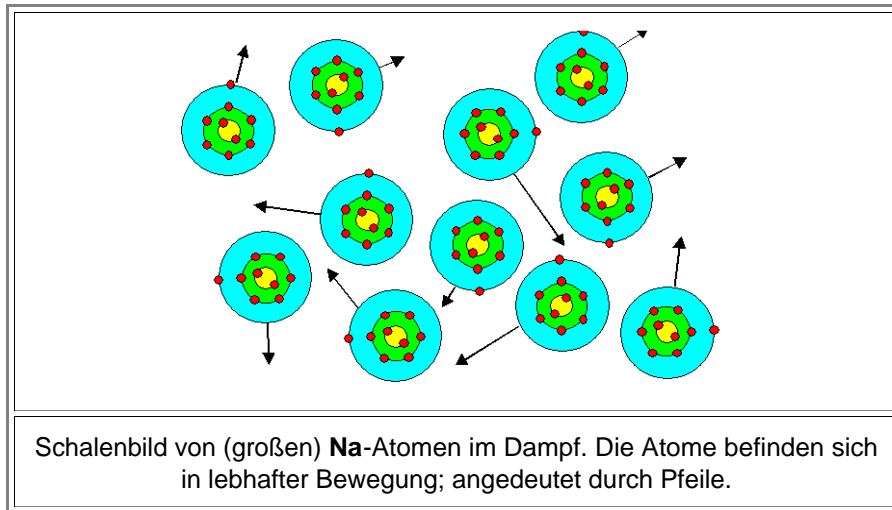
So weit, so gut. Langsam wird aber klar, daß wir, um Halbleiter zu verstehen, doch noch etwas genauer auf die Elektronen in ihren Orbitalen schauen müssen – wir brauchen etwas **Quantentheorie**!

Hier die Aufgaben:

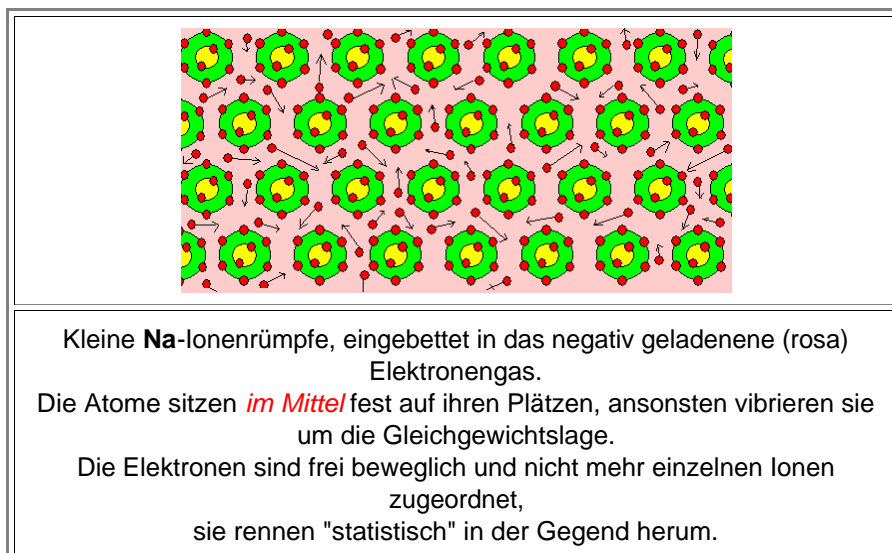
<a href="#"><b>Fragebogen</b></a>
<b>Einfache Fragen zu 2.2.2</b>

## 2.2.3 Die Metallbindung

- Wir haben noch den Fall zu behandeln, daß die Atome, die sich verbinden wollen, **zu viele** Elektronen haben. Damit kommen wir zur **Metallbindung**.
- Was dann geschieht, zum Beispiel wenn sich metallisches Natrium bildet, ist **einfach** zu beschreiben, aber sehr **schwer** zu berechnen (wir werden aber im Rahmen der **Bändertheorie** noch teilweise darauf zurückkommen):
- Die Atome geben ihre überschüssigen Elektronen einfach an den entstehenden Festkörper ab; es entsteht eine Art **Elektronengas** innerhalb des Körpers. In diesem **negativ** geladenen Elektronengas sitzen die **positiv** geladenen "**Ionenrümpfe**" wie die Rosinen im Teig. Obwohl sich die Ionen abstoßen, vermittelt das negativ geladenen Kontinuum des Elektronengases eine Bindungskraft.
- Betrachten wir zunächst **Na-Dampf**, so sehen wir (im Bild unten) **einzelne** Atome, die ohne viel gegenseitige Wechselwirkung wild durcheinander fliegen.
- Es bilden sich **keine** Na-Moleküle, wie etwa beim **Cl**, denn die Na-Atome haben durch Bindungen mit nur einem oder wenigen Na-Partnern nichts zu gewinnen.
  - Allenfalls werden wir ein paar **Ionen** und entsprechend viel einzelne freie Elektronen finden.



Aber beim Abkühlen der vielen Na-Atome bildet sich irgendwann **metallisches Na**, vermittelt durch die Metallbindung, die nur im Verbund sehr vieler Atome wirkt. Die Na-Ionen sitzen in dann regelmäßiger Anordnung in ihrem Elektronengas; allenfalls die Atome an der Oberfläche des festen Körpers haben Probleme.



Wie ist das mit den Eigenschaften?

- Die Bindung sind ungerichtet - wir erwarten Kristalle mit *dichtester Kugelpackung*.
- Wir haben je nach Metall **1** bis ca. **4 freie Elektronen** pro Atom. Das ist eine ganze Menge! Die Metallbindung produziert damit elektrische Leiter.
- Metalle sind undurchsichtig, denn Photonen finde jede Menge Elektronen, an die sie ihre Energie in beliebiger Höhe übertragen können.
- Die Bindungsstärke variiert stark, je nach Atomsorte. Bei Quecksilber (**Hg**) ist sie so gering, dass der Schmelzpunkt unterhalb von Raumtemperatur liegt; bei Wolfram (**W**), **Ta** usw. liegt er dafür extrem hoch.

Hier die Fragen:

<a href="#">Fragebogen</a>
Einfache Fragen zu 2.2.3

## 2.2.4 Sekundäre Bindung und Verallgemeinerung

### Sekundärbindungen

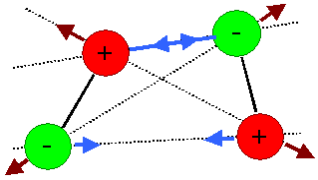
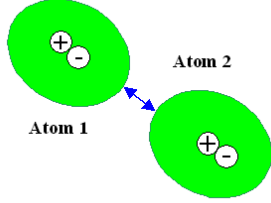
Während Sie das lesen, hat Ihr Körper unzählige Bindungen zwischen einigen seiner Atome und Moleküle gelöst und dafür andere neu geschlossen. Wenn sich nichts ändert, passiert auch nichts. **Leben**, was immer das ist, beruht darauf, dass auch schon bei Raumtemperatur eine Menge Chemie ablaufen kann – und das heißt, dass Bindungen sich lösen und neue eingegangen werden.

- Leben beruht unter anderem auch darauf, dass bei Raumtemperatur  $T_{RT} \approx 300 \text{ K}$  einige Bindungen total stabil sind, insbesondere die **C-C-Bindung**. Die stabilen Bindungen kennen wir schon, aber welche Bindungen haben Energien, die so klein sind, dass bei  $T_{RT}$  was passieren kann?
- Die Antwort heißt: Die **sekundären Bindungen**. Sie führen dazu, daß sich z. B. die folgenden festen Substanzen bilden können:
  - Edelgas-Kristalle** (gibt es für alle Edelgase außer **He** bei sehr tiefen Temperaturen). Eigentlich haben die Edelgase überhaupt keinen Grund, Bindungskräfte zu entwickeln - sie müßten auch noch bei sehr tiefen Temperaturen gasförmig sein.
  - Eis** (gefrorenes Wasser). Was führt zu Kräften zwischen den **H<sub>2</sub>O**-Molekülen, die eigentlich keine Bindungsarme mehr frei haben?
  - DNS**. Was hält die beiden Spiralen der Doppelhelix zusammen - aber nur so stark, daß die Bindungen wie in einem Reißverschluß bei der Zellteilung leicht zu öffnen sind?

Eine der beiden wichtigsten Sekundärbindungen heißt nach ihrem "Entdecker" **Van-der-Waals-Bindung**. Die Van-der-Waals-Bindung kommt von den anziehenden Kräften zwischen günstig orientierten **elektrischen Dipolen**. Zwei Fälle müssen unterschieden werden:

- Betrachten wir Moleküle, die von Haus aus Dipolcharakter haben, d.h. in denen die Ladungsschwerpunkte der beteiligten Atome nicht aufeinander liegen, wird es bei entsprechender Orientierung ein anziehendes Potential geben, das mit  $1/r^6$  abfällt.
  - Aber auch Atome oder Moleküle, die von Haus aus kein Dipolmoment haben – z.B. Edelgasatome –, haben nur **im zeitlichen Mittel** keinen Dipolcharakter. **Momentan** jedoch werden die Elektronen nicht kugelsymmetrisch verteilt sein, sondern ihr Ladungsschwerpunkt wird um die Kernposition herum fluktuieren.
- Und ein solcher **momentaner Dipol** kann ein benachbartes Atom etwas **polarisieren** – d.h. ein kleines Dipolmoment induzieren. Im Endeffekt entwickelt sich eine sehr schwache anziehende Kraft zwischen die den **induzierten** Dipolen, die wiederum mit  $1/r^6$  abfällt.

Beide Möglichkeiten sind hier schematisch gezeigt:

	
<p>Zwei elektrische Dipole und die einzelnen <b>abstoßenden</b> und <b>anziehenden</b> Kräfte. Bei der gezeigten Orientierung überwiegen die anziehenden Kräfte.</p>	<p>Das momentan polarisierte Atom 1 – der negative Ladungsschwerpunkt der (grünen) Elektronenwolke liegt neben dem pos. Ladungsschwerpunkt des Atomkerns – ruft in dem benachbarten Atom 2 durch elektrostatische Wechselwirkung eine entgegengesetzte Polarisation hervor. Es resultiert eine schwache anziehende Kraft.</p>

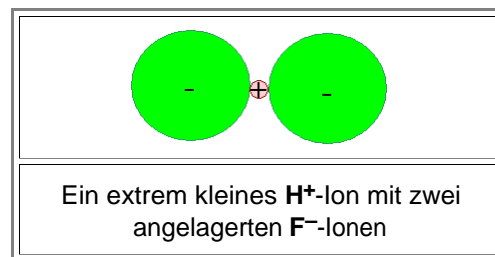
**Zu 1.:** Diese **Dipol-Dipol-Wechselwirkung** ist verantwortlich für viele der bindenden Kräfte, die letztlich dazu führen, daß (außer **He**) **alle** Elemente bei tiefen Temperaturen gefrieren und einen Festkörper bilden.

- Bei **statistisch induzierten** Dipolen wie bei den Edelgasen hat die Bindung **keine** Vorzugsrichtung. Bei **festen Dipolen** wird natürlich die Anordnung favorisiert, bei der Dipole besonders günstig relativ zueinander orientiert sind.
- Wiederum ist eine Näherungsbeschreibung im Potentialbild möglich und sinnvoll. Da das Kraftgesetz wie bei der Ionenbindung bekannt ist, lautet die entsprechende Gleichung

$$U_{\text{Bindg}} = - \frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^m}$$

**Zu 2.:** Es bleibt noch die sogenannte **Wasserstoffbrückenbindung** zu besprechen. Sie sorgt nicht nur in vielen biologischen Molekülen für den Zusammenhalt zwischen Teilbereichen, sondern ist insbesondere für die Bildung von Eis (=gefrorenes **H<sub>2</sub>O**) verantwortlich.

- Am einfachsten stellt man sich die **Wasserstoffbrückenbindung** als eine Unterart der Ionenbindung vor. Obwohl der Wasserstoff normalerweise kovalente Bindungen eingeht, wird er im Gespann mit extrem "elektronegativen" Atomen – z.B. **F**, **O** und **N** – seines einzigen Elektrons mehr oder weniger beraubt; dieses wechselt weitgehend zum elektronegativeren Element.
- Im Extremfall eines möglichen Gedankenexperiments läge dann eine Ionenbindung vor, bei der der positiv geladene Partner – nämlich das nur noch aus dem sehr kleinen Kern bestehende Wasserstoffion – zwei der riesigen negativen Ionen binden kann.
- Wir erhalten folgende Schemazeichnung:



Klar ist, daß das **H<sup>+</sup>**-Ion allenfalls **zwei** der Riesen binden kann – für ein drittes **F<sup>-</sup>** oder auch **O<sup>-</sup>**-Ion ist einfach kein Platz mehr.

- Der Extremfall der totalen Ionisierung des Wasserstoffs wird zwar in der Realität nicht vorkommen; es reicht aber auch eine nicht **100%**-ige Verschiebung des Wasserstoffelektrons, um die Effekte der Wasserstoffbrückenbindung zu erhalten.
- Überall, wo Wasserstoff an **F**, **O** oder **N** hängt, gibt es damit noch die Möglichkeit, eine relativ schwache Bindung auf der anderen Seite des **H**-Atoms einzugehen – es bildet sich eine "**Wasserstoffbrücke**".
- Dabei ist die Geometrie der Bindungen durch die Form der Moleküle vorgegeben. In biologischen Substanzen sind es oft Wasserstoffbrücken, die den langen Eiweißketten ihre typische Knäuelform geben, denn die Stellen in der Kette, an denen Wasserstoffbrücken gebildet werden können, müssen durch richtige Faltung aufeinandertreffen.
- Auch das gewöhnlich Eis, das jeden Winter die Umsätze der Autoreparaturwerkstätten nach oben treibt, verdankt seine Kristallstruktur der Wasserstoffbrückenbindung. Die Moleküle des Wassers in ihrer typischen Gestalt passen nur in ganz spezifischer Weise aneinander; sie formen einen **Kristall**.

## Allgemeiner Bindungsfall

Ionenbindung, kovalente Bindung und Metallbindung in der behandelten Art sind **Idealisierungen**, Extremformen der **realen Bindungen**. Es gibt zwar viele Moleküle und Festkörper, in denen diese Bindungen weitgehend in Reinkultur vorliegen, im allgemeinen Fall jedoch sind Bindungen **gemischt**. Beispiele dafür:

Mischung von **Metallbindung und kovalenter Bindung**.

- Bei Metallen kann trotz vorherrschender Metallbindung noch eine kovalente Komponente vorliegen, damit kommen bei der Anordnung der Atome zu einem Festkörper gerichtete Kräfte ins Spiel – z.B. beim Eisen (**Fe**); das hat Konsequenzen für die resultierende Kristallstruktur: Sie ist nicht mehr unbedingt dichtest gepackt!

Mischung von **Metall- und Ionenbindung**.



- Bei Metallen, die aus zwei Atomsorten bestehen (man nennt das **Legierungen** oder intermetallische Verbindungen), treten in der Regel **ionische** Bindungskomponenten auf, insbesondere wenn sich die Metalle in ihrer Elektronegativität stark unterscheiden. Denn dann wird ein gewisser Elektronentransfer zum elektronegativeren Element erfolgen; die Atome unterscheiden sich dann in ihrem Ladungszustand.
  - So haben beispielsweise **Al-Li**-Legierungen eine starke ionische Komponente, wohingegen **Al-V**-Legierungen nur metallische Bindungen aufweisen.
- Mischung von **kovalenter und ionischer** Bindung.
- Nichtmetalle (z. B. Oxide wie **SiO<sub>2</sub>**) oder Halbleiter und Halbmetalle (wie **GaAs** oder **SnO<sub>2</sub>**) besitzen kovalente **und** ionische Anteile.
  - Im Quarz (**SiO<sub>2</sub>**), einem extrem wichtigen Material der **ET&IT**, sind die ionischen und kovalenten Bindungsanteile etwa gleich stark. Die Konsequenz ist, daß die Richtungsabhängigkeit der kovalenten Bindung im **SiO<sub>2</sub>** die Kristallstruktur bestimmt.

➤ Hier die Fragen:

<a href="#">Fragebogen</a>
<b>Einfache Fragen zu 2.2.4</b>

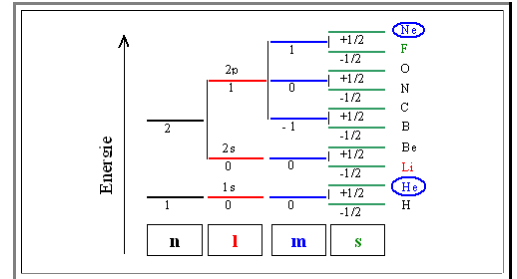
## 2.2.5 Merkpunkte zu Kapitel 2.2 "Bindungstypen und Eigenschaften"

Man kann vier **Bindungstypen** unterscheiden:

- **Ionische** Bindung
- **Kovalente** Bindung
- **Metall**bindung
- **Sekundär**bindungen

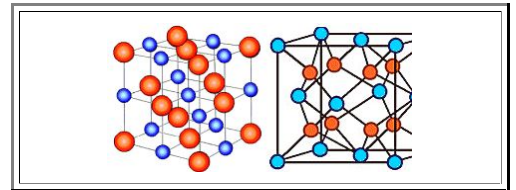
Treibende Kraft für alle Bindungen ist die Möglichkeit der Energieabsenkung durch Annäherung an "abgeschlossene" Schalen oder Orbitale (Edelgaskonfiguration) plus evtl. daraus folgende Coulombanziehung.

Die "Entfernung" von der Edelgaskonfiguration bestimmt, was "passiert".



Die anziehenden Kräfte der **Ionenbindung** sind rein elektrostatisch. Das zugehörige Potential ist das Coulomb Potential (mit Madelungkonstante).

Ionenkristalle haben typischerweise starke Bindungen, sind **Nichtleiter** und **durchsichtig**, da keine freien Elektronen vorhanden sind.

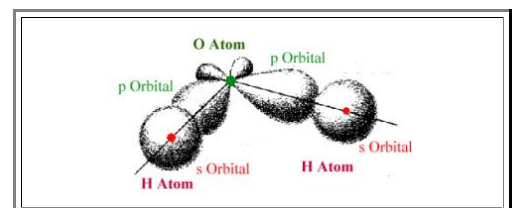


**Merke:**

- Elektrische Leitfähigkeit beruht auf **freien**, d. h. im Kristall beweglichen **Elektronen**.
- Photonen ("Lichtteilchen") interagieren nur mit freien Elektronen.

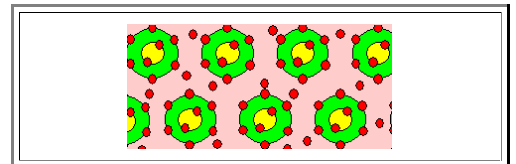
In **kovalenten Bindungen** "teilen" sich die Bindungspartner einen Mangel an Elektronen.

- Sind die Elektronen in anderen als **s**-Orbitalen, sind die Bindungen automatisch gerichtet.
- Kovalente Bindungen sind typischerweise starke bis sehr starke Bindungen.
- Es sind typischerweise keine freien Elektronen vorhanden, d.h. kovalent gebundene Materialien sind durchsichtige Isolatoren.
- Aber: **Halbleiter** sind meist auch kovalent gebunden. Freie Elektronen entstehen durch **thermische Energie**  $k_B T$  und durch Defekte.



In **metallischen Bindungen** werden überschüssige Elektronen an den Kristall abgegeben.

- Die positiv geladenen Ionenrümpfe sitzen wie Rosinen im Teig des Elektronengases. Die Bindungsstärke reicht von sehr schwach (z. B. **Hg, Ga**) zu sehr stark (z. B. **W, Ta**).
- Metalle haben also eine **Dichte** an freien Elektronen in der Größenordnung der Atomdichte.
- Metalle sind **leitfähig** und undurchsichtig.



**Sekundäre Bindungen** sind relativ schwach (und ermöglichen damit "das Leben" bei Raumtemperatur;  $(k_B T)_{RT} \approx 1/40 \text{ eV}$ ).


Wichtig sind **Dipol-Dipol**-Bindungen (**Van-der-Waals-Bindungen**) und die Wasserstoffbrückenbindung.

Im allgemeinen Fall treten Bindungen gemischt auf, z. B. **SiO<sub>2</sub>**:  
**ionisch : kovalent**  $\approx 50 : 50$

**SiO<sub>2</sub>-Bindung**  
ionisch : kovalent  $\approx 50 : 50$   
gemeinsame Elektronen sind eher  
beim O  
 $\Rightarrow$  O ist neg. geladen

**Aufgaben:**

<a href="#">Fragebogen</a>
<b>Einfache Fragen zu 2.2</b>

 Hier noch ein "Multiple Choice"-Test, der etwas über den Stoff hinausgeht – man kann's ja aber mal probieren!

<a href="#">Fragebogen</a>
<b>"Multiple Choice"-Fragen zu 2.2</b>

## 2.3 Essenz der Quantentheorie

### 2.3.1 Bindungszustände für Elektronen und Folgerungen

#### Das klassische Bild eines Atoms

- Klassisch gesehen besteht ein Atom mit der **Ordnungszahl**  $z$  aus einem sehr kleinen Atomkern mit  $z$  positiven Elementarladungen, der von  $z$  einfach negativ geladenen Elektronen im Abstand von rund und roh  $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$  "umkreist" wird.
  - Im großen und ganzen ist das ein **Planetenmodell**. Die Kraftgesetze von Gravitation und Coulombwechselwirkung haben identische  $(1/r^2)$ -Abhängigkeiten – beide haben ein  $(-1/r)$ -**Potential**.
  - Leider funktioniert das nicht. Rechnungen zum Planetenmodell der Atome ergeben komplett falsche Ergebnisse gemessen am Experiment – und nur das zählt!
  - Auch sonst versagt die klassische Physik an allen Ecken und Enden, sobald man sich der Welt der Atome und Elementarteilchen nähert; im [Link](#) gibt es Beispiele.
- Nicht so schlimm – der **ET&IT**-Ingenieur beschäftigt sich schließlich nicht mit dem Kleinzeugs, könnte man denken.
  - **Falsch!** Würde man die Quantentheorie "abschalten" und nur die klassische Physik gelten lassen, würde nicht nur das Universum in sich zusammenfallen, es gäbe schlicht keine **Elektronik** mit Halbleitern (und damit keine **IT**) mehr. Noch nicht mal die gute alte **Elektronik** mit **Elektronen**röhren würde noch funktionieren – von Lasern, Magnetspeichern, **GMR**-Leseköpfen (beruhend auf dem "Gigantomagnetowiderstandseffekt"), **LEDs** usw. ganz zu schweigen.
- Wir nehmen mal zur Kenntnis: Für **ET&IT**-Ingenieure gibt es nur **3** "Teilchen", aus denen die Welt besteht (MaWi's und Physiker kennen und benützen noch ein paar Exoten, wie z. B. [Positronen](#) ).

1. **Atomkerne** ("unteilbar", aus **Protonen** und **Neutronen** zusammengesetzt).
2. **Elektronen**.
3. **Photonen** = "Lichtteilchen".

**Das war's!**

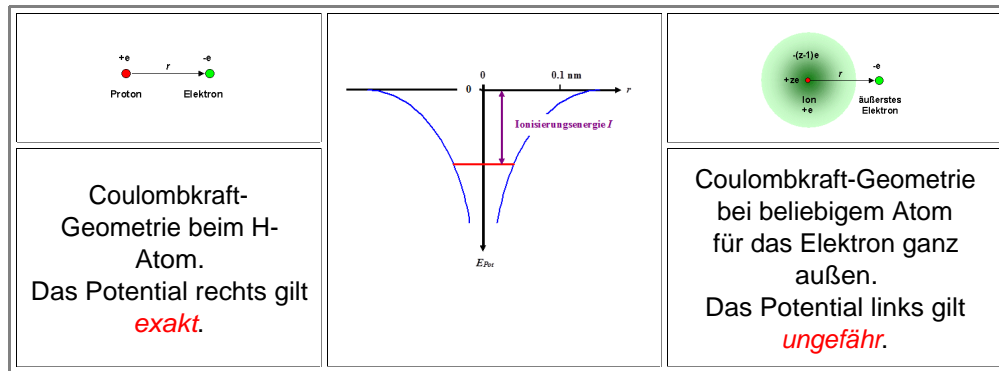
- Mehr ist nicht. Die **Quantentheorie** ist die mathematische Behandlung der Eigenschaften und Interaktionen dieser Teilchen.
- Man braucht aber mindestens zwei Semester, um die Quantentheorie halbwegs gründlich zu lernen, vom Verstehen ganz zu schweigen. In den maximal **2** Stunden, die hier zur Verfügung stehen, können wir allenfalls ein paar wenige Schlüsselbegriffe formulieren.
  - Wer ein bißchen mehr tun will, macht sich über die "[Ergänzende Quantentheorie](#)" im Rückgrat **2** her. (**Hinweis:** "No, you're not going to be able to understand it. You see, my physics students don't understand it either. That is because I don't understand it. Nobody does." So der Physiker und Nobelpreisträger [Richard Feynman](#) zur Quantentheorie; seinen Nobelpreis hat Feynman übrigens für die [Quantenelektrodynamik](#) erhalten, den experimentell am besten bestätigten Bereich der Quantenphysik, und die von ihm eingeführten und daher nach ihm benannten [Feynman-Diagramme](#) sind inzwischen ein Standard-Hilfsmittel zur Veranschaulichung quantenmechanischer Wechselwirkungen.)
- Hier gehen wir pragmatisch vor und schauen uns mal das **Potential eines Elektrons** im Atom an, ganz analog zum Bindungspotential zwischen Atomen oder Ionen.

#### Potential eines Elektrons im Atom

- Ein Atom mit der Ordnungszahl  $z$  hat durch die Coulombwechselwirkung "irgendwie"  $z$  Elektronen gebunden. Ein Atom ist rund und roh einige wenige Angström ( $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ ) "groß". Wir nehmen mal an, dass die  $z$  Elektronen sich in einer entsprechend großen Kugel halbwegs gleichmäßig verteilt aufhalten.
  - Das würden sie schon deshalb tun, weil sie sich abstoßen und sich deswegen ihre gegenseitige Abstände maximieren.
  - Den Atomkern plus  $z-1$  Elektronen können wir deshalb als eine mit **einer** effektiven positiven Elementarladung versehene Kugel etwas unklarer Größe auffassen, die das  $z$ -te Elektron ganz außen noch mit einem  $(-1/r)$ -Potential bindet.

- Wer das zu abstrakt findet, betrachtet halt erst mal nur das Wasserstoffatom – da stimmt das Coulombpotential zu **100 %**.

Unser Elektron sitzt damit in einem Potentialtopf wie unten gezeigt.



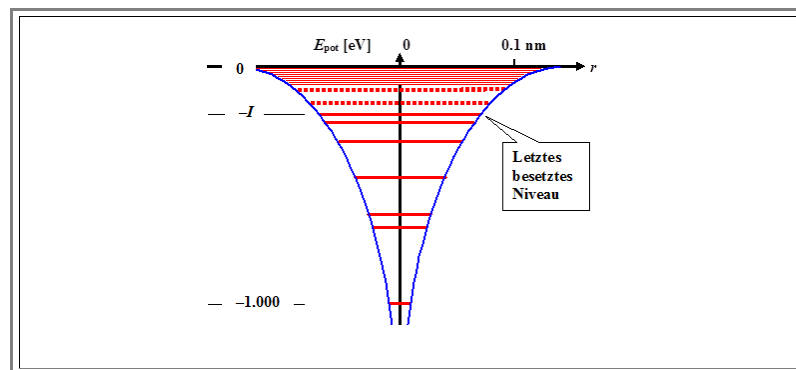
- Das **z**-te Elektron ganz außen ist am wenigsten stark gebunden und deshalb am leichtesten abzutrennen. Die dazu notwendige Arbeit ist das Integral vom jeweiligen Abstand  $r$  bis  $\infty$ ; es kann fast jeden beliebigen Wert annehmen; je nach Ausgangspunkt  $r$ .

Merkwürdigerweise ist die **Ionisierungsenergie**, der Zahlenwert des obigen Integrals für jedes Atom der betreffenden Sorte, **immer exakt gleich**. Das bedeutet, dass unser "letztes" Elektron auf einem **eindeutig definierten Energieniveau** (rote Linie) "sitzt" – es kann sich nur in einem **Zustand** befinden, zu dem eine eindeutige Energie gehört (und ein eindeutiges  $r$  im Potentialbild; da seine Energie konstant ist, können wir ein konstantes **Energieniveau** für **alle** Abstände einzeichnen).

- Zustände dieses Elektrons mit irgendwelchen anderen Energien sind "verboten". Hier haben wir schon einen klaren Bruch mit der klassischen Physik.
- Wir haben zum erstenmal den Schlüsselbegriff **Zustand** (des Systems) verwendet; im Zustand ist die gesamte relevante Information enthalten.

Die experimentelle Erfahrung sagt nun: Was für **ein** Elektron gilt, gilt auch für **alle** anderen (denn alle Elektronen sind gleich!): Sie sitzen **alle** auf energetisch eindeutig definierten Niveaus, die zu erlaubten **Zuständen** des Systems "Atom" gehören.

- Das können wir mal schematisch aufzeichnen:



Im Bild sind einige wichtige Punkte angedeutet; andere lassen sich nicht so leicht graphisch darstellen. Hier ist eine Liste:

- Es gibt  $\infty$  viele, aber immer **diskrete** Energieniveaus, die für zunehmende  $r$  immer dichter aufeinander folgen. Da wir aber nur **z** Elektronen haben, können nicht alle vorhandenen Energieniveaus von Elektronen "besetzt" sein. Das ist durch die Strichelung weiter oben angedeutet.
- Vom letzten (von unten aus gesehen) besetzten Niveau braucht man immer exakt die Ionisierungsenergie  $I$ , um das am schwächsten gebundene Elektron (= auf dem höchsten besetzten Niveau) ins Unendliche zu bringen, d. h. komplett abzutrennen.
- Man kann – mit entsprechend mehr Energie – natürlich auch stärker gebundene Elektronen ins Unendliche bringen (es gilt der **1. Hauptsatz!**).
- Man kann aber **nicht** ein Elektron auf ein Energieniveau bringen, das keinem erlaubten Zustand entspricht, es also zwischen den roten Strichen ansiedeln.
- Während das letzte besetzte Niveau sich im Bereich einiger **eV** bis einiger **zig eV** befindet (wir kennen die **Ionisierungsenergien** aller Atome!), geht die Skala nach unten leicht bis zu einigen **1.000 eV**. Irgendwo ist aber das **tiefstmögliche** Niveau; darunter kommt nichts mehr.
- Auf einem gegebenen Energieniveau können immer mindestens **2** Elektronen "sitzen", und zwar immer eine exakt definierte und nicht zu große Anzahl.

7. Trotzdem hat jedes Elektron einen definierten **Zustand**, der sich vom Zustand jedes anderen Elektrons eindeutig unterscheidet. Damit folgt notwendigerweise:

- Zustände sind nicht **nur** durch die Energie definiert.
- Verschiedene Zustände (wie auch immer unterschieden) können dieselbe Energie haben. Man nennt diese Zustände dann bezüglich der Energie **entartet**.

8. Jetzt kommt das größte Mysterium der Quantentheorie, das **Pauli-Prinzip**:

**Elektronen in einem System können nie exakt denselben Zustand einnehmen.**

Während man alle anderen Prinzipien oder Axiome der Quantentheorie in Bezug zu Prinzipien der klassischen Physik setzen und damit "anschaulich" machen kann, geht das nicht für das (hier vereinfacht dargestellte) **Pauli-Prinzip**. Mehr dazu im Rückgrat 2 und in diesem [Link](#)

Unklarheiten dazu werden später beseitigt; jetzt machen wir erst mal den Schritt zum Kristall.

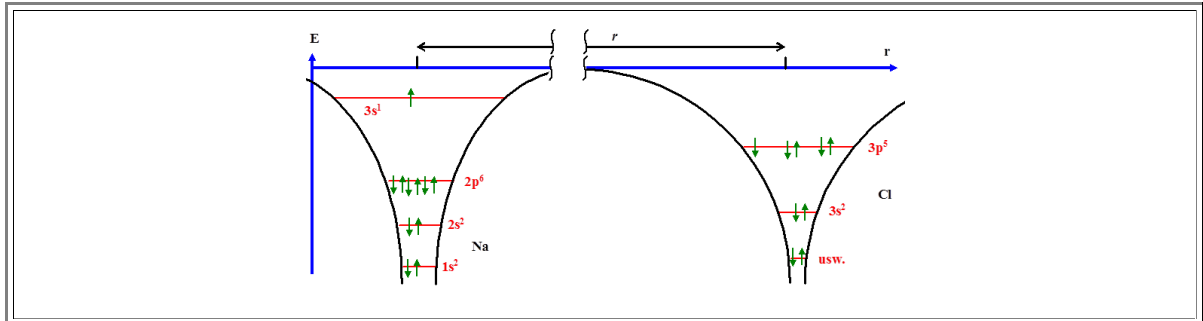
Dazu brauchen wir Bindungen, und Bindung bedeutet jetzt:

1. Die Elektronen der beteiligten Atome müssen sich "spüren".
2. Die bindenden Elektronen gehören **nach** erfolgter Bindung zum "**System** Molekül oder Kristall" und nicht mehr zum "System Ursprungsatom".
3. Durch Eingehen einer Bindung wird Energie frei (= "gewonnen"), d. h. die Gesamtenergie wird abgesenkt.

### Bindung im Elektronenpotentialbild

Wir schauen uns erst mal die Bildung eines **NaCl**-Moleküls aus der Sicht der Elektronen an und vertiefen gleichzeitig die obigen Punkte noch etwas.

Halbwegs maßstabsgetreue Potentialtöpfe der Elektronen in weit voneinander entfernten, isolierten **Na**- und **Cl**-Atomen sehen etwa so aus:

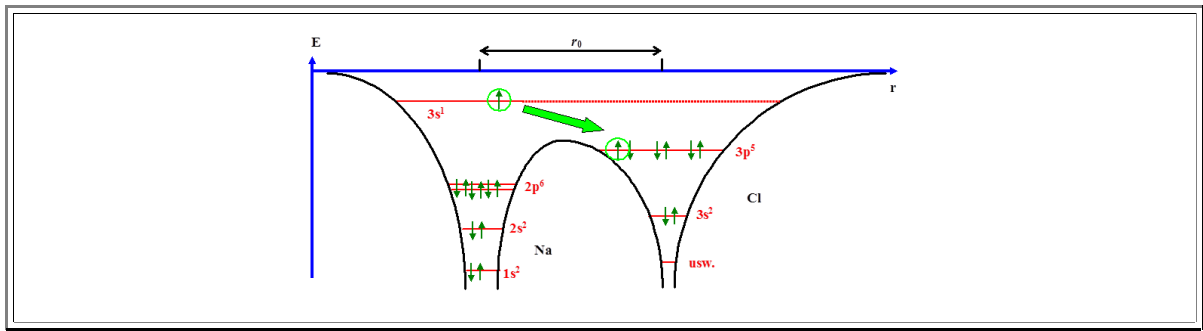


Alles wie gehabt; allerdings haben wir noch ein paar neue graphische "Zeichen" eingeführt:

1. Die Zustände mit gleicher Energie sind nach irgendeiner Systematik der Form "**nx<sup>k</sup>**" (mit vermutlich **n = 1, 2, 3, ...**; **x = s, p, d, ...(?)**, **k = 1, 2, 3, ...**) numeriert und können dadurch unterschieden werden.
2. Mit grünen Pfeilchen ist angedeutet, wieviele Elektronen ein Energieniveau besetzen.
3. Zwei Sorten Pfeilchen ("rauf" und "runter") sind eingeführt worden, um damit Elektronen mit verschiedenem "**Spin**" (was immer das ist) zu unterscheiden.
4. Die Zahl der tatsächlich vorhandenen Elektronen ist in der **nx<sup>k</sup>**-Systematik durch der Zahl "**k**" ausgedrückt.
5. Indirekt ist angedeutet, dass Zustände mit **x = s** oder **x = p** Platz für maximal 2 bzw. 6 Elektronen haben.

Wie zuvor bei den Atom"feder"potentialen, verringern wir jetzt den Abstand zwischen den Atomen. Wiederum dürfen wir die individuellen Potentiale addieren (wobei wir die negative Skala beachten:  $-3 \text{ eV} + (-5 \text{ eV}) = -8 \text{ eV}$ !  $-8$  ist eine **kleinere** Zahl als  $-3$ !).

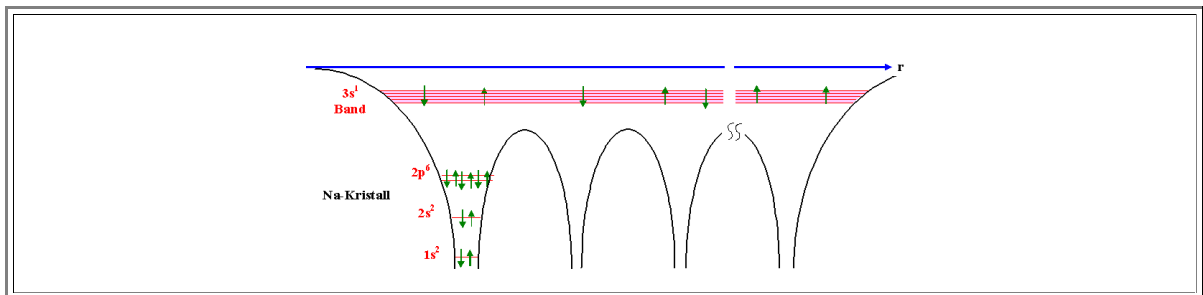
Beim Bindungsabstand **r<sub>0</sub>** (der sich hier aber nicht "von selbst" über ein Potentialminimum ergibt), sieht das so aus:



- Das mit einem Elektron besetzte  $3s^1$ -Energieniveau des **Na**-Atoms (das im Zahlenwert jetzt möglicherweise leicht modifiziert ist) liegt **über** dem maximalen Potentialwert zwischen den Atomen. Das dort sitzende Elektron kann sich also hinüber zum **Cl**-Atom begeben (damit haben wir zwei Ionen produziert) **und** sich noch zusätzlich energetisch **nach unten** auf den einen freien Platz des **3p**-Niveaus des Chlors setzen.
- Die Gesamtenergie ist durch die Bindung geringer geworden; sie kann aber nur bei einem bestimmten Abstand – dem Bindungsabstand  $r_0$  – ein Minimum haben, da sie bei zu kleinen oder zu großen Abständen wieder ansteigt (das hatten wir schon).
- Das System "**NaCl**-Molekül" hat gegenüber dem System "**Na**-Atom plus **Cl**-Atom" **Energie freigesetzt** – die Bindungsenergie.
- Deswegen kommt diese Bindung auch tatsächlich zustande. **Energieminimierung** ist eine **treibende Kraft** für Veränderungen!
- Alle Elektronen sind nach wie vor fest einem Atom zugeordnet und damit ortsfest – wir haben einen **Isolator** vor uns.

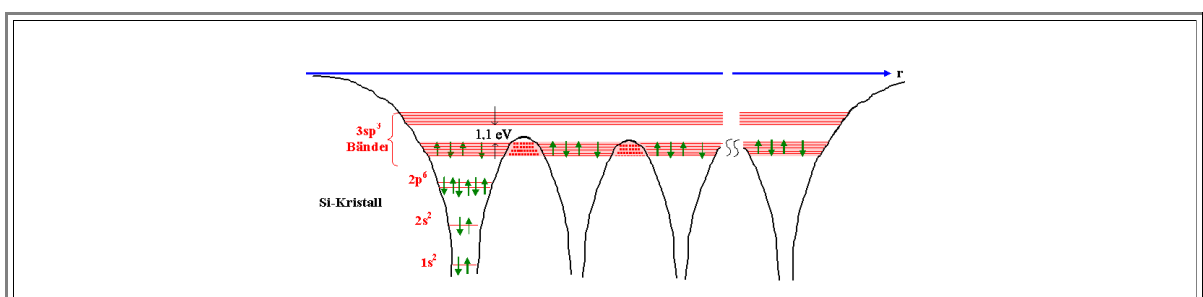
Das war die klassische **Ionenbindung** aus der Sicht der Elektronen. Wie sieht das Ganze bei der **Metallbindung** aus? Machen wir gedanklich mal ein **Na-Metall**.

- Einfach. Gleiches Rezept: Potentiale überlagern. Allerdings jetzt in drei Raumrichtungen und wiederholt ins (fast) Unendliche. Geht graphisch nicht, also vereinfachen wir in eine Dimension (aus technischen Gründen ist die Energieachse weggefallen, es gilt die gleiche wie zuvor):



- Alles klar? Das **3s**-Niveau läge wieder oberhalb der Potentialmaxima und gehört dadurch jetzt **allen** **Na**-Atomen im Kristall. Von jedem einzelnen **Na**-Atom kommt ein Elektron, das auf diesem Niveau sitzen müsste, da es "weiter unten" keine freien Plätze gibt.
- Das ist aber durch das Pauli-Prinzip ausgeschlossen! Maximal **2** Elektronen können ein solches Niveau besetzen!
- Der **einzige** Ausweg ist die Aufspaltung des im einzelnen Atom ganz scharfen Energieniveaus auf ein "**Energieband**" von vielen (ca. soviel wie Atome im Kristall) dicht benachbarten Energieniveaus, die formal zu **verschiedenen** Zuständen des Kristalls gehören! So ist es in der Schemazeichnung dargestellt.
- Bei dieser Aufspaltung kann es zur **Absenkung** der Energie kommen – wir haben dann einen Grund zur Bindung!
- Neu ist: Die Elektronen in diesem **Band** können im ganzen Kristall "herumlaufen" und deshalb auch den elektrischen Strom leiten. Wir haben einen **Leiter** erhalten.

Es fehlt noch die **kovalente Bindung**. Die ist aber wie gehabt. Hier das Beispiel für Silizium (**Si**; es gilt wieder die gleiche Energieachse wie zuvor):





- Der einzige Unterschied zum obigen Bild (für **Na**) besteht darin, daß die notwendige Aufspaltung der über den Potentialminima sitzenden Niveaus (es können ja auch mal mehr als nur eines sein) **zwei** Energiebänder produziert hat, und zwar mit einer **Energielücke** der Weite **1,1 eV** (eine Zahl, die wir uns merken müssen!).
- Falls die Elektronen im unteren Band sitzen, werden sie nicht so recht beweglich sein. Im oberen Band schon, aber da werden nur die sich aufhalten, die unten keinen Platz mehr haben. Weder Isolator noch Leiter – diesmal haben wir es mit einem **Halbleiter** zu tun.
- Mit dem Konzept der **Energielücke** haben wir schon fast die Halbeiter definiert und verstanden! Allerdings müssen wir (später) schon noch etwas genauer hinschauen.

So weit, so gut. Die Frage, die sich jetzt aufdrängt ist: Wie **rechnet** man das alles?

- Die Antwort ist: **Man** (und **frau**) rechnet mit der **Schrödingergleichung** als neuer Grundgleichung der Physik. **Wir** hingegen tun das aber eher nicht, zumindest nicht in voller Schönheit, denn dazu fehlt uns nicht nur die Zeit, sondern auch die notwendige Mathematik.
- Aber die ist gar nicht so schlimm, daher wagen wir mal einen Blick, frei nach dem Motto "ein bißchen was geht immer" – aber erst im nächsten Modul.

## 2.3.2 Wellenfunktion und Schrödingergleichung

### Das Ziel und der Weg dorthin

Dies ist ein sehr gehaltvolles Modul! Es wird empfohlen, zusätzlich die Module zur "ergänzenden Quantentheorie" zu lesen.

- Ein **ET&IT-Ingenieur** braucht das zwar vielleicht nicht zu beherrschen, ein **Mensch** (und die **ET&IT-Ingenieurin**) mit einem Minimum an Allgemeinbildung braucht es aber schon, um zu verstehen, was auf atomarer Ebene los ist!

Berechnen wir mal klassisch das Sonnensystem, aber mit **allen** Planeten und Monden und den jeweiligen Wechselwirkungen.

- Das Ziel besteht darin, die Positionen  $\underline{r}_i(t)$  der Schwerpunkte aller  $N$  Teilnehmer  $i$  (Sonne, Planeten, Monde, ...) als Funktion der Zeit auszurechnen. Alternativ reicht auch der Impuls  $\underline{p}_i(t)$ . Die Energie – konstant für das gesamte System – ergibt sich dann daraus.
- Wir benutzen hier die Newtonsche Grundgleichung in folgender Form, in der links die Wirkung (Beschleunigung) und rechts die Ursache (Kraft) steht:

$$\frac{d^2 \underline{r}_i}{dt^2} = - \frac{1}{m_i} \underline{F}_i(t)$$

- In anderen Worten: Die momentane Beschleunigung des Körpers  $i$  (und daraus seine Bahn) ergibt sich als der Kehrwert der Masse  $m_i$  mal der momentanen Kraft  $\underline{F}_i$ . Bei einem gegebenen Potential kommt diese Kraft durch Addition der negativen Ableitungen (nach den Koordinaten von Körper  $j$ ) der Potentiale zwischen Körper  $i$  und allen anderen  $j$  im Abstand  $\underline{r}_{ij}(t)$  zustande:

$$\underline{F}_i(t) = - \sum_{j \neq i} \nabla_j U(\underline{r}_{ij}(t))$$

- Diese Beschreibung kann bei jedem klassischen Vielteilchenproblem verwendet werden; welches Problem konkret behandelt wird, bestimmt das Potential. Beim Sonnensystem ist  $U(\underline{r}_{ij})$  das Gravitationspotential zwischen den Körpern  $i$  und  $j$ . Es ist mathematisch bis auf einen Zahlenfaktor identisch mit dem (anziehenden) Coulombpotential.
- Betrüblich ist: Niemand kann das resultierende Gleichungssystem (es sind  $N$  gekoppelte Differentialgleichungen) für mehr als  $N=2$  Körper analytisch lösen. Sonne + Erde geht; Sonne + Erde + Mond, das sog. "Dreikörperproblem", geht analytisch nicht mehr. Numerisch ist es aber kein allzu großes Problem.

Ganz allgemein betrachtet, ist das Potential  $U(\underline{r})$  der **Input** des zu lösenden Problems, und die Koordinaten  $\underline{r}(t)$  sind der **Output**. Die Newtonschen Grundgesetze stellen die **Verknüpfung** von Input und Output her.

- Eine solche formale Struktur findet man immer wieder in der Physik – auch in der Quantenmechanik!

Jetzt berechnen wir mal **quantenmechanisch** das Wasserstoffatom – ein System aus einem Elektron, das sich um ein Proton bewegt. Klassisch wäre das Problem vollständig analog zum Erde-Sonne-Problem. Wir beginnen mit der Definition von **Input**, **Output** und **Verknüpfung**.

- Input:** Potential (hier das Coulombpotential)

$$U(\underline{x}, \underline{y}, \underline{z}) = U(\underline{r}) = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\underline{r}|}$$

- Output:** Wellenfunktion  $\psi(\underline{x}, \underline{y}, \underline{z})$
- Verknüpfung:** **Schrödingergleichung**

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \psi(x,y,z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(x,y,z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi(x,y,z)}{\partial z^2} \right) + \left( U(x,y,z) - E \right) \cdot \psi(x,y,z) = 0$$

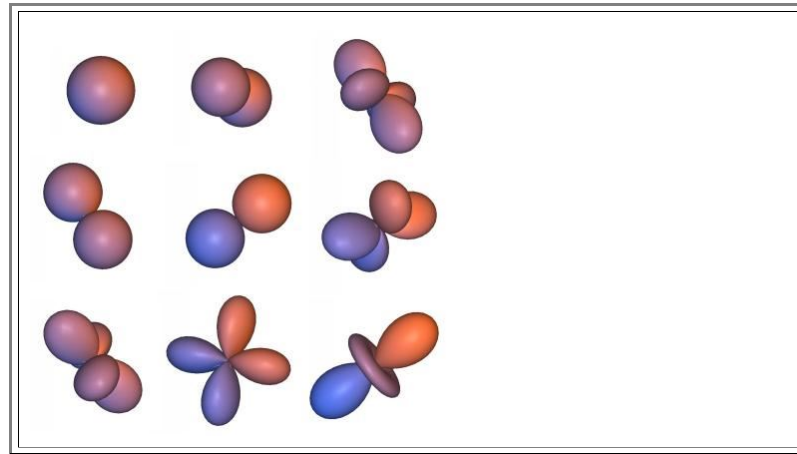
- Dabei ist  $\hbar = h/(2\pi)$  und  $h$  = **Plancksches Wirkungsquantum**  $= 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$  und  $m$  die Masse des betrachteten Teilchens (hier die des Elektrons).  $E$  ist die immer extrem wichtige **Gesamtenergie** des zu berechnenden Systems.

Strukturell gibt es keinen prinzipiellen Unterschied zur klassischen Vorgehensweise: Alle relevanten Informationen über das zu berechnende System stecken im Potential  $U(\mathbf{r})$ , und wir lösen eine Differentialgleichung, die  $U(\mathbf{r})$  enthält.

- Im Vergleich zu der Differentialgleichung der Newtonschen Welt kommt die **Zeit** hier überhaupt nicht vor! Merkwürdig. Das gilt aber nur für **zeitunabhängige** Potentiale.
- Generell gilt: Was immer als Lösung der obigen (zeitunabhängigen) Schrödingergleichung herauskommt, darf mit dem **Phasenfaktor**  $\exp(i\omega t)$  multipliziert werden, falls die Zeitabhängigkeit explizit gewünscht wird. Die Kreisfrequenz  $\omega$  ist über  $E = \hbar\omega$  definiert. Dieser Phasenfaktor ist aber weitgehend bedeutungslos und wird hier immer weggelassen.

Für das Wasserstoffatom läßt sich die Schrödingergleichung **gerade noch analytisch lösen** (mit gewissen Vereinfachungen).

- Man erhält  $\infty$  viele Lösungen für die Wellenfunktion, von denen die einfacheren ungefähr so aussehen (dargestellt ist das Maximum der Wellenfunktion):



- Wir verzichten auf die Wiedergabe der Formeln (viel zu lang), beachten aber, dass es für die  $\infty$  vielen Lösungen eine klare Numerierungssystematik gibt, die am besten durch **drei** Numerierungsindizes, die wir ab sofort **Quantenzahlen** nennen, dargestellt werden kann:

**einzelne Wellenfunktion:**  $\psi_{n,l,m}(x,y,z)$

**$n$  : Hauptquantenzahl;  $n = 1, 2, 3, \dots$**

**$l$  : Nebenquantenzahl;  $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$**

Dazu gehören folgende "symbolische Werte":  
s (zu  $l=0$ ), p (zu  $l=1$ ), d (zu  $l=2$ ), ...

**$m$ : magnetische Quantenzahl;**  
 **$m = l, l-1, \dots, 1, 0, -1, \dots, -l$**

- Außerdem erhält man für jede Lösung die Gesamtenergie  $E$  als

$$E_n = - \frac{1}{n^2} \frac{m_e^4}{8\epsilon_0^2 h^2}$$

- Wer's nicht glaubt, schaut sich den Rechnungsgang im [Link](#) an.
- Jede der möglichen Wellenfunktion  $\psi_{n,l,m}(\mathbf{x},\mathbf{y},\mathbf{z})$  *plus* die zugehörige Gesamtenergie  $E_n$  beschreibt *einen möglichen Zustand* des Systems "Elektron im Wasserstoffatom".
- Da die Quantenzahlen  $l$  und  $m$  in der Energieformel nicht auftauchen, ist die Energie für alle Zustände mit gegebener Hauptquantenzahl  $n$  und allen damit möglichen Werten von  $l$  und  $m$  identisch; weil sich diese Zustände nicht in der Gesamtenergie unterscheiden, bezeichnet man sie als diesbezüglich [entartet](#).
  - Wir könnten jetzt einen Potentialtopf für das Wasserstoffatom zeichnen mit ausgerechneten Energieniveaus *und* einer Angabe, wieviele Elektronen auf einem dieser Niveaus Platz haben. Ein Beispiel: Für  $n=2$  kann  $l$  die Werte **0** und **1** annehmen, ferner gehören dazu  $m=0$  für  $l=0$  sowie  $m=0, +1$  und  $-1$  für  $l=1$ . Wir haben also für  $n=2$  die Lösungsmannigfaltigkeit  $\psi_{2,0,0}$ ,  $\psi_{2,1,0}$ ,  $\psi_{2,1,-1}$  und  $\psi_{2,1,+1}$ ; alle **4** Wellenfunktionen beschreiben Lösungen mit derselben Gesamtenergie  $E_2$ .
  - Zum Energieniveau  $E_2$  gehören also **4** Zustände, es ist damit vierfach entartet. Damit haben **8** Elektronen Platz auf diesem Niveau: **4** mit [Spin "up"](#) und **4** mit Spin "*down*" - und was zum Teufel ist ein "Spin"?
- Wir können jetzt nicht mehr länger vermeiden, den "[Spin](#)" der Elektronen (und aller anderen Elementarteilchen) zu definieren. Wir tun das hier einfach und unpräzise (Details finden sich in obigem Link):
- Der Spin eines Elementarteilchens ist eine elementare und unveränderliche Eigenschaft - so wie seine Masse oder seine Ladung.
  - Es gibt (relativ zu einer präzisen Definition) Teilchen mit "*halbzahligem*" Spin und Teilchen mit "*ganzzahligem*" Spin.
  - Elektronen, Protonen, Neutronen, ... haben *halbzahligen* Spin mit genau zwei möglichen Werten der **Spinquantenzahl**  $s=+\frac{1}{2}$  und  $s=-\frac{1}{2}$ ; solche Teilchen heißen "**Fermionen**" (und unterliegen der Fermi-Dirac-Statistik).
  - Mit dem Spin verknüpft ist ein **magnetisches Moment**; unsere Teilchen sind kleine **magnetische Dipole**.
  - Photonen** (= "Lichtteilchen"), viele Atome und einige "Exoten" haben *ganzzahligen* Spin. Solche Teilchen heißen "**Bosonen**" (und unterliegen der Bose-Einstein-Statistik).
- Das schaut viel komplizierter aus, als es eigentlich ist. Wir merken uns zunächst nur, dass Elektronen *immer* in zwei Varianten kommen:  $\text{Spin}=+\frac{1}{2}$  oder  $\text{Spin}=-\frac{1}{2}$ . Man zeichnet das gern als kleine Pfeile (das sind dann aber *keine* Vektoren!) und redet von "Spin up" oder "down", rauf oder runter, ... – egal, solange man **2** Möglichkeiten unterscheidet.
- Weil das, was oben steht, so unglaublich wichtig ist, fassen wir das jetzt schnell in einer tabellarischen Darstellung zusammen:

Alle Teilchen sind entweder		
<b>Fermionen</b> Spin halbzahlig ( $s=\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \dots$ )	oder	<b>Bosonen</b> Spin ganzzahlig ( $s=0, \pm 1, \dots$ )
Elektron: $s=\pm\frac{1}{2}$		Photon: $s=1$
Proton: $s=\pm\frac{1}{2}$		H-Atom: $s=(\pm\frac{1}{2}) + (\pm\frac{1}{2})=0$ oder $1$ oder $-1$
Neutron: $s=\pm\frac{1}{2}$		Elektronenpaar ("Cooper-Paar" der Supraleitung): $s=\frac{1}{2} - \frac{1}{2}=0$
<a href="#">Helium-3</a> (2 Protonen, 1 Neutron, 2 Elektronen): $ s =\frac{1}{2}$		Helium-4 (2 Protonen, 2 Neutronen, 2 Elektronen): $s$ ganzzahlig
Nicht so interessant für uns:		
Omega-Teilchen: $s=\pm\frac{3}{2}, \dots$		Mesonen: $s=0$ Higgs-Boson: $s=0$ , ....
Können <b>nicht</b> denselben Zustand besetzen		Können denselben Zustand besetzen
<b>Das <a href="#">Pauli-Prinzip</a> gilt nur für Fermionen!</b>		

- OK – wir können jetzt im Prinzip Wellenfunktionen und Gesamtenergien ausrechnen. Letzteres ist ja ganz nützlich. Aber was ist und wozu braucht man eine *Wellenfunktion*?

# Wellenfunktionen

Zunächst nehmen wir einfach mal zur Kenntnis:

1. Die Wellenfunktion des berechneten Systems enthält in codierter Form **alle Informationen**, die man außer der Gesamtenergie noch über das System wissen **kann**.
2. Die Wellenfunktion ist in der Regel eine **komplexe Funktion**, d. h. es taucht  $i^2 = -1$  auf. [1\)](#)
3. Die Wellenfunktion enthält in der Regel Terme wie  **$\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$** , die typisch sind für **Wellen**.

Zu **Punkt 1**. Alles, was man über ein System wissen kann, sind ausschließlich meßbare und damit **reelle** Größen (wie Ort und Impuls). Eine komplexe Funktion kann man nicht messen – die enthaltene Information muss also notwendigerweise "codiert" sein! Die Wortwahl "wissen kann" deutet an, dass es dabei Einschränkungen gibt. In der Tat – in der Quantentheorie gilt die in der Schrödingergleichung "versteckte" **Heisenbergsche Unschärferelation**:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h$$

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h$$

Die Deltas geben an, mit welcher Genauigkeit oder Unschärfe man die betreffenden Parameter **kennt**. Die Heisenbergsche **Unschärferelation** sagt, dass bei bekannter Unschärfe  $\Delta\alpha$  des einen Parameters  $\alpha$  der jeweils **komplementäre** Parameter  $\beta$  nicht genauer bekannt sein **kann** als  $\Delta\beta \geq h/(\Delta\alpha)$ .

**Merke:** Es geht nicht darum, wie genau man messen kann, sondern welche Werte die Parameter in einem System **prinzipiell** haben.

Zu **Punkt 2**: Merkwürdige Sache – so etwas kommt in der klassischen Physik niemals vor. Falls wir für z. B. Wechselstromrechnungen die komplexe Schreibweise benutzen, heißt das ja nicht, dass eine Spannung jetzt in komplexen Volts gemessen wird, sondern wir haben vereinbart, dass wir immer nur den Realteil meinen. Das ist hier anders. Die Wellenfunktion **ist** komplex, wir meinen nicht nur den Realteil.

Zu **Punkt 3**: **ET&IT-Studis** im 2. Semester können wissen, dass eine **laufende ebene Welle** mit der Amplitude  **$A_0$** , der Kreisfrequenz  $\omega$  und dem **Wellenvektor**  $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$  ( $\lambda$ =Wellenlänge) durch

$$A = A_0 \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$$

beschrieben wird. Wer's vergessen hat: Diesen [Link](#) betätigen.

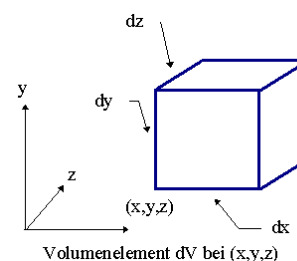
Fein. Jetzt aber zur Frage, wie man die Wellenfunktion "decodiert". Für das "Planetensystem" aus Proton und Elektron haben wir jetzt die Energie und die Wellenfunktion für jeden Zustand, letztere in Form **merkwürdiger Gebilde**, die in der reinen Mathematik unter dem Namen "**Kugelflächenfunktionen**" bekannt sind.

Nehmen wir zum Beispiel den Doppelschnuller [im Bild unten rechts](#) mit der Wellenfunktion  $\psi_{\text{Schnu}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$  und fragen uns: Wo ist denn nun eigentlich das Elektron, falls es den zu dieser Wellenfunktion gehörenden Zustand besetzt hat? Der Index "Schnu" steht jetzt für die entsprechende Quantenzahlenkombination **(n,l,m)**.

Die Antwort gibt der klassischen "Denke" den endgültigen Todesstoß. Mit  **$w(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$** =absolute Wahrscheinlichkeit und  **$W = w/dV$** =**Wahrscheinlichkeitsdichte**, das Elektron im Volumenelement  **$dV$**  bei  **$(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$**  zu finden, gilt:

$$w(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) = \psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) \cdot \psi^*(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) \cdot dxdydz$$

$$\frac{w(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})}{dV} = W = \psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) \cdot \psi^*(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$$



Volumenelement  $dV$  bei  $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$

Das **Betragsquadrat**

$$|\psi(\mathbf{r})|^2 = \psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) \cdot \psi^*(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$$

der Wellenfunktion  $\psi(\mathbf{r})$  eines Teilchens

an einem gegebenen Ort  **$\mathbf{r} = (\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$**

ist ein Maß für die **Wahrscheinlichkeit**,

daß das betrachtete Teilchen an diesem Ort zu finden ist.

Man redet vereinfacht dann nur noch von der **Aufenthaltswahrscheinlichkeit** des Elektrons.

Damit haben wir immer und überall als sehr wichtige zusätzliche Gleichung die **Normierungsbedingung**

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x,y,z) \cdot \psi^*(x,y,z) \cdot dx dy dz = 1$$

- In Worten: Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron *irgendwo* im Universum zu finden, ist die Summe (=Integral) der lokalen Wahrscheinlichkeiten; sie ist per Definition=1.
- Fein – so neu ist das mit den Wahrscheinlichkeiten jetzt aber auch wieder nicht, könnte man denken: Falls wir einen *klassischen* Würfel werfen, können wir auch nur Wahrscheinlichkeiten berechnen.
- Riesenunterschied!** Beim klassischen Würfel berechnen wir Wahrscheinlichkeiten *nur*, weil wir zu blöd sind, die Würfelbahn exakt zu berechnen. Man könnte das aber *im Prinzip* tun. Mit welcher Augenzahl der Würfel seine Bahn beendet, ist vollständig **determiniert**, wie alles in der klassischen Physik. Es gibt keine grundsätzlichen Wahrscheinlichkeiten. In der Quantentheorie sind Wahrscheinlichkeiten aber grundsätzlicher Natur, und sie sind oft das Beste, was man hat. Der Determinismus ist tot und die Zukunft ist prinzipiell offen.
- Falls es nicht jede und jeder gemerkt hat: Ab jetzt reiten wir auf Prinzipien rum, betreiben also **Philosophie**. Das kann man ergebnisoffen bis zum St. Nimmerleinstag tun; der [Link](#) führt weiter. Aus Sicht der Wissenschaft konstatieren wir nur: Alles, was man mit der Quantentheorie in den letzten **100** Jahren oder so gerechnet hat, war zu **100 %** richtig; in Extremfällen bis auf **7** (oder mehr) Stellen hinter dem Komma.
- Bezogen auf unseren Zustand  $\psi$  **Schnu**( $x,y,z$ ) (den wir auf Atome bezogen jetzt auch gerne mal **Orbital** nennen dürfen), wissen wir jetzt, dass das Bildchen das Maximum der Wahrscheinlichkeitsdichte für das sich in diesem Orbital befindliche Elektron illustriert.
- Aha! Was wir angedeutet sehen, sind die [Bindungsarme](#), d. h. die Tatsache, dass manche Elektronen im Atom je nach Zustand sich besonders gern in einige spezifische Richtungen hervorwagen.

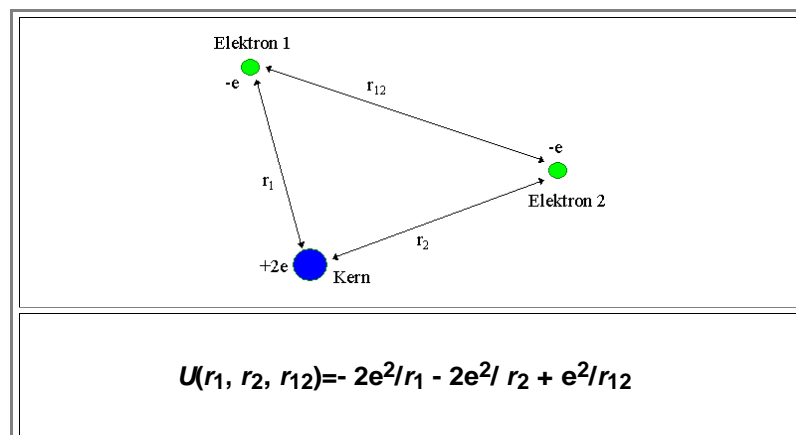
Wir sind fertig. Mehr muss man über Quantentheorie nicht wissen, um Materialwissenschaft auf dem Niveau des 2. Semesters treiben zu können.

Mit weniger geht's aber auch nicht, oder ungefähr so gut wie Wechselstromlehre ohne Sinus und Cosinus.

Mal sehen. Nehmen wir uns jetzt mal das Helium-Atom (**He**) und den Rest vor.

## Vom Helium-Atom bis zu Kristallen

Das Potential für die zwei Elektronen des Systems "atomares He" (zweifach positiv geladener Atomkern und zwei einfach negativ geladene Elektronen) sieht so aus:



Einsetzen in die Schrödingergleichung und fertig. Wir erhalten Wellenfunktionen und zugehörige Energien der Art

$$\Psi = \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$$

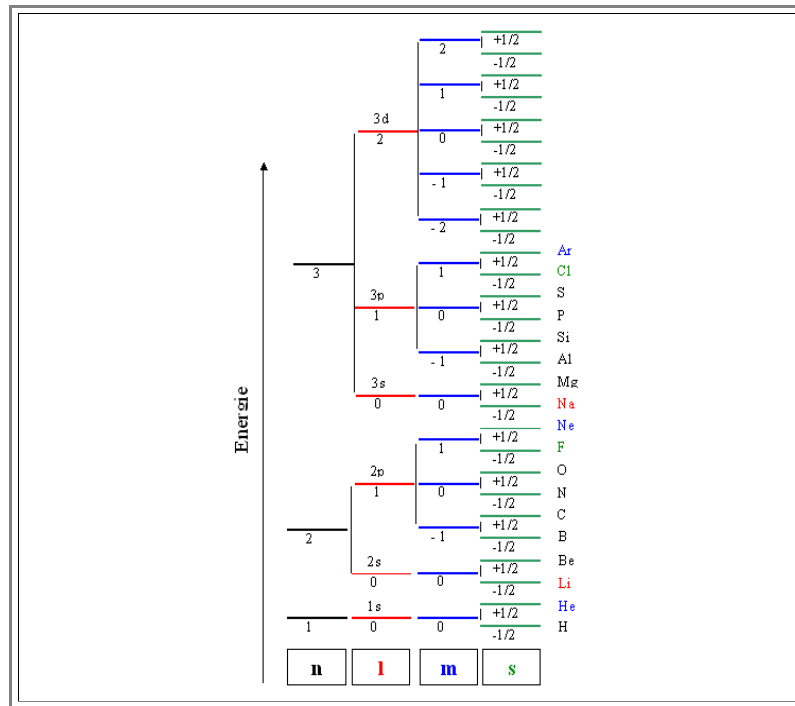
- Wie zuvor gibt das Betragsquadrat von  $\Psi(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \cdot \Psi^*(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$  die Wahrscheinlichkeitsdichte, das erste Elektron am Ort  $\underline{r}_1=(x_1, y_1, z_1)$  *und gleichzeitig* das zweite Elektron am Ort  $\underline{r}_2=(x_2, y_2, z_2)$  zu finden.
- Beim Würfeln mit zwei Würfeln wäre das nichts anderes als die Wahrscheinlichkeit **w(2, 5)**, z.B. mit einem Würfel eine **5** und mit dem anderen eine **2** zu würfeln. Das ist übrigens etwas anderes, als die Wahrscheinlichkeit **w(7)**, d.h. mit zwei Würfeln eine **7** zu würfeln. Es lohnt sich, darüber mal kurz nachzudenken - wir werden das noch brauchen!
- Es ist klar, was für die nächsten Atome (**Li** usw.) zu machen ist.

- Es ist nur ein Jammer, dass niemand die zugehörigen Differentialgleichungen analytisch lösen kann. Numerisch ist das für größere Atome zwar nicht ganz so einfach, allerdings ist die Rechentechnik inzwischen so leistungsfähig geworden, daß sog. *All-electron*-Rechnungen heutzutage auch bei größeren Atomen möglich sind.
- Wir benützen deshalb den guten alten Trick, dass wir Kern plus  **$z - 1$**  Elektronen zu einem einfach positiv geladenen "Kugelhaufen" zusammentun und nur für das letzte Elektron die Schrödingergleichung lösen. Müssen wir aber gar nicht, denn wir haben jetzt ja wieder im Prinzip das Wasserstoffatom.

Wir übernehmen also einfach die ganze Systematik mit den Zuständen  $\psi_{n,l,m}$  und den zugehörigen Energien  $E_{n,l,m}$  und merken uns nur die Unterschiede zum Wasserstoffatom:

- Die Zahlenwerte für die  $E_{n,l,m}$  werden ziemlich anders sein.
- Die Energie wird bzgl. der Quantenzahlen  **$l$**  und  **$m$**  in der Regel nicht mehr entartet sein.
- Die Form der Orbitale wird im Detail etwas geändert sein, aber nicht bezüglich der prinzipiellen Form.

Da jedes Elektron einen eigenen Zustand besetzt (**Pauli-Prinzip!**), erhalten wir folgendes Schema der Zustände mit Besetzungen für die jeweiligen Atome:



Nun haben wir aber genug mit Atomen herumgespielt. Das interessiert höchstens Chemiker. Wir Ingenieure lösen jetzt mal die Schrödingergleichung für einen **Kristall** – in der nachfolgenden **Übungsaufgabe** !

### Übungsaufgabe

#### Aufgabe 2.3-1

### Fragebogen

#### Einfache Fragen zu 2.1

### Fragebogen

#### "Multiple Choice"-Fragen zu 2.1

In der Materialwissenschaft (und Physik und Mathematik) heißt die Wurzel aus **-1** "**i**" und nicht **j** wie in der **ET&IT**!



### 2.3.3 Zustände, Wellen, Energie und Impuls

In diesem Modul wiederholen wir ein paar Grundtatsachen über Wellen aus dem Blickwinkel der Wellenfunktion, fassen das soeben Gelernte noch mal zusammen und legen noch ein bißchen was drauf.

- Man muss nicht alles gleich komplett verstehen. Wichtig ist, sich zunehmend in die Terminologie und Denkweise einzuarbeiten.

#### Zustände und Zustandsänderungen

Mit dem Input "Potential" und der Schrödingergleichung als "Datenverarbeiter" erhalten wir als Output die möglichen Zustände des Systems, das wir berechnen; bisher war das immer **ein** Elektron.

- Ein** Zustand wird durch **eine** von typischerweise  $\infty$  vielen möglichen Wellenfunktionen **plus** einer zugehörigen Gesamtenergie definiert. Die Sortierung der  $\infty$  vielen Lösungen erfolgt durch ein mehr oder minder umfangreiches System von Quantenzahlen.
  - Typischerweise tauchen in der Wellenfunktion Ausdrücke der Form  **$\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$**  auf. In der Reinform haben wir dann eine **ebene Welle**. Die Größe  **$\mathbf{k}$**  heißt **Wellenvektor**, sie enthält die folgenden Informationen:
    - Ausbreitungsrichtung der Welle (in  **$\mathbf{k}$** -Richtung).
    - Die Wellenlänge  $\lambda = 2\pi/|\mathbf{k}|$ .
    - Den **Impuls** des durch diese Welle beschriebenen Elektrons; es gilt die De-Broglie-Beziehung  **$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$** .
    - Die **Energie**  **$E(\mathbf{k})$**  des durch diese Welle beschriebenen Elektrons; aus dem De-Broglie-Impuls folgt die (rein kinetische) Energie zu  **$E(\mathbf{k}) = (\hbar\mathbf{k})^2/(2m_e)$** .
  - Alle Wellensorten können durch geeignete Überlagerungen von ebenen Wellen dargestellt werden. Die Bedeutung des Wellenvektors (oder dann der Wellenvektoren) bleibt erhalten, jedoch kann sich die **Energie-Impuls-Beziehung**, d. h. der funktionelle Zusammenhang  **$E(\mathbf{k})$**  stark ändern.
- In der formalen Beschreibung eines Zustands taucht die **Zeit** nicht auf. Ein Elektron in einem Zustand **tut** so gesehen nichts, es existiert in zeitlich unveränderlicher Form; nichts passiert.
- Falls was **passieren** sollte, d.h. falls sich was ändern sollte, hat sich nicht der Zustand geändert, sondern das Elektron hat seinen Zustand **gewechselt**. Es wird jetzt durch eine andere Wellenfunktion beschrieben und hat, wenn sich wirklich was ändern soll, jetzt auch eine andere **Energie**.
  - Die interessanten Zustandsänderungen bedingen damit Energieaufnahme oder -abgabe, und das immer in **Quanten**, die zum Abstand der Energieniveaus passen.
- Der Energieerhaltungssatz erzwingt einen Partner für Zustandsänderungen. Die Energie muss von "jemand" kommen oder an "jemand" gehen. Die Auswahl an Partnern für die uns interessierenden, im Kristall herumlaufenden "freien Elektornen" ist aber begrenzt; wir haben **nur**:

- Atomkerne (aus Protonen und Neutronen zusammengesetzt) + Elektronen = Atome oder Ionen = "der Kristall" für uns.
- Andere (freie) Elektronen.
- Photonen = "Lichtteilchen".

Das war's. In den drei Möglichkeiten steckt alles, was uns in dieser Vorlesung interessiert:

- Die Nummer **1** koppelt die Vibrationen der Kristallatome oder ihre **thermische Energie** an die freien Elektronen, die im Leiter und Halbleiter den Strom tragen. Hier kommt die **Temperatur** als wesentlicher Parameter ins Spiel.
- Die Nummer **2** ist trickreich. **Unser** Elektron muss die anderen Elektronen vermeiden wie die Pest – es gilt das **Pauli-Prinzip**. Das ist entscheidend für die Stromleitung und viele andere Materialeigenschaften.
- Hinter der Nummer **3** verbirgt sich die Solarzelle, die "light emitting diode" oder **LED**, der Halbleiter-Laser und so ziemlich alles, was entfernt mit Licht zu tun hat.

Deswegen müssen wir uns mit den Grundlagen der Quantentheorie beschäftigen. Man (und frau) kann moderne **ET&IT** sonst nicht mal ansatzweise verstehen.

## Laufende ebene Wellen

Dieser Abschnitt gibt die Essenz dieses bereits mehrfach empfohlenen [Links](#) wieder.

In der Übungsaufgabe [2.3-1](#) haben wir für die Wellenfunktion eines Elektrons, multipliziert mit dem [Phasenfaktor](#)  $\pm \exp(i \omega t)$ , eine laufende ebene Welle bekommen, beschrieben durch

$$\psi(\underline{r}, t) = A \exp(i \underline{k} \cdot \underline{r}) \exp(\pm i \omega t) = A \exp[i (\underline{k} \cdot \underline{r} \pm \omega t)]$$

Je nach Vorzeichen  $\pm$  innerhalb des Phasenfaktors läuft die Welle nach links oder rechts (selbst überlegen, warum). Wir nehmen jetzt das Minuszeichen.

Wir nehmen das mal als typisch für Wellenfunktionen und schauen uns an, was das bedeutet. Falls wir erst mal nur den Realteil verwerten, erhalten wir

$$\text{Re } \psi(\underline{r}, t) = A \cos(\underline{k} \cdot \underline{r} - \omega t)$$

Es handelt sich um eine **laufende ebene Welle**, da sich die Phase  $\omega t$  linear mit der Zeit ändert. Zu jedem Zeitpunkt  $t$  sieht man eine **Momentaufnahme** der Welle; etwas später, zum Zeitpunkt  $t + \Delta t$ , hat sich der Cosinus etwas "verschoben" – die Welle "läuft", wie weiter unten dargestellt.

Für den Imaginärteil gilt natürlich im Prinzip dasselbe; davon lernen wir nichts Neues.

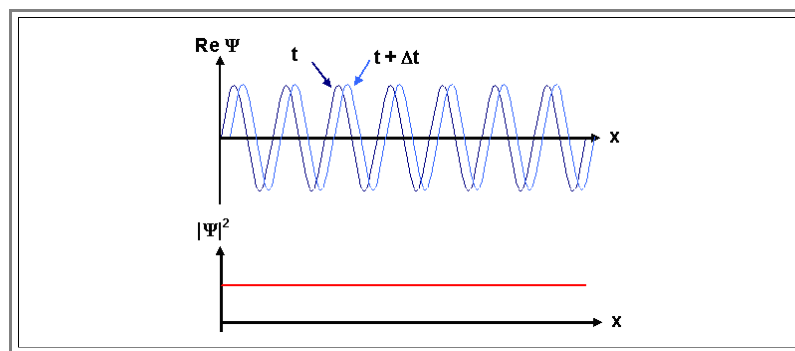
In der Quantenmechanik betrachten wir nicht nur den Realteil, denn die Wellenfunktion ist eine **intrinsisch** komplexe Funktion, d.h. nicht nur aus Gründen der Schreibökonomie.

Physikalische Bedeutung hat aber (für uns) nur das **Betragsquadrat der Wellenfunktion**,  $|\psi|^2 = \psi \psi^*$ ; und das ist eine **reelle** Funktion oder Zahl. Wir erhalten:

$$\psi \psi^* = A A^*$$

Das **Betragsquadrat dieser Wellenfunktion** ist also eine Konstante,  $\underline{r}$  und  $t$  "fliegen raus". Deswegen kann man den Phasenfaktor getrost **immer gleich weglassen**.

Damit ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im betrachteten Raum überall gleich. Unten ist die Wellenfunktion für zwei verschiedene Zeiten und die **Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte**  $|\psi|^2$  dargestellt.



## Stehende Wellen

Wer die Übungsaufgabe [2.3-1](#) auch für **feste Randbedingungen** (richtig) gerechnet hat, wird als Lösung der Schrödingergleichung **stehende Wellen** bekommen haben.

Stehende Wellen erhält man immer, indem man zwei in entgegengesetzte Richtungen laufende Wellen überlagert. Die Formel dazu sieht so aus:

$$\psi(\underline{r}, t) = \exp(+i \underline{k} \cdot \underline{r}) \exp(i \omega t) \pm \exp(-i \underline{k} \cdot \underline{r}) \exp(i \omega t)$$

Wie man die Überlagerung macht, ist egal – daher das " $\pm$ "-Zeichen.

Betrachten wir den Fall mit der **additiven** Überlagerung der beiden Wellen, so ergibt sich

$$\psi(\underline{r}, t) = 2 \cos(\underline{k} \cdot \underline{r}) \exp(i \omega t)$$

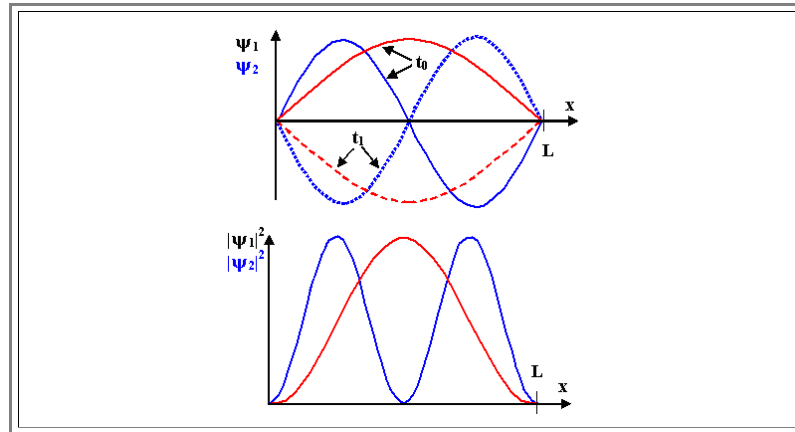
- Der Realteil dieser Funktion zeigt wiederum die Eigenschaften dieser Welle:

$$\operatorname{Re} \psi(\underline{r}, t) = 2 \cos(\underline{k} \cdot \underline{r}) \cos(\omega t)$$

- Das **Betragsquadrat der Wellenfunktion**, also die quantenmechanische Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte von z. B. einem Elektron, ist nun nicht mehr konstant im Raum, sondern gegeben durch

$$|\psi|^2 = 4 \cos^2(\underline{k} \cdot \underline{r})$$

- Und das sieht für zwei stehende Wellen  $\psi_1$  und  $\psi_2$ , mit Frequenzen  $\nu_1$  und  $\nu_2 = 2\nu_1$  (oder  $\mathbf{k}_2 = 2\mathbf{k}_1$ ), so aus (die rote Kurve ist  $\psi_1$ ):



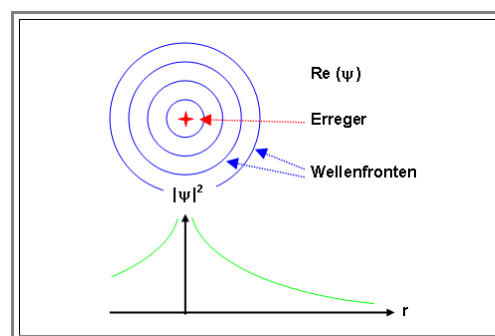
- Die Wahrscheinlichkeitsdichte hat jetzt Maxima und Minima, an denen sie  $= 0$  ist.

## Kugelwellen

- Kugelwellen sind Wellen, die sich von einem Punkt aus in alle Richtungen gleichförmig ausbreiten. Zweidimensional kennt das jede und jeder, die/der schon mal einen Stein ins Wasser geworfen hat.
- In der Welt der Physik/Materialwissenschaft treten Kugelwellen aber auch auf, wenn man z.B. Licht (oder Elektronenwellen oder Phononen [= Gitterschwingungen] oder ...) an einem "punkt"förmigen **Streuzentrum** (ein Atom, ein anderes Elementarteilchen, eine Ausscheidung ...) – nun ja, halt **streut**.
- Jedes denkbare Streuzentrum ist hinreichend punktförmig, sobald es viel kleiner ist als die Wellenlänge der Welle, die gestreut wird.
- Die gestreute Welle wird im Nahfeld, d.h. in der Nähe des Streuzentrums, beschrieben durch

$$\psi(|\underline{r}|, t) = \frac{1}{|\underline{r}|} \exp[i(|\underline{k}| |\underline{r}| + \omega t)]$$

- Und das sieht so aus:



## Elektron als Wellenpaket

Wie beschreibt man nun ein **einzelnes** Elektron, Proton, Neutron (oder, falls wir gleich verallgemeinern: ein Atom, viele Atome; Herrn Schröder, das Universum), das wir nicht als Lösung der Schrödingergleichung bekommen, sondern von dem wir einfach **wissen**, daß es sich **irgendwo** (d.h. an einem halbwegs definierten Ort) befindet und das keinesfalls überall gleichzeitig sein kann. Außerdem wird es evtl. auch noch mit einem halbwegs definierten **Impuls** herumlaufen.

- Eine unendlich ausgedehnte ebene Welle mit überall konstanter Aufenthaltswahrscheinlichkeit kann das einfach nicht leisten.

Wir beschreiben das so, dass wir den Ebene-Welle-Term  $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$  beibehalten, aber das Teilchen trotzdem halbwegs lokalisieren.

- Wir betrachten jetzt also ein Elektron, das aus irgendwelchen Gründen nicht mehr gleichmäßig über den ganzen Raum verschmiert ist, sondern in einem mehr oder weniger präzise definierten Raumbereich **lokalisiert** ist.

- Es hat dann keinen **reinen** Wellencharakter mehr, sondern es verhält sich auch wie ein Teilchen, da es nur in einem bestimmten Raumbereich eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit hat.

Rein mathematisch beschreiben wir das mit einem **Wellenpaket**, das wir durch eine Überlagerung von  $\infty$  vielen Wellen erhalten.

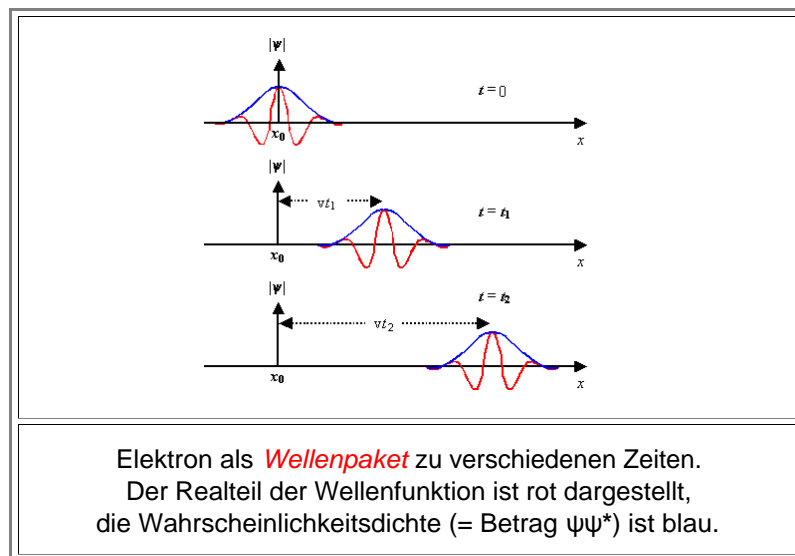
- Dazu nehmen wir Wellenvektoren mit verschiedenen Amplituden; d.h.  $\mathbf{A} = \mathbf{A}(\mathbf{k})$  aus einem Intervall  $[\mathbf{k} - \Delta\mathbf{k}/2, \mathbf{k} + \Delta\mathbf{k}/2]$

- Die  $\infty$  vielen Wellen werden aufaddiert oder integriert; wir erhalten

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int_{\mathbf{k} - \Delta\mathbf{k}/2}^{\mathbf{k} + \Delta\mathbf{k}/2} \mathbf{A}(\mathbf{k}) \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \omega t)] d\mathbf{k}$$

- Jetzt darf es im Kopf klingeln: Das sieht nicht nur wie eine **Fouriertransformierte** aus, sondern das ist die Fouriertransformierte des "Spektrums", der Verteilung der Amplituden auf die  $\mathbf{k}$ -Werte (und damit auch auf die Frequenzwerte). Wer nun die Fouriertransformation (noch) nicht kennt, hat allerdings keinen Nachteil davon, daß es bei ihm nicht klingelt.

Was dabei rauskommt, sieht etwa so aus:



Kann man das einfach verstehen? Ja - wir brauchen nur einen Haufen Cosinüsse mit verschiedenen Wellenlängen zu nehmen, die wir so überlagern, daß bei  $\mathbf{x} = \mathbf{0}$  alle den Wert 1 haben.

- Die Überlagerung produziert dann bei  $\mathbf{x} = \mathbf{0}$  einen ziemlich großen Wert, aber etwas entfernt davon gibt es nur noch ein wildes Gewusel aller möglichen Werte, die sich gegenseitig aufheben.

- Etwas vornehmer (und möglicherweise für Zweitsemester unverständlich) ausgedrückt: Die Fouriertransformierte einer Deltafunktion enthält alle Frequenzen von 0 bis  $\infty$  mit gleicher Amplitude. Engen wir den Frequenzraum ein (indem wir z.B. die Amplitude mit wachsendem Abstand von einer Grundfrequenz auf 0 fahren), ergibt sich ein Wellenpaket.

Das Wellenpaket beruht also darauf, daß ein Bereich von Wellenvektoren mit einer "spektralen Breite" von  $\Delta\mathbf{k}$  beiträgt. Im Ortsraum hat das Wellenpaket eine laterale Ausdehnung von  $\Delta\mathbf{x}$ .

- Im Sinne der Quantenmechanik handelt es sich dabei um die Unschärfen der jeweiligen Größen. Bemerkenswerterweise liefert die Theorie der Fouriertransformation, daß das Produkt dieser Unschärfen bei einem sog. [Gaußschen Wellenpaket](#) konstant ist. Diese Tatsache kann physikalisch sofort verstanden werden: Mit  $\Delta k$  ist die Impulsunschärfe  $\Delta p = \hbar \Delta k$  verbunden, und nach der [Unschärferelation](#) ist das Elektron daher auf einen endlichen Raumbereich  $\Delta x$  beschränkt.
- Dies steht im Gegensatz zum Elektron als laufende Welle, das im gesamten Raum verteilt ist – denn mit  $\Delta k \rightarrow 0$  ist  $\Delta x \rightarrow \infty$  verbunden.

## Was können Wellen, was Teilchen nicht können?

- In der klassischen Physik gibt es nicht nur Teilchen, es gab immer auch schon Wellen – z. B. elektromagnetische Wellen, Wellen in Wasser und akustische Wellen.
- In der Tat: Bläst man in eine **Orgelpfeife** oder Flöte der Länge  $L$ , regt man eine **stehende Welle** im Druck  $p$  der folgenden Form an:

$$p(x, t) = p_0 \exp(+i k x) \exp(i \omega t) \pm \exp(-i k x) \exp(i \omega t)$$

$$k = 2 \pi n / L \text{ oder } n \lambda = L$$

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

- In anderen Worten: In der Orgelpfeife (oder auf der Violine) können nur Wellen "leben", deren Wellenlängen  $\lambda$  exakt in die Länge  $L$  der Pfeife (bzw. der Saite) passen.
- Bläst man in ein kugelförmiges Musikinstrument (z. B. eine **Okarina**), regt man ... – genau! Man regt nahe Verwandte der [Kugelflächenfunktionen](#) des Wasserstoffatoms an! Deshalb war die Mathematik des Wasserstoffatoms schon vor seiner "[Erfindung](#)" bekannt!
- Was also ist neu? Nun – alles! Teilchen können jetzt einiges, was sie klassisch niemals könnten:
  - Sie können interferieren, d. h. sich gegenseitig verstärken oder auslöschen – auch mit sich selbst!
  - Sie können an periodischen Strukturen gebeugt werden.
  - Sie werden von Hindernissen beeinflusst, die sie auf ihrer Flugbahn gar nicht tangieren.
  - Sie können durch massive Wände einfache "tunneln".
  - Sie können "überall" gleichzeitig sein (wo genau "ist" denn eine Welle?).
  - Sie können auf Randbedingungen wie "Flötenlänge" reagieren und nur noch diskrete Zustände einnehmen.

Eine Frage müßte sich aufdrängen: Was für eine Wellenlänge hat denn ein Teilchen (wie z. B. ein Elektron)? Das kann man mit dem schon Gelernten selbst herausfinden!

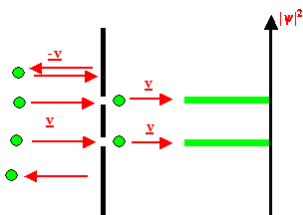
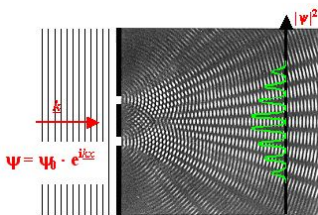
### Übungsaufgabe

#### Aufgabe 2.3-2

OK – gehen wir mal ganz kurz durch die obige Liste. Und was folgt, sind nicht Spekulationen, sondern durch zahllose Experimente bis ins Kleinste bestätigte Fakten.

### Interferenz von Teilchen

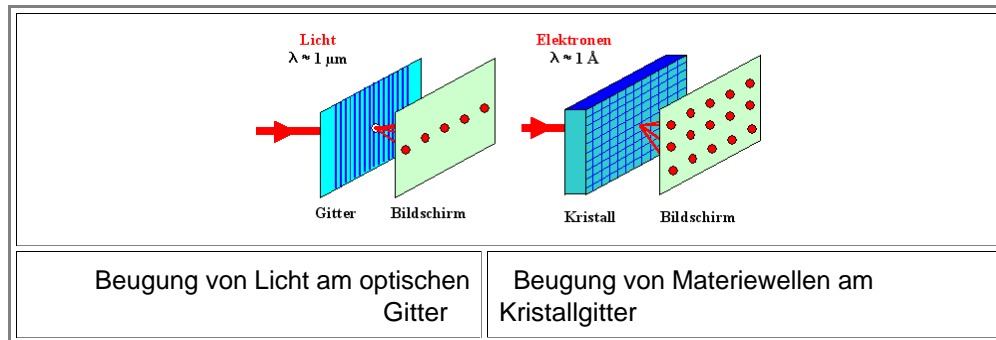
- Teilchen *als Teilchen* laufen mit konstantem  $v$  gegen eine Wand mit zwei schmalen Schlitzen. Entweder laufen sie durch die Schlitze, oder sie werden reflektiert. Hinter der Wand findet man Teilchen nur exakt hinter den Schlitzen (mit "Wahrscheinlichkeit"  $w = 1$ ) und sonst nirgendwo (d. h. mit "Wahrscheinlichkeit"  $w = 0$ ).

Doppelschlitzexperiment	
	
Was ein Teilchen macht	Was eine Welle macht

- Teilchen *als (ebene) Welle* (oder wer's lieber hat: als Wellenpakete) laufen mit konstantem  $k$  gegen eine Wand mit zwei schmalen Schlitten. Jedes Teilchen läuft gleichzeitig durch beide Schlitze und *interferiert mit sich selbst*. Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen hinter der geschlitzten Wand zu finden, sieht aus wie ein typisches Interferenzmuster, denn es ist ein Interferenzmuster.

## Beugung an periodischen Strukturen

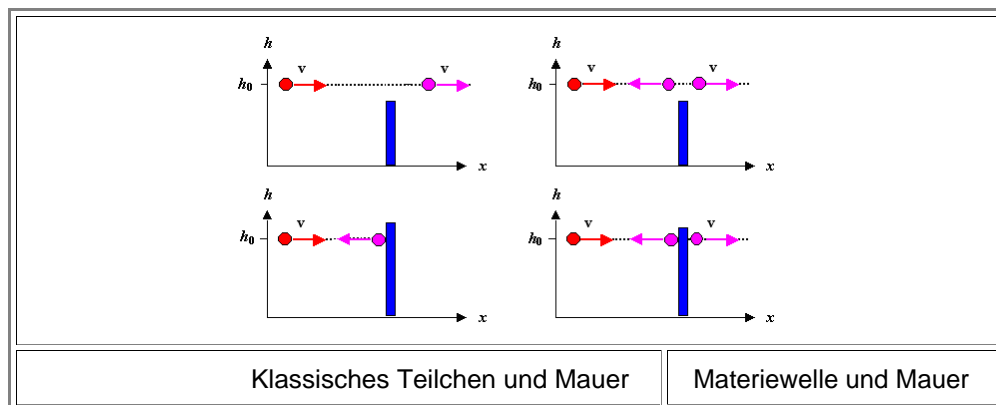
- Ein optisches Gitter ist eine periodische Struktur; Licht wird daran *gebeugt*, falls die **Gitterkonstante** und die Wellenlänge ähnliche Größenordnungen haben – d. h. beide im  $\mu\text{m}$ -Bereich liegen.
- Ein Kristall ist eine periodische Struktur mit einer Gitterkonstante im Omgström-Bereich ( $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ ). **Materiewellen** werden daran gebeugt, falls ihre Wellenlänge ebenfalls in diesem Bereich liegt – was sie für Elektronen tut, wie wir wissen, falls wir [Aufgabe 2.3-2](#) gemacht haben.



- Was für die Elektrotechnik der Oszillograph, ist für die Materialwissenschaft die Beugung von "Teilchenwellen" oder Materiewellen am Kristall. Wir werden das später brauchen und ausführlicher besprechen.

## Eigentlich nicht vorhandene Hindernisse und der Tunneleffekt

- Kommt ein Teilchen geflogen, auf der Höhe  $h_0$ , mit der konstanten Geschwindigkeit  $v$ . Dann ist da noch eine knallharte Mauer mit der Höhe  $h < h_0$  (Bilder oben) oder  $h > h_0$  (Bilder unten). Schauen' mer mal, was klassischen Teilchen und Teilchenwellen dabei so passiert.



- Was ein klassisches Teilchen macht, ist völlig klar: Es fliegt entweder über die Mauer und nimmt sie dann überhaupt nicht wahr, oder es knallt dagegen und wird reflektiert. Eine Materiewellen dagegen macht sehr merkwürdige Dinge:
  - Es nimmt die Mauer auch dann wahr, wenn es problemlos drüberfliegen könnte. Ein Teil der Welle wird reflektiert, der Rest fliegt weiter.
  - Falls es tief genug fliegt, um gegen die Mauer zu knallen, wird es zwar reflektiert, aber nur zum Teil, der Rest "tunnelt" durch die Mauer und fliegt auf der anderen Seite weiter. Wir haben den **Tunneleffekt**.
- Wie darf man das verstehen? Schlicht und ergreifend so, dass die Betragsquadrate der Wellenfunktionen für die Zustände "Reflektiert, obwohl es *drüber* paßt" ( $\psi_r, d$ ) und "Durchgetunnelt, obwohl es *knallt*" ( $\psi_d, k$ ) nicht null sind. Es besteht eine endliche Wahrscheinlichkeit dafür, das (ganze) Teilchen mit  $v$  oder  $-v$  rechts oder links der Mauer zu finden. Wie groß diese Wahrscheinlichkeiten sind (d. h. die Zahlenwerte von  $|\psi_r, d|^2$  und  $|\psi_d, k|^2$ ), hängt von der Höhe und (vor allem) der Dicke der Mauer ab (sowie von der Masse des Teilchens!).
- Der Tunneleffekt scheint ziemlich exotisch zu sein. Der Schein trügt! Er kommt in jedem modernen Mikroelektronik-Chip und in vielen anderen ET-Produkten sehr stark zum Tragen!

## Wellen können überall gleichzeitig sein

- Ein klassisches Teilchen ist entweder hier oder dort – mit hoher Präzision. Von hier nach dort kommt es durch eine entsprechende Bewegung; dazu braucht es eine Zeit  $\Delta t$ , die man ausrechnen kann – und die nicht beliebig klein sein kann, sagt A. Einstein.



- Wo ist denn eine **ebene** Welle  $\psi_0 \sim \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$  gerade? Oder  $\Delta t$  später? Wie wir in [Übung 2.3-1](#) (hoffentlich) ausgerechnet haben, ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $\psi_0 \psi_0^* = |\psi_0|^2$  für das zugehörige Teilchen überall konstant.
- Was bedeutet konkret eine Aussage wie "die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist überall konstant und = 0,1"? Wenn ich eine Messung an einem definierten Ort mache, finde ich ja keine Zehntelteilchen, sondern mein Messinstrument sagt mir eindeutig, "das Teilchen war zum Zeitpunkt  $t_0$  der Messung bei  $(x_0, y_0, z_0)$  entweder komplett da oder komplett nicht da". So ist das auch – der Detektor registriert entweder ein komplettes Teilchen oder gar keines. Wenn ich für unser Beispiel **1000**mal messe, wird es etwa **100**mal da sein und **900**mal nicht. Genau wie auch sonst in der Stochastik: Ein Würfel gibt jede Zahl auf seinen Seitenflächen mit der gleicher Wahrscheinlichkeit **1/6**, aber bei jedem Wurf eben nur **eine** einzige wohldefinierte Zahl.
- Wie ist das bei anderen Wellen? Exakt so wie bei "gezinkten" Würfeln. Die Wahrscheinlichkeiten sind nicht mehr überall gleich, sondern wir haben jetzt eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $|\psi_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}, t)|^2$ , die eine Funktion des Ortes und vielleicht auch der Zeit ist.
- Man könnte sich natürlich ein Wellenpaket nach [obigem Vorbild](#) auch so konstruieren, dass nur ein scharfer Peak vorhanden ist (mit minimalen "Unterschwingern"). Dann weiß man ziemlich genau, wo sich das Teilchen befindet; man hat es bis auf ein kleines  $\Delta \mathbf{x}$  lokalisiert. Aber je schärfer definiert, desto mehr Wellen mit  $\exp(i \mathbf{k}_n \cdot \mathbf{x})$  mit verschiedenen  $\mathbf{k}_n$  muss ich überlagern (für eine sog.  $\delta$ -Funktion  $\propto$  viele). Das heißt, bei einem solchen scharfen Wellenpaket weiß ich leider fast nichts mehr über seinen Wellenvektor  $\mathbf{k}$  und damit über den Impuls  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ . Er ist bestenfalls noch bis auf ein  $\Delta \mathbf{k}$  bestimmbar. Rechnet man das durch, erhält man  $\Delta \mathbf{x} \cdot \Delta \mathbf{k} > \hbar$  als grundsätzliche Eigenschaft **aller** Wellen – und das sollte uns [bekannt vorkommen](#)!

### Wellen können auf Randbedingungen wie "Flötenlänge" reagieren und dann nur noch **diskrete** Zustände einnehmen

- Das ist eine gute Nachricht! Die Quantisierung kommt in der Regel durch die Randbedingungen zustande (siehe [Übung 2.3-1](#)). Ein akustisches Musikinstrument (eine Orgelpfeife, eine Violine, eine Tuba, ...) kann halt nicht alle Töne hervorbringen – sondern nur die, die geometriebedingt passen.
- Richtig zu bemerken ist das aber nur in Bereichen, in denen Wellenlänge und Geometrie die gleiche Größenordnung haben. In das "Instrument Hörsaal" passen jede Menge Wellen mit nahezu beliebigen Wellenlängen, die sehr viel kleiner sind als die Ausdehnung des Raums; von der Quantisierung merkt man dann nichts mehr. Lärm mit beliebigen Frequenzen ist möglich. In anderen Worten: In der halbwegs makroskopischen Welt wird man von der Quantisierung bei Teilchenwellen mit sehr kleiner Wellenlänge (Aufgabe [2.3-2](#)) nicht mehr viel merken – es gilt die klassische Physik als sehr gute Näherung!
- An dieser Stelle sieht man, warum die Quantentheorie (fälschlicherweise) als Theorie "nur" für das sehr Kleine gesehen wurde (und wird): Die Quantisierung ist bei Randbedingungen für "große" Systeme nicht mehr wahrnehmbar. Sie ist aber trotzdem da, und sie definiert die Zustände, auch wenn die Parameter wie Energie usw. unmessbar dicht nebeneinander sitzen.

**Stay cool, (wo)man!**

### Man kann jetzt leicht zum Schluss kommen:

1. Die Quantentheorie kann man nicht verstehen, sondern allenfalls in Form vom Mathematik nachvollziehen und ausrechnen.
  2. Die einschlägige Mathematik ist grundsätzlich aufwendiger als bei der klassischen Physik.
- Ja, schon – aber ...
    1. ... das "Verstehen" dauert ja immer ein Weilchen, wenn man mit etwas völlig Neuem konfrontiert wird.
    2. ... wir können die aufwendige Mathematik (Hilbertraum, Eigenwertprobleme, Operatoralgebra, ...) weitgehend vermeiden.
    3. ... es gibt eine Vereinfachung derart, dass man die altbekannten klassischen Formeln und Begriffe (sowie die "Denke") weiter benutzen darf, vorausgesetzt man hat den einen oder anderen Parameter geeignet umdefiniert.
  - Punkt 3 beschreibt, was wir hier weitgehend tun werden.

Also: Kein Grund zur Panik. Wer z. B. den [klassischen, angetriebenen, harmonischen Oszillator mit Reibung](#) beherrscht, braucht keine Angst vor dem zu haben, was kommt! Wir werden ihn **nicht** quantenmechanisch angehen!

## 2.3.4 Merkpunkte zu Kapitel 2.3 "Essenz der Quantentheorie"

Für alle Rechnungen sieht das Schema so aus:

- "Input" ist das Potential  $U(\mathbf{r})$ .
- "Output" ist die komplexe **Wellenfunktion**  $\psi(\mathbf{r})$  plus die zugehörige **Gesamtenergie**  $E$ .
- Die Verknüpfung von Input und Output leistet die **Schrödingergleichung**, rechts in Kurzform notiert (mit dem Skalarprodukt  $\nabla \cdot \nabla =$  Summe der zweiten partiellen Ableitungen nach allen drei Ortskoordinaten).
- Das **Betragsquadrat**  $\psi \cdot \psi^* \cdot dV$  gibt die **Wahrscheinlichkeit** an, das behandelte Teilchen im Volumenelement  $dV$  zu finden.

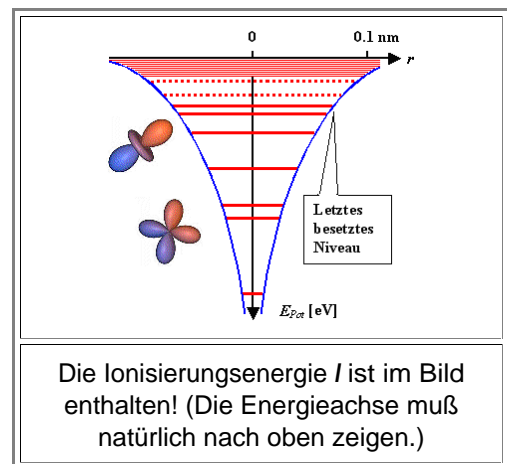
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla \cdot \nabla \psi + (U - E)\psi = 0$$

Im allgemeinen gibt es viele (meist  $\infty$  viele) Lösungen, die mit Quantenzahlen  $n, m, \dots$  durchnummeriert werden.

- Eine der Lösungen = **ein** möglicher Zustand des **Systems**.
- Zu jedem Zustand  $\psi_{n, m, \dots}$  gehört eine Energie  $E_{n, m, \dots}$
- Verschiedene Zustände können **dieselbe** Energie haben. Die Energie ist dann bezüglich der zustandsbeschreibenden Quantenzahlen **entartet**.

Was man erhält, z. B. für ein Atom, kann wieder in einem Potentialtopfmodell visualisiert werden  $\Rightarrow$

- Gezeigt sind zwei Wellenfunktionen = **2** Zustände mit zugehörigen  $E$ -Werten und weitere Energieniveaus ohne Wellenfunktionsbild.
- Welche Lösungen realisiert werden (= welche **Zustände mit Elektronen besetzt** werden), entscheidet
  - die Natur der betrachteten Teilchen sowie
  - die "Temperatur" oder die Einbettung in die "Umwelt" (in der Regel das Prinzip der Minimierung der Energie).



Alle Teilchen haben auch Welleneigenschaften und können interferieren, im Extremfall mit sich selber (Doppelschlitzexperiment).

- Entscheidende Größen sind die Wellenlänge  $\lambda$ , der Wellenvektor  $\mathbf{k}$  und der Impuls  $\mathbf{p}$ .
- Sie sind durch die **de Broglie-Beziehung** gekoppelt.

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$$

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

Es gibt zwei fundamentale Teilchensorten:

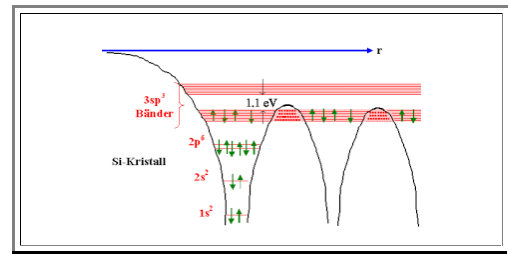
- **Bosonen**; mit ganzzahligem **Spin** ( $s = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ); z. B. Photonen:  $s = \pm 1$
- **Fermionen**; mit halbzahligem **Spin** ( $s = \pm 1/2, \pm 3/2, \dots$ ); z. B. Elektronen, Protonen, Neutronen:  $s = \pm 1/2$
- Für Fermionen (und **nur** für Fermionen) gilt das unglaublich wichtige **Pauli-Prinzip**  $\Rightarrow$

**Elektronen in einem System können nie denselben Zustand einnehmen**



Wichtig ist, was passiert, wenn man aus einzelnen Potentialtöpfen für Elektronen einen Kristall macht – durch **Überlappung der Einzeltöpfe**.

- Das Pauli-Prinzip **erzwingt** die Aufspaltung von überlappenden Einzelniveaus in **Bänder** (bei gleichzeitiger Energieabsenkung; sonst tritt keine Bindung auf).
- Wie diese Bänder genau aussehen, d.h. wieviele Plätze (= Zustände) sie Elektronen bei der Energie  $E$  bieten, entscheidet über die wesentlichen **elektronischen Eigenschaften** des Materials (Leiter, Halbleiter, Isolator, ...).



### Aufgaben:

- Diese beiden Aufgaben sind sehr lehrreich.  $\Rightarrow$  Man sollte sie zumindest nachvollziehen!

<a href="#">Fragebogen</a>
Einfache Fragen zu 2.3

<a href="#">Übungsaufgabe</a>
Aufgabe 2.3-1

<a href="#">Übungsaufgabe</a>
Aufgabe 2.3-2

Hier noch ein "Multiple Choice"-Test, der zwar etwas über den Stoff hinausgeht, aber man kann es ja mal probieren!

<a href="#">Fragebogen</a>
"Multiple Choice"-Fragen zu 2.3

## 2.4 Ergänzende Quantentheorie

### 2.4.1 Das Atom und seine Elektronenhülle

Wir springen für dieses Unterkapitel grundsätzlich zum [Kapitel 2.1](#) des Hyperskript "[Einführung in die Materialwissenschaft I](#)".

Was uns dort erwartet ist in diesem Modul kommentiert aufgelistet und auch direkt verlinkt.

#### Die wichtigen Module des Quantentheoriekapitels in "MaWi I"

Wirklich wichtig sind nur die Module im [Unterkapitel 2.1](#) "Quantentheorie der Atome"

- [2.1.1](#) Ausgangspunkt.
- [2.1.2](#) Frühe Atommodelle: Bohr und de Broglie.
- [2.1.3](#) Schrödingergleichung und Wasserstoffatom.
- [2.1.4](#) Lösung der Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom.
- [2.1.5](#) Lösungen der Schrödingergleichung und Aufbau aller Atome.
- [2.1.6](#) Das Atom und die Chemie-.

Neben diesen Rückgratmodulen sind folgende Module besonders zu empfehlen:

#### Basics

- [b2.1.1](#) Elementarteilchen.
- [b2.1.6](#) Interferenz und Beugung.

#### Illustrationen

- [g2.1.2](#) Termschema.
- [i2.1.1](#) Sichtbare Wellenfunktion.

#### Advanced:

- [m2.1.1](#) Lösung der Schrödingergleichung. für das H-Atom.
- [t2.1.11](#) Was ist Spin?
- [t2.1.12](#) Pauli Prinzip im Detail.
- [t2.1.22](#) Besetzungssystematik.
- [t2.2.2](#) Strukturbildung.

Wer mal ein bißchen "browsen" will: Hier ist eine Gesamtübersicht der behandelten Themen:

2. Vom Atom zum Festkörper			
2.1 Quantentheorie der Atome			
Basics	Rückgrat	Illustrations	Advanced
<a href="#">b2 1 1</a> Elementarteilchen	<a href="#">r2 1 1</a> Ausgangspunkt	<a href="#">b2 1 1</a> Ionisationsenergien	<a href="#">i2 1 3</a> Paradigms lost
<a href="#">b2 1 2</a> Isotope	<a href="#">r2 1 2</a> Bohr u. de Broglie	<a href="#">g2 1 2</a> Termschema	<a href="#">i2 1 4</a> Bücher QT
<a href="#">b2 1 3</a> Maßeinheiten allg.	<a href="#">r2 1 3</a> S.-Gleichung und H-Atom	<a href="#">i2 1 1</a> Sichtbare	<a href="#">m2 1 1</a> S.-Gleichg. und H-Atom
<a href="#">b2 1 4</a> Periodensystem (mit vielen Sekundärlinks)	<a href="#">r2 1 4</a> Lösg. S.-Gleichung	Wellenfunktion	<a href="#">n2 1 2</a> Boltzmann
<a href="#">b2 1 5</a> Komplexe Zahlen	Wasserstoff	<a href="#">n2 1 1</a> Cardano in der SZ	<a href="#">n2 1 3</a> Feynman
<a href="#">b2 1 6</a> Interferenz und Beugung	<a href="#">r2 1 5</a> Lösg. S.-Gleichung	<a href="#">t2 1 1</a> Balmer Spektrum	<a href="#">n2 1 4</a> Penrose
<a href="#">b2 1 7</a> Potential	Atome allg.	<a href="#">t2 1 2</a> 1. Hauptsatz Matwiss	<a href="#">t2 1 1</a> Stolpersteine
<a href="#">b2 1 8</a> Näherungen	<a href="#">r2 1 6</a> Atom und Chemie	<a href="#">t2 1 3</a> Faustregel	<a href="#">t2 1 2</a> Schrödingers Katze
<a href="#">b2 1 13</a> SI Units	<a href="#">r2 1 7</a> Merkmale 2.1	<a href="#">t2 1 4</a> S.-Gleichung	<a href="#">t2 1 3</a> Strahlungsgesetz
<a href="#">b2 1 14</a>			<a href="#">t2 1 4</a> Sommerfeldsche

cgs Units <a href="#">l2 1 2</a> Lectures... <a href="#">m2 1 1</a> Radiale Verteilungsfunktion <a href="#">n2 1 1</a> Alte Griechen <a href="#">t2 1 1</a> Anthropomorphismus <a href="#">Yard</a> Anglosächsische Längen <a href="#">Flächen</a> Flächenmaße <a href="#">Lichtjahr</a> Astronomische Längen <a href="#">Meter</a> Meter			Schule <a href="#">t2 1 5</a> Compton Effekt <a href="#">t2 1 6</a> Komplementarität <a href="#">t2 1 8</a> Finden - erfinden <a href="#">t2 1 9</a> Auswahlregeln <a href="#">t2 1 10</a> Feynman und Pauli <a href="#">t2 1 11</a> Spin <a href="#">t2 1 12</a> Pauli im Detail <a href="#">t2 1 13</a> Energieminimierung? <a href="#">t2 1 14</a> Elektronegativität <a href="#">t2 1 15</a> Wahre Bohr Postulate <a href="#">t2 1 16</a> Pyramidenzoll <a href="#">t2 1 19</a> Edel <a href="#">t2 1 20</a> Tüftler und Denker <a href="#">t2 1 21</a> E-Modul und Felder <a href="#">t2 1 22</a> Besetzungssystematik <a href="#">Artikel "Glotz"</a>
2.2 Bindungen			
	<a href="#">r2 2 1</a> Ionenbindung <a href="#">r2 2 2</a> Madelung./Pottopf <a href="#">r2 2 3</a> Kovalente Bindg. <a href="#">r2 2 4</a> Metall Bindg. <a href="#">r2 2 5</a> Sekundär-Bindung <a href="#">r2 2 6</a> Gemischte Bindung <a href="#">r2 2 7</a> Merkmale 2.2	<a href="#">a2 2 1</a> Hüpfendes Elektron <a href="#">g2 2 1</a> Ionen-, Atomradien <a href="#">g2 2 2</a> kovalente Bindg.-Bilder <a href="#">g2 2 4</a> Maßeinheit Landtag	<a href="#">t2 2 1</a> Madelungkonstante <a href="#">t2 2 2</a> Strukturbildung <a href="#">t2 2 3</a> Bindungspotentiale
2.3 Potentialtöpfe und Eigenschaften			
	<a href="#">r2 3 1</a> Potentialtöpfe für Atome <a href="#">r2 3 2</a> Potentialtöpfe für Elektronen <a href="#">r2 3 3</a> Merkmale 2.3		<a href="#">j2 3 1</a> Simulation Teilchen Simulation Teilchen im Pottopf

## 2.5 Zusammenfassungen zu Kapitel 2

### 2.5.1 Merkpunkte zu Kapitel 2 "Bindungen und einige Eigenschaften der Festkörper"

#### Bindungspotentiale und erste Eigenschaften

Zwischen zwei Ionen gibt es anziehende und abstoßende Kräfte; im Gleichgewichtsabstand  $r_0$  = Bindungsabstand ist die Summe der Kräfte = 0

- Für Ionen ist die anziehende Kraft = Coulombkraft; sie nimmt als Funktion des Abstands  $r$  mit  $r^{-2}$  ab.
- Über die abstoßende Kraft wissen wir nur, dass sie bei zu großer Nähe sehr schnell sehr groß wird, d. h. mit einer Funktion wie  $r^{-m}$ ,  $m \gg 2$ ) anwächst.

Statt Kräften betrachten wir aber besser das zugehörige Potential  $U(\underline{r})$ , gleich dreidimensional als Funktion des Ortsvektors  $\underline{r}$ .

- Das Potential der Coulombkraft hat also die Funktionalität  $U_{\text{Coulomb}} \propto r^{-1}$

Aus abstoßendem Potential und anziehendem Potential kann man, falls überhaupt eine Bindung vorliegt, durch (vorzeichenrichtige) Addition immer einen Potentialtopf  $U(r)$  konstruieren.

- Das abstoßende Potential wird mit  $B / r^m$  beschrieben.
- Das anziehende Coulombpotential wird mit  $-A_{\text{Cou}} / r$  beschrieben; mit  $A_{\text{Cou}} = (q_1 \cdot q_2) / (4\pi\epsilon_0)$
- Falls wir nicht nur die Coulomb Wechselwirkung zwischen zwei isolierten Ionen betrachten, sondern die zwischen einem Ion in einem Kristall und allen ( $\infty$  vielen) anderen, muss  $A_{\text{Cou}}$  mit der Madelung-Konstanten  $\alpha \approx 1,5 \dots 4,5$ ) multipliziert werden.
- Als eine allgemeine Näherungsformel mit  $A = \alpha \cdot A_{\text{Cou}}$  dient dann die Gleichung

$$U_{\text{Ion}}(\underline{r}) = \frac{B}{r^m} - \frac{A}{r}$$

Um die Bindungsenergie zu erhalten, muss zur Tiefe des Potentialtopfes  $U_0$  noch die Energiebilanz aus Ionisierungsenergie  $I$  und Elektronenaffinität  $A$  addiert werden, da aus den Atomen zuerst Ionen werden.

- Kleine Ionisierungsenergien liegen im Bereich von **5 eV** (Alkali-Metalle), große Elektronenaffinitäten im Bereich **3 eV** (Halogene).

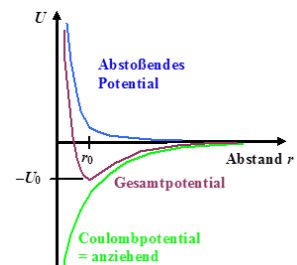
Von der Ionenbindung kommt man leicht zu jeder Bindung: sie braucht einen Potentialtopf und kann immer in folgender Form geschrieben werden:

$$U_{\text{Bdg}}(\underline{r}) = \frac{B}{r^m} - \frac{A}{r^n}$$

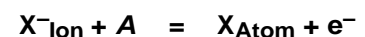
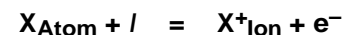
$$U(\underline{r}) = - \int_{r_0}^{\underline{r}} F(\underline{r}') \cdot d\underline{r}'$$

$$\underline{F} = - \text{grad}[U(\underline{r})] = - \nabla U(\underline{r})$$

$$F_x = - \frac{\partial U}{\partial x}, \quad F_y = - \frac{\partial U}{\partial y}, \quad F_z = - \frac{\partial U}{\partial z}$$



Konstruktion Potentialtopf



#### Im Bindungspotential steckt:

- Struktur des Festkörpers (Kristall, welcher Typ, ...).
- Elastizitätsmodul  $E$ .
- Thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$ .
- Schwingungsfrequenz der Atome im Kristall.
- Maximale Bruchfestigkeit.
- Ungefäher Schmelzpunkt.

- Von den vier Unbekannten **A**, **B**, **m**, **n** können zwei durch die leicht zu messenden Größen  **$U_0$**  und  **$r_0$**  substituiert werden; **n** ist manchmal bekannt (s. o.).
- Im Bindungspotential stecken viele wichtige Eigenschaften des zugehörigen Kristalls

Der Elastizitätsmodul **E** misst die durch eine mechanische Spannung  $\sigma$  verursachte Dehnung  $\epsilon$  eines Materials.

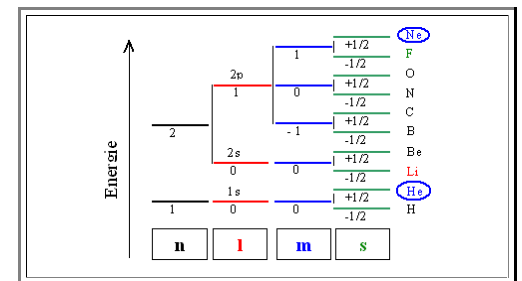
- Er ist gegeben durch

$$E = \frac{1}{r_0} \cdot \frac{d^2 U}{dr^2}$$

## Bindungstypen und Eigenschaften

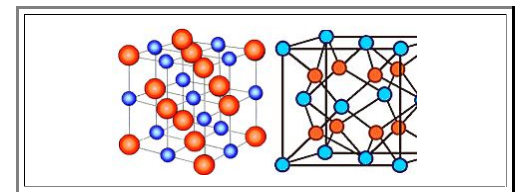
Man kann vier **Bindungstypen** unterscheiden: Ionische, kovalente, Metall- und Sekundärbindungen.

- Treibende Kraft für alle Bindungen ist die Möglichkeit der Energiesenkung durch Annäherung an "abgeschlossenen" Schalen oder Orbitale (Edelgaskonfiguration) plus evtl. daraus folgende Coulombanziehung.



Die anziehenden Kräfte der **Ionenbindung** sind rein elektrostatisch. Das zugehörige Potential ist das Coulomb-Potential (mit Madelungkonstante).

- Ionenkristalle haben typischerweise starke Bindungen, sind Nichtleiter und durchsichtig, da keine freien Elektronen vorhanden sind.

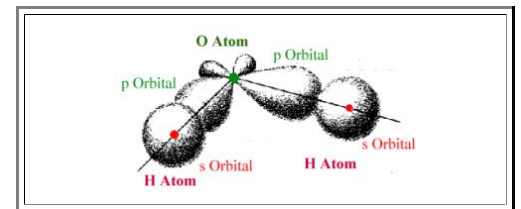


### Merke:

- Elektrische Leitfähigkeit beruht auf freien, d. h. im Kristall beweglichen Elektronen.
- Lichtteilchen, d. h. Photonen, interagieren nur mit freien Elektronen

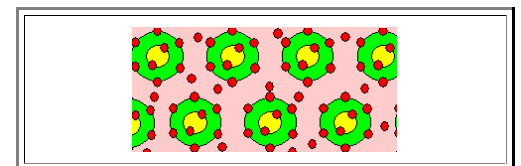
In **kovalenten Bindungen** "teilen" sich die Bindungspartner einen Mangel an Elektronen.

- Sind die Elektronen in anderen als **s**-Orbitalen, sind die Bindungen automatisch gerichtet
- Typischerweise starke bis sehr starke Bindungen.
- Typischerweise keine freien Elektronen, d.h. durchsichtige Isolatoren.
- Aber: **Halbleiter** sind meist kovalent gebunden. Freie Elektronen entstehen durch thermische Energie und Defekte.

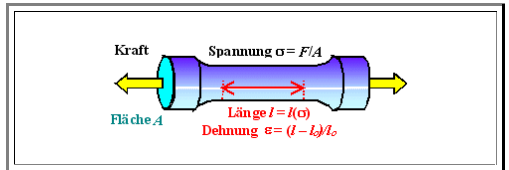


In **metallischen Bindungen** werden überschüssige Elektronen an den Kristall abgegeben.

- Die positiv geladenen Ionenrümpfe sitzen wie Rosinen im Teig des Elektronengases. Die Bindungsstärke reicht von sehr schwach sein (z. B. **Hg**, **Ga**) zu sehr stark (z. B. **W**, **Ta**).
- Metall haben also eine Dichte an freien Elektronen in der Größenordnung der Atomdichte.



## • Ungefährer Schmelzpunkt.



- Metalle sind leitfähig und undurchsichtig.

**Sekundäre Bindungen** sind relativ schwach (und ermöglichen damit "das Leben" bei Raumtemperatur).

- Wichtig sind Dipol-Dipol-Bindungen (Van-der-Waals-Bindungen) und die Wasserstoffbrückenbindung.

Im allgemeinen Fall treten Bindungen gemischt auf:

## Essenz der Quantentheorie

Für alle Rechnungen sieht das Schema so aus:

- "Input" ist das Potential  $U(r)$ .
- "Output" ist die komplexe Wellenfunktion  $\psi(r)$
- plus die (konstante) Gesamtenergie  $E$ .
- Die Verknüpfung von Input und Output leistet die Schrödingergleichung  $\Rightarrow$
- Das Betragsquadrat  $\psi \cdot \psi^* \cdot dV$  gibt die **Wahrscheinlichkeit** an, das behandelte Teilchen im Volumenelement  $dV$  zu finden.

Im allgemeinen gibt es viele (meist  $\infty$  viele Lösungen, die mit Quantenzahlen  $n, m, \dots$  durchnummeriert werden.

- Eine spez. Lösung = ein möglicher Zustand des Systems
- Zu jedem Zustand  $\psi_{n, m, \dots}$  gehört eine Energie  $E_{n, m, \dots}$
- Verschiedene Zustände können dieselbe Energie haben. Die Energie ist dann bezüglich der zustandsbeschreibenden Quantenzahlen **entartet**.

Was man erhält, z. B. für ein Atom, kann wieder in einem Potentialtopfmodell visualisiert werden.

- Gezeigt sind zwei Wellenfunktionen = Zustände, und Energieniveaus aus den zugehörigen  $E$ -Werten.
- Welche Lösungen realisiert werden (= welche Zustände besetzt werden), entscheidet
  - die Natur der betrachteten Teilchen sowie
  - die "Temperatur" oder die Einbettung in die "Umwelt" (in der Regel das Prinzip der Minimierung der Energie).

Es gibt zwei fundamentale Teilchensorten:

- **Bosonen** ; mit ganzzahligem Spin; z. B. Protonen, Neutronen, Photonen.
- **Fermionen** ; mit halbzahligem Spin; z. B. Elektronen.

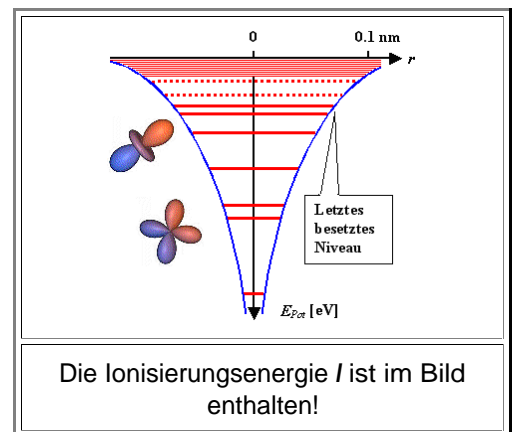
- Für Fermionen gilt das unglaublich wichtige **Pauli-Prinzip**:

Wichtig ist, was passiert, wenn man aus einzelnen Potentialtöpfen für Elektronen einen Kristall macht – durch Überlappung der Einzetöpfe.

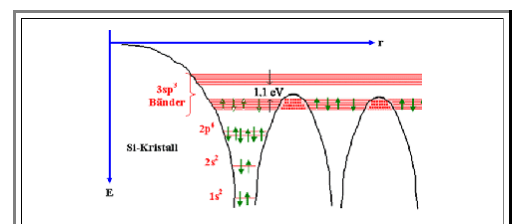
- Das Pauli-Prinzip erzwingt die Aufspaltung von überlappenden Einzelniveaus in Bänder (bei gleichzeitiger Energieabsenkung; sonst keine Bindung!).
- Wie diese Bänder genau aussehen, d.h. wieviele Plätze (= Zustände) sie Elektronen bei der Energie  $E$  bieten, entscheidet über die wesentlichen elektronischen Eigenschaften des Materials (Leiter, Halbleiter, Isolator, ...).

**SiO<sub>2</sub>-Bindung**  
 ionisch : kovalent  $\approx 50 : 50$   
 gemeinsame Elektronen sind eher  
 beim O  
 $\Rightarrow$  O ist neg. geladen

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla \cdot \nabla \psi + (U - E) \psi = 0$$



**Elektronen in einem System können **nie** denselben Zustand einnehmen**



Fragebogen

All "Multiple Choice"-Fragen zu  
Kapitel 2

## 2.5.2 Was man wissen muss

### Allgemein

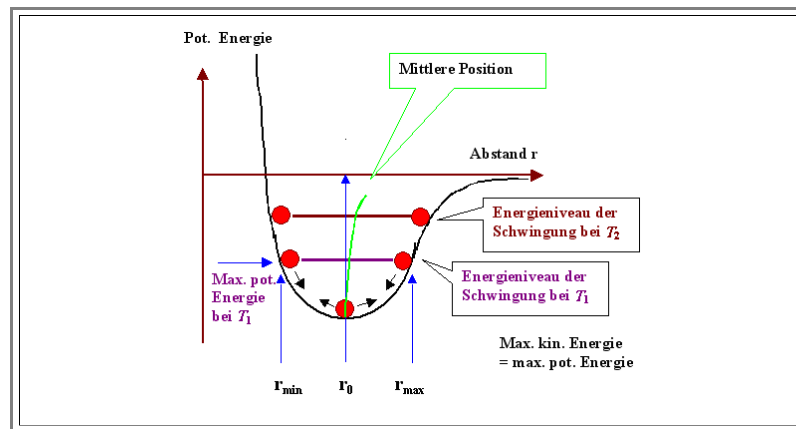
Minimalkenntnisse über **Atome** und **Photonen**:

- Sortiert nach Ordnungszahl  $z \Rightarrow$  Periodensystem. Größe  $\approx 1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$ , Atomgewicht  $\approx$  Gewicht Atomkern.
- Minimalkenntnisse "Chemie": Halogene, Alkali, Edelgase, ...; Ionenbildung; Begriff von Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität. Bestreben nach Edelgaskonfigurationen. Mol und Avogadrokonstante ( $6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ). Elektronenvolt als Energieeinheit.
- Elektronenkenngößen: Masse  $\approx 1/2000$  der Protonenmasse, Größe  $\ll$  Atomgröße, Träger von  $-e$ , Spin  $s = \pm 1/2$ , magnetisches Moment  $m_B$ . **Elektronen sind Fermionen**.
- Photonen = "Lichtteilchen". Energie der Photonen des sichtbaren Lichtes  $\approx 1 \text{ eV}$  (besser  $\approx 2,5 \text{ eV}$ ). **Photonen sind Bosonen**.

**Bindungspotentiale** für Moleküle und Kristalle:

- Potentialtopf  $U(r)$  aus anziehendem und abstoßendem Teil. Kenngrößen  $U_0$  und  $r_0$ .
- Bedeutung der Madelungkonstante.
- Kristalleigenschaften aus Bindungspotential (Formeln hilfreich, aber nicht nötig):
  - Schmelzpunkt ( $k_B T_M = U_0$ )
  - E-Modul  $E = (1/r_0) \cdot d^2 U/dr^2$
  - Vibrationsfrequenz  $\omega_0$  (aus "Federkonstante"  $= E \cdot r_0$  und Masse  $m$ ;  $\omega_0 = (E \cdot r_0/m)^{1/2}$ )
  - Thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha = \epsilon_{\text{therm}} / T$  aus Asymmetrie des Potentials.
  - Max. Bruchparameter ( $\epsilon_{\text{max}} \approx 30 \%$ )
- Federanalogie; Spannung  $\sigma$  und Dehnung  $\epsilon$ , E-Modul und Federkonstante. Darstellung div. Eigenschaften im Potentialbild.

Dieses Bild **muß man draufhaben!**



Rolle der **Temperatur**. Generell gilt:  $k_B T =$  thermische Energie.

- Essentiell: Gleichverteilungssatz: mittlere thermische Energie pro klass. Teilchen mit  $f$  Freiheitsgraden:  $U_{\text{Teilchen}} = \frac{1}{2} f k_B T$ .
- Energieniveaus im Potentialtopfbild, Bedeutung für Eigenschaften.

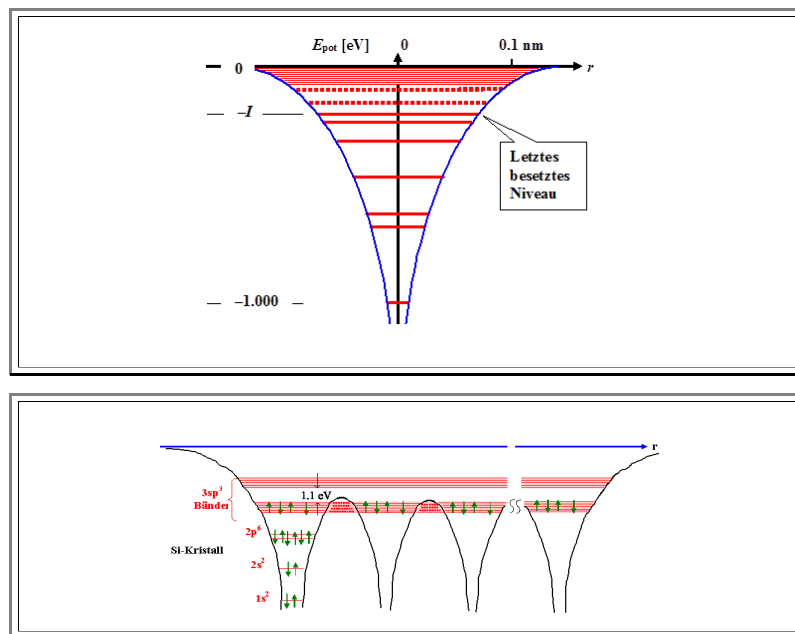
**Bindungsarten:**

- Die vier Grundtypen; "Bindungsarme" bei kovalenten Bindungen; aus allem div. Schlussfolgerungen für Kristallbildung. Dichteste Kugelpackung bei Metallen zu erwarten; spez. Strukturen bei kovalent etc.

**Essenz der Quantentheorie**

- Absolutes Minimum: Zustandekommen der Potentialtopfmodelle **für Elektronen** im Einzelatom und im Kristall. Verständnis der Begriffe "Zustand", "Energieniveau", "Entartung", "Besetzung".
- Diese Bilder muß man verinnerlicht haben:





## Zahlen und Formeln

■ Auf jeden Fall muss man wissen:

● Anmerkung: In der Regel reichen "Zehner"-Zahlen. Genauere Werte sind in Klammern gegeben

Zahlen			
Größe		Zehnerwert	Besserer Wert
Größe eines Atoms (Durchmesser)	≈	1 Å = 0,1 nm	1 Å ... 3 Å
Photonenenergie (sichtbares) Licht	≈	1 eV	(1,6 ... 3,3) eV
Schwingungsfrequenz Atome im Kristall	≈	10 <sup>13</sup> Hz	

Formeln	
(Vektoren sind mit einem Unterstrich notiert.)	
Coulombpotential	$U_{\text{Cou}} = \frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r}$
Beziehung Kraft $\underline{F}(r)$ — Potential $U(r)$	$\underline{F}(r) = -\nabla U(r)$

<p><b>Mech. Spannung <math>\sigma</math>, Dehnung <math>\epsilon</math>, E-Modul <math>E</math></b></p>	$\sigma = \frac{F}{A}$ $\epsilon = \frac{l(\sigma) - l_0}{l_0}$ $E = \frac{d\sigma}{d\epsilon}$
<p><b>Mittlere thermische Energie eines klassischen Teilchens (innere Energie; Def. der Temperatur)</b></p>	$U_{\text{Teilchen}} = \frac{1}{2} f k_B T$ <p>(f: Anzahl der Freiheitsgrade)</p>
<p><b>Thermische Energie (Größenordnung von <math>U_{\text{Teilchen}}</math>)</b></p>	$E_{\text{therm}} = k_B T$ <p>(<math>U_{\text{Teilchen}} \approx k_B T</math>)</p>

## **3. Idealer Kristall**

### **3.1 Kristall und Symmetrien**

#### **3.1.1 Definitionen und Beispiele**

#### **3.1.2 Notation von Richtungen und Ebenen im Gitter**

#### **3.1.3 Kristall und Eigenschaften**

#### **3.1.4 Merkpunkte zu Kapitel 3.1 "Kristall und Symmetrien"**

### **3.2 Einige wichtige Kristalle**

#### **3.2.1 Dichteste Kugelpackungen**

#### **3.2.2 Kristallgalerie**

#### **3.2.3 Merkpunkte zu Kapitel 3.2 "Einige wichtige Kristalle"**

### **3.3 Zusammenfassungen zu Kapitel 3**

#### **3.3.1 Merkpunkte zu Kapitel 3 "Idealer Kristall"**

#### **3.3.2 Was man wissen muss**

## 3. Idealer Kristall

### 3.1 Kristall und Symmetrien

#### 3.1.1 Definitionen und Beispiele

##### Die Grunddefinition

Wir haben schon gesehen, dass alle ungerichteten Bindungen "automatisch" zu einer regelmäßigen Packung führen, und dass wir mit mindestens drei gerichteten Bindungen (+ sekundäre Bindungen; siehe z. B. Graphit) ebenfalls einen regelmäßigen dreidimensionalen Aufbau erwarten können.

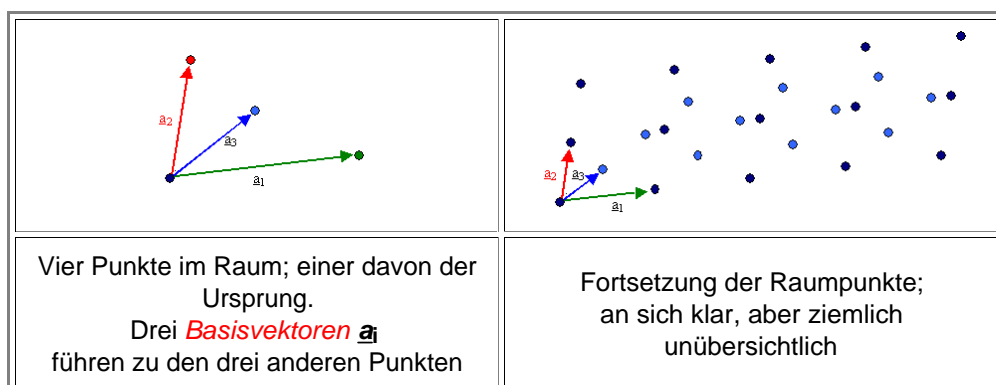
Wir werden das jetzt noch etwas systematisieren und uns die Grundlagen der **Kristallographie** anschauen.

Als ersten grundlegenden Punkt definieren wir:

**Kristall = regelmäßige Anordnung  
von identischen Bausteinen**

##### Das Gitter

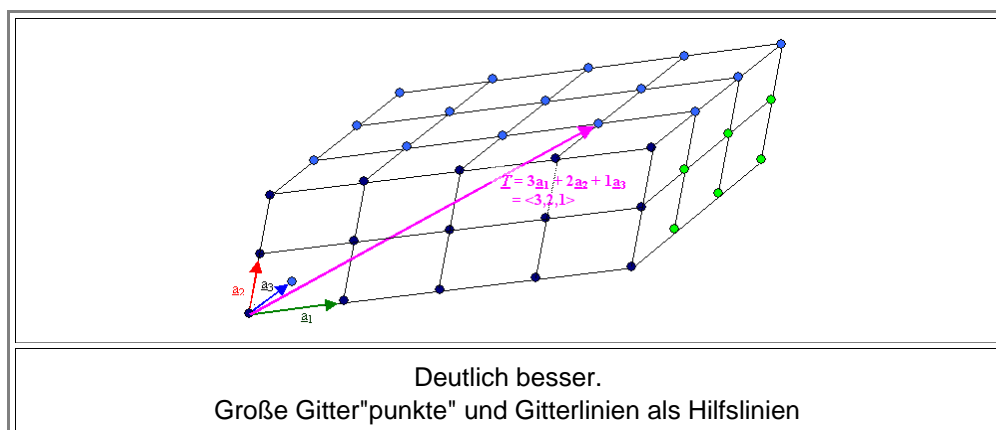
Die "**regelmäßige Anordnung**" lässt sich mathematisch durch ein **Raumgitter** erzeugen.



Wie man sieht, sind Zeichnungen von mathematischen Punkten (=  $\infty$  klein), die gleichmäßig im Raum verteilt sind (von  $-\infty$  bis  $+\infty$ )

1. unmöglich, und
2. selbst mit Einschränkungen noch recht unübersichtlich.

Mit Hilfslinien oder "Gitterlinien" und Kreisen statt Punkten wird's besser:



Noch besser ist eine formale Definition: Ein (periodisches) Raumgitter ist definiert durch:

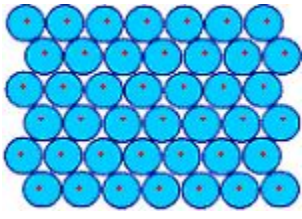
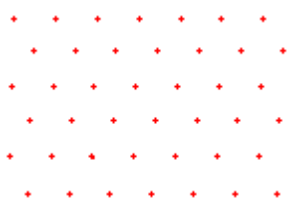

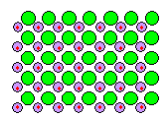


1. Einem Vektortripel, bestehend aus den **Basisvektoren**  $\underline{a}_1$ ,  $\underline{a}_2$ ,  $\underline{a}_3$ , mit denen man ein Parallelepiped aufspannen kann, das wir **Elementarzelle** (oder manchmal auch **Einheitszelle**) nennen.
  2. Einem Satz von  $\infty$  vielen **Translationsvektoren**  $\underline{T}$  dieses Gitters, die durch  $\underline{T} = u\underline{a}_1 + v\underline{a}_2 + w\underline{a}_3$  (mit  $(u, v, w) =$  alle ganzen Zahlen) definiert werden, und deren Endpunkte die Punkte des Gitters repräsentieren.
- Damit ist ein **beliebiges** Raumgitter eindeutig definiert.

## Die Basis

Was sind die "**identischen Bausteine**", die wir die **Basis des Kristalls** nennen?

- In einfachsten Fall besteht die Basis nur aus **einem** einzigen **Atom** oder mindesten 2 **Ionen** (warum?). Wenn wir auf jeden Gitterpunkt dann ein einziges solches "Kügelchen" setzen oder eine "Hantel" aus zwei Kugeln, bekommen wir die Kristallbildchen, die in [Kapitel. 2.1.4](#) schon mal gezeigt wurden.

Wir halten als Definition eines Kristall also fest:

Kristall	=	Gitter	+	Basis
	=		+	
	=		+	
Die <b>Gitterpunkte</b> sind hier die <b>kleinen roten Punkte</b> (auch ganz links!)				

- Die beiden **zweidimensionalen** Beispiele zeigen:

1. Eine klare **dichteste Kugelpackung** mit **einem** Atom in der Basis. Das Gitter ist offenbar **hexagonal**.
2. Einen möglichen **Ionenkristall**. Das Gitter ist offenbar **kubisch**. Die Basis besteht aus zwei (verschieden) geladenen Ionen.

- Mit den Begriffen **kubisch** und **hexagonal** haben wir übrigens ganz bestimmte (und unmittelbar völlig klare) Symmetrien beschrieben, die diese beiden speziellen Gitter haben.

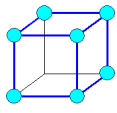
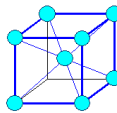
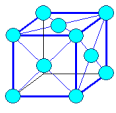
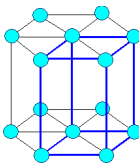
Ein unangenehmer Verdacht kommt hoch. Kann es sein, dass die Kombination eines Gitter plus einer möglicherweise komplizierten Basis in **drei** Dimensionen eine Unzahl von Kristallen - von einfachen kubischen Strukturen bis zu hochkomplexen Gebilden - produzieren kann?

- Ja! Gottseidank - die Welt wäre sonst erheblich langweiliger! Wer Lust hat schaut sich mal [die Bildchen](#) einiger noch relativ einfacher Kristalle an, oder gleich die [Edelsteine](#). Bemerkenswert ist beispielsweise der **Opal**.

## Wichtige Gitter und Kristalle

Wir machen uns das Leben hier aber einfach und schauen uns nur einen kleinen, aber wichtigen **Ausschnitt** aus der Welt der Kristalle etwas genauer an. Das tun wir, indem wir die Oberklasse "allgemein definiertes Gitter" in Unterklassen einteilen, so wie man die Oberklasse "Lebewesen" ja auch unterteilt in z. B. Tiere, Pflanzen, Schleimpilze und Banker. Wir unterteilen "Gitter" in **14** Untergruppen, genannt "**Bravais-Gitter**". Insgesamt gibt es aber nur **7** grundlegend verschiedenen Gitter-Symmetrien; diese Symmetrieklassen werden (verallgemeinernd) **Kristallsysteme** genannt (und nicht "Gittersysteme", wie eigentlich zu erwarten). Der Link führt zum [vollen Programm](#); hier schauen wir nur auf wenige wichtige Punkte:

- Erstens** betrachten wir hier nur **2** Kristallsysteme mit **hoher Symmetrie**, nämlich das **kubische** und das **hexagonale**. Zum kubischen Kristallsystem gehören **drei** Bravais-Gitter, zum hexagonalen nur eins:

Name des Kristallsystems Länge der Basisvektoren	Achsenwinkel	Zugehörige Bravaisgitter Beim fcc-Gitter sind nicht alle Gitterpunkte (= blaue Kreise) eingezeichnet. Beim hcp-Gitter ist die EZ (dicke Linien) ergänzt, um die hex. Symmetrie zu zeigen)		
<b>Kubisch</b> $a_1 = a_2 = a_3 = a$ = Gitterkonstante	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 kubisch-primitiv	 kubisch-raumzentriert (body centered cubic, bcc)	 kubisch-flächenzentriert (face centered cubic, fcc)
<b>Hexagonal</b> $a_1 = a_2 \neq a_3$ Üblich: $a_1 = a_2 = a$ $a_3 = c$ Hex. Ebene = Basisebene	$\alpha = \beta = 90^\circ$ , $\gamma = 120^\circ$	 hexagonal (hex)	Achtung! Die blauen Kreise oder Kugeln symbolisieren hier <a href="#">mathematische Punkte!</a>	

Die gezeigten Gitter haben einen hohen Grad an **Symmetrie** - im Gegensatz zu dem allgemeinen Gitter, bei dem alle drei Basisvektoren verschieden lang sind und die drei Winkel zwischen den Basisvektoren beliebige Werte haben können.

- Die kubischen Gitter haben beispielsweise **4-fache** Rotationssymmetrie um drei Achsen, Spiegelsymmetrie an drei Ebenen (Bild und Spiegelbild sind identisch) und Inversionssymmetrie (Vertauschen von  $\underline{r}$  mit  $-\underline{r}$  bringt nichts Neues).
- In den drei kubischen Gittern haben alle drei Basisvektoren dieselbe Länge; beim hexagonalen Gitter ist die Länge von  $a_3 = c$  im Prinzip zwar frei, aber spätestens dann [eindeutig gegeben](#), wenn wir das Gitter für einen dichtest gepackten Kristall verwenden. Man bezeichnet dann die jeweilige Länge der relevanten Basisvektoren als **Gitterkonstante a**.

**Zweitens** beschränken wir uns auf eine **Basis** mit nur **1-2** Atomen / Ionen.

Damit können wir folgende, weitreichende Aussagen machen:

- Die Kombination von **1** Atom in der Basis mit dem kubisch-flächenzentrierten oder **fcc**-Gitter (**face centered cubic**) ergibt **immer** eine **dichteste Kugelpackung**.  
Etwa **30 %** der Elemente kristallisieren in einem solchen **fcc -Gitter** oder **-Kristall** (hier ist der Unterschied bedeutungslos), z.B. **Al, Ni, Cu, Pd, Ag, Pt, Au** sowie alle Edelgase.
- Die Kombination von **2 identischen** Atomen in der Basis (eines bei **(0,0,0)**, das andere bei **(S,S,½)**) mit dem **hexagonalen** Gitter ergibt ebenfalls eine dichteste Kugelpackung.  
Etwa **35 %** aller Elemente kristallisieren in einem solchen **hcp-Kristall** (**hexagonal close packed**), darunter beispielsweise **Mg, Re, Co, Zn, Cd, C** (als Graphit), aber auch z.B. **N** bei tiefer Temperatur.
- Die Kombination von **1** Atom in der Basis mit dem kubisch-raumzentrierten oder **bcc**-Gitter (**body centered cubic**) ergibt **keine** dichteste Kugelpackung.  
Etwa **30 %** der Elemente kristallisieren in dieser Form, z. B. **K, Rb, Cs, V, Nb, Ta, Cr, Mo** und **W**.
- Die Kombination von **2** Atomen in der Basis (bei **(0,0,0)** und **(¼, ¼, ¼)**) mit dem kubisch-flächenzentrierten oder **fcc**-Gitter (**face centered cubic**) ergibt **keine** dichteste Kugelpackung, dafür aber die Grundstruktur der meisten **Halbleiter** wie **Si, Ge** (Diamantstruktur), **GaAs, InP**, ... (Zinkblendestruktur).

- Diese **4** Punkte werden hier absichtlich nicht illustriert, denn dafür gibt es eine Übung!

[Übungsaufgabe](#)

**Aufgabe 3.1-1**

[Fragebogen](#)

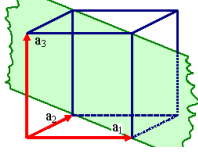
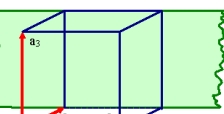
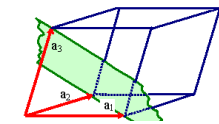
**Schnelle Fragen zu 3.1.1**

### 3.1.2 Notation von Richtungen und Ebenen im Gitter

#### Miller-Indizes

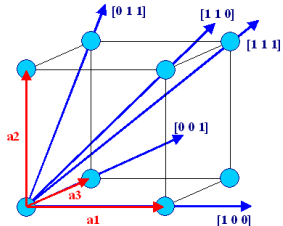
Wer [Übungsaufgabe 3.3-1](#) gemacht oder zumindest angeschaut hat, ist über ein gewisses Sprachproblem gestolpert: Es wird eine "**Raumdiagonalebene**" eingeführt, und auch sonst werden **Ebenen in einem Gitter/Kristall** prominent herausgestellt.

- Wenn man nicht beschreibend bleiben will ("die Ebene, die beim Atom oben links beginnt und durch die Atome ... führt"), gibt man sich am besten eine mathematische Definition, die alle möglichen Fälle einschließt. Man macht das überall auf der Welt mit den sogenannte **Miller-Indizes**, die wie folgt definiert sind:

Definition (und Rezept)		Kubisches Gitter Schnittpunkte bei <b>1, 1, ∞</b> <b>Indizes (110)</b>
Eine <b>Ebene</b> in einem <b>Gitter</b> wird durch <b>drei ganze Zahlen</b> indiziert, indem man		Kubisches Gitter Schnittpunkte bei <b>∞, 1, ∞</b> <b>Indizes (010)</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>den Ursprung der <b>EZ</b> <b>nicht</b> in die zu indizierende Ebene legt, sondern in eine <b>Nachbarebene</b>;</li> <li>die <b>Schnittpunkte</b> der Ebene mit den Basisvektoren bestimmt (wenn kein Schnittpunkt vorhanden ist, entspricht das "∞");</li> <li>das erhaltene Zahlentripel <b>reziprok</b> darstellt und die resultierenden Brüche durch Erweitern ganzzahlig macht; aus ∞ wird dabei <b>0</b>. <b>Nicht erlaubt</b> ist Kürzen, falls die reziproken Zahlen keine Brüche sind (aus den Schnittpunkten <b>1/2, 1/2, 1/2</b> erhält man <b>2, 2, 2</b> und nicht <b>1, 1, 1</b>).</li> <li>Auftauchende <b>negative</b> Zahlen werden durch einen Überstrich dargestellt (in HTML nicht so einfach darstellbar, wir schreiben stattdessen mit '-' Zeichen)</li> <li>Das Zahlentripel <b>hkl</b> wird in <b>runde</b> Klammern (<b>hkl</b>) gesetzt, falls es sich um eine <b>spezifische</b> Ebene handelt, und in <b>geschweifte</b> Klammern <b>{hkl}</b>, falls die Gesamtheit <b>aller kristallographisch gleichwertigen Ebenen</b> mit denselben Indizes gemeint ist.</li> </ul>		Triklines Gitter Schnittpunkte bei <b>1, 1, 1</b> <b>Indizes (111)</b>

- Das mag zunächst etwas verquer erscheinen - es ist aber ungeheuer nützlich, denn mit den so gewonnenen Zahlen (= **Miller-Indizes**) läßt sich famos rechnen!

Wenn wir schon dabei sind, definieren wir gleich noch die **Miller-Indizes für Richtungen**:

Definition (und Rezept)	
Eine <b>Richtung</b> in einem <b>Gitter</b> wird durch <b>drei ganze Zahlen</b> indiziert, indem	<p> <math>\langle 100 \rangle</math> = alle Würfelkanten  <math>\langle 110 \rangle</math> = alle Flächendiagonalen  <math>\langle 111 \rangle</math> = alle Raumdiagonalen, z.B.              alle 8 Permutationen der Indizes:  <math>[111], [1\bar{1}1], [11\bar{1}], [\bar{1}11],</math>  <math>[111], [11\bar{1}], [1\bar{1}1], [\bar{1}11],</math> </p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>der Ursprung der <b>EZ</b> auf die gewünschte Richtung gelegt wird;</li> <li>ein Vektor in der gewünschten Richtung in kleinstmöglichen ganzzahligen Komponenten der Basisvektoren ausgedrückt wird;</li> <li>auftauchende negative Zahlen durch einen Überstrich dargestellt werden (in HTML nicht so leicht darstellbar, wir schreiben stattdessen mit dem Minus ["-"] oder Strich [" '"]) und</li> <li>das erhaltene Zahlentripel <b>uvw</b> in <b>eckige</b> Klammern <b>[uvw]</b> gesetzt wird, wenn es sich um eine <b>spezifische</b> Richtung handelt, und in <b>spitze</b> Klammern <b>&lt;uvw&gt;</b>, wenn die <b>Gesamtheit aller kristallographisch gleichwertigen</b> Richtungen gemeint ist.</li> </ul>	

Übungsaufgabe

Aufgabe 3.1-2

**Rechnen mit Miller-Indizes**

Wir können bereits hier einige Vorteile (aber noch längst nicht alle) der auf den ersten Blick etwas seltsamen Miller-Indizes ableiten und verwenden. Im folgenden sind sie für *kubische Gitter* nur *postuliert und aufgelistet*; die Ableitungen und Beweise schenken wir uns hier. Wer's genauer wissen will, benutzt den [Link](#).

1. Die Richtung **[hkl]** steht immer *senkrecht* auf der Ebene **(hkl)**.
2. Die **Abstände**  $d_{hkl}$  zwischen zwei direkt benachbarten Gitterebenen sind direkt aus den Indizes berechenbar. Die Formeln für [nichtkubische Gittersysteme](#) können etwas kompliziert sein, aber in unseren *kubischen* Gittern gilt ganz einfach:

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}$$

- Damit wird klarer, warum die gewählte "reziproke" Definition der Miller-Indizes für Ebenen sehr vorteilhaft ist.

Damit haben wir aber die Thematik "Rechnen mit Miller-Indizes" nur gestreift. Sobald man zum Beispiel Röntgenstrukturanalytik betreibt, d.h. aus Röntgenbeugungsmessungen den Kristall rekonstruieren will, wird man heftigst mit Miller-Indizes hantieren.

Fragebogen

Einfache Fragen zu 3.1.2



### 3.1.3 Kristall und Eigenschaften

#### Unmittelbare Eigenschaften

Inzwischen wissen wir, dass viele Eigenschaften der Materialien aus der (Kristall-)Bindung kommen. Die exakte Gestalt des [Potentialtopfes](#) einer Bindung gibt uns:

- Den Gleichgewichtsbindungsabstand – oder die **Gitterkonstante** des Kristalls.
- Die Bindungsenergie (und damit eine Idee für den [Schmelzpunkt](#)  $T_m$ ).
- Den [Elastizitätsmodul](#)  $E$ .
- Den [thermischen Ausdehnungskoeffizienten](#)  $\alpha$ .
- Die [Frequenz](#) der Gitterschwingungen.
- Die [maximale Bruchdehnung](#) und -spannung

Das ist eine ganze Menge. Falls wir aber die Kristallstruktur kennen, d.h. Gitter und Basis, wissen wir noch etwas mehr.

Alle obigen Eigenschaften (und noch viel mehr) können in zwei Varianten auftreten:

- **isotrop**; d. h. in jeder beliebigen Richtung mißt man dieselbe Eigenschaft, z. B. denselben Wert des  $E$ -Moduls.
- **anisotrop**; d. h. die Eigenschaft ist eine Funktion der Kristallrichtung  $\langle \mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w} \rangle$ .

Kurzes (oder längeres) Nachdenken führt zum Schluss, dass alle Gitter **außer** den **kubischen** automatisch zu anisotropen Eigenschaften führen müssen!

Wer's nicht glaubt, berechnet mal den  $E$ -Modul als Funktion von  $\langle \mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w} \rangle$ . Hinweis: Da der  $E$ -Modul die auf eine Flächeneinheit bezogene "Federkonstante" der Bindung ist, muss man die Zahl der Bindungen pro Einheitsfläche abzählen.

Vom [\(hexagonalen\) Graphit](#) wissen wir, dass die  $\{001\}$ -Kristallebenen sehr leicht gegeneinander verschiebbar sind, senkrecht dazu aber "gar nichts geht". Anisotroper geht's nicht. Im "Bleistift" oder in Graphitschmierstoffen wird diese Eigenschaft gezielt genutzt; ebenso in **CFK** (Carbon-Faser-Kunststoffverbund).

Die sich aufdrängende Frage ist nun: Warum merkt man vom grundsätzlich anisotropen Verhalten der meisten Kristalle (z. B. der Steine oder der hex. Metalle "eigentlich" nichts? Die Antwort ist:

1. Die meisten Kristalle sind [Polykristalle](#). In jedem [Korn](#) sind die Eigenschaften anisotrop. Über viele Körner mit statistisch verteilten Richtungen gemittelt, finden wir aber einen isotropen Mittelwert.
2. Die Anisotropie ist durchaus vorhanden, fällt dem Laien aber nicht auf, da er die Zusammenhänge nicht durchschaut. Zum Beispiel sind die hexagonal dicht gepackten Metalle wie **Mg** deutlich spröder als die kubischen **fcc**- oder **bcc**-Metalle, und das ist sowohl eine direkte Folge der anisotropen hexagonalen Kristallstruktur als auch ein großes technisches Problem.

#### Defektinduzierte Eigenschaften

Ein **Polykristall** ist im Gegensatz zum **Einkristall** eine Struktur mit **Kristallgitterdefekten**. Diese Defekte können sein Verhalten isotrop machen, obwohl der zugehörige Einkristall stark anisotrop sein kann.

Ein **Polykristall** enthält notwendigerweise Korngrenzen, und Korngrenzen sind **Defekte im Kristall**. Wir haben einen unübersehbaren Hinweis darauf, dass Defekte die Eigenschaften eines Kristalls stark ändern können, wie schon in der [Einleitung](#) behauptet.

Dass **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** als **Polykristall** plebeisches Schleifpapier oder Korund darstellt, während der mit **Cr** oder **Ti** leicht verunreinigte **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Einkristall** als Rubin oder Saphir teuer verkauft wird, wurde [auch schon mal erwähnt](#).

Wir werden uns also bald den Defekten im Kristall widmen; vorher schauen wir uns aber noch ein paar wichtige Kristalle genauer an.

[Fragebogen](#)

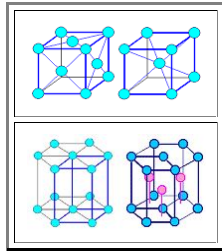
Einfache Fragen zu 3.1.3

### 3.1.4 Merkpunkte zu Kapitel 3.1 "Kristall und Symmetrien"

#### Kristall = Gitter + Basis

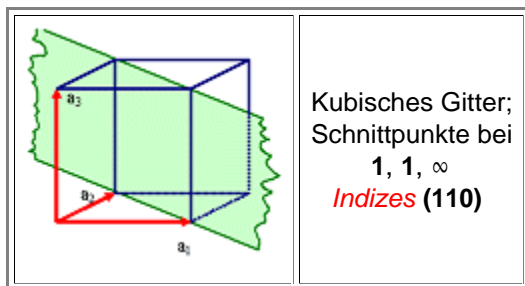
- Gitter:** Periodische Punktfolge im Raum
- Definiert durch drei **Basisvektoren**  $\underline{a}_i$  und **Translationsvektor**  
 $\underline{T} = u\underline{a}_1 + v\underline{a}_2 + w\underline{a}_3$ ;  $u, v, w = \text{Integer}$
- Basis** = Minimal 1 Atom bis zum komplexen Atomverbund

#### Wichtige Gitter:



- Kubisch flächen- und raumzentriert (**fcc** und **bcc**; oben) und hexagonal (**hex**, unten; links Grundgitter, rechts mit zusätzlichen Gitterpunkten für dichteste Kugelpackung, **hcp**)

Mit Miller-Indizes werden Richtungen und Ebenen definiert und beschrieben.



- Mit Miller-Indizes kann man rechnen.

**Einkristalleigenschaften** sind anisotrop (außer die **kubischer** Gitter).

**Kristall = regelmäßige Anordnung von identischen Bausteinen**

Kristall	=	Gitter	+	Basis
	=		+	

**fcc (1 Atom in Basis) und hcp = dichteste Kugelpackungen**  
 Packungsdichte ca. 74 %  
 Etwa 2/3 aller Elemente  
 Rest meist bcc

**Richtung:** Kleinste Integer des Vektors,  
 $\langle u, v, w \rangle$  allgemeine Richtung  
 $[u, v, w]$  spezifische Richtung

**Ebene:** Ganzzahlige reziproke Schnittpunkte mit Achsen,  
 $\{h, k, l\}$  allgemeine Ebene  
 $(h, k, l)$  spezifischen Ebene

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}$$

**Polykristalle** sind **isotrop**

## 3.2 Einige wichtige Kristalle

### 3.2.1 Dichteste Kugelpackungen

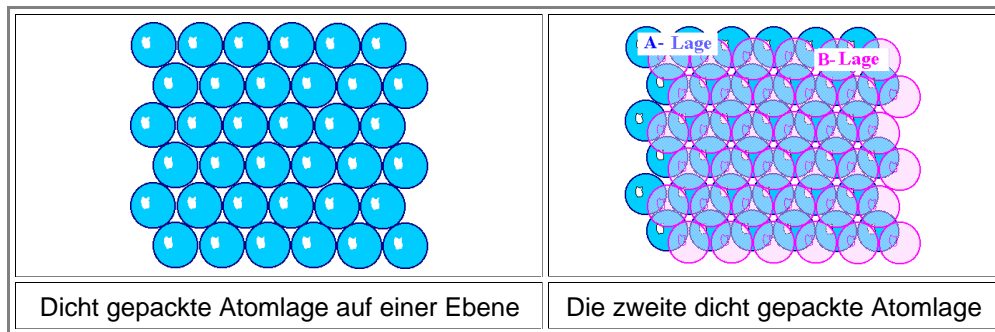
**Dichteste Kugelpackungen** sind uns schon mehrfach begegnet. Sie sollten automatisch auftreten, falls Atome der gleichen Sorte *ungerichtete* Bindungen eingehen. Wir haben auch schon gesehen, dass eine dichteste Kugelpackung in zwei Varianten vorkommt:

- Kubisch-flächenzentriertes Gitter mit einem Atom in der Basis.
- Hexagonales Gitter mit zwei Atomen in der Basis.

Hier schauen wir uns diese beiden Varianten schnell noch etwas genauer an.

Wir verwenden eine neue Methode, um einen dicht gepackten Kristall zu bilden: Wir arrangieren seine Bausteine (die Basis) erst mal in einer Ebene (hier also schlicht Atome derselben Sorte), und wir packen sie gleich noch so dicht als möglich.

Das sieht ohne Zweifel so aus wie unten links gezeigt.

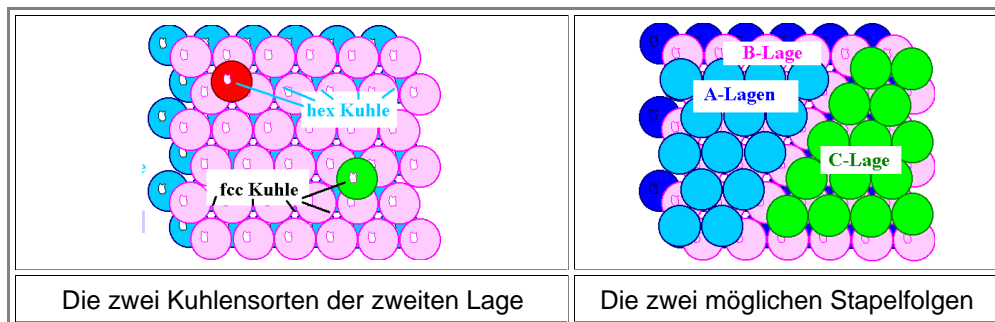


Danach legen wir einfach die nächste Atomlage auf die schon vorhandene erste Lage. Die Atome wollen möglichst dicht zusammenhocken; damit sitzen die Atome der 2. Lage ganz natürlich in den Kehlen der 1. Lage; so wie oben rechts gezeigt.

Um die Lagen auseinanderhalten zu können, nennen wir die erste Lage die "A"-Lage, die zweite Lage die "B"-Lage.

Und so weiter. Die 3. Lage kommt auch wieder "auf Kuhle".

Ja, schon – aber auf welche? Wenn wir genau hinschauen, gibt es jetzt **zwei** grundsätzlich verschiedene Kuhlensorten, wie unten links gezeigt.



Unterhalb der "hex-Kuhlen" liegt ein **Atom** der A-Lage, unterhalb der "fcc-Kuhlen" liegt eine **Kühle** der A-Lage. Wenn wir das nicht berücksichtigen, sondern einfach an verschiedenen Stellen mal ein Atom der dritten Ebene draufpacken (wie oben rechts gezeigt) und dann weitermachen, wird es ein Problem geben – wie oben rechts gezeigt.

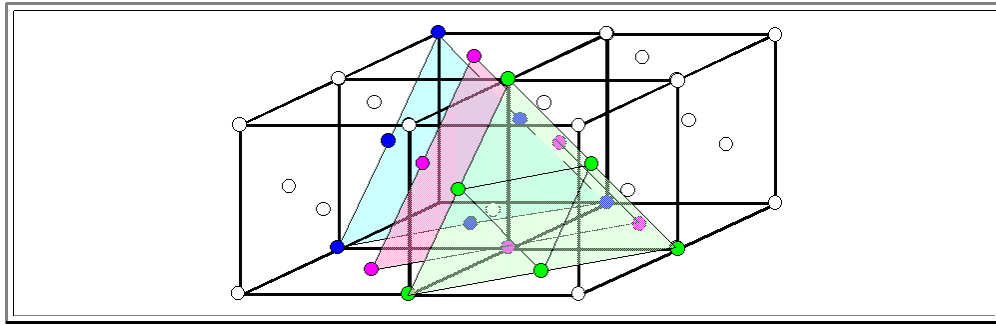
Falls wir Atomlagen, die exakt übereinandersetzen, den gleiche Buchstanben geben, haben wir die Stapelfolgen **ABA...** und **ABCAB...** realisiert, denn im Bild oben links müssen wir den grünen Atomen einen eigenen Buchstaben als Lagenkennzeichnung geben; sie liegen **nicht** über den A- oder B-Lagenatomen.

Wie geht's weiter? In Prinzip könnte man jede Stapelfolge machen, die eine Kopf-auf-Kopf-Situationen vermeidet, also zum Beispiel **ABCABACBABCABAC...**; nicht aber zum Beispiel **ABCABCCB...**. Das ist dann aber möglicherweise kein Kristall mehr, falls es "nach oben" keine Periodizität mehr gibt. (Mit unterschiedlich großen Perioden kommt sowas in der Natur aber durchaus vor, siehe z.B. die vielen **Polytypen** des **SiC** [vgl. [hier](#)]!)

Mutter Natur hat es oft (aber nicht immer) einfach und ordentlich und macht deshalb (**fast**) nur diese Stapelfolgen:

- **ABABABAB...** = "Hexagonal close packed" (**hcp**): Kristall gebildet aus dem hexagonalen **Gitter** mit zwei Atomen in der **Basis** (bei  $(0,0,0)$  und bei  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ).
- **ABCABACB...** = **fcc-Gitter** mit einem Atom in der **Basis**.

- Es ist automatisch klar, dass die **Packungsdichte** (= durch Kugeln besetztes Volumen der Elementarzelle in %) in beiden Fällen exakt gleich ist - es sind **74 %**. Mehr geht nicht – weniger schon. Ein **bcc**-Kristall mit einem Atom in der Basis liegt zum Beispiel bei **68 %**.
- Wer die [Übungsaufgabe](#) schon gemacht hat, weiß, warum das so ist. Wer die Aufgabe nicht gemacht hat, schaut sich das Bild unten an und kommt selbst zum Schluss, dass die **ABCABC...**-Stapelfolge wie oben gezeichnet nichts anderes ist als ein Blick auf die **{111}**-Ebenenchar des **fcc**-Kristalls.



- Mit **einem** Atom in der Basis des **fcc**-Gitters, das dann auf den Ecken und Seitenmitten des Würfels sitzt, kristallisieren z.B. **Al, Ni, Cu, Pd, Ag, Pt, Au** sowie alle Edelgase. Das deckt etwas weniger als **30 %** der Elemente ab. Etwa **35 %** aller Elemente kristallisieren in einem **hcp**-Kristall, darunter beispielsweise **Mg, Re, Co, Zn, Cd, C** (als Graphit), aber auch z.B. **N** bei tiefer Temperatur.
- Das ist eigentlich klar, denn z.B. alle Metalle sollten wegen ihrer ungerichteten [Metallbindung automatisch](#) in einer dichtesten Kugelpackung kristallisieren.
- Zwei Fragen dürfen sich jetzt aufdrängen:
  - Warum tun das nicht **alle**? Was hindert die ca. **30 %** der Elementmetalle im Periodensystem (z. B. **K, Rb, Cs, V, Nb, Ta, Cr, Mo** und **W**) daran, in einer dichtesten Kugelpackung zu kristallisieren?
  - Nach welchen Kriterien wählt Mutter Natur zwischen den beiden dichtesten Kugelpackungen aus? Warum hat Nickel (**Ni**) die **fcc**-Struktur, das sehr ähnliche Kobalt (**Co**) aber die hexagonale?
- Die Antwort ist nicht einfach – wir werden später darauf zurückkommen. Es hat etwas mit **Entropie** zu tun, dem Grad der Unordnung, und damit auch etwas mit der Temperatur.
- Mutter Natur macht die Sache sogar noch spannender: Nicht ganz wenig Metalle ändern ihre Kristallstruktur mit der Temperatur. Zwei Beispiele:
  - Eisen (Fe)**: Schmelzpunkt (**1535 °C**) – **1402 °C**: **bcc**;  
**1402 °C** – **910 °C**: **fcc**;  
**910 °C** – **273 °C**: **bcc**.
  - Kobalt (Co)**: Schmelzpunkt (**1495 °C**) – **440 °C**: **fcc**;  
**440 °C** – **273 °C**: **hcp**.
- Das ist nicht nur "interessant", sondern hat gewaltige technische Konsequenzen für die "metal bending industry"! Da uns die aber nicht so toll interessiert, gehen wir hier nicht darauf ein.

Hier noch eine etwas anspruchsvollere Übung zur dichtesten Kugelpackung im **fcc**-Gitter:

<a href="#">Übungsaufgabe</a>
<b>Aufgabe 3.2-1</b>

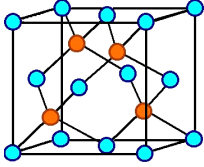
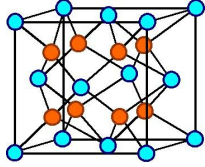
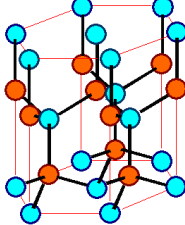
<a href="#">Fragebogen</a>
<b>Schnelle Fragen zu 3.2</b>

### 3.2.2 Kristallgalerie

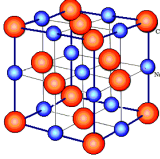
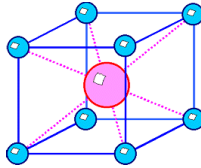
#### Einfache Kristalle

Schauen wir uns mal ein paar Kristallbildchen an – nur um ein Gefühl dafür zu bekommen, was man mit einem Gitter und einer Basis so alles anfangen kann.

- Erst mal wichtige Strukturen für die **Elektrotechnik**. Die Striche sind Hilfslinien. Sie illustrieren zwei völlig verschiedene Dinge: 1. das Bravaisgitter (z. B. die "Würfel"), 2. die kovalenten Bindungen.

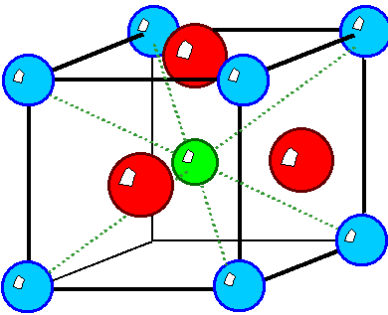
		
<b>Zinkblende-Struktur</b> (wegen <b>ZnS</b> ), auch <b>Sphalerit</b> genannt; bei nur einer Atomsorte: <b>Diamantstruktur</b>	<b>Calciumfluoridstruktur</b> ( <b>CaF<sub>2</sub></b> ); auch Zirkonoxid-Struktur genannt	<b>Wurtzit-Struktur</b>
<b>Cdia, Si, Ge, GaAs, InP,</b> <b>GaP, ...</b> Fast alle wichtigen Halbleiter	Wichtige Sensoren (z. B. <b>Lambda-Sonde</b> )	<b>GaN</b> (auch <b>SiC</b> ) GaN ist Schlüsselmaterial für die <b>Optoelektronik</b>

Hier sind die einfachsten Ionenkristalle:

	
<b>NaCl-Struktur</b> <b>KCl, AgBr, KBr, PbS, ...</b> oder <b>MgO, FeO, ...</b>	<b>CsCl-Struktur</b> <b>TiJ, ...,</b> oder <b>AlNi, CuZn</b>

- Wer glaubt, dass die **CsCl-Struktur** entsteht, indem man Atome auf ein **bcc-Gitter** setzt, hat etwas gründlich mißverstanden!

**Perowskite** gewinnen immer mehr an technischer Bedeutung. Es sind immer **drei** verschiedene Atome beteiligt, und der przipielle Aufbau ist sehr einfach:

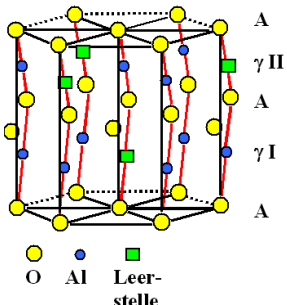
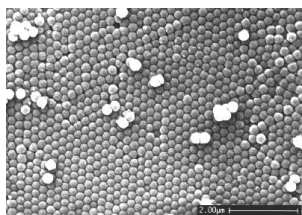
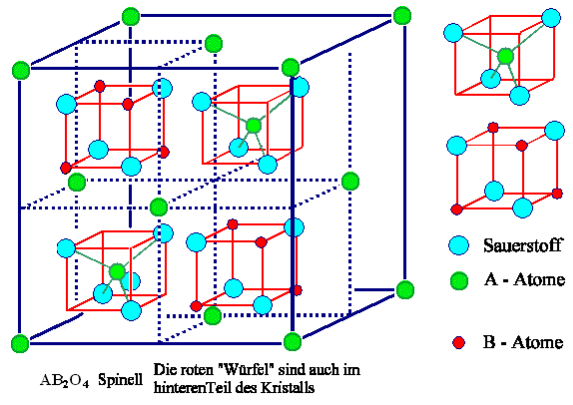

Typischer Vertreter: <b>BaTiO<sub>3</sub></b> [ <b>Ba</b> bei (0,0,0), <b>O</b> bei (½, ½, 0) und <b>Ti</b> im Zentrum bei (½, ½, ½)] oder <b>CaTiO<sub>3</sub></b> ; aber auch <b>YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub></b> .

- Bei der etwas merkwürdigen Substanz **YBaCuO<sub>7</sub>** sollte jetzt vielleicht leise ein Glöckchen im Hirn zu klingeln anfangen.

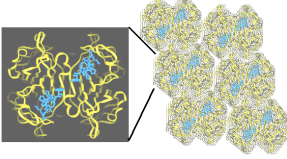

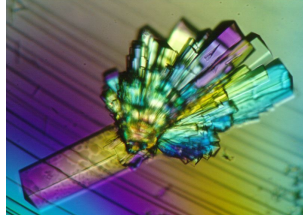
#### Kompliziertere Kristalle

Schon die einfachsten natürlichen Mineralien haben in der Regel komplizierte Kristallstrukturen.

Das ergibt sich meist schlicht aus der Tatsache, dass **3,4,5,...** viele Atomsorten beteiligt sind. Aber schon mit nur zwei Atomsorten kann's trickreich werden:

	
<p>Halbe Elementarzelle von <b>Korund</b> = schlichtes Aluminiumoxid (<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>)</p>	<p><b>Opal</b> im Rasterelektronenmikroskop</p>
<p>Verwendet für Schmirgelpapier oder, falls einkristallin, als Substrat für Optoelektronik, kratzfestes "Glas" für teure Uhren; mit etwas <b>Cr</b> oder <b>Ti</b> verunreinigt als Schmuckstein (Rubin bzw. Saphir).</p>	<p>Dichte Kugelpackung (<b>fcc</b>) von kleinen amorphen <b>SiO<sub>2</sub></b>-Kügelchen (= Quarzglas). Sehr merkwürdig!</p>
 <p><math>\text{AB}_2\text{O}_4</math> Spinell Die roten "Würfel" sind auch im hinteren Teil des Kristalls</p>	
<p><b>Spinelle</b> = die Welt der Mineralien. Grundformel: <b>A<sub>8</sub> B<sub>16</sub> O<sub>32</sub></b></p>	<p>Spinell: <math>\text{Mg}^{2+}(\text{Al}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_4</math>, Magnetit: <math>\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+} \text{ Fe}^{3+})(\text{O}^{2-})_4</math></p>

Wenn wir jetzt noch die Biologie bemühen, wird's richtig kompliziert. Wer überdies noch den [Link](#) betätigt, lernt sogar noch was über Kristalle in **6 (!)** Dimensionen.

	
<p>Relativ simples Protein als Basis; Anordnung in einem Kristall.</p>	<p>Ein komplexes Protein als Basis. Die "Bänder" symbolisieren <b>C-Ketten</b> mit Nebengruppen</p>
	
<p>Realer Proteinkristall mit komplexer Basis</p>	

Jetzt müsste sich eine Frage aufdrängen: Woher weiß man eigentlich, dass das komplexe Protein oben rechts räumlich so aufgebaut ist wie gezeichnet? Oder ganz allgemein: dass alle hier gezeigten Strukturen so sind wie gezeichnet?

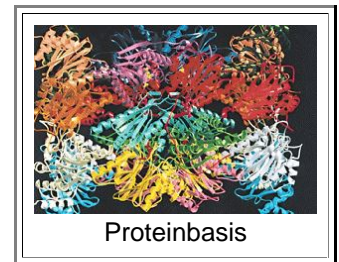
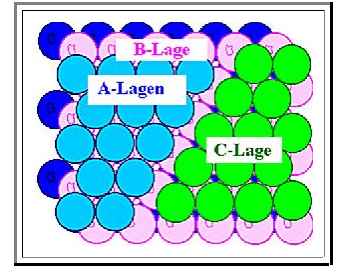
- Antwort: Aus der **Strukturanalyse** von Kristallen mit Hilfe der **Röntgenstrukturanalyse** (man kann auch Elektronenstrahlen oder Neutronenstrahlen nehmen). Um die räumliche Struktur eines Proteins aufzuklären (die seine Funktion bestimmt), muss man
  1. das Molekül dazu bringen zu kristallisieren (schwierig, mühsam und nicht immer möglich);
  2. die Struktur durch Röntgenbeugung bestimmen (nur mit Großrechner und sehr viel Theorie machbar).
- Das paradigmatische Beispiel ist: [Bestimmung der DNA-Struktur](#) durch Watson, Crick und Franklin; Anfang der **1950er** Jahre

<a href="#">Fragebogen</a>
<b>Schnelle Fragen zu 3.2</b>



### 3.2.3 Merkpunkte zu Kapitel 3.2 "Einige wichtige Kristalle"

- Man kann Kugeln (= Atome) auf zwei Arten dicht packen:
  - Hexagonal in einer Ebene und dann Stapelfolge
    - **ABCABCABC...**
    - **ABABABAB...**
  - Die korrespondierenden *Gitter* sind
    - **fcc**: 1 Atom in Basis, stapeln auf **{111}**-Ebenen.
    - **hex**: 2 Atome in Basis, stapeln auf Basisebene **{001}**.
- Manchmal nicht alle "Metalle" kristallisieren in dichtester Kugelpackung; das ist ein Hinweis auf eine gerichtete Komponente in der Bindung.
- Manchmal Stöchiometrie und Ladungsneutralität können komplexere Strukturen erzwingen.
- Manchmal Eine komplexe Basis (z. B. Proteinkristalle) führt ebenfalls zu komplexen Strukturen trotz möglicherweise einfacher Gitter.



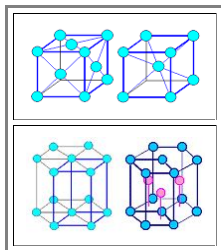
### 3.3 Zusammenfassungen zu Kapitel 3

#### 3.3.1 Merkpunkte zu Kapitel 3 "Idealer Kristall"

##### Kristall = Gitter + Basis

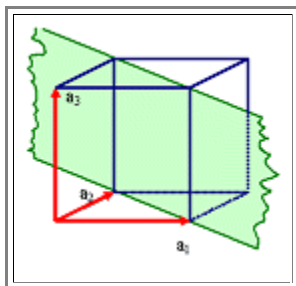
- Gitter:** Periodische Punktfolge im Raum
- Definiert durch drei **Basisvektoren**  $\underline{a}_1$  und **Translationsvektor**  $\underline{T} = u\underline{a}_1 + v\underline{a}_2 + w\underline{a}_3$ ;  $u, v, w = \text{Integer}$
- Basis** = 1 Atom - komplexer Atomverbund

##### Wichtige Gitter:



- Kubisch flächen- und raumzentriert (**fcc** und **bcc**; oben) und hexagonal (**hex** unten; links Grundgitter; rechts mit zusätzlichen Gitterpunkten für dichteste Kugelpackung, **hcp**).

Mit Miller-Indizes werden Richtungen und Ebenen definiert und beschrieben.



Kubisches Gitter;  
Schnittpunkte bei 1, 1,  $\infty$   
**Indizes (110)**

- Mit Miller-Indizes kann man rechnen.

Einkristalleigenschaften sind anisotrop (außer die **kubischer** Gitter).

**Kristall = regelmäßige  
Anordnung  
von identischen  
Bausteinen**

Kristall	=	Gitter	+	Basis
	=		+	

**fcc (1 Atom in Basis) und hcp =  
dichteste Kugelpackungen  
Packungsdichte ca. 74 %  
Etwa 2/3 aller Elemente  
Rest meist bcc**

**Richtung:** Kleinste Integer des Vektors,  
 $\langle u, v, w \rangle$  allgemeine Richtung  
 $[u, v, w]$  spezifische Richtung

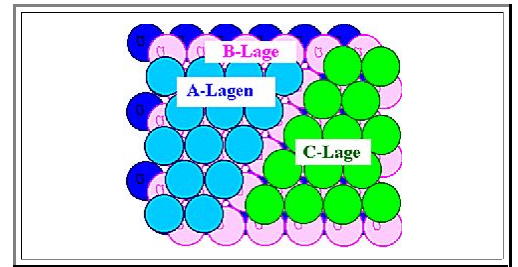
**Ebene:** Ganzzahlige reziproke Schnittpunkte mit Achsen,  
 $\{h, k, l\}$  allgemeine Ebene  
 $(h, k, l)$  spezifischen Ebene

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}$$

**Poly kristalle** sind **isotrop**

Man kann Kugeln (= Atome) auf zwei Arten dicht packen:

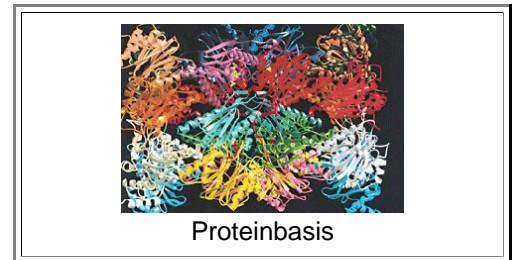
- Hexagonal in einer Ebene und dann Stapelfolge
  - **ABCABCABC...**
  - **ABABABAB...**
- Die korrespondierenden **Gitter** sind
  - **fcc**; 1 Atom in Basis, stapeln auf **{111}**-Ebenen.
  - **hex**; 2 Atome in Basis, stapeln auf Basisebene **{001}**.



Nicht alle "Metalle" kristallisieren in dichtester Kugelpackung; Hinweis auf gerichtete Komponente der Bindung.

Stöchiometrie und Ladungsneutralität können komplexere Strukturen erzwingen.

Eine komplexe Basis (z. B. Proteinkristalle) führt ebenfalls zu komplexen Strukturen.



### 3.3.2 Was man wissen muss

#### Kristall = Gitter + Basis

Die drei kubischen Gitter; Bedeutung von **fcc**, **hex** und **bcc**.

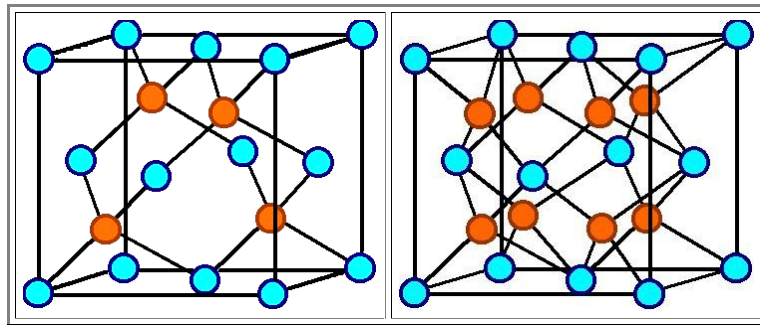
Dichteste Kugelpackung: **fcc** und **hex**; betreffen ca. **2/3** der Elementkristalle.

Unterschiede der Stapelfolge: **ABCABC** = **fcc**, **ABABAB** = **hcp**.

Miller-Indizierung von Richtungen und Ebenen.

Klare Vorstellung von **{100}**, **{110}**, **{111}** (man kann es in einem Würfel einzeichnen, ohne groß nachzudenken).

Erkennen der Diamantstruktur bei diesen Beispielen:



#### Zahlen und Formeln

Auf jeden Fall muss man wissen:

**Anmerkung:** In der Regel reichen "Zehner"-Zahlen. Genauere Werte sind in Klammern gegeben.

Zahlen neu			
Größe		Zehnerwert	Besserer Wert
Typische Gitterkonstante $a$	$\approx$	$1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$	$2 \text{ \AA} \dots 5 \text{ \AA}$

Zahlen alt			
Größe		Zehnerwert	Besserer Wert
Größe eines Atoms (Durchmesser)	$\approx$	$1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$	$1 \text{ \AA} \dots 3 \text{ \AA}$
Photonenenergie (sichtbares) Licht	$\approx$	$1 \text{ eV}$	$(1,6 \dots 3,3) \text{ eV}$
Schwingungsfrequenz Atome im Kristall	$\approx$	$10^{13} \text{ Hz}$	

Formeln alt	
Größe (Vektoren haben einen Unterstrich)	Formel
Coulombpotential	$U_{\text{Cou}} = \frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r}$
Beziehung Kraft $\underline{F}(r)$ — Potential $U(r)$	$\underline{F}(r) = -\nabla U(r)$
Mech. Spannung $\sigma$ , Dehnung $\epsilon$ , E-Modul $E$	$\sigma = \frac{F}{A}$ $\epsilon = \frac{l(\sigma) - l_0}{l_0}$ $E = \frac{d\sigma}{d\epsilon}$
Mittlere thermische Energie eines klassischen Teilchens (innere Energie; Def. der Temperatur)	$U_{\text{Teilchen}} = \frac{1}{2} f k_B T$ <p>(f: Anzahl der Freiheitsgrade)</p>
Thermische Energie (Größenordnung von $U_{\text{Teilchen}}$ )	$E_{\text{therm}} = k_B T$ <p>(<math>U_{\text{Teilchen}} \approx k_B T</math>)</p>

## **4. Realer Kristall**

### **4.1 Was sind Kristalldefekte?**

#### 4.1.1 Wozu braucht die ET&IT Kristalldefekte?

#### 4.1.2 Die Zoologie der Kristalldefekte

#### 4.1.3 Merkpunkte zu Kapitel 4.1 "Was sind Kristalldefekte?"

### **4.2 Atomare Fehlstellen und Diffusion**

#### 4.2.1 Grundtypen und Konzentration

#### 4.2.2 Diffusion mit atomaren Fehlstellen und Ficksche Gesetze

#### 4.2.3 Random Walk und Diffusionslänge

#### 4.2.4 Merkpunkte zu Kapitel 4.2 "Atomare Fehlstellen und Diffusion"

### **4.3 Versetzungen, plastische Verformung und der Rest**

#### 4.3.1 Versetzungen und plastische Verformung

#### 4.3.2 Die restlichen Defekte

#### 4.3.3 Merkpunkte zu Kapitel 4.3 "Versetzungen, plastische Verformung und der Rest"

### **4.4 Zusammenfassungen zu Kapitel 4**

#### 4.4.1 Merkpunkte zu Kapitel 4 "Realer Kristall und defektbedingte Eigenschaften"

#### 4.4.2 Was man wissen muss

## 4. Realer Kristall

### 4.1 Was sind Kristalldefekte?

#### 4.1.1 Wozu braucht die ET&IT Kristalldefekte?

- Die **ET&IT** braucht Materialien mit bestimmten, oft sehr präzise definierten Eigenschaften, z.B. Silizium.
  - Daraus macht sie (oder sonstwer) Bauelemente wie simple Widerstände oder hochkomplexe Chips. Das "Machen" impliziert eine Folge von **Prozeßschritten**, und somit, dass an den Materialien etwas **geändert** wird. Das heißt schlicht und ergreifend, dass nicht mehr alle Atome exakt da sind, wo sie vorher waren.
  - Ein moderner Chip entsteht z. B. indem ein Ausgangsstück **Si** (der Wafer) durch mehr als **500** Prozeßschritte läuft; bei jedem Prozeßschritt (im einfachsten Fall z. B. "Heißmachen") hat sich im **Si** oder im Chip etwas geändert, und damit muß sich auch im atomaren Maßstab etwas geändert haben.
- Es gilt nun die einfache Regel:

- Kristalldefekte bestimmen viele wichtige Eigenschaften.**
- Kristalldefekte kann man durch "Prozessieren" leichter manipulieren als den Kristall.**
- Viele Eigenschaften werden durch Manipulation der Defekte eingestellt.**

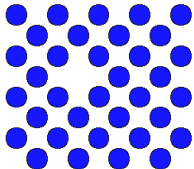
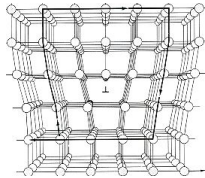
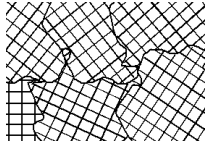
- Zum Thema "Eigenschaften" ist es nützlich, zwischen **defektunabhängigen** und **defektabhängigen** Eigenschaften zu unterscheiden.
  - Die ersteren – die **defektunabhängigen** Eigenschaften – kennen wir schon. Das sind all die Eigenschaften, die sich schon ziemlich komplett aus dem Bindungspotential ergeben. Das waren Eigenschaften wie Schmelzpunkt, Elastizitätsmodul, thermischer Ausdehnungskoeffizient, Schwingungsfrequenz um die Gleichgewichtslage, und maximale Bruchdehnung.
  - Es ist vom Prinzip her völlig klar, dass Defekte – z.B. ein bißchen Verunreinigung – diese Eigenschaften in der Regel allenfalls ein bißchen beeinflussen können. Wir haben aber auch schon gesehen, dass z.B. die Bruchfestigkeit der "Theorie" nicht so gut folgt, und postuliert, dass hier Defekte eine Rolle spielen.
- Defektabhängige** Eigenschaften werden wir hier etwas näher untersuchen. Sie sind aus **zwei** Gründen extrem wichtig:
  - Erstens:** Defektabhängige Eigenschaften können wir manipulieren, defektunabhängige Eigenschaften nicht. Heißmachen ("Tempern") eines Materials wird den **E**-Modul nicht permanent ändern können, wohl aber z.B. die Leitfähigkeit oder die mechanische Härte. Prozessieren heißt i.d.R. daß wir Defekte manipulieren.
  - Zweitens:** Defektabhängige Eigenschaften sind häufig die für das Produkt wichtigen Eigenschaften. Das Paradebeispiel ist die Leitfähigkeit der Halbleiter (oder die Härte von Stahl).

#### 4.1.2 Die Zoologie der Kristalldefekte

- Was Defekte im Kristall, **Kristalldefekte**, oder schlicht Defekte ganz allgemein sind, sagt schon der Name. Was sie speziell sind, schauen wir uns jetzt näher an.
  - Man kann sich einen **Kristalldefekt** leicht vorstellen: Wir machen uns ganz klein, setzen uns auf einen Gitterpunkt und schauen in die Gegend. In einem perfekten Kristall sehen wir dann die anderen Gitterpunkte der unmittelbaren Nachbarschaft, und wir sehen auch die diversen Atome der Basis an den durch Gitter und Basis präzise vorgegeben Positionen. Wenn alles exakt so ist, wie es sein sollte (wir ignorieren die Schwingungen der Atome um ihre Gleichgewichtslage und eventuelle elastische Verzerrungen), dann ist an unserem Sitzplatz oder direkt daneben **kein** Kristalldefekt.
  - Wenn etwas "nicht stimmt", oder genauer gesagt, wenn die für den Kristall typische Symmetrie lokal gestört ist, dann sitzen wir auf oder direkt neben einem Kristalldefekt.



Es ist eine gute Idee, **Kristalldefekte** nach ihrer "Ausdehnung" bzw. **Dimensionalität** einzuteilen. Das sieht dann so aus:

<b>Nulldimensionale Defekte</b> (auch " <b>Punktdefekte</b> " " <b>Punktfehler</b> ", " <b>atomare Defekte</b> " genannt)	Defekt hat kleinstmögliche Ausdehnung = " <b>null</b> ", d.h. atomare Dimensionen. Wir haben <ul style="list-style-type: none"> <li>Fehlende Atome = Leerstellen.</li> <li>Extra-Atome, "Eigen-" oder fremde Zwischengitteratome</li> </ul>	 Beispiel: Leerstelle
<b>Eindimensionale Defekte</b> (oder " <b>Versetzungen</b> ", " <b>Liniendefekte</b> ")	Entlang einer <b>Linie</b> (die nicht gerade verlaufen muß, sondern willkürlich gekrümmt oder in sich geschlossen sein kann) ist die <b>Symmetrie</b> verletzt. <ul style="list-style-type: none"> <li>Das sind Versetzungen</li> <li>Es gibt Versetzungen aller Arten.</li> </ul>	 Beispiel: Stufenversetzung
<b>Zweidimensionale Defekte</b> (oder " <b>Flächendefekte</b> ")	Auf einer <b>Fläche</b> (beliebig gekrümmt) ist an jedem Punkt die Symmetrie verletzt – die Teile rechts und links passen nicht zusammen. Wir haben <ul style="list-style-type: none"> <li>Korngrenzen,</li> <li>Phasengrenzen,</li> <li>Stapelfehler,</li> <li>Oberfläche.</li> </ul>	 Beispiel: Korngrenzen
<b>Dreidimensionale Defekte</b> (oder " <b>Volumendefekte</b> ")	In einem beliebigen <b>Volumen</b> liegt an jedem Punkt eine andere Symmetrie vor als im Wirtskristall. <ul style="list-style-type: none"> <li>Ausscheidungen,</li> <li>"Hohlräume" (= Voids)</li> </ul>	<div data-bbox="1026 1021 1230 1160" data-label="Image"> </div> <div data-bbox="1026 1167 1230 1261" data-label="Caption">           Beispiel: Ausscheidung im Polykristall         </div> <div data-bbox="1318 1021 1473 1193" data-label="Image"> </div> <div data-bbox="1318 1200 1473 1323" data-label="Caption">           Beispiel: Void (TEM Bild) Skala beachten!         </div>

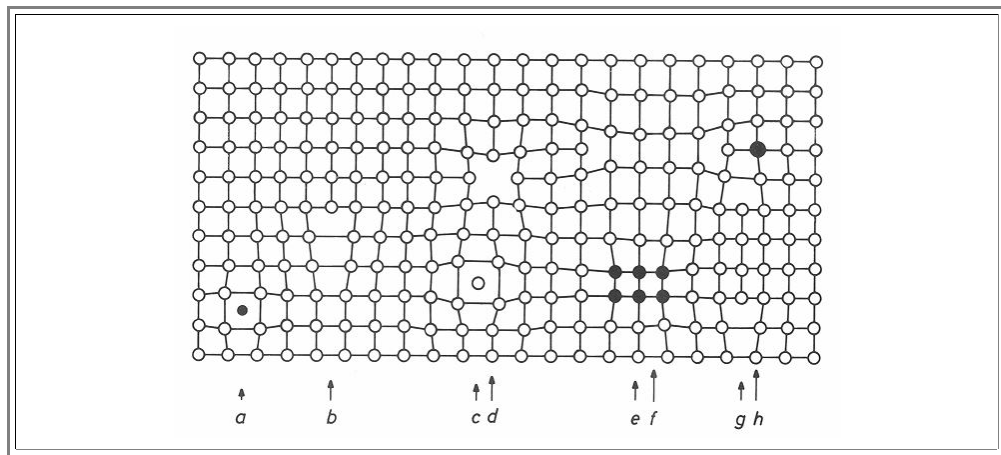
Das ist ziemlich anschaulich und nachvollziehbar – die Versetzung vielleicht ausgenommen.

Wir schauen uns das gleich noch etwas genauer an, vorher aber noch mal den Merksatz:

- Kristalldefekte bestimmen viele wichtige Eigenschaften.**
- Kristalldefekte kann man durch "Prozessieren" leichter manipulieren als den Kristall.**
- Viele Eigenschaften werden durch Manipulation der Defekte eingestellt.**

Man kann es gar nicht dramatisch genug ausdrücken. Ohne Kristallgitterdefekte gäbe es weder Low-Tech noch High-Tech; nahezu jede (Material-)Technologie ist im Kern "**Defect Engineering**", die Manipulation von Defekten in einem Kristall.

Hier noch eine Übersicht von einigen Kristalldefekten in einem (in der Natur nicht realisierten) kubisch-primitiven Gitter mit zwei Sorten von Atomen: Leerer Kreis = Basisatom des Kristalls; schwarzer Kreis = falsches Atom ("Dreck").



- Acht Defektypen sind gezeigt. Es ist eine gute Idee, zu versuchen, diese Defekte anhand des obigen Schemas zu identifizieren.
- Wer den [Link](#) betätigt, lernt darüber hinaus noch, warum es vorteilhaft ist, Defekte zunächst mal in einem kubisch-primitiven Modellkristall zu illustrieren, obwohl es sowas gar nicht gibt.

### 4.1.3 Merkpunkte zu Kapitel 4.1 "Was sind Kristalldefekte?"

#### Defekte sind wichtig!

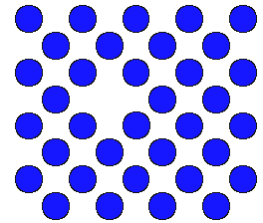
- Viele Eigenschaften sind sensitiv auf Defekte.
- Defekte erlauben Prozessieren.

#### Nulldimensionale Defekte

(oder "Punktdefekte", "Punktfehler", atomare Defekte)

- Defekt hat kleinstmögliche Ausdehnung = "*null*", d.h. atomare Dimensionen.

- Fehlendes Atom = Leerstelle.
- Extra-Atome, "Eigen" oder fremd

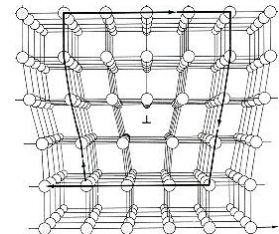


Beispiel: Leerstelle

#### Eindimensionale Defekte

(oder "**Versetzungen**", "**Liniendefekte**")

- Entlang einer *Linie* (die nicht gerade verlaufen muß, sondern willkürlich gekrümmt oder in sich geschlossen sein kann) ist die *Symmetrie* verletzt.



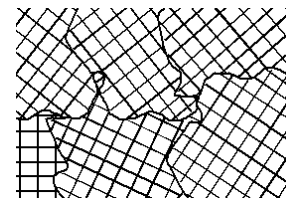
Beispiel: Versetzung

#### Zweidimensionale Defekte

(oder "**Flächendefekte**")

- Auf einer *Fläche* (beliebig gekrümmt) ist an jedem Punkt die Symmetrie verletzt – die Teile rechts und links passen nicht zusammen.

- Korngrenzen
- Phasengrenzen
- Stapelfehler



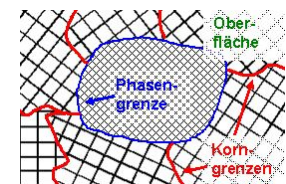
Beispiel: Korngrenzen

#### Dreidimensionale Defekte

(oder "**Volumendefekte**")

- In einem beliebigen *Volumen* liegt an jedem Punkt eine andere Symmetrie vor.

- Ausscheidungen
- "Hohlräume" (= Voids)



Beispiel: Ausscheidung im Polykristall

## 4.2 Atomare Fehlstellen und Diffusion

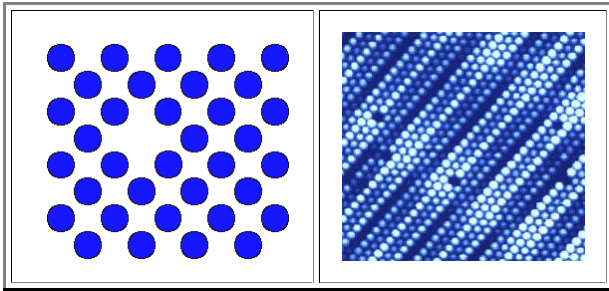
### 4.2.1 Grundtypen und Konzentration

#### Die vier Grundtypen

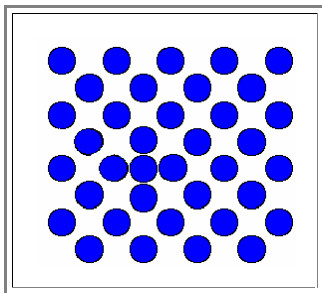
Man kann atomare Fehlstellen (**AF**) mit Atomen des Grundkristalls (also mit Atomen der Basis) machen, oder aber mit Fremdatomen ("Dreck"), die eigentlich nicht in den Kristall gehören.

- Die Punktfehler können also "von innen" oder **intrinsisch** erzeugt werden, oder aber "von außen" oder **extrinsisch**. Zu beiden Grundtypen gibt es zwei Unterarten:

Die beiden Unterarten der **intrinsischen Defekte** sind:

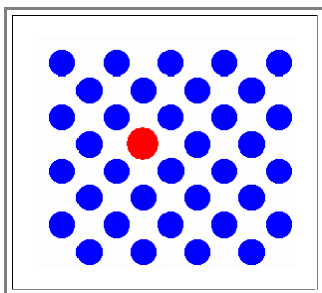


- Die **Leerstelle** (oder englisch "**vacancy**"); abgekürzt immer mit **V** (nicht mit **V**= Vanadium verwechseln!)
- Ein Atom fehlt. Die restlichen Atome werden natürlich nicht starr am Platz sitzen bleiben, wie in der Graphik gezeigt, sondern sich etwas in Richtung auf die Lücke zu festsetzen.
- Das Bild rechts ist ein **STM-Bild** (Scanning **Tunnel** Microscopy) von Leerstellen auf einer **Pt**-Oberfläche (die blauen "Kugeln" sind **Pt**-Atome) und zeigt: 1. dass Leerstellen sehr reale Defekte sind; 2. dass der **Tunneleffekt** sehr reale Anwendungen hat. [Hier](#) ist ein **STM-Bild** von **Si**-Leerstellen.

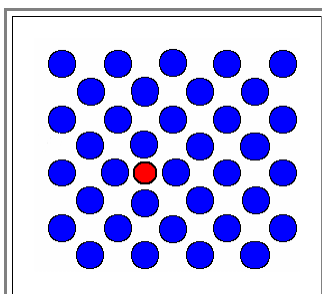


- Das **Eigenzwischengitteratom** (gelegentlich abgekürzt mit **ZGA**), oder, gebräuchlicher Weise auf englisch "**self-interstitial**"; abgekürzt dann "**i**".
- Ein Atom der Sorte, aus denen der Kristall besteht, sitzt "auf Lücke" zwischen den regulären Atomen.
- Wie schon früher, muß hier mal wieder darauf hingewiesen werden, daß die blauen Kreise in den Bildchen nicht die Atome repräsentieren – die müßten sich "berühren". Allerdings hätten wir dann Probleme, ein **ZGA** zu "zeichnen".
- Eigenzwischengitteratome sind in den meisten einfachen Kristallen (z. B. alle Metalle) sehr unwichtig. Die einzige, sehr wichtige Ausnahme ist **Silizium** und vielleicht noch einige andere Halbleiter wie **GaAs**.

Die beiden Unterarten der **extrinsischen atomaren Defekte** sind:



- Das **substitutionelle Fremdatom**.
- Ein reguläres Atom des Kristall wird durch ein Fremdatom ersetzt bzw. **substituiert**.
- Wichtige Vertreter dieser Spezies sind **As**, **B**, **P** in Silizium – die typischen Dotierelemente, ohne die es keine Mikroelektronik gäbe.



- Das **interstitielle Fremdatom**.
- Ein Fremdatom wird ins **Zwischengitter** gezwängt.
- Wichtige Vertreter dieser Spezies sind **O** in **Si** (kann gut oder schlecht sein) oder **C** in **Fe** (hier beginnt aus weichem Eisen der harte Stahl zu werden).

Das war's. Nicht so schwer. Die Frage, die sich jetzt stellt, ist natürlich: Wieviele von diesen **AF** wird man in einem Kristall typischerweise finden? Und warum?

### Konzentrationen atomarer Fehlstellen (AF)

Wie messen wir **Konzentrationen** von **AF**?

- Einfach! Entweder als Anzahl pro  $\text{cm}^3$  (d.h. als Dichte mit der Maßeinheit  $\text{cm}^{-3}$ ) oder als Konzentration in relativen Einheiten wie % oder **ppm**, **ppb**, ... (d.h. als relative Häufigkeit).

Bei **extrinsischen AFs** in einem gegebenen Kristall ist die Herkunft und damit die Konzentration im Prinzip klar: Die als **AF** vorliegenden Fremdatome stammen aus:

- Dem **Rohmaterial** – d.h. sie waren schon im Ausgangsmaterial vorhanden. Da es keine **100%** reine Substanzen gibt, wird jedes Material unvermeidlich immer ein bißchen "Dreck" auch in Form atomarer Fehlstellen enthalten.
- Der **Bearbeitung** des Materials. Vom Rohmaterial (z.B. ein Stück Stahlblech oder ein **Si**-Wafer) bis zum Produkt (ein Kotflügel oder ein Chip) führen immer einige Bearbeitungsschritte. Dabei ist grundsätzlich möglich, daß sich der Gehalt an extrinsischen **AF** ändert. Der Frage, wie das geschehen kann, widmen wir uns etwas später.

Man kann und muß noch unterscheiden, ob die extrinsischen **AF** **absichtlich** (wie bei der Halbleitertechnologie oder Stahlherstellung) oder **unabsichtlich** in das Material eingebracht wurden. Bei den unabsichtlich vorhandenen **AF** muß man weiterhin fragen, ob sie möglicherweise (und ohne daß der Anwender das wußte) für die Funktion des Materials wichtig waren...?

Wo kommen nun die **intrinsischen AF** her? Man könnte sich einen Kristall ja auch ohne sie vorstellen. Die Antwort wird uns zur **statistischen Thermodynamik** führen; hier erst mal nur soviel:

- Bei endlichen Temperaturen "möchten" alle Dinge ein bißchen "unordentlich" sein – insbesondere auch Kristalle. Ganz generell gilt für den "Zustand größtmöglicher Zufriedenheit":

**Zum thermodynamischen Gleichgewicht  
(= Zustand **tiefster** freier Energie) gehört **immer**  
ein genau definiertes Maß an Unordnung.**

- Was im Detail mit "freier Energie" gemeint ist, klären wir im nächsten Kapitel; hier interessieren wir uns zunächst nur für die Konsequenzen dieser allgemeingültigen thermodynamischen Aussage.
- Ein Kristall enthält im thermodynamischen Gleichgewicht offenbar **immer** eine bestimmte Anzahl von intrinsischen **AF** wie Leerstellen ("vacancies", Index **V**) und Zwischengitteratome ("interstitials", Index **i**); sie gehören untrennbar zu seiner Struktur.
- Ihre Dichte  $n_{V,i}$  bzw. Konzentration  $c_{V,i}$  ist (in guter Näherung) gegeben durch folgende Formel:

$$n_{V,i} = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{V,i}^F}{k_B T}\right)$$
$$c_{V,i} = \frac{n_{V,i}}{N_0} = \exp\left(-\frac{E_{V,i}^F}{k_B T}\right)$$

- Hierbei ist  $N_0$  die Dichte der Atome, gemessen in  $\text{cm}^{-3}$ ,  $n_{V,i}$  wird ebenfalls in  $\text{cm}^{-3}$  gemessen,  $c_{V,i}$  dagegen in % (bzw. in **ppm**, **ppb** etc.), und  $E_{V,i}^F$  ist eine für den spezifischen Defekt (Leerstelle oder **ZGA**) typische **Bildungsenergie** (englisch "**F**ormation") mit Werten um  $\approx (0,5 - 2) \text{ eV}$  für Leerstellen und  $\approx (2 - 5) \text{ eV}$  für **ZGA**. (Der Index **F** steht bei  $E_{V,i}^F$  oben, um diese Energie von der Fermi-Energie  $E_F$  unterscheiden zu können, die wir schon bald kennenlernen werden.)
- $k_B T$  = Boltzmann-Konstante  $k_B$  mal absolute Temperatur  $T$  hat die Dimension einer Energie (sinnvollerweise gemessen in **eV**) und ist, wie wir schon wissen, ein Maß für die **mittlere thermische Energie** eines Teilchens.
- Wir können auch leicht ausrechnen, oder wissen schon, daß  $(k_B T)_{RT} \approx 1/40 \text{ eV}$ .
- Mit diesen Zahlen sollte man mal spielen! Jeder Ausdruck der Form  $\exp[-\text{Energie} / (k_B T)]$  heißt **Boltzmann-Faktor**; er wird uns noch sehr oft begegnen!

Falls man die **Bildungsenergie** einer intrinsischen **AF** kennt, kann man jetzt die **Gleichgewichtskonzentration** ausrechnen.

- Das machen wir als Übung.

### Übungsaufgabe

#### Aufgabe 4.2-1

Falls die Übung gemacht wurde, wird sich dem durchschnittliche **ET&IT**-Studi (von den WirsIngS ganz zu schweigen) folgende Frage aufdrängen: "Was soll der Sch...."

- Bei **Si** haben wir selbst dicht am Schmelzpunkt nur eine Handvoll Leerstellen (weniger als ppm) im thermodynamischen Gleichgewicht. Bei Raumtemperatur sind's unmeßbar wenige. Kann man die nicht einfach vergessen?
- Kann man nicht! Denn **alle AF** haben eine bestimmte Eigenschaft, die sie für die **ET&IT** unglaublich wichtig macht:

## Atomare Fehlstellen können sich im Gitter bewegen; sie "diffundieren"

- Diffusion** im Kristall ist das **A** und **O** der Materialtechnik; wir werden das in einem eigenen Modul sogleich näher anschauen.

### Fragebogen

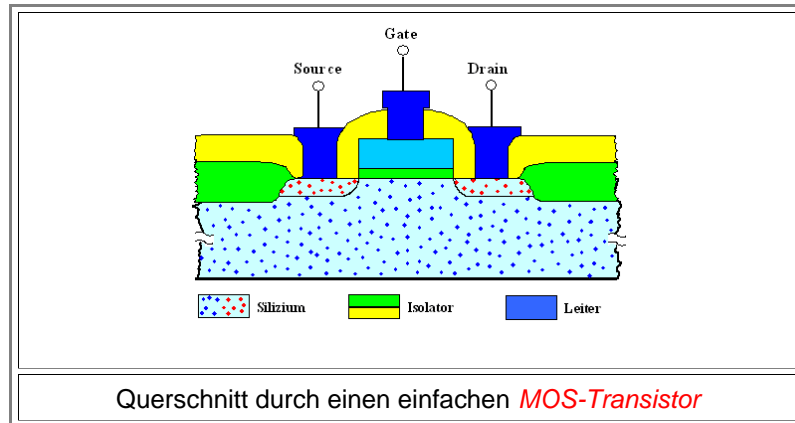
#### Schelle Fragen zu 4.2.1

## 4.2.2 Diffusion mit atomaren Fehlstellen und Ficksche Gesetze

### Atomare Diffusionsmechanismen

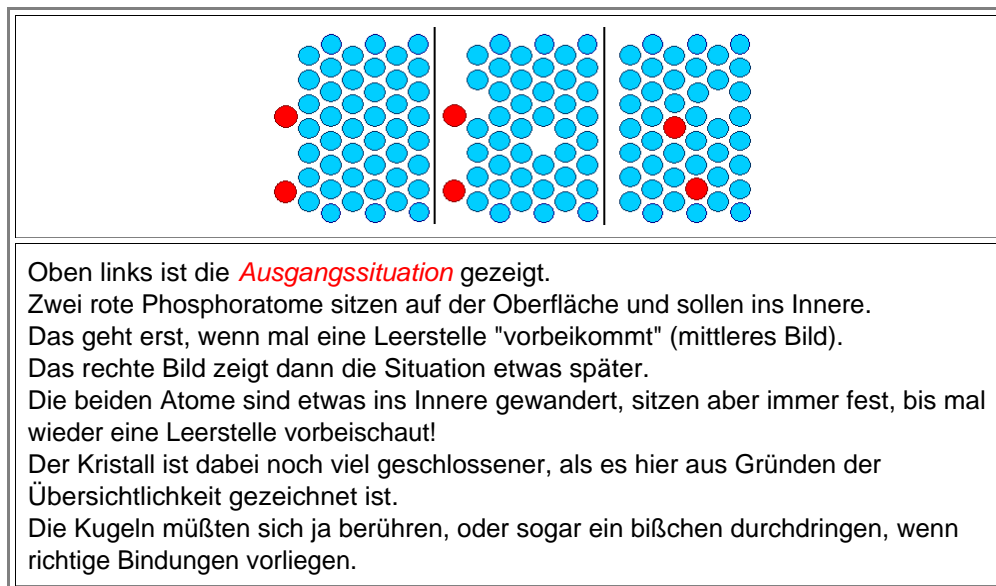
Die Bedeutung der Diffusion in Kristallen (d.h. der *Bewegung von Atomen in Kristallen*) für die Technologie kann kaum überschätzt werden.

- Betrachten wir als Beispiel die Standardaufgabe der Halbleitertechnik, die Herstellung eines **MOS**-Transistors. Folgende (stark vereinfachte) Struktur soll hergestellt werden:



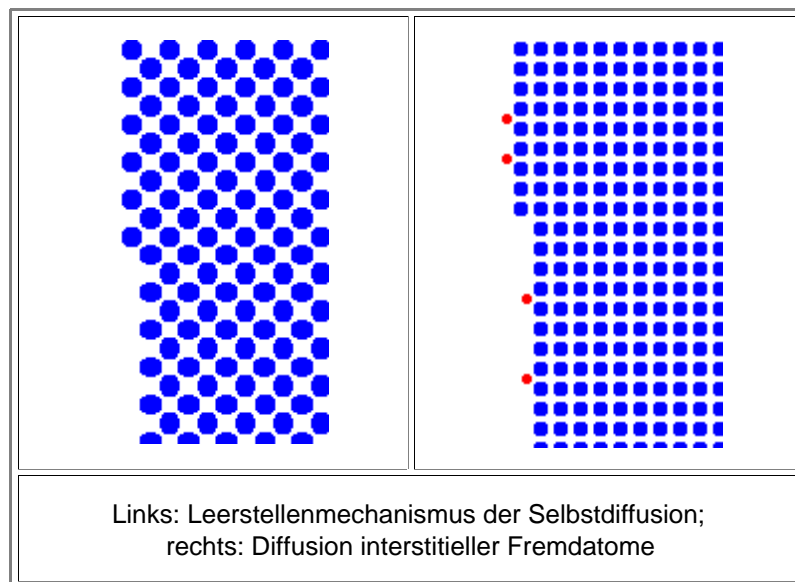
Entscheidend ist, daß der (hellblau gezeichnete) **Si**-Kristall ganz bestimmte *substitutionelle Fremdatome* enthält – die roten Punkte markieren z. B. *Phosphor-Atome*, die blauen Punkte *Bor-Atome* in Konzentrationen um **1 ppm**.

- Diese Fremdatome müssen bei der Herstellung des Transistors in die richtigen Bereiche des Kristall in der richtigen Konzentration eingebracht werden – aber wie?
- Sie können dabei *nur*<sup>1)</sup> von außen kommen, d.h. sie müssen durch die Oberfläche in den Kristall hinein **diffundieren**. Wie geht das? Der Kristall ist ja ein geschlossenes Gebilde; Atome können da nicht so einfach durchwandern. Wir haben eine Situation wie im nächsten Bild gezeigt.



Gezeigt ist der **Leerstellenmechanismus der Diffusion**. Nur über diesen Mechanismus ist die Bewegung von Atomen auf Gitterplätzen möglich. In der Regel werden die Atome des Kristalls selber in eine benachbarte Leerstelle springen (man spricht dann von **Selbstdiffusion**), aber hin und wieder gelingt das auch der kleinen Minorität der substitutionellen Fremdatome. Das Ganze kann unten links mal animiert betrachtet werden:





- Die Leerstelle selbst muß dabei notwendigerweise auch beweglich sein. Sie sitzt nicht immer am selben Platz, sondern bewegt sich durch das Kristallgitter in völlig statistischer Weise. Sie *diffundiert*, indem benachbarte Gitteratome mit ihr den *Platz wechseln*.
- Damit wird klar, daß die Diffusionsgeschwindigkeit, mit der sich ein Phosphoratom im **Si**-Gitter bewegen kann (oder jedes andere substitutionelle Fremdatom in jedem anderen Gitter) im wesentlichen davon abhängt, wie hoch die Leerstellenkonzentration ist und wie schnell sich die *Leerstellen selbst bewegen*.
- Die entscheidende Größe für die Mobilität eines Fremdatoms ist seine *Sprungrate* (oder -frequenz)  $r$ , d.h. die (mittlere) Zahl von Platzwechseln pro Sekunde, mit der (im Mittel) sich eine Leerstelle auf einen Nachbarplatz bewegt oder, exakt dasselbe, ein Atom in die Leerstelle.
- Die *Diffusion von interstitiellen Fremdatomen* kommt dagegen ohne Leerstellen aus. Hier hüpfen die Atome direkt von einem Zwischgitterplatz zum nächsten – wie oben rechts gezeigt. Interstitielle Fremdatome diffundieren deshalb häufig schneller als die substitutionellen.
- Wie groß ist die Sprungrate von Leerstellen oder **ZGAs** – egal ob intrinsische oder extrinsische?
- Wir wissen, daß die Atome mit einer Frequenz von ca.  $\nu_0 \approx 10^{13} \text{ Hz}$  um ihre Gleichgewichtslage vibrieren. Anders ausgedrückt: Ein atomarer Nachbar einer Leerstelle nimmt ca.  $10^{13}$  mal pro Sekunde einen Anlauf, um den großen Schritt in die Leerstelle zu machen. Wie oft ist das Atom erfolgreich?
- Einfach: Zahl der Versuche pro Sekunde mal der Wahrscheinlichkeit, daß es klappt. Als Formel für die **Sprungrate**  $r$  ergibt sich

$$r = \underbrace{\nu_0}_{\text{Zahl der Anläufe / s}} \cdot \underbrace{\exp\left(-\frac{E^M}{k_B T}\right)}_{\text{Wahrscheinlichkeit, daß es klappt}}$$

- $E^M$  ist dabei die Wanderungsenergie ("**M**igration"), d.h. die Energiebarriere, die das hüpfende Atom überwinden muss, um seinen Platz zu wechseln.
- Für hüpfende Zwischengitteratome aller Arten gilt exakt dieselbe Gleichung, nur die Wanderungsenergien sind spezifisch.
- Die Gleichung oben sollte Assoziationen auslösen! Sie enthält einen *Boltzmannfaktor* – exakt wie im vorhergehenden Modul definiert.
- Ein Verdacht kommt auf: *Ist ein Boltzmannfaktor schlicht eine Wahrscheinlichkeit?* Falls ja, für was?
- Die Antwort ist:

1. Ja		
2.		
Falls ein "thermodynamisches System"		wie ein Kristall
verschiedene angeregte Energiezustände $E_i$ oberhalb des Grundzustands hat		
(wobei $E_0$ die Energie des Grundzustands [= Zustand mit der kleinsten Energie] ist),		Alle Plätze mit Atomen besetzt $\Rightarrow E_0 := 0 \text{ eV}$
dann ist im thermodynamischen Gleichgewicht (d.h. bei einer bestimmten Temperatur)		
die Zahl der "Teilchen" $N_i$		wie z.B. Leerstellen = Atome weg
bei der Energie $E_i$		hier: Bildungsenergie $E^f$
gegeben durch		
$\frac{N_i}{N_0} = \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$		

- Man kann diese Gleichung, die wir **Boltzmann-Verteilung** nennen und der wir hier zum ersten mal begegnen, gar nicht groß und dick genug schreiben!
- Wir werden sie noch so oft brauchen, daß man gut daran tut, sie jetzt schon zu verinnerlichen.
- In der Gleichung oben ist  $N_0$  die Zahl der Teilchen bei der Energie  $E_0$  = niedrigste Energie des Systems = **Grundzustand**; i.d.R. = 0 gesetzt.
  - Für insgesamt  $N_{\text{total}}$  Teilchen, wobei  $N_0$  Teilchen, die auf dem Energieniveau bei  $E_0 = 0 \text{ eV}$  "sitzen", und  $N_1$  Teilchen bei  $E_1 > 0 \text{ eV}$ , gilt  $N_0 = N_{\text{total}} - N_1$ .
  - Falls aber nur sehr wenige Teilchen die höheren Niveaus besetzen, kann man  $N_0 \approx N_{\text{total}}$  annehmen; dann hat man in guter Näherung die einfache Boltzmann-Verteilung:

$$N_i = N_{\text{total}} \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$

### Diffusionsstrom und 1. Ficksches Gesetz

- Wir betrachten eine Horde Leute, die während einer Party in zwei gleichgroßen Sälen nur so umherwandern, ohne Ziel und Zweck. Das ist im Zweidimensionalen genau das, was eine Leerstelle im Kristall in drei Dimensionen macht.
  - Man nennt so eine Bewegung, bei der ein Schritt nach rechts genauso wahrscheinlich ist wie ein Schritt nach links oder nach vorne oder hinten (oder oben oder unten) eine Zufallsbewegung oder einen "**random walk**".
  - Die Wände betrachten wir als perfekt reflektierend. Nun öffnen wir eine Tür zwischen den Sälen. Hin und wieder wird nun eine Person rein zufällig durch die Tür hindurchtreten und dann im jeweils anderen Saal landen. Wie groß ist dann der **Netto**strom von Personen, die pro Sekunde durch die Türfläche ( $= x \text{ m}^2$ ) durchtreten?

Nach kurzem Nachdenken sollte klar sein:

- Der Nettostrom, nennen wir ihn mal  $j$ , ist die Differenz der Teilströme:  $j = j_{1 \rightarrow 2} - j_{2 \rightarrow 1}$ , d. h. er ist gleich der Zahl der Personen, die pro Sekunde vom Saal 1 in Saal 2 gelangten und umgekehrt.
- Falls gleich viel Leute in beiden Sälen sind, d. h. falls die Dichten  $n_1$  und  $n_2$  der "Teilchen" gleich sind, gilt aus Symmetriegründen:  $j_{1 \rightarrow 2} = j_{2 \rightarrow 1}$ ; der Nettostrom ist  $j = 0$ .
- Falls  $n_1 > n_2$ , werden wir  $j \propto n_1 - n_2$  erwarten; es werden vom Bereich der höheren Dichte mehr Teilchen in den Bereich niedriger Dichte wandern als umgekehrt.
- Es ist sinnvoll, nicht den Strom, sondern die **Stromdichte** (= Strom pro Fläche) zu betrachten.

Die Verallgemeinerung, die zum **1. Fickschen Gesetz** führt, ist offensichtlich:

- In einem Kristall mit der lokalen und momentanen **Dichte**  $n(x,y,z,t) = n(r,t)$  an statistisch herumhüpfenden Teilchen (= **diffundierenden** Teilchen) – wie Leerstellen, substitutionelle Fremdatomen (über Leerstellen) oder **ZGA** – fließt durch ein differentiell kleines Flächenelement senkrecht zu den Achsen die momentane **Teilchennettostromdichte**  $j$  mit den folgenden Komponenten (wobei wir hier der Übersichtlichkeit halber die Zeit-Variable  $t$  weglassen):

$$\begin{aligned} j_x &\propto \frac{\partial n(x,y,z)}{\partial x} \\ j_y &\propto \frac{\partial n(x,y,z)}{\partial y} \\ j_z &\propto \frac{\partial n(x,y,z)}{\partial z} \end{aligned}$$

- Da der Nettostrom positiv ist, wenn er von Bereichen **hoher** zu **niedriger** Dichte fließt, was zu einer negativen ersten Ableitung der Dichte führt, kann bei den Proportionalitäten ein Minuszeichen explizit berücksichtigt werden; dies führt dazu, daß die verbleibende Proportionalitätskonstante (als **D** notiert) positiv ist:

$$j(r,t) = -D \cdot \nabla n(r,t)$$

- Diese Proportionalitätskonstante **D** heißt **Diffusionskoeffizient** des Teilchens. Sie ist durch die Eigenschaften des diffundierenden Teilchens und der Art des Gitters, in dem es herumirrt, eindeutig gegeben. Für **fcc**- und **bcc**-Gitter haben wir beispielsweise

$$D(T) = a^2 \cdot r(T) = a^2 \cdot v_0 \cdot \exp\left(-\frac{E^M}{k_B T}\right) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E^M}{k_B T}\right)$$

- Dabei haben wir für die **Sprungrate**  $r$  die Formel von [oben](#) eingesetzt. Der Vorfaktor  $D_0$  ist offenbar  $a^2 \cdot v_0$  – und das gilt mit kleinen (und hier unwichtigen) Modifikationen für alles, was in Kristallgittern herumhüpft oder per [random walk](#) diffundiert.

Die obige Formel heißt "**1. Ficksches Gesetz**" nach Herrn **Adolf Fick** und ist eine der wichtigsten materialwissenschaftlichen Formeln der **ET&IT**.

- Warum? Nun, wir brauchen die Diffusion von **P** in **Si** usw. nicht nur zum Herstellen von elektrotechnischen Produkten, sondern nirgendwo war gesagt, daß die diffundierenden Teilchen keine Ladung haben dürfen. Leerstellen und **ZGA** können geladen sein (man betrachte diese Defekte mal in einem Ionenkristall); Elektronen sind definitiv geladen – und für **frei** umherirrende **Elektronen** (wie in Metallen und Halbleitern) gilt das **1. Ficksche Gesetz** auch!
- In diesem Fall wird durch einen Teilchendifusionsstrom  $j_{\text{diff}}$  immer auch **Ladung** transportiert: Die Einheit ist jetzt  $[j_{\text{diff}}] = C/(cm^2 \cdot s) = A/cm^2$ , und dies ist eine **elektrische Stromdichte**!

Ein **elektrischer Diffusionsstrom** ist ein  
Strom elektrisch geladener Teilchen,  
der dem 1. Fickschen Gesetz gehorcht.

In anderen Worten: Sollte irgendwo ein **Dichtegradient** diffusionsfähiger geladener Teilchen existieren, wird ein Diffusionsstrom und damit automatisch auch ein **elektrischer Strom** einsetzen.

Und der Diffusionsstrom ist **kein** vernachlässigbarer Minialeffekt, sondern dominant in Halbleiterbauelementen (und vielen anderen Komponenten der Elektrotechnik).

Dichtegradienten sind aber nicht die einzige Ursache für elektrischen Strom!

Elektrische Felder **E**, zum Beispiel, üben Kräfte auf **geladene** Teilchen aus und sorgen dadurch für Bewegung=Teilchenstrom=elektr. Strom. Elektrische Felder produzieren deshalb in (fast) **allen** Materialien eine **Feldstromdichte**  $j_{\text{Feld}}$ , die gegeben ist durch das **lokale Ohmsche Gesetz** in der Form

$$j_{\text{Feld}} = \sigma \cdot E = 1/\rho \cdot E$$

mit  $\sigma$  = **spezifische Leitfähigkeit** und  $\rho = 1/\sigma$  = **spezifischer Widerstand**.

Mikroelektronik usw. "funktioniert" **nur**, weil sich die beiden Stromtypen – Diffusionsstrom und **Feldstrom** – ins Benehmen setzen müssen.

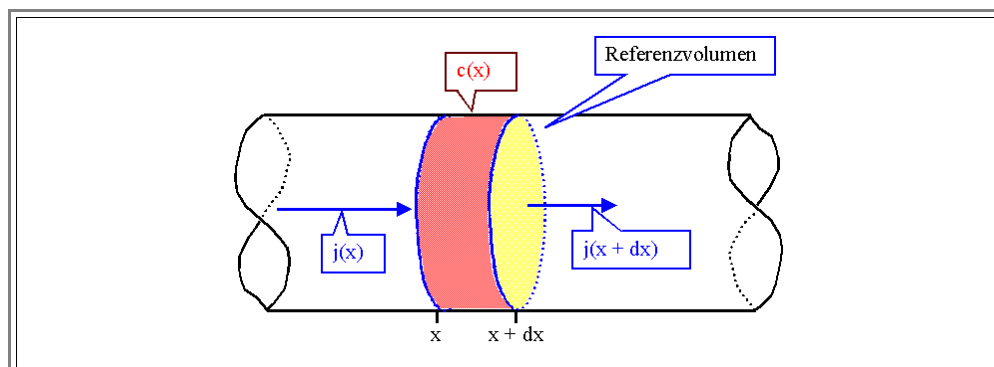
## Dichten und 2. Ficksches Gesetz

Wir legen noch eins drauf, schauen das **Bild oben** an, erkennen, daß bei der Ausgangsverteilung der Phosphoratome jetzt ein Phosphoratom-Diffusionsstrom ins Innere des **Si** (nach rechts) fließt, und fragen uns, wie sich dadurch die **Dichte**  $n_p(x, t)$  der Phosphoratome in der Tiefe **x** im **Si** mit der Zeit **t** ändert.

Die Antwort auf diese Fragestellung gibt das **2. Ficksche Gesetz**.

Das **2. Ficksche Gesetz** läßt sich leicht aus dem **1. Fickschen Gesetz** ableiten; wir benötigen zusätzlich nur noch die **Kontinuitätsgleichung**.

Zu deren Ableitung betrachten wir **eindimensional** ein Volumenelement des Systems und erhalten dann die **lokale** Änderung der lokalen Dichte aus einer Bilanzierung: Änderung = Was reinfließt minus was rausfließt – und sonst nichts (deshalb der Name *Kontinuitätsgleichung*).



Wir bilanzieren wie beim **Girokonto** : Was wir auf dem Konto haben, ist die **Differenz** dessen, was zu- und was abfließt – plus das, was schon da war.

Die zeitliche Änderung der Dichte "am Ort **x**",  $dn(t)/dt$ , ist gegeben durch das, was bei **x** pro Zeiteinheit hineinfließt ( $= j(x)/dx$ ), **minus** dem, was bei **x + dx** hinausfließt ( $= j(x + dx)/dx$ ).

Warum jeweils die Division durch **dx**? Weil das, was hinein- oder herausfließt, immer gleich ist, wir aber die Dichte im gesamten Volumen "Querschnittsfläche mal dx" bilanzieren. Und je größer dieses Volumen ist, desto kleiner ist die Veränderung der Dichte durch das, was hinein- oder herausfließt.

Betrachten wir mal nur den Zustrom durch die Querschnittsfläche **A**, gegeben durch den Ausdruck  $j(x) \cdot A$ . Weil dieser Ausdruck eine absolute Gesamtteilchenanzahl angibt, ändert sich die Dichte im betreffenden Volumen **V** folglich um  $j(x) \cdot A / V$ . Weil hier aber  $V = A \cdot dx$  ist, ergibt sich für die Änderung der Dichte der durch **dx** geteilte Ausdruck.

Damit machen wir also aus der **Flächendichte**, gemessen in  $\text{cm}^{-2}$  (auf die sich die Stromdichte **j** bezieht), die **Volumendichte**, gemessen in  $\text{cm}^{-3}$ ! (Wer das nicht unmittelbar nachvollziehen kann, sollte dringend die Links betätigen!)

Damit erhalten wir die eindimensionale Kontinuitätsgleichung (hier vereinfacht ohne partielle Ableitungen notiert):

$$\frac{dn(t)}{dt} = \frac{j(x) - j(x+dx)}{dx} = - \frac{dj(x)}{dx}$$

- Auf drei Dimensionen erweitert, lautet die Kontinuitätsgleichung (in der abkürzenden Physiker-Schreibweise, daß die partielle Ableitung nach der Zeit durch einen Punkt oberhalb der betreffenden Größe angezeigt wird) einfach  $\nabla \cdot \mathbf{j} = 0$ ; hierbei bedeutet  $\nabla \cdot \mathbf{j}$  die Divergenz der Stromdichte, d. h. die lokale Stärke ihrer Quellen und Senken.

Setzen wir für die Stromdichte auf der rechten Seite das **1. Ficksche Gesetz** ein (d. h. den Diffusionsstrom) und verwenden gleich die Erweiterung auf drei Dimensionen, erhalten wir das **2. Ficksche Gesetz** – jetzt mit den partiellen Ableitungen notiert, um die wir uns zuvor gedrückt haben; dafür wurde überall das Argument  $(x,y,z,t)$  weggelassen:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \cdot \left( \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \right) = D \cdot \Delta n$$

- Das Dreieck auf der rechten Seite ist zwar der griechische Buchstabe "Delta", bedeutet hier aber keine Differenz, sondern bezeichnet den **Laplace-Operator** (Summe der zweiten partiellen Ableitungen nach allen drei Ortskoordinaten; in Kurzfassung:  $\Delta = \nabla \cdot \nabla$ ). ("Mathematik ist die Wissenschaft der Abkürzungen." – Prof. H. Föll)
- Das 2. Ficksche Gesetz ist also nichts anderes als die Kontinuitätsgleichung des Diffusionsstromes, d. h. sie drückt aus, daß sich beim Diffundieren die lokale Dichte nur als Netto-Effekt von Zu- und Abstrom ändert; weder entstehen lokal Teilchen aus dem Nichts, noch verschwinden sie spontan. (Nun ja: Derartige Prozesse gibt es auch, aber die lernen wir erst später kennen!)
- In anderen Worten: Kennen wir die Dichteverteilung der diffundierenden Teilchen zu einem bestimmten Zeitpunkt, können wir durch Lösung der obigen Differentialgleichung das **Dichteprofil** der Teilchen, d.h. ihre Verteilung im Raum, für jeden beliebigen Zeitpunkt berechnen.
- Das ist so etwas wie die Grundaufgabe der Halbleitertechnologie – [siehe oben!](#)
- Die durch das **2. Ficksches Gesetz** postulierte Differentialgleichung sieht nicht besonders schwer aus; wir wollen sie also übungsweise mal für einfache **Randbedingungen** lösen. Je nach der verwendeten Randbedingung ergibt sich eine reine Umverteilung aller Teilchen im Raum (bei einer "erschöpflichen Quelle" der diffundierenden Teilchen), oder es kann eine Änderung der Gesamtteilchenzahl eintreten, wenn ein externer Zu- oder Abstrom vorhanden ist ("unerschöpfliche Quelle/Senke").

### Übungsaufgabe

#### Aufgabe 4.2-2

Wer die Übung gemacht hat, weiß, daß das 2. Ficksche Gesetz trickreicher ist, als man auf Anhieb denkt! Selbst einfache Situation haben Lösungen, in denen Gaußverteilungen oder "error functions" vorkommen; d.h. mathematische Formeln aus der Stochastik. Warum auch nicht – die Differentialgleichung beschreibt ja ein statistisches Phänomen – völlig regelloses Herumgehüpf!

- Wir wollen deshalb an dieser Stelle aufhören und im nächsten Unterkapitel nur noch eine schnelle Konsequenz der Diffusion anschauen, die mit einer sehr einfachen Formel verbunden ist.

### Fragebogen

#### Schelle Fragen zu 4.2.2

<sup>1)</sup> Keine Regel ohne Ausnahmen. Bei der sogenannten "Neutron transmutation doping"-Technik werden substitutionelle Phosphoratome im **Si** dadurch erzeugt, daß man den **Si**-Kristall für einige Zeit in einen Kernreaktor hängt; durch die dort vorhandenen Neutronen werden **Si**-Atome in **P**-Atome umgewandelt ("transmutated"). Obwohl das etwas abwegig scheinen mag, handelt es sich um eine etablierte und benutzte Technik.

### 4.2.3 Random Walk und Diffusionslänge

Ein paradigmatischer Volltrunkener kommt aus einer Kneipe und torkelt durch die Gegend. Jeder Schritt führt mit gleicher Wahrscheinlichkeit nach vorne oder hinten, nach rechts oder links. In welchem **mittleren Abstand**  $\langle |r| \rangle$  von der Kneipe finden wir die hilflose Person nach  $N$  Schritten der (immer gleichen) Schrittweite  $a$ ?

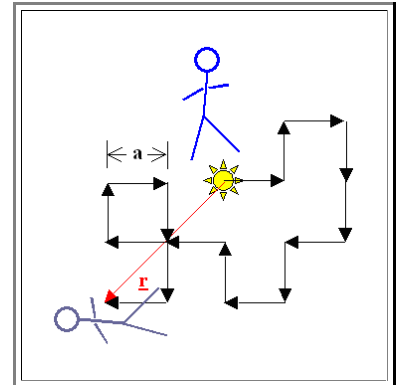
Die Art der Fragestellung ist sehr wichtig. Wir können ähnliche, aber in der Bedeutung doch ganz verschiedene Fragen stellen, zum Beispiel:

- In welchem **mittleren Abstand**  $\langle |r| \rangle = \langle (x^2 + y^2)^{1/2} \rangle$  finden wir die hilflose Person? (Das ist die Frage von oben.)
- **Wo**, d.h. bei welchem mittleren **Ort**  $\langle r \rangle$ , finden wir im Mittel die hilflosen Personen? (Offenbar bei  $r = 0$ !)
- Bei welchem Abstand  $|r|$  **wahr** ist es am **wahrscheinlichsten**, den Trunkenbold zu finden? <sup>1)</sup>

Sei's drum! Wir interessieren uns hier nur für den **mittleren Abstand**, den wir **Diffusionslänge**  $L$  nennen. Offenbar hängt  $L$  von der Gesamtzahl  $N$  der Schritte ab (im Bild sind es **16**) und von der Schrittweite  $a$ .

In dem obigen Beispiel betrachten wir einen speziellen Fall des sogenannten **Random Walk**: **Zwei** Dimensionen, **feste** Schrittweite, **4 feste** Winkel.

Auf deutsch heißt **Random Walk** "statistische Wanderung" oder **Zufallsbewegung** – aber nur der englische Ausdruck ist wirklich geläufig. Man kann **Random Walk** für jeden Fall und ganz allgemein immer erzeugen, indem man den nächsten Schritt in irgendeine der möglichen Richtungen mit einem geeigneten Würfel auswürfelt. (1 = vor, 2 = zurück, 3 = ...)



Wir können das mal experimentell machen. Eine Bewegung sei nur linear möglich (Besoffene in der Mitte eines Tunnels). Statt eines Würfels nehmen wir eine Münze (Kopf = Schritt nach links, Wappen = Schritt nach rechts). Wir lassen auch gleich einen Haufen Besoffene loslaufen (= Punkte), dann ergibt sich sofort die Verteilung der individuellen Abstände und daraus der mittlere Abstand.

Wir können dieses einfache Experiment durchführen, indem wir eine Münze werfen und unsere Teilchen bei "Zahl" nach rechts, bei "Kopf" nach links um eine Einheit (unsere Gitterkonstante) bewegen. Das sieht dann beispielsweise so aus:

[Link](#)  
zum "Random Walk"-Simulator  
(leider defekt)

Spielt man ein bißchen mit dem Simulator oder wirft selbst eine Münze, fällt schnell auf, daß ein Teilchen nach einigen Würfeln in der Regel nicht mehr beim Ausgangspunkt ist, obwohl die Wahrscheinlichkeiten für Schritte nach rechts oder nach links genau gleich groß sind.

Arbeitet man sich durch die Mathematik, erhält man für die **Diffusionslänge**  $L$  = mittlerer Abstand nach  $N$  Schritten mit (mittlerer) Schrittweite  $a$  in ausreichender Näherung:

$$L^2 = N \cdot a^2$$

$$L = a \cdot (N)^{1/2}$$

Betrachten wir jetzt nicht mehr Besoffene, sondern Atome oder Leerstellen mit vergleichbarer Intelligenz, ist ihre Schrittweite rund und roh eine Gitterkonstante  $a$ , und die Zahl  $N$  der Schritte oder Hüpfе ist ihre **Sprungrate** mal Zeit oder  $N = r \cdot t$ .

Die Sprungrate wiederum steckt im **Diffusionskoeffizienten** des diffundierenden Teilchens. Setzt man alles zusammen, erhält man eine sehr wichtige und sehr simple Beziehung zwischen der Diffusionslänge eines Teilchens (wie weit kommt es im Mittel?) und seiner **Lebensdauer**  $\tau$  = verfügbare Zeit zum Rumrennen in der Form

$$L \approx (D \cdot \tau)^{1/2}$$

Die Formel wollen wir uns gut merken! Wir haben, allgemein gesprochen, eine Formel erhalten, die uns das Ergebnis eines statistischen Prozesses an die Zeitdauer koppelt, für die der Prozess läuft.

- Das gilt für **jeden** solchen Vorgang, also auch für alle Diffusionsphänomene. Ob Leerstellen in einem Kristall wandern, Tintenmoleküle in Wasser, **Elektronen im Halbleiter** – was auch immer; solange es mit "Random Walk" geschieht, gelten die obigen Beziehungen.
- Ausblick: In allen Formeln zu Halbleiterbauelementen steckt die Diffusionslänge  $L = (D\tau)^{1/2}$  der Ladungsträger, die mit der Lebensdauer  $\tau$  dieser Ladungsträger und ihrem Diffusionskoeffizienten  $D$  durch unsere Random-Walk-Formel verknüpft ist. Zahlenwerte für  $L$  und  $\tau$  (der Wert von  $D$  folgt dann aus der Formel) sind deshalb sehr wichtige Kenngrößen für Halbleitermaterialien!

Am Rande sei noch bemerkt, dass wir das Ergebnis natürlich auch über die Fickschen Gleichungen (plus atomare Deutung des Diffusionskoeffizienten) erhalten können.

- Wir lösen ein passendes Diffusionsproblem (es wird uns eine Gaußverteilung geben) und errechnen aus der Lösung den mittleren Abstand. Das ist aber mathematisch ziemlich anspruchsvoll.

[Fragebogen](#)

**Schelle Fragen zu 4.2.3**

<sup>1)</sup> Dass ein Mittelwert nicht gleichzeitig der wahrscheinlichste Wert sein muß, wird sofort an folgendem Beispiel klar. Im Einkaufszentrum tummeln sich **1000** Personen, von denen **990** über ein Einkommen von **€2.000,-** verfügen, während **10** Personen ein Einkommen von **€2.000.000,-** haben. Das **mittlere** Einkommen (= **€21.980,-**) ist dann ganz bestimmt nicht das **wahrscheinlichste** Einkommen.



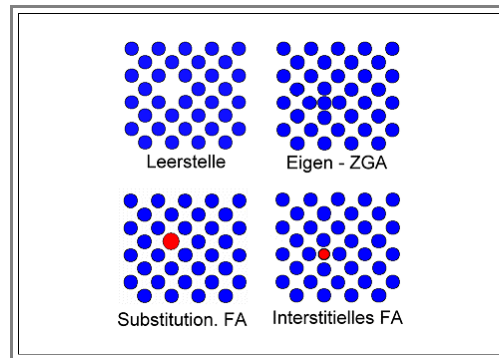
## 4.2.4 Merkpunkte zu Kapitel 4.2 "Atomare Fehlstellen und Diffusion"

Es gibt vier Grundtypen atomarer Fehlstellen:

- Die **intrinsischen** Fehlstellen Leerstelle (Index  $V$  = "vacancy") und Eigen-Zwischengitteratom (**ZGA**; Index  $i$  = "interstitial") sind im **thermodynamischen Gleichgewicht** immer vorhanden, mit einer Dichte  $n_{V,i}$  oder der Konzentration (relative Häufigkeit)  $c_{V,i}$  entsprechend

$$n_{V,i} = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{V,i}^F}{k_B T}\right)$$

$$c_{V,i} = \frac{n_{V,i}}{N_0} = \exp\left(-\frac{E_{V,i}^F}{k_B T}\right)$$



Die Konzentration steigt also exponentiell mit der Temperatur.

- Typische Bildungsenergien  $E_{V,i}^F$  liegen im Bereich um **1 eV**.
- Merken:**  $k_B T$  bei  $RT = \text{ca. } 1/40 \text{ eV} = 25 \text{ meV}$ .

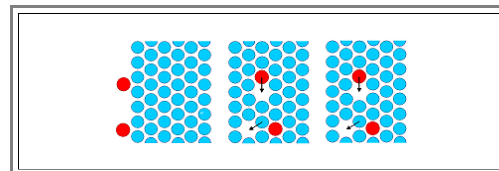
Die Konzentration der **extrinsischen AF** ist i.d.R. durch die Qualität des Ausgangsmaterials bedingt; sie liegen dann in **Über-** oder **Untersättigung** vor.

Leerstellen:  $E_{V,i}^F \approx (0,5 - 2) \text{ eV}$

ZGA:  $E_{V,i}^F \approx (2 - 5) \text{ eV}$

Atomare Fehlstellen sind beweglich. Sie können im Kristall **diffundieren**.

- Intrinsische und extrinsische **ZGA** diffundieren **direkt** durch Sprünge auf äquivalente Nachbarpositionen.
- Leerstellen diffundieren durch Sprünge der Nachbaratome in die Leerstelle.
- Substitutionelle Fremdatome diffundieren über einen **Leerstellenmechanismus**  $\Rightarrow$



Diffusion ist eine Grundtechnologie, insbesondere für Halbleitertechnik.

Entscheidend ist die Sprungrate  $r$ .

- $\nu_0$  = Schwingungsfrequenz der Atome im Kristall  $\approx 10^{13} \text{ Hz}$ .

**Wesentliche Erkenntnis:** Der Boltzmannfaktor  $\exp[-E/(k_B T)]$  ist die **Wahrscheinlichkeit**, daß ein Teilchen innerhalb eines Ensembles bei der Temperatur  $T$  die Energie  $E$  "hat".

$$r = \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_M}{k_B T}\right)$$

Zahl der Anläufe / s                      Wahrscheinlichkeit, daß es klappt



Makroskopische **Diffusionsströme**  $j$  (= Teilchen pro s und  $\text{cm}^2$ ) werden durch Dichtegradienten  $\nabla n$  getrieben:

- Das **1. Ficksche Gesetz** koppelt Ströme und Gradienten.
- Der **Diffusionskoeffizient**  $D$  beschreibt Teilcheneigenschaften ( $a$  = Gitterkonstante). Typische **Wanderungsenergien**  $E_M$  (M: "migration") liegen im Bereich von **1 eV**.
- Das **2. Ficksche Gesetz** beschreibt die zeitliche Änderung der Dichte.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \right) = D \cdot \Delta n$$

- Diffusionsströme **geladener** Teilchen sind **elektrische** Ströme!

Diffundierende Teilchen machen einen "**random walk**":

- Zwischen Schrittweite (meist  $\approx$  Gitterkonstante  $a$ ), Zahl der Schritte  $N$ , Diffusionskoeffizient  $D$ , "Laufzeit"  $\tau$  und der **Diffusionslänge**  $L$  gibt es einfache Zusammenhänge:

$$L^2 = N \cdot a^2$$

$$L = (D \cdot \tau)^{1/2}$$

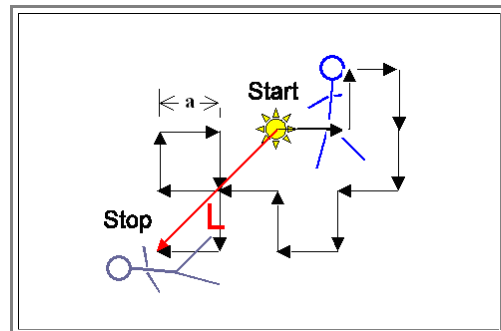
- Die letzte der beiden Gleichungen **muß** man wissen!

$$j_x \propto - \frac{\partial n(x,y,z)}{\partial x}$$

$$j(r) = -D \cdot \nabla n(r)$$

$$D(T) = a^2 \cdot \nu(T) = a^2 \cdot \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_M}{k_B T}\right)$$

$$= D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_M}{k_B T}\right)$$

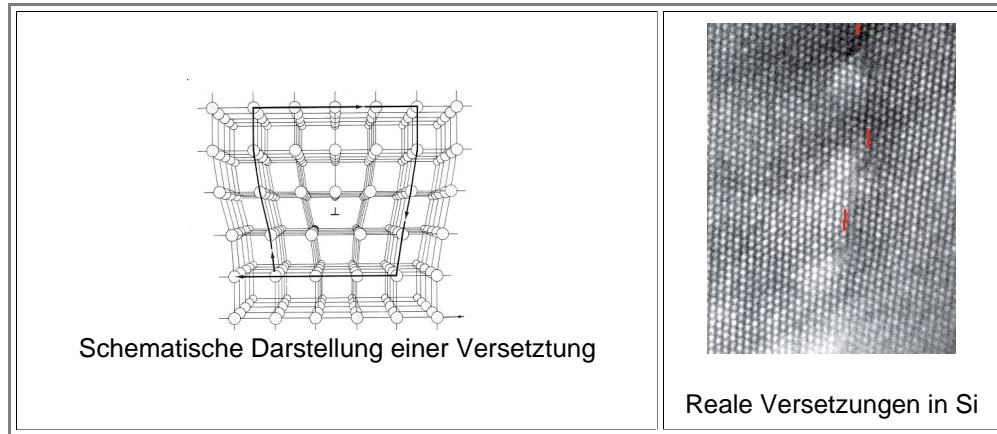


## 4.3 Versetzungen, plastische Verformung und der Rest

### 4.3.1 Versetzungen und plastische Verformung

#### Was ist eine Versetzung?

Nun ja – hier ist das [Eingangsbild](#) noch einmal, zusammen mit einem **HRTEM**-Bild (High-Resolution Transmission Electron Microscopy) realer Versetzungen im **Si**-Kristall.



- Entlang einer Linie, die in diesem Bild dem Ende einer zusätzlich in das Gitter / den Kristall hineingeschobenen "Halb"-Ebene entspricht, ist die Symmetrie massiv gestört – die Linie stellt einen Defekt dar. Die roten Striche im **HRTEM**-Bild markieren die "eingeschobenen" Ebenen.
- Die schematische Darstellung einer sog. Stufenversetzung im obigen Bild ist ein Klassiker, gibt aber aus der großen Menge aller möglichen Versetzungen nur einen ganz bestimmte Typus wieder. Leider kann man all die anderen Typen nicht in einfachen Bildern veranschaulichen.
- Macht aber nichts – für **ET&IT**-Studis reicht die Stufenversetzung.
- Wir nehmen nur mal **2** Punkte zur Kenntnis:
  - Ein Versetzung definiert eine Linie im Kristall und hat damit eine bestimmte **Länge**. Die Länge aller in einem Kristall vorhanden Versetzungen bezogen auf das Kristallvolumen ist die **Versetzungsdichte**  $\rho$ ; wir haben also

$$\rho = \frac{\text{Gesamtlänge Versetzungen}}{\text{Volumen Kristall}}$$
$$[\rho] = \frac{\text{cm}}{\text{cm}^3} = \text{cm}^{-2}$$

- Die Versetzungsdichte in einem gegebenen Kristall ist eine wichtig Strukturgröße; sie liegt irgendwo zwischen **0**  $\text{cm}^{-2}$  und  **$10^{12} \text{ cm}^{-2}$** .

#### Wozu Versetzungen gut sind

Über Versetzungen sollten **ET&IT**-Studis (so wie der Rest der Menschheit) zunächst mal nur eines wissen:

**Die plastische Verformung aller Kristalle  
(= aller Metalle) erfolgt ausschließlich  
durch die Erzeugung und Bewegung  
von Versetzungen.**

- In anderen Worten: Die gesamte Metalltechnik und damit die gesamte Zivilisation (wenn nicht gar die Kultur) hängt an diesem [1-dimensionalen Defekt](#).

Die Umkehrung des obigen Spruches ist auch richtig: Will ich plastische Verformung verhindern, muß ich die Erzeugung und (wichtiger) die **Bewegung** von Versetzungen verhindern.

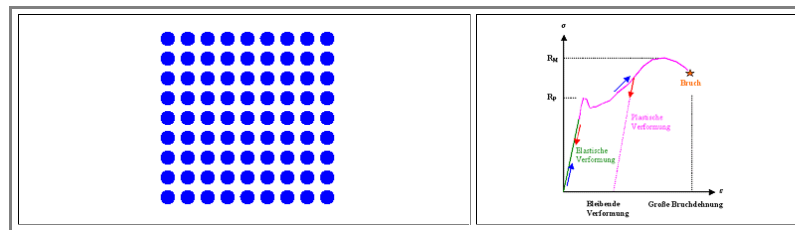
- Aber nicht immer und hundertprozentig – denn sonst hätte ich ein sprödes Material –, sondern so, daß ich maximale **"Härte"** (= Widerstand gegen plastische Verformung) kombiniere mit einem Rest an **Duktilität** (= plastische Verformbarkeit).
- Das Paradigma dazu war jahrtausendlang das **"magische" Schwert**; heutzutage ist es die Autokarosserie (und der Golfschläger!).

Selbstverständlich ist plastische Verformbarkeit außerordentlich nützlich, um ein bestimmtes Teil herzustellen (Kotflügel etc., z.B. durch Pressen). Aber auch Glas könnte man (bei höherer Temperatur) in die Form eines Kotflügels oder Schwerts pressen; trotzdem haben Glasautos und Glasschwerter keine Bedeutung erlangt.

- Denn plastische Verformbarkeit ist auch beim fertigen Produkt, das sich eigentlich **nicht** mehr verformen soll, eminent praktisch: Das Stahlschwert bricht eben **nicht**, wenn man auf ein anderes Stahlschwert haut, sondern hat allenfalls eine kleine Macke (= lokale plastische Verformung). Schlecht, aber allemal besser als der beim Glasschwert sichere Bruch. Bei Kotflügeln etc. gilt dasselbe Prinzip.

Plastische, d.h. bleibende Verformung heißt, daß sich ein Kristall nach Einwirkung einer Kraft bleibend verformt hat. Das gilt z. B. für einen Kotflügel, nachdem man gegen einen Baum gefahren ist – der Metallkristall hat jetzt eine andere Form als vorher. Der Baum selbst, falls man ihn nicht gefällt hat, hat sich i.d.R. **elastisch** verformt (von den Verletzungen der Rinde abgesehen). Er ist nach Wegnehmen der Kraft wieder in der vorherigen Gestalt.

- Plastische Verformung bedingt zwangsläufig, daß Teile eines Kristalls sich gegenüber anderen Teilen verschoben haben. Einige Atome sind nicht mehr dort, wo sie früher waren. Die damit verbundenen bleibenden Verschiebungen der Atome werden **immer** durch den Durchlauf von Versetzungen durch den Kristall erzeugt.
- Wie das schematisch funktioniert, ist hier gezeigt:

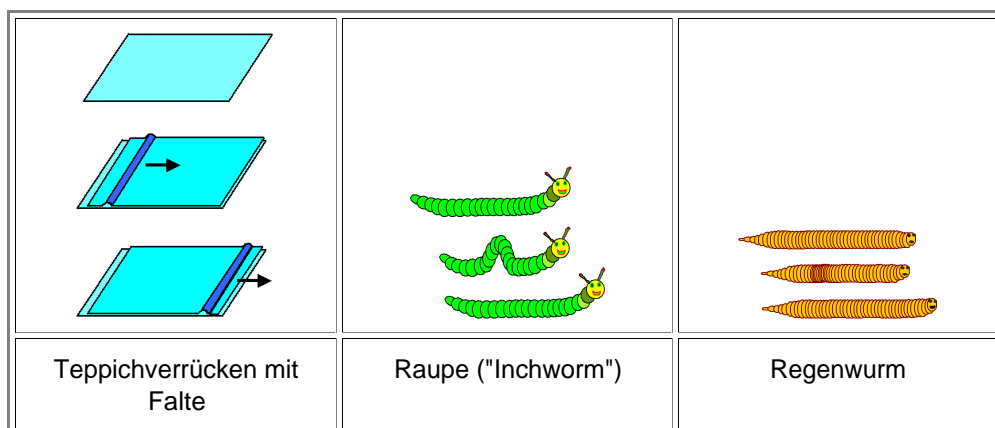


Im ersten Schritt legen wir eine **"Scherspannung"** an, die den oberen Teil des Kristalls gegenüber dem unteren Teil nach links verschieben möchte. In anderen Worten: Wir hauen mit dem Hammer auf die obere rechte Hälfte.

- Solange die Spannung nicht zu groß ist, wird der Kristall sich nur **elastisch** verformen. Nach Überschreitung einer bestimmten Größe, der **Fließspannung** oder Fließgrenze, bildet sich jedoch eine Stufenversetzung, die in der gezeigten Weise durch den Kristall wandert. Versetzungserzeugung und -bewegung geschieht, sobald die "Fließgrenze" **R<sub>p</sub>** auf dem nebenstehendem typischen Spannungs-Verformungs-Diagramm überschritten wird.
- Nach Durchqueren des Kristalls hat sich auch auf der rechten Seite eine Stufe gebildet. Der Nettoeffekt des Durchgangs **einer** Versetzung ist die **Abgleitung** der oberen Kristallhälfte relativ zur unteren um ungefähr **eine** Gitterkonstante oder Atomabstand.

Warum so kompliziert, wenn es eigentlich auch einfach geht? Warum rutscht die obere Kristallhälfte nicht einfach **geschlossen** nach links? Die Antwort ist einfach: Dazu müßten erheblich höhere Kräfte wirken – man muß dann ja sehr viele Bindungen gleichzeitig lösen; mit einer Versetzung sind es viel weniger.

Im täglichen Leben ist das ein bekannter Effekt. Oft gelingt die Bewegung eines Körpers relativ zu einem anderen viel besser, wenn ein "Defekt" erzeugt wird, der durch den Körper läuft. Nachfolgend ohne Kommentar drei Beispiele.



Wie kann eine makroskopische Verformung in allen drei Raumrichtungen (Kotflügel!) durch Versetzungen entstehen, wenn **eine** Versetzung gerade mal eine Verformung um Bruchteile eines Nanometers bewirkt? Die Antwort ist klar:

1. Es müssen **sehr viele** Versetzungen zusammenwirken, und
2. Sie müssen auf vielen **verschiedenen** Ebenen durch den Kristall laufen.

Wie groß sind Versetzungsdichten in normalen Kristallen? Die Antwort wurde oben [schon gegeben](#): man findet eine Bandbreite von  $0 \text{ cm}^{-2}$  bis zu  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  ! Beispiele dazu:

- **Versetzungsfreies Silizium** – das Basismaterial für die Siliziumtechnologie:  $\rho = 0 \text{ cm}^{-2}$   
Es gibt auch noch versetzungsfreies **Ge**, sonst haben alle Kristalle (mit Ausnahme mikroskopisch kleiner) immer eine endliche Versetzungsdichte.
- **"Gute" Einkristalle** (fürs Labor gezüchtet):  $\rho \approx (10^3 \text{ bis } 10^5) \text{ cm}^{-2}$ .
- **Normale Kristalle** inkl. Polykristalle:  $\rho \approx (10^5 \text{ bis } 10^9) \text{ cm}^{-2}$ .
- **Stark verformte Kristalle**:  $\rho = \text{bis } 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ .

Wenn man sich vor Augen hält, daß eine Versetzungsdichte von  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  bedeutet, daß in einem  $\text{cm}^3$  Kristall insgesamt  $10^{10} \text{ cm} = 100\,000 \text{ km}$  Versetzungen stecken, wird begreiflich, warum sich selbst große makroskopische Verformungen durch die winzigen Verschiebungen der Einzelversetzung darstellen lassen.

Zum Schluß ein Link zu einem [Bild aus dem Transmissionselektronenmikroskop \(TEM\)](#), mit dem man bei hoher Vergrößerung durch dünne (d.h. Dicke  $\approx 1 \mu\text{m}$ ) Kristalle **hindurchsehen** und dabei Versetzungen direkt sichtbar machen kann. Die dreidimensionale Versetzungsstruktur wird dabei projiziert dargestellt.

## Wann Versetzungen schlecht sind

Versetzungen bestimmen nicht nur mechanische Eigenschaften der (kristallinen) Materialien, sondern auch **elektrische Eigenschaften**.

- Teilen wir die Welt der **elektrotechnischen Materialien** klassisch ein in

- Leiter (meist Metalle)
- Isolatoren (= Dielektrika)
- Halbleiter
- Ferromagnete

finden wir – ganz grob – folgende Effekte:

**Metalle:** Wichtig ist eigentlich nur der **spez. Widerstand** .

- Versetzungen erhöhen **immer** den spez. Widerstand – der Effekt ist aber nicht sehr groß und relativ unwichtig.

**Isolatoren:** Wichtig sind **Dielektrizitätskonstante** und **Durchschlagsfestigkeit**.

- Versetzungen gibt es nur in kristallinen Varianten. Dann sind sie nicht gut für diese Eigenschaften, aber für gebräuchliche Materialien nahezu unbedeutend.

**Halbleiter:** Wichtig ist der **Leitungstyp** , der durch **Dotieren** eingestellte **spezifische Widerstand**, das **Rekombinationsverhalten** der Ladungsträger (bestimmt u.a., ob und wieviel Licht rauskommt) und das Verhalten von "Phasengrenzen" ("**pn-Übergänge**").

- Für die allermeisten Halbleiterbauelemente (Dioden, Transistoren, Thyristoren, integrierte Schaltungen, Optoelektronik (LED, Laser, Lichtdetektoren, ...) gilt die einfache Regel: **Versetzungen sind tödlich**.
- Die Ausnahme sind diverse Solarzellentypen und einige optoelektronische Materialien (insbesondere GaN). Dort sind Versetzungen zwar auch **immer** schlecht, man kann (und muss) aber mit ihnen leben.

**Ferromagnetische Materialien:**

- Versetzungen, zusammen mit all den anderen Defekten, beeinflussen sehr stark die Form der **Hysteresekurve**. Das ist überwiegend gut, denn damit kann man magnetische Materialien optimal anpassen.

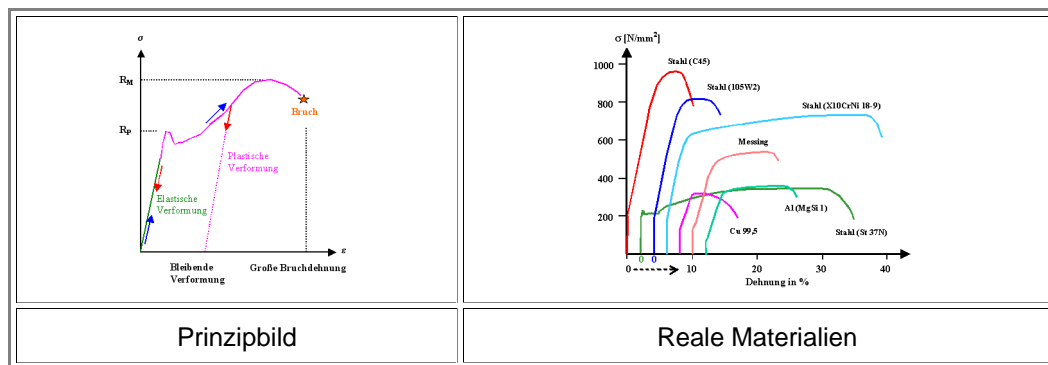
**Fazit:** Auch wenn i.a. kein Schwein (insbesondere in der Form von Geisteswissenschaftlern, Politikern, Kulturschaffenden, ...) weiß was Versetzungen sind, heißt das noch lange nicht, dass sie unwichtig sind.

### 4.3.2 Die restlichen Defekte

#### Nochmals plastische Verformung

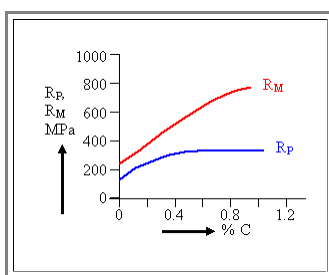
## Die plastische Verformung aller Kristalle (= aller Metalle) erfolgt ausschließlich durch die Erzeugung und Bewegung von Versetzungen

- OK – das haben wir verstanden. Wenn wir unterstellen, dass die Erzeugung von Versetzungen den meisten Kristallen keine Probleme bereitet (das ist so), bleibt nur die Frage, wie leicht oder schwer es einer Versetzung fällt, sich zu **bewegen**.
- Ganz von alleine geht es erfahrungsgemäß ja nicht. Man muss schon mehr oder weniger kräftig drücken oder ziehen, bevor sich ein Material plastisch verformt, d.h. sich die Versetzungen in Inneren bequemen, durch den Kristall zu laufen.
- Die minimale mechanische Spannung, die man dazu braucht, heißt Fließgrenze (als **R<sub>p</sub>** in [Zugversuchsdiagramm](#) eingezeichnet). Die Fließgrenze ist (für Metalle) nichts anderes als die wohlbekannte **Härte** – auch wenn sie anders gemessen wird und eigene Maßeinheiten hat (der [Link](#) gibt Auskunft). Hier sind nochmals einige paradigmatischem Spannungs-Dehnungs-Diagramme:

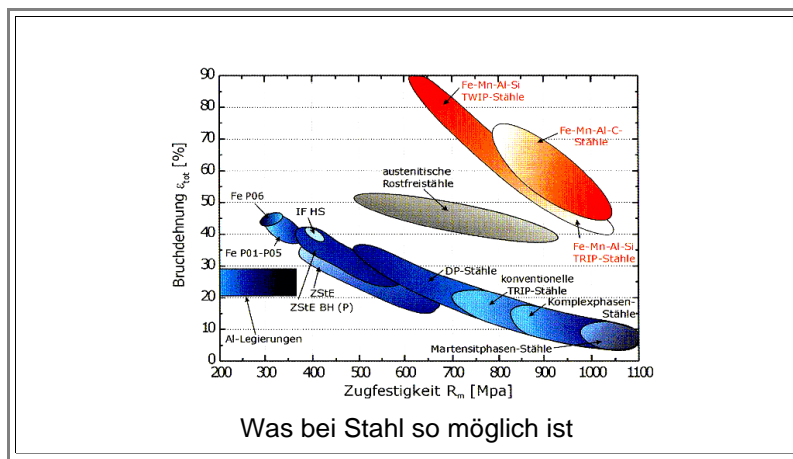


Also – was bestimmt die Fließgrenze oder Härte eines gegebenen Metalls?

- Man könnte es erraten: die Art und Zahl der Hindernisse, die eine Versetzung auf ihren Weg von hier nach da überwinden muss. Als Hindernisse kommen natürlich (!?) nur Kristallgitterdefekte in Betracht
- Die Versetzung spürt alles! Fremdatome sind Hindernisse, genauso wie Ausscheidungen, Korngrenzen, Voids, ....



- Deshalb ist Eisen oder Aluminium mit ein paar Kohlenstoff- bzw. Kupferatomen (= extrinsische Punktdefekte) deutlich härter als reines Eisen; feinkörnige Materialien sind härter als grobkörnige, und solche Kristalle, die schon viele Versetzung enthalten, sind härter als relativ versetzungsfreie. Das Bild links zeigt den Einfluss von Kohlenstoff auf die Fließgrenze **R<sub>p</sub>** und die maximale Zugfestigkeit **R<sub>m</sub>** von Eisen.
- Der letzte Punkt macht die Theorie der plastischen Verformung zu einem der schwierigeren Kapitel der Materialwissenschaft, denn das, was gerade passiert (per Versetzungsbewegung), hängt sowohl davon ab, was gerade passiert (plastische Verformung erhöht die Versetzungsdichte und macht weitere Versetzungsbewegung schwieriger), als auch davon, was früher passiert ist (bereits vorverformte Metalle brechen früher).
- Der letzte Punkt eröffnet aber auch ungeheure Möglichkeiten für die Metalltechnik: Ich kann die Verformungseigenschaften eines Materials auf unglaublich viele Arten beeinflussen und damit optimieren; das Bild unten zeigt, wo's langgeht.



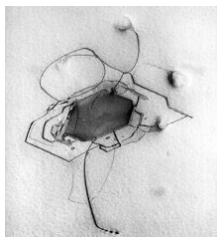
## Beziehung zwischen Defekten

Leicht zu merken:

**Alle** Defektsorten können miteinander wechselwirken.

Atomare Fehlstellen lagern sich an Versetzungen an (mit teilweise schrecklichen Langzeitkonsequenzen); Versetzungen beranden zweidimensionale Defekte; Korngrenzen emittieren oder absorbieren **AF's** und Versetzungen, ...

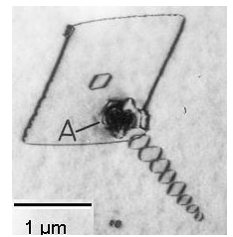
Defekte können sich dadurch auch **umwandeln**. Ein für die Mikroelektronik sehr relevantes Beispiel:



**SiO<sub>2</sub>-**  
Ausscheidung in  
**Si** mit ersten  
Versetzungen

- Interstitielle Sauerstoffatome im Überschuss (beim Abkühlen) lagern sich zu einer Ausscheidung zusammen.
- Die Ausscheidung ist durch eine Phasengrenze berandet.
- Die Phasengrenze ist eine gute Versetzungsquelle.
- Bei internen Spannungen (z. B. wegen Temperaturgradienten) werden Versetzungen erzeugt und laufen los.
- Eine Versetzung erreicht einen Transistor. Der Kristall ist im kritischen Bereich nicht länger versetzungsfrei; das Produkt landet im Müll

Die beiden **TEM**-Bilder rechts und links zeigen den Anfang einer solchen Versetzungsbildung; im Zentrum (dunkel) die (amorphe) **SiO<sub>2</sub>**-Ausscheidung. Die mit "A" bezeichnete Ausscheidung rechts produziert Versetzungsringe.



**SiO<sub>2</sub>-**  
Ausscheidung in  
**Si** als  
Versetzungsquelle

Das ist kein theoretisches Horrorszenario, sondern traurige Realität in der Halbleitertechnologie. Die Tatsache, dass es funktionierende Halbleiterbauelemente gibt, zeigt immerhin, dass man derartige Schweinereien vermeiden kann.

Schon wahr, aber:

**It ain't easy, man!**

### 4.3.3 Merkpunkte zu Kapitel 4.3 "Versetzungen, plastische Verformung und der Rest"

Praktisch alle Kristalle enthalten Versetzungen in einer Dichte

$$\rho = \frac{\text{Gesamtlänge Versetzungen}}{\text{Volumen Kristall}}$$

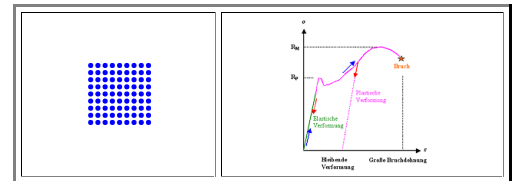
- **"Gute" Einkristalle** (Labor):  $\rho \approx (10^3 \text{ bis } 10^5) \text{ cm}^{-2}$ .
- **Normale Kristalle** inkl. Polykristalle:  $\rho \approx (10^5 \text{ bis } 10^9) \text{ cm}^{-2}$
- **Stark verformte Kristalle**:  $\rho = \text{bis } 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ .

Materialentwicklung Strukturwerkstoffe (Stahl, Alukarosserie, Turbinenschaufeln, ...)  $\Rightarrow$

- Ohne Versetzungen keine Metallurgie!
- Mit Versetzungen Probleme bei elektronischen Eigenschaften.

Mikroelektronik braucht versetzungsfreies Silizium!

**Die plastische Verformung aller Kristalle (= aller Metalle) erfolgt ausschließlich durch die Erzeugung und Bewegung von Versetzungen**



**Metallbearbeitung = Beeinflussung der Erzeugung und Bewegung von Versetzungen durch andere Defekte**



## 4.4 Zusammenfassungen zu Kapitel 4

### 4.4.1 Merkpunkte zu Kapitel 4 "Realer Kristall und defektbedingte Eigenschaften"

#### Defekte sind wichtig!

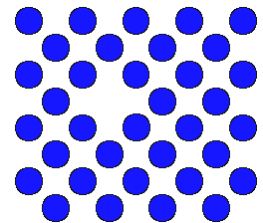
- Viele Eigenschaften sind sensitiv auf Defekte.
- Defekte erlauben Prozessieren.

#### Nulldimensionale Defekte

(oder "Punktdefekte", "Punktfehler", atomare Defekte)

- Defekt hat kleinstmögliche Ausdehnung = "*null*", d.h. atomare Dimensionen.

- Fehlendes Atom = Leerstelle
- Extra-Atome, eigene oder fremde

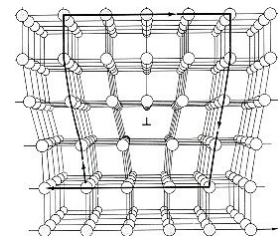


Beispiel: Leerstelle

#### Eindimensionale Defekte

(oder "**Versetzungen**", "**Liniendefekte**")

- Entlang einer *Linie* (die nicht gerade verlaufen muß, sondern willkürlich gekrümmt oder in sich geschlossen sein kann) ist die *Symmetrie* verletzt.



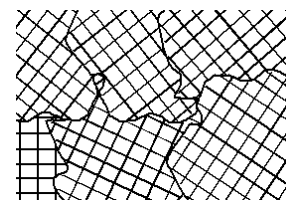
Beispiel: Versetzung

#### Zweidimensionale Defekte

(oder "**Flächendefekte**")

- Auf einer *Fläche* (beliebig gekrümmt) ist an jedem Punkt die Symmetrie verletzt – die Teile rechts und links passen nicht zusammen.

- Korngrenzern
- Phasengrenzen
- Stapelfehler



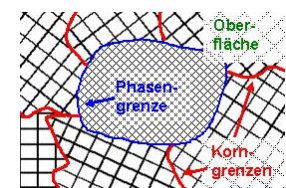
Beispiel: Korngrenzen

#### Dreidimensionale Defekte

(oder "**Volumendefekte**")

- In einem beliebigen *Volumen* liegt an jedem Punkt eine andere Symmetrie vor.

- Ausscheidungen
- "Hohlräume" (= Voids)



Beispiel: Ausscheidung im Polykristall

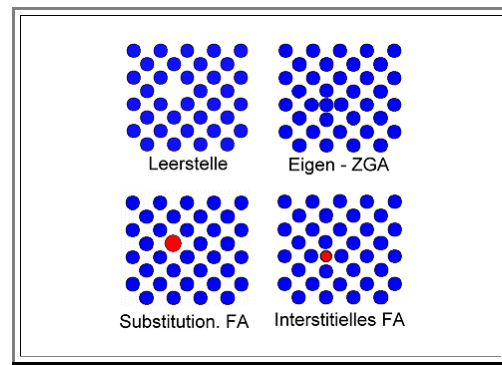


Es gibt vier Grundtypen atomarer Fehlstellen:

- Die **intrinsischen** Fehlstellen Leerstelle (V) und Eigen-Zwischengitteratom (ZGA oder i) sind im **thermodynamischen Gleichgewicht** immer vorhanden mit der Dichte  $n_{V,i}$  oder der Konzentration (relative Häufigkeit)  $c_{V,i}$ :

$$n_{V,i} = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{V,i}^F}{k_B T}\right)$$

$$c_{V,i} = \frac{n_{V,i}}{N_0} = \exp\left(-\frac{E_{V,i}^F}{k_B T}\right)$$



Die Konzentration steigt also exponentiell mit der Temperatur.

- Typische Bildungsenergien  $E_{V,i}^F$  sind im Bereich von **1 eV**.

**Merken:**  $(k_B T)_{RT} = 1/40 \text{ eV}$ .

Die Konzentration der **extrinsischen** AFs ist i.d.R. durch das Ausgangsmaterial bedingt. Sie liegen dann in **Über**- oder **Untersättigung** vor

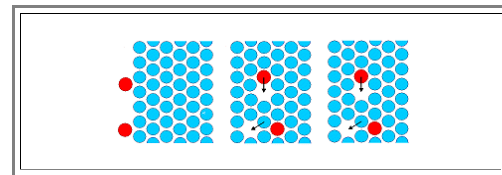
**Leerstellen:**  $E_{V,i}^F \approx (0,5 - 2) \text{ eV}$

**ZGA:**  $E_{V,i}^F \approx (2 - 5) \text{ eV}$

Atomare Fehlstellen sind beweglich. Sie können im Kristall **diffundieren**.

- Intrinsische und extrinsische **ZGA** diffundieren **direkt** durch Sprünge auf äquivalente Nachbarpositionen.
- Leerstellen diffundieren durch Sprünge der Nachbaratome in die Leerstelle.
- Substitutionelle Fremdatome diffundieren über einen **Leerstellenmechanismus**  $\Rightarrow$

Diffusion ist eine Grundtechnologie, insbesondere für Halbleitertechnik.



Entscheidend ist die Sprungrate  $r$ .

- $\nu_0$  = Schwingungsfrequenz der Atome im Kristall  $\approx 10^{13} \text{ Hz}$

**Wesentliche Erkenntnis:** Boltzmannfaktor  $\exp[-E/(k_B T)] = \text{Wahrscheinlichkeit}$ , dass ein Teilchen (eines Ensembles mit der Temperatur  $T$ ) die Energie  $E$  "hat".

$$r = \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_M}{k_B T}\right)$$

Zahl der Anläufe / s      Wahrscheinlichkeit, dass es klappt

Makroskopische **Diffusionsströme**  $j$  (= Teilchen pro s und  $\text{cm}^2$ ) werden durch Konzentrationsgradienten  $\nabla c$  getrieben.

- 1. **Ficksches Gesetz** koppelt Ströme und Gradienten.
- Diffusionskoeffizient**  $D$  beschreibt Teilcheneigenschaften ( $a$  = Gitterkonstante). Typische **Wanderungsenergien**  $E_M$  ( $M$  = "migration") sind im Bereich von **1 eV**.
- 2. **Ficksches Gesetz** beschreibt die zeitliche Änderung der Konzentration.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \cdot \left( \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \right) = D \cdot \Delta n$$

$$j_x \propto - \frac{\partial n(x,y,z)}{\partial x}$$

$$j(t) = -D \cdot \nabla n(t)$$

$$D(T) = a^2 \cdot \tau(T) = a^2 \cdot \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_M}{k_B T}\right) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_M}{k_B T}\right)$$

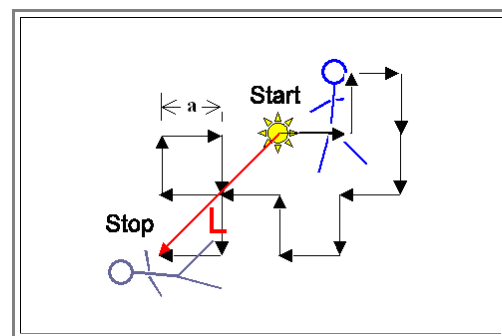
- Diffusionsströme **geladener** Teilchen sind **elektrische** Ströme!

Diffundierende Teilchen machen einen "**random walk**":

- Zwischen Schrittweite (meist  $\approx$  Gitterkonstante  $a$ ), Zahl der Schritte  $N$ , Diffusionskoeffizient  $D$ , "Laufzeit"  $\tau$  und der **Diffusionslänge**  $L$  gibt es einfache Zusammenhänge:

$$L^2 = a^2 N$$

$$L = (D \cdot \tau)^{1/2}$$



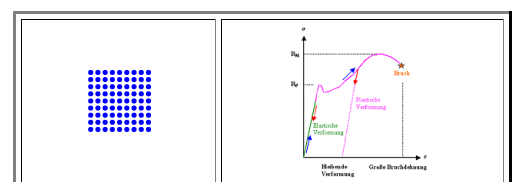
- Die letzte der beiden Gleichungen muss man wissen!

Praktisch alle Kristalle enthalten Versetzungen in einer Dichte

$$\rho = \frac{\text{Gesamtlänge Versetzungen}}{\text{Volumen Kristall}}$$

- "Gute" **Einkristalle** (Labor):  $\rho \approx (10^3 \text{ bis } 10^5) \text{ cm}^{-2}$ .
- Normale Kristalle** inkl. Polykristalle:  $\rho \approx (10^5 \text{ bis } 10^9) \text{ cm}^{-2}$
- Stark verformte Kristalle**:  $\rho$  bis  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ .

**Die plastische Verformung aller Kristalle (= aller Metalle) erfolgt ausschließlich durch die Erzeugung und Bewegung von Versetzungen**



Materialentwicklung Strukturwerkstoffe (Stahl, Alukarosserie, Turbinenschaufeln, ...) ⇒

- Ohne Versetzungen keine Metallurgie!
- Mit Versetzungen Probleme bei elektronischen Eigenschaften.

Mikroelektronik braucht versetzungsfreies Silizium!

- Herstellung *komplett versetzungsfreier* **Si**-Einkristalle ist eine hohe Kunst!

**Metalltechnik =  
Beeinflussung der  
Erzeugung und  
Bewegung  
von Versetzungen  
durch andere Defekte**

## 4.4.2 Was man wissen muss

- Die Defekt-"Zoologie": null- bis dreidimensionale Defekte mit mindestens je einem Beispiel.
- Die **je 2** intrinsischen und extrinsischen atomaren Fehlstellen mit Beispiel.
  - Formel für Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen / Eigen-ZGA als Anwendung der Boltzmann Verteilung.
  - Atomares Bild zur Diffusion; Größenordnung von Bildungs- und Wanderungsenergie der Leerstelle.
  - Technische Bedeutung der Diffusion; Beispiel Transistor.
- 1. und 2. **Ficksches Gesetz**.
  - Definition und Bedeutung Diffusions**stromdichte**  $j_{\text{Diff}}$
  - 1. **Ficksches Gesetz**:  $j_{\text{Diff}}$  proportional zum **Gradienten** der Dichte; Proportionalitätskonstante **D = Diffusionskonstante** der diffundierenden Teilchen
  - D** bestimmt sich aus atomaren Eigenschaften.
  - 2. **Ficksches Gesetz** (= Kontinuität): zeitl. Änderung Dichte **n** = Differenz "rein" minus "raus";  $\partial n / \partial t = D \cdot \Delta n$ .
- "Random Walk"-Prinzip und Grundformel Diffusionslänge.
  - Diffusionslänge **L** proportional zu Wurzel der Schrittzahl oder Wurzel der Laufzeit:  $L = (D\tau)^{1/2} = a \cdot N^{1/2}$ .
- Die plastische Verformung aller Kristalle (= aller Metalle) erfolgt ausschließlich durch die Erzeugung und Bewegung von **Versetzungen**.
  - Versetzungen (und andere "große" Defekte) können für mikroelektronische Bauelemente tödlich sein.

## Zahlen und Formeln

- Auf jeden Fall muss man wissen:
  - Anmerkung**: In der Regel reichen "Zehner"-Zahlen. Genauere Werte sind in Klammern gegeben.

Zahlen neu			
Größe		Zehnerwert	Besserer Wert
Bildungs- und Wanderungsenergie Leerstelle	≈	1 eV	ca. (0,5 . . . 5) eV
$(k_B T)_{RT}$	≈	1/40 eV = 0,025 eV	

Zahlen alt			
Größe		Zehnerwert	Besserer Wert
Typische Gitterkonstante <b>a</b>	≈	1 Å = 0,1 nm	2 Å . . . 5 Å
Größe eines Atoms (Durchmesser)	≈	1 Å = 0,1 nm	1 Å . . . 3 Å
Photonenenergie (sichtbares) Licht	≈	1 eV	(1,6 . . . 3,3) eV

Schwingungsfrequenz Atome  
im Kristall

$\approx$

$10^{13} \text{ Hz}$

### Formeln neu

Boltzmannfaktor  
(Wahrscheinlichkeit für  $E$ )

$$\exp[-E/(k_B T)]$$

Boltzmannverteilung  
( $E_0$ : Grundzustandsenergie)

$$\frac{N(E)}{N(E_0)} = \exp\left(-\frac{E - E_0}{k_B T}\right)$$

Leerstellenkonzentration  
(V: "vacancy";  $E_V^F$ : Bildungsenergie)

$$c_V = \exp[-E_V^F / (k_B T)]$$

Sprungrate  $r$  atomarer Defekte  
( $E^M$ : Wanderungsenergie)

$$r = v_0 \cdot \exp[-E^M / (k_B T)]$$

Diffusionsstromdichte  $j_{\text{Diff}}$  (Vektor!)

$$j_{\text{Diff}} = -D \nabla n$$

Diffusionslänge  $L$

$$L = (D \tau)^{1/2}$$

### Formeln alt

Coulombpotential

$$U_{\text{Cou}} = \frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r}$$

Beziehung Kraft  $\underline{F}(r)$  — Potential  $U(r)$

$$\underline{F}(r) = -\nabla U(r)$$

Mech. Spannung  $\sigma$ , Dehnung  $\epsilon$ , E-Modul  $E$

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

$$\epsilon = \frac{l(\sigma) - l_0}{l_0}$$

$$E = \frac{d\sigma}{d\epsilon}$$

Mittlere thermische Energie eines klassischen Teilchens (innere Energie; Def. der Temperatur)	$U_{\text{Teilchen}} = \frac{1}{2} f k_B T$ (f: Anzahl der Freiheitsgrade)
Thermische Energie (Größenordnung von $U_{\text{Teilchen}}$ )	$E_{\text{therm}} = k_B T$ ( $U_{\text{Teilchen}} \approx k_B T$ )

## **5. Grundzüge von Thermodynamik und Statistik**

### **5.1 System, Temperatur, Energie und Entropie**

#### **5.1.1 Was ist ein System oder Ensemble?**

#### **5.1.2 Der 2. Hauptsatz und die Entropie**

#### **5.1.3 Merkpunkte zu Kapitel 5.1 "System, Temperatur, Energie und Entropie"**

### **5.2 Freie Energie und Minimierungsprinzip**

#### **5.2.1 Minimiere die freie Energie**

#### **5.2.2 Berechnung der Leerstellendichte und Verallgemeinerung**

#### **5.2.3 Merkpunkte zu Kapitel 5.2 "Freie Energie und Minimierungsprinzip"**

### **5.3 Zustandsdichten und Verteilungsfunktionen**

#### **5.3.1 Die Boltzmann-Verteilung**

#### **5.3.2 Die Fermi-Dirac-Verteilung**

#### **5.3.3 Eigenschaften der Fermi-Verteilung**

#### **5.3.4 Merkpunkte zu Kapitel 5.3 "Zustandsdichten und Verteilungsfunktionen"**

### **5.4 Zusammenfassungen zu Kapitel 5**

#### **5.4.1 Merkpunkte zu Kapitel 5 "Grundzüge von Thermodynamik und Statistik"**

#### **5.4.2 Was man wissen muss**

## 5. Grundzüge von Thermodynamik und Statistik

### 5.1 System, Temperatur, Energie und Entropie

#### 5.1.1 Was ist ein System oder Ensemble?

##### Systeme und erste Schlußfolgerungen

Thermodynamik im Wortsinn hat was mit Temperatur und Dynamik zu tun. Das Wort "**Temperatur**" impliziert, daß wir ein **Ensemble** oder System betrachten, das Wort "**Dynamik**" impliziert, daß sich im betrachteten **System** etwas ändert.

- Bevor wir uns Begriffen wie Temperatur oder gar "Entropie" näher zuwenden, definieren wir erst mal, was genau ein "System" ist. In der harten Physik benutzt man gern das Wort "Ensemble" statt System und macht noch ein paar Fallunterscheidungen, wir verwenden ab jetzt aber nur noch den Ausdruck "**System**" ohne weitere Differenzierung.
- Im folgenden wird der gelernte Physiker oder Materialwissenschaftler deshalb viele Ungenauigkeiten oder "eigentlich" unzulässige Vereinfachungen finden. Sei's drum. Wir machen hier "Thermodynamik" nicht, weil es so eine tolle Wissenschaft ist (ist sie!), sondern nur, um die allernotwendigsten Begriffe kennenzulernen, die man für Halbleiter usw. unbedingt braucht.

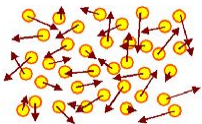
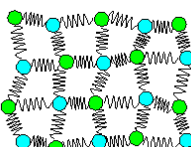
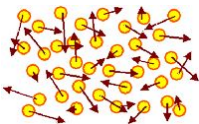
Was ist ein thermodynamisches System? Soweit es uns betrifft, reicht die folgende Definition:

**Ein thermodynamisches System besteht aus einer großen Zahl von Teilchen, die miteinander in Wechselbeziehung in Form von Energieaustausch stehen.**

- Was bedeutet "große Zahl"? Nehmen wir als Beispiel ein makroskopisches Krümelchen, das wir so gerade noch sehen können, also ca.  $(0,1 \text{ mm})^3 = 1 \cdot 10^{15} \text{ nm}^3$  groß. Ein Atom, das [wissen wir jetzt](#), hat einen Radius in der Größenordnung von 0,1 nm und ist damit ca.  $0,004 \text{ nm}^3$  groß (Abschätzung via Kugelvolumen). In unserem kleinen Krümelchen stecken also rund und roh  $2,5 \cdot 10^{17}$  Atome – eine durchaus große Zahl.
- Was wir uns ungefähr merken, ist die **Avogadrokonstante**  $N_A$  = Zahl der Teilchen in einem Mol =  $6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ . (Das molare Volumen eines Stoffes ist das Volumen, das genau ein Mol des Stoffes enthält, d.h.  $N_A$  Teilchen.)

Statt diese Definition lange zu diskutieren, schauen wir uns drei Beispiele an, um uns noch den einen oder anderen Punkt zu verdeutlichen.

- Wir betrachten insbesondere die **innere Energie**  $U$ , d.h. was energetisch noch bleibt, nachdem man **äußere** Energien, wie z.B. das Gravitationspotential oder die kinetische Energie, die allen Teilchen gemeinsam ist, abgezogen hat. In anderen Worten: Es ist uns gleichgültig ob unser Kristall bei Höhe Normalnull (= 0 m;  $mgh = 0 \text{ eV}$ ) sitzt, auf der Spitze des Mount Everest oder auf dem Mond, oder ob wir ihm mit dem Auto durch die Gegend fahren und damit  $\frac{1}{2}mv^2_{\text{Auto}}$  zusätzliche äußere Energie einbringen.
- Die drei unten gezeigten Systeme sollen auch soweit **geschlossen** sein, daß sich die Zahl der beteiligten Teilchen nicht ändert. Das heißt schlicht, daß das Gas in einem Kasten eingesperrt ist und der Kristall eine feste Größe hat.

Gas	Kristall : Atome	Kristall: freie Elektronen
		
Ein (einatomiges) <b>Gas</b>	Ein <b>Kristall</b>	Ein "Elektronengas"
Die drei Systeme (bei der Temperatur $T$ ) in einer <b>Momentanbetrachtung</b>		
Die Atome (oder auch Moleküle) fliegen mit konstanter Geschwindigkeit (angedeutet durch braune Pfeile) durch den verfügbaren Raum. Dies ist eine <b>Momentaufnahme</b> mit ganz kurzer	Die Atome schwingen in ihrem <b>Potentialtopf</b> (symbolisiert durch Federn) um die Gleichgewichtslage. Dies ist eine <b>Momentaufnahme</b> mit Bezug auf die Geschwindigkeiten mit ganz kurzer Belichtungszeit.	Die Elektronen (oder auch "Löcher") fliegen mit konst. Geschwindigkeit (angedeutet durch braune Pfeile) durch den verfügbaren Raum. Dies ist eine <b>Momentaufnahme</b> mit ganz kurzer Belichtungszeit. Wenige



Belichtungszeit. Wenige <b>Mikro</b> sekunden später sehen die Pfeile überall anders aus, da sich durch Stöße die Geschwindigkeitsvektoren ständig ändern. Das neue Bild ist aber im Prinzip dem alten sehr ähnlich.	Wenige <b>Nanosekunden</b> später sieht im Details alles anders, im Prinzip aber gleich aus.	<b>Pico</b> sekunden später sehen die Pfeile überall anders aus, da sich durch Stöße die Vektoren ständig ändern. Das neue Bild ist aber im Prinzip dem alten sehr ähnlich.
<b>Die drei Systeme im Zeitmittel</b>		
Die Summe der in den individuellen Bewegungen der Atome steckenden <b>inneren Energie</b> $U = \sum \frac{1}{2} m v^2$ ist konstant. Damit kann man einem Atom (und auch Molekül unter Berücksichtigung möglicher Rotationsenergien) eine <b>mittlere Energie</b> zuordnen.	Die in der Schwingung der Atome steckende <b>innere Energie</b> $U = \sum (U_{\text{pot}} + U_{\text{kin}})$ ist konstant. Damit kann man einem Atom eine <b>mittlere Energie</b> zuordnen	Die "irgendwie" in den Elektronen steckende <b>innere Energie</b> $U$ ist konstant.
<b>Die Natur der beteiligten Teilchen</b>		
Die Atome / Moleküle im Gas darf man noch wie klassische "Massenpunkte" behandeln. Aus quantenmechanischer Sicht verhalten sie sich wie <b>Bosonen</b> , d.h. sie dürfen alle denselben <b>Zustand</b> (= Energie) haben	Die Atome im Kristall darf man bezüglich ihrer "Mechanik" noch wie klassische "Massenpunkte" an Federn behandeln. Aus quantenmechanischer Sicht verhalten sie sich wie <b>Bosonen</b> , d.h. sie dürfen alle denselben <b>Zustand</b> (= Energie) haben	Die Elektronen im Kristall unterliegen voll der Quantentheorie. Sie sind <b>Fermionen</b> , max. <b>2</b> ( <b>Spin</b> "rauf" bzw. "runter") können denselben <b>Zustand</b> besetzen.
<b>Verfügbare Zustände / Energien</b>		
Verfügbare Energien bilden ein Kontinuum, beginnend bei $U = 0 \text{ eV}$ , sinnvollerweise für die Geschwindigkeit $v = 0 \text{ cm/s}$ .	Verfügbare Energien bilden ein Kontinuum, beginnend bei $U = 0 \text{ eV}$ , sinnvollerweise für die Schwingungsamplitude $= 0 \text{ cm}$ .	Die verfügbaren Zustände mit den zugehörigen Energien sind i.d.R. diskret; die Zustände sind i.d.R. bezüglich der Energie mehr oder weniger <b>entartet</b> (mehrere unterschiedliche Zustände haben dieselbe Energie). Die Zustände für die hier betrachteten "freien" Elektronen sind in <b>Bändern</b> angeordnet.

**Erste Schlußfolgerung:** Bei allen drei Systemen wird nach hinreichend langer Zeit (**ns . . . ms**) ein **Gleichgewicht** derart erreicht sein, daß folgendes gilt:

- Überall (= in jedem Volumenelement  $dV \gg$  Teilchengröße) ist die Situation **im Mittel** dieselbe, d.h. die Teilchen haben **im Mittel** dieselbe Energie.
- Warum?** Das ist die zentrale Frage! Weil sich denkbare Unterschiede im Laufe der Zeit durch die Wechselwirkung (= Stöße) nivellieren. Schauen wir das System "Gas im geschlossenen Hörsaal" an: Wenn in einer Ecke die Stickstoff- und Sauerstoffmoleküle aus irgendeinem Grund plötzlich viel schneller wären als der Rest, werden sie bei jedem Stoß mit einem langsameren Kollegen **im Mittel** mehr Energie abgeben als aufnehmen – und zwar so lange, bis alle wieder **im Mittel** gleich sind. Für die Elektronen gilt das genauso.
- Das ist uns aus dem täglichen Leben so wohlvertraut, daß wir die Einstellung des so beschriebenen **Gleichgewichts** gar nicht mehr hinterfragen.
- Wir können diesen alltäglichen Sachverhalt, daß sich bei Vorliegen eines **Gleichgewichts** **im Mittel** räumlich und zeitlich nichts mehr ändert, auch so ausdrücken:

**Im Gleichgewicht ist die Besetzung der verfügbaren Energieniveaus **überall** und **immer** dieselbe.**

- Wenn links unten im Gas in einem Volumenelement von ca. **10 nm<sup>3</sup>** im Mittel **234** Atome mit  $\frac{1}{2} m v_1^2$  herumflitzen, **86** mit  $\frac{1}{2} m v_2^2$  und  $v_2 > v_1$ , während es bei  $v_3 > v_2$  nur noch **17** Teilchen sind, dann wird in einem gleichgroßen Volumenelement irgendwo an der Spitze des Ortsvektors  $\underline{r}$  es im Mittel genauso sein.

- Falls wir ein derart definiertes Gleichgewicht haben, ist die innere Energie offenbar **gleichverteilt**.

**Zweite Schlußfolgerung / Definition:** Bei Gleichverteilung der Energie (= Gleichgewicht) erhält die im System steckende konstante innere Energie  $U$  für **klassische Teilchen** einen eigenen Namen. Als **Maß für die innere Energie** benutzen wir das uns bereits bekannte Wort (absolute) "**Temperatur**", immer gemessen in **K** (Kelvin).

- Damit haben wir erstmals den Alltagsbegriffbegriff "**Temperatur**" sauber definiert. Als formale Definition der Temperatur benutzen wir den sogenannten **Gleichverteilungssatz**. Wir kennen ihn schon (wenn auch nicht unter diesem Namen), er lautet:

Bei der (absoluten) Temperatur  $T$  hat **ein** klassisches Teilchen in einem Teilchensystem (Kristall, Gas, ...) **im Mittel** die innere (thermische) Energie

$$U_{\text{Teilchen}} = \frac{1}{2} f k_B T$$

(mit  $f$  = Zahl der Freiheitsgrade für Energieaufnahme).

Auch die Bedeutung des ominösen " **$f$  = Zahl der Freiheitsgrade für Energieaufnahme**" haben wir uns schon angeschaut.

- Wir halten dazu nochmals fest:
  - Für einatomige Gase ist  $f = 3$ , entsprechend der 3 Möglichkeiten, in **x**- **y**- und **z**-Richtung kinetische Energie zu deponieren.
  - Für zwei- oder mehratomige Gase ist  $f > 3$ , weil Energie noch in diverse Rotations- und Schwingungs**zustände** gesteckt werden kann.
  - Für Kristallatome ist  $f = 6$  (dreimal kinetische und dreimal potentielle Energie); vgl. das Bild oben.
- Das ist aber für **ET&IT**-Studis nicht so wichtig. Es reicht vollständig **und** ist erforderlich zu wissen:

**Thermische Energie (Größenordnung von  $U_{\text{Teilchen}}$ ):**

$$U_{\text{Teilchen}} \approx E_{\text{therm}} = k_B T$$

$$E_{\text{therm}}(300 \text{ K}) \approx 1/40 \text{ eV}$$

Zeit für eine Übung:

Übungsaufgabe

**Aufgabe 5.1-1: Mittlere Energien**

## Die Sache mit den Elektronen = Fermionen

Wie ist das nun bei **nicht-klassischen** Teilchen wie unseren **Elektronen**?

# Ganz anders!

- Das Wort "Temperatur" hat für unsere im Kristall herumsausenden Elektronen eine **ganz andere** Bedeutung als für unsere "klassischen" Atome. Das kann man ganz leicht einsehen: Kühlen wir unser "**Elektronengas**" ab, würde die innere Energie bei Gültigkeit des Gleichverteilungssatzes im Extremfall auf (nahezu) null absinken. Das würde aber bedeuten, daß alle Elektronen auf dem niedrigsten Energieniveau (bei  $E = 0$ ) zu sitzen kämen – und damit alle denselben Zustand besetzten. Da aber der Entartungsgrad des Grundzustands immer sehr viel kleiner ist als die Zahl der Elektronen, **geht das nicht!**
- Herr Pauli hat's "verboten"! Das **Pauli-Prinzip** ist absolut unverletzlich; es gilt immer. Die Elektronen **besetzen** deshalb **auch die energetisch höher gelegenen** Niveaus.
- Das hat eine enorm wichtige Konsequenz: Die gesamte Energie der Elektronen geht deshalb **nicht** mit der Temperatur gegen null!
- Aber was bedeutet dann "Temperatur"?**

Statt eine pauschale Temperatur als makroskopischer Kenngröße für das gesamte System anzugeben, ist es notwendig, etwas differenzierter vorgehen. Wir brauchen zur pauschalen Beschreibung eines "Elektronengases" im Kristall **zwei** Größen:

1. Eine **Zahl**, nämlich den Wert der Energie (in **eV**), bei der auch das letzte Elektron für minimale Gesamtenergie (bei **T = 0 K**) untergebracht werden kann. Diese wohldefinierte Energie nennen wir **Fermienergie**; sie ist eine der wichtigsten Kenngrößen für Halbleiter.
2. Eine **Funktion** für die Zahl **z(E)** (oder Dichte **D(E)**, d.h. **z** per **cm<sup>3</sup>**), die uns sagt, wieviele Zustände es bei **E** gibt, d.h. wieviele Elektronen bei der Energie **E** untergebracht werden können. Das ist sowas wie der **Entartungsgrad**.

Diese beiden Systemgrößen werden in so gut wie jeder Gleichung für Halbleiterbauelemente wie Transistoren auftauchen, man kann sich gar nicht früh genug damit vertraut machen.

## Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik

Der berühmte **1. Hauptsatz** der Thermodynamik ist nichts anderes als der uns wohlbekannte **Energieerhaltungssatz**. In den obigen Betrachtungen steckt er schon drin ("Die Summe der in den individuellen Bewegungen der Atome steckenden **inneren Energie** ist konstant").

Die "Berühmtheit" kommt schlicht vom historischen Ballast: Solange völlig unklar war, was "**Wärme**" eigentlich ist, hatte die Thermodynamik eine Sonderstellung **und** ein Problem. Mit "Wärmekraftmaschinen" wie den frühen Dampfmaschinen konnte man einiges machen, es paßte aber nicht so recht zur damals schon bekannten Newtonschen Mechanik. Die entscheidenden Erkenntnisse waren, daß (i) Wärme **Q**, gemessen in Kalorien oder sonstwas, schlicht eine Energieform ist, und daß sie aber (ii) keine Zustandsgröße ist (wie die Temperatur oder die innere Energie), sondern eine Prozeßgröße; dieser **Link** gibt ein paar Hinweise auf die zugehörige Geschichte.

Man kann ihn auch so formulieren

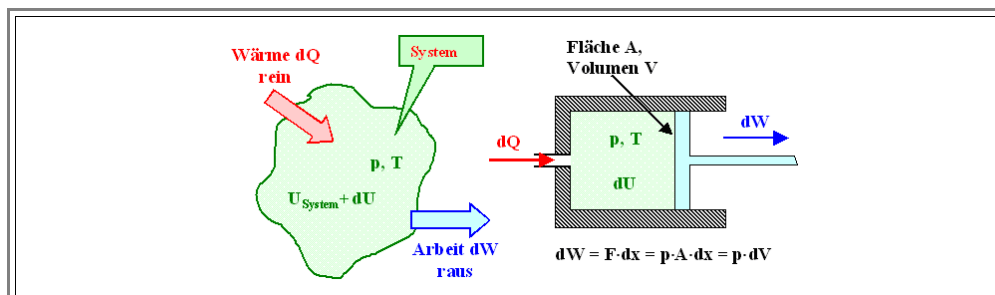
# Es gibt kein Perpetuum Mobile!

Mit  $\Delta U$  = Änderung der inneren Energie **U** des betrachteten Systems bei dem betrachteten Prozeß, **Q** = zugeführte Wärmeenergie, **W** = nach außen geleistete mechanische Arbeit, läßt sich der **1. Hauptsatz** wie folgt formulieren:

$$\Delta U = Q - W$$

Das ist der **Energieerhaltungssatz** unter Einschluß der Wärmeenergie "**Q**". In Worten besagt obige Gleichung:

- Die (resultierende) **Änderung**  $\Delta U$  der im System vorhandenen inneren Energie **U** ist gleich der zugeführten Wärmeenergie **Q** minus der nach außen geleisteten Arbeit **W**.
- Die nach außen geleistete Arbeit resultiert in der Regel aus einer **Volumen**änderung – der paradigmatische Kolben bewegt sich in einem Zylinder, z.B. in der Wärmekraftmaschine Benzin- oder Dieselmotor.
- Statt dem "Änderungs  $\Delta$ " wird oft das "Differenzierungs **d**" des **totalen Differentials** geschrieben, das ist aber nicht so ganz richtig. **Warum** das so ist, kann man sich aus den Links zusammenreimen. Für unsere Zwecke ist der feine Unterschied aber bedeutungslos.



So genau wollen wir das aber hier gar nicht wissen. Wer nur mal sehen will, wie's weitergeht und wie man aus der obigen simplen Gleichung noch allerlei herausholen kann, der betätige den **Link**.

Hier listen wir nur mal kurz die Fragen auf, die uns der **1. Hauptsatz** (auch bei intensiver Pflege) **nicht** beantwortet:

1. Wie ist das mit der **Verteilung** der im System steckenden inneren Energie **U** auf die Elektronen / Fermionen?
2. Allgemeiner: Nach welchem Prinzip ergibt sich der stabile Zustand des Systems (= Gleichgewicht); der **1. Hauptsatz** alleine ist ja mit vielen denkbaren **Mikrozuständen** verträglich.

- In Worten: Der **1. Hauptsatz** verlangt *nur*, daß Energie nicht aus Nichts entsteht oder einfach verschwindet. Es ist ihm aber egal, ob die innere Energie eines Gases nur in **10** Atomen steckt oder gleichverteilt in allen. Es ist ihm auch egal, ob die Atome im "Gleichtakt" fliegen oder vibrieren, oder statistisch ungeordnet. Der schon eingeführte Gleichverteilungssatz folgt also nicht unmittelbar aus dem **1. Hauptsatz**.
  - Wir brauchen ein **2. Prinzip**, das klärt, welche der vielen mit dem **1. Hauptsatz** verträglichen Möglichkeiten wirklich vorliegt.
- Dieses Prinzip ist der **2. Hauptsatz** der Thermodynamik, der im nächsten Unterkapitel behandelt wird. Er dreht sich um den Begriff der **Unordnung** in Systemen, oder wie wir das zukünftig nennen wollen, ihrer **Entropie** .
- Hier die schnellen Fragen:

## Fragebogen

### Schnelle Fragen zu 5.1.1

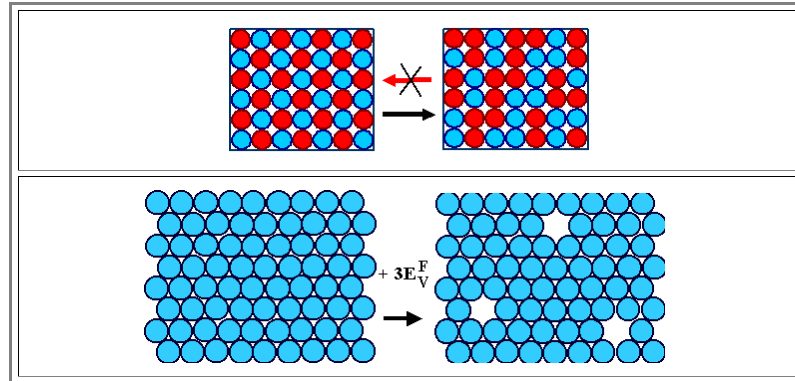
## 5.1.2 Der 2. Hauptsatz und die Entropie

### Unordnung und Entropie

Um ein Gefühl für die Bedeutung von **Unordnung** oder **Entropie** zu entwickeln, betrachten wir mal zwei einfache Beispiele:

1. Einen einfachen Kristall aus zwei Atomsorten **A** und **B**, bei dem die Bindungsenergie zwischen allen Beteiligten immer gleich groß ist, d.h.  $U_{A-A} = U_{B-B} = U_{A-B}$ . Wer das gekünstelt findet, nimmt zwei **verschiedene Isotope** derselben Atomsorte - es kommt nur darauf an, dass wir **A** und **B** unterscheiden können.
2. Einen perfekten Kristall aus einer Atomsorte mit und ohne ein paar Leerstellen

Wie das aussieht, ist hier gezeigt:



Im ersten Fall könnten die **A**- und **B**-Atome vollständig regelmäßig (d.h. in perfekter **Ordnung**) die Gitterplätze besetzen (wie links gezeichnet), sie könnten das aber auch "rein statistisch" in **perfekter Unordnung** tun, wie im rechten Bild (für jeden Platz eine Münze werfen; Kopf = rot, ...).

- Was werden sie denn tun? Der **1. Hauptsatz** sagt dazu gar nichts. Die innere Energie ist für jede der beiden Anordnungen dieselbe, auch dann noch, wenn man die Schwingungen um die Gleichgewichtslage mitnimmt.
- Die Erfahrung sagt aber ganz klar, dass es ziemlich **unwahrscheinlich** ist, perfekte Ordnung zu finden. Spätestens wenn wir noch zulassen, dass die Atome sich (per **Diffusion**) etwas bewegen können, wird Ordnung, falls sie jemals existierte, nicht lange aufrecht erhalten werden können. Die Grundaussage ist also:

**Bei gleicher innerer Energie sind unordentliche Anordnungen der Teilchen des Systems viel wahrscheinlicher als ordentliche Anordnungen.**

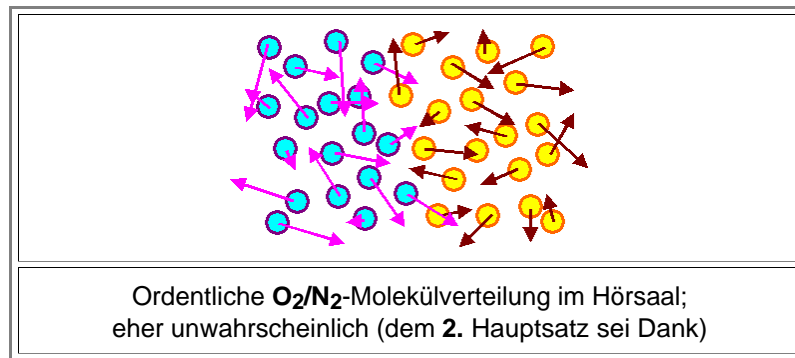
- Das ist eigentlich ziemlich trivial: Es gibt einfach unglaublich viele Möglichkeiten, einen unordentlichen Zustand zu erwürfeln, und nur eine sehr, sehr unwahrscheinliche Möglichkeit, die perfekte Ordnung zu erwürfeln. Anders ausgedrückt: Sehr viele Wege führen vom ordentlichen Ausgangszustand zur Unordnung, aber nur **einer** von sehr vielen Wegen führt vom unordentlichen Zustand zur Ordnung.

Das gilt in noch viel stärkerem Maße für das erste System (ein Gas), das wir im vorhergehenden Unterkapitel angeschaut haben.

- Stellen wir uns zwei Teilchensorten vor (**O<sub>2</sub>** und **N<sub>2</sub>**, **blau** oder **gelb**, ...), dann könnten wir die Teilchen halbwegs ordentlich im gegebenen Volumen unterbringen, indem wir die blauen eher links und die gelben eher rechts halten. Nicht besonders ordentlich, aber definitiv ordentlicher als eine rein statistisch durchgemischte Anordnung. An den Geschwindigkeiten ändern wir nichts, also ist die innere Energie immer dieselbe.
- Das Bild zeigt, wie das aussieht – einfach nur absurd. Gibt's nicht; sowas macht Mutter Natur niemals. Zumindest ist es **sehr unwahrscheinlich**, dass in einem gegebenen Volumen (der Hörsaal) sich alle Stickstoffmoleküle hinten und die Sauerstoffmoleküle alle vorne befinden – und sei es auch nur ganz kurzzeitig! Direkt verboten ist das aber auch nicht.

Wie wahrscheinlich es wäre, ist leicht auszurechnen:

- Teile das verfügbare Volumen in soviel Volumenelemente wie Moleküle vorhanden sind (= **N**). Werfe für jedes Volumenelement eine Münze: Kopf: **O<sub>2</sub>** geht ins Volumenelement, Zahl: **N<sub>2</sub>** geht ins Volumenelement.
- Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit **w(N)**, dass für die Volumenelemente **1, 2, ..., N/2** (mit **N** so um die **10<sup>24</sup>**) immer nur Zahl geworfen wird? Nun ja, **w(N)** ist nicht exakt null, aber schon sehr, sehr klein.



- Wiederum ist offenbar von allen möglichen Anordnungen mit gleicher innerer Energie die mit der größten Unordnung am **wahrscheinlichsten**. Schlicht und ergreifend deswegen, weil es nur wenige Möglichkeiten gibt, eine ordentliche Verteilung zu "würfeln", aber sehr viele Möglichkeiten für Unordnung.
- Jetzt schauen wir uns das Bild des Kristall mit Leerstellen an. Relativ zum perfekten Kristall links hat derselbe Kristall mit drei Leerstellen eine höhere innere Energie – wir mussten dreimal die **Bildungsenergie einer Leerstelle**, also  $3E_V^F$ , hineinstecken, um die Leerstellen zu erhalten.
  - Trotzdem werden wir bei höheren Temperaturen den Kristall voller Leerstellen finden – mit einer Konzentration  $c_V = \exp(-E_V^F/k_B T)$  **wie bereits gehabt**. Mit diesen Leerstellen ist der Kristall definitiv unordentlicher als mit keinen, und sein Grad an Unordnung nimmt mit steigender Leerstellenkonzentration, also mit steigender Temperatur, zu. Leerstellen sind in dieser Betrachtung "unaufgeräumte" Atome.
  - Das ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass das System "Kristall" nicht unbedingt nur den Zustand mit der kleinstmöglichen Energie und gleichzeitig größtmöglichen Unordnung anstrebt, sondern bereit ist, für mehr Unordnung mit etwas mehr Energie "zu bezahlen". Je höher die Temperaturen, umso mehr "wert" scheint Unordnung zu sein.
  - Wenn wir ein bißchen nachdenken, ist das ein generelles Prinzip: mit zunehmender Temperatur steigt die Unordnung von so ziemlich allem (**und** die Energie). Es scheint auf die richtige Balance anzukommen.
- Bei einer bestimmten Temperatur, die wir Schmelzpunkt  $T_m$  nennen, wird das Ganze sogar "makroskopisch" sichtbar:
  - Eine Schmelze ist definitiv eine sehr viel unordentlichere Anordnung von Atomen als ein Kristall mit Defekten. Es braucht aber nicht ganz wenig Energie (die "Schmelzwärme"), um bei  $T_m$  aus einer festen **Phase** eine flüssige zu machen – trotzdem schmelzen die Kristalle!
  - Offenbar ist das System "großer Haufen Atome" aber bereit, am Schmelzpunkt diesen "Energiepreis" zu bezahlen. Der große Gewinn an Unordnung bei der Schmelzpunkttemperatur wiegt die Energieinvestition offenbar auf - es lohnt sich, bei  $T_m$  diese Investition zu machen. Bei kleineren Temperaturen lohnt es sich nicht, deshalb bleibt der Kristall fest.
  - Auch wenn das ein bißchen merkwürdig erscheint: Der Zugewinn an Unordnung, oder wie wir das jetzt nennen wollen, an **Entropie**, ist der **einzige** Grund dafür, dass Materialien schmelzen.
- Das Prinzip, nach dem ein System "entscheidet", was es tut, ist also: **Finde die optimale Balance zwischen minimaler Energie und maximaler Unordnung**.
  - Das zwar ein interessantes aber nutzloses Prinzip, solange wir es nur in Prosa aufstellen. Als Ingenieure wollen wir Dinge berechnen, und dazu benötigen wir wohl oder übel ein **Maß** für die Unordnung, so daß wir sie mit einer Zahl versehen können. Wir wollen nicht mehr nur sagen "mein Zimmer ist heute viel ordentlicher als gestern" sondern "mein Zimmer hat heute eine Unordnung von **17** verglichen mit den gestrigen **132**". Dazu definieren wir die **Entropie** als "quantitatives Unordnungsmaß".

## Quantitative Definition der Entropie

- Für eine "gemessene" Unordnung benutzen wir nur noch den Begriff **Entropie S**, mit der Maßeinheit **eV/K** (**K** = Kelvin). Warum das eine sinnvolle Maßeinheit ist, wird sich in Kürze zeigen.
  - Wie **mißt** man den Grad an Ordnung oder Unordnung in einem System? Eine schwere Frage für die immer noch überwiegend männlichen Ingenieure, obwohl ihre Mütter mit hoher Wahrscheinlichkeit sehr oft versucht haben, ihnen beizubringen, was **Ordnung** ist. Eigentlich ist es ganz einfach:

**Ordnung** heißt:  
Jedes Ding ist an **seinem** Platz.  
Es gibt nur **einen** Platz für jedes Ding.

- Man denke an das perfekt aufgeräumte Zimmer, und man erkennt, daß einerseits die Definition ganz sinnvoll ist, andererseits perfekte Ordnung auch hier einen eher **unwahrscheinlichen** Zustand darstellt.



Im Umkehrschluß bedeutet dies: Es gibt nur eine **einzig**e Möglichkeit, **perfekte** Ordnung einzustellen! Im aufgeräumten Zimmer ist **jedes** Ding an **seinem** Platz, im perfekten Kristall ist jedes Atom an seinem Platz.

Es gibt aber **viele** Möglichkeiten, ein unordentliches Zimmer, einen unordentlichen Schreibtisch oder einen unordentlichen Kristall zu produzieren. Es gibt **sehr viele** Möglichkeiten, **10** dreckige Socken auf die vorhandenen Plätze in Zimmer zu verstreuen - einer auf dem Schreibtisch, einer unter dem Bett, einer hinter der Tür, usw. - aber nur **einen einzigen** richtigen Platz (Hinweis für die Männer: den Wäschekorb).

Es gibt also viele **grundsätzlich äquivalente** Möglichkeiten, Unordnung in einem Zimmer (oder in einem Kristall) zu erzeugen. Diesen Ansatz über die Möglichkeiten kann man verallgemeinern und **quantifizieren**.

Quantifizieren wir mal das Sockenbeispiel: Wir haben **n** Socken und **N** Plätze, auf die wir Socken verteilen können. Damit kann man anfangen zu rechnen.

**Makroskopisch** sind **n** und **N** die beiden **einzig**en Größen, die das Zimmer-Socken-System (**ZS-System**) charakterisieren. Jedes mögliche Wertepaar von **n** und **N** definiert damit einen spezifischen makroskopischen Unordnungszustand, kurz einen **Makrozustand (n, N)** des **ZS-Systems**.

Aber zu jedem möglichen Makrozustand gibt es **viele Mikrozustände** oder Realisierungsmöglichkeiten, zum Beispiel:

Zu dem **ZS-Makrozustand (5,23)** gehört folgende Mikrozustände

1. Socken **Nr. 1** auf Platz **1**, Socken **Nr. 2** auf Platz **2**, ...
2. Socken **Nr. 3** auf Platz **1**, Socken **Nr. 5** auf Platz **2**, ...
3. usw. – aber nicht ad infinitum!

Die Liste hört irgendwann auf, sie läuft von **1.**, **2.**, **3.**, bis zu einer Zahl **p**, die wir mit hinreichend viel **Kombinatorik**-Kenntnissen ausrechnen können.

Nehmen wir jetzt **Leerstellen** statt Socken und einen **Kristall** statt einem Zimmer, dann ist der **Makrozustand** durch die Zahl **n** der Leerstellen und die Zahl **N** der verfügbaren Plätze im Kristall gegeben.

Die **makroskopischen** Eigenschaften des Kristalls hängen **nur** von diesem Makrozustand ab, d.h. von der **Konzentration**  $c_v = n/N$  der Leerstellen. Welcher der vielen möglichen **Mikrozustände** zu einer gegebenen Konzentration realisiert ist, spielt dabei keine Rolle.

Schauen wir uns mal qualitativ an, was für Möglichkeiten wir haben, um Leerstellen im Kristall anzuordnen:

Zum Makrozustand **i = 0**: "**Alle Atome auf ihren Plätzen**"; d.h. es gibt **keine** Leerstellen, oder **(n, N) = (0, N)** gibt es nur **einen** Mikrozustand, eben alle Atome auf ihren Plätzen – perfekte Ordnung!

Zum Makrozustand **i = 1**: "**Eine Leerstelle irgendwo**"; oder **(n, N) = (1, N)** gibt es genau **p<sub>1</sub> = N** Mikrozustände, die Leerstelle kann auf jedem der **N** Plätze sitzen.

Zum Makrozustand **i = 2**: "**Zwei Leerstellen irgendwo**"; oder **(n, N) = (2, N)** gibt es auf jeden Fall **mehr** als **N** Möglichkeiten, d. h. **p<sub>2</sub> > p<sub>1</sub>**; wieviel genau werden wir noch ausrechnen.

Und so weiter. Für **drei** Leerstellen gibt es mehr Mikrozustände als für zwei – die Zahl der Mikrozustände **p<sub>i</sub>** steigt jedenfalls mit **n = i**. Gleichzeitig wird der Kristall immer unordentlicher, so wie ein Zimmer mit **30** verstreuten Socken **noch** unordentlicher ist als eines mit nur **5**.

Wir erkennen:

Die Zahl **p<sub>i</sub>** der möglichen Mikrozustände zum Makrozustand Nr. **i** ist ein quantitatives Maß für den Grad der Unordnung dieses Zustands.

Damit können wir jetzt die **Entropie** **quantitativ** definieren: Das ist die berühmte Formel von **Boltzmann**, die wir hier in leicht vereinfachter Form benutzen:

$$S_i = k_B \cdot \ln p_i$$

Die Größe **k<sub>B</sub>** ist die mit Recht so genannte **Boltzmannkonstante**. Boltzmannkonstante und Entropieformel haben ungefähr den gleichen "Rang" wie Lichtgeschwindigkeit **c** und **E = mc<sup>2</sup>** oder Plancksche Konstante **h** und **E = hν**.

Die **schlechte Nachricht** ist aber: Die obige Entropieformel ist schwierig in der Anwendung. Man muss tief in die Kombinatorik einsteigen und sich vorher noch klar darüber werden, was genau man "kombiniert". Wie groß ist die Entropie von **n** Photonen in einem Spiegelkasten? Sehr schwer zu beantworten – Planck hat beim jahrelangen Nachdenken über diese Frage seine Strahlungsformel gefunden!

Die **gute** Nachricht ist: Meistens ist es nicht erforderlich, die Formel so, wie sie dasteht, zu verwenden. Herr Boltzmann und Kollegen haben eine universelle "Abkürzung" gefunden, die das Ganze ziemlich einfach macht. Bevor wir das aber im nächsten Kapitel kennenlernen, gehen wir zur Übung erst einmal "in die Vollen" und x-en das [Erstellenbeispiel von oben](#) durch.

## Beispiel: Die Entropie von Leerstellen im Kristall

Wir betrachten  $n$  Leerstellen in einem Kristall bestehend aus  $N$  Atomen und berechnen jetzt die Entropie  $S(n)$ .

Mit der Entropieformel  $S_i = k_B \cdot \ln p_i$  von Boltzmann ist das leicht (haha) möglich.

Die Frage ist zunächst, wieviel **Mikrozustände**  $p_i$  es zum **Makrozustand**  $i = "n \text{ Leerstellen verteilt auf } N \text{ Plätze}"$  gibt. Es kann natürlich immer nur **eine** Leerstelle auf einem Platz sitzen. Die Zahl der Mikrozustände ergibt dann das  $p_i$  für die Formel.

Das ist eine Standardaufgabe aus der [elementaren Kombinatorik](#). Die Formel dazu ist leicht herzuleiten; wir betrachten dazu eine Tabelle der Möglichkeiten, beginnend bei  $n=0$ .

$n (= i)$	$p_i =$	Kommentar
0	1	Es gibt genau <b>eine</b> Möglichkeit, <b>keine</b> Leerstelle zu haben: Alle Atome auf ihren Plätzen.
1	$N$	Es gibt $N$ Plätze für die 1. Leerstelle und damit $N$ Mikrozustände.
2	$\frac{N \cdot (N - 1)}{2}$	Es gibt $N$ Plätze für die 1. Leerstelle und noch $N - 1$ Plätze für die 2. Leerstelle. <b>Vertauschen</b> bringt jedoch nichts Neues – die Anordnungen sind <b>ununterscheidbar</b> . Wir müssen also noch durch 2 dividieren.
3	$\frac{N \cdot (N - 1) \cdot (N - 2)}{2 \cdot 3}$	Vertauschen aller 3 Leerstellen bringt nichts neues, da die möglichen Anordnungen alle ununterscheidbar sind, wir müssen deshalb durch $6 = 2 \cdot 3$ dividieren.
...	...	usw.
$n$	$\frac{N \cdot (N - 1) \cdot (N - 2) \cdot \dots \cdot (N - (n - 1))}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot n}$	Wir haben ein offenkundiges Bildungsgesetz. Der Nenner ist per definitionem $n!$ (gesprochen "enn Fakultät").
$n$	$\frac{N \cdot (N - 1) \cdot (N - 2) \cdot \dots \cdot (N - (n - 1))}{n!} \cdot \frac{(N - n)!}{(N - n)!}$	<b>Kleiner Trick:</b> Wir erweitern mit $(N - n)!$ und erhalten:
$n$	$\frac{N!}{n! \cdot (N - n)!} = \binom{N}{n}$	Das ist eine so häufige Formel, dass sie einen eigenen Namen und Symbol hat: $\binom{N}{n} = \text{Binomialkoeffizient}$

Die Entropieformel lautet damit

$$S_n = k_B \cdot \ln \left( \frac{N!}{n! \cdot (N - n)!} \right) = k_B \cdot \left( \ln N! - \ln n! - \ln (N - n)! \right)$$

Sieht geil aus, aber was nützt's? Gemach, wir werden die Nützlichkeit dieser Formel im nächsten Kapitel schon noch sehen. Hier geht es nur darum zu zeigen, dass es "geht" - wenn auch mit Mühe.



## Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

Wir krönen diese Kapitel mit einer noch einfachen Variante des **2. Hauptsatzes der Thermodynamik** :

**Im thermodynamischen Gleichgewicht hat ein System eine möglichst große Entropie**  
*und*  
**Die Entropie eines abgeschlossenen Systems wird nie von alleine kleiner.**

Der erste Satz ist klar, der zweite Satz hat es in sich und muß erklärt werden.

- Der **2. Hauptsatz** definiert **irreversible Prozesse**: Denn ein Prozeß, bei dem die Entropie *zunimmt*, kann offenbar geschehen, der Rückwärtsprozeß jedoch nicht. Die Konsequenz daraus ist:
- Der **2. Hauptsatz** definiert eine Richtung der **Zeitachse**: Auf der Zeitachse kann man sich nur in Richtung *höherer Entropie* bewegen. (Der **2. Hauptsatz** ist im übrigen das *einzigste* Naturgesetz oder Axiom, das eine Zeitrichtung kennt. Wenn man bedenkt, wie fundamental es für uns ist, daß die Zeit immer nur in *eine* Richtung fließt, ist das schon sehr erstaunlich!)
- Der **2. Hauptsatz** definiert den **Wärmetod des Universums**: Irgendwann wird *universelles* Gleichgewicht (im wahrsten Sinne des Wortes) und damit maximale Unordnung erreicht sein. Nichts wird sich mehr ändern - das Universum hat den Wärmetod erlitten.

Man sieht: Der **2. Hauptsatz** hat erheblichen Tiefgang. Wir können das hier aber nur ganz oberflächlich ausloten. Zum Schluss noch eine weitere Formulierung des **2. Hauptsatzes**, die man oft antrifft:

# Es gibt kein Perpetuum Mobile 2. Art!

Was ist ein Perpetuum Mobile **2. Art**? Das beim **1. Hauptsatz** *erwähnte* war dann wohl ein Perpetuum Mobile der **1. Art**?

- So ist es. Ein Perpetuum Mobile **1. Art** generiert Arbeit = Energie aus dem Nichts - das gibt's nicht. (Zumindest ist bislang das Gegenteil nicht bewiesen worden, allem Gerede über esoterische "freie Energie" zum Trotz.)
- Ein Perpetuum Mobile **2. Art** würde Arbeit generieren, indem es aus einem Wärmereservoir (z. B. die Weltmeere) Wärme = Energie entnimmt und vollständig in mechanische Arbeit umwandelt; das Meer muss sich dabei irgendwie abkühlen. Dabei bleibt zwar die Gesamtenergie erhalten, aber die Entropie sinkt.
- Auch das gibt's nicht. Leider.

Man kann das auch so formulieren:

- **1. Hauptsatz**: You can't win.
- **2. Hauptsatz**: You can't even break even.

[Fragebogen](#)

**Schnelle Fragen zu 5.1.2**

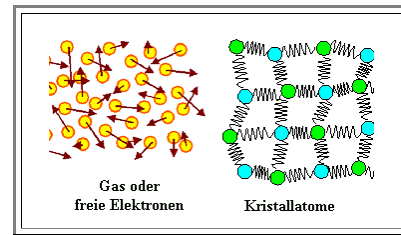
### 5.1.3 Merkpunkte zu Kapitel 5.1 "System, Temperatur, Energie und Entropie"

Ein thermodynamisches System besteht aus einer großen Zahl von Teilchen, die miteinander in Wechselbeziehung in Form von Energieaustausch stehen.

- Es gibt eine definierte Zahl an Möglichkeiten (= **Freiheitsgrade  $f$** ) in den Teilchen, Energie zu "haben" (Bewegung, Rotation, Potential, ...)
- Im Gleichgewicht gilt dann für **klassische** Teilchen der **Gleichverteilungssatz** (= Definition der **Temperatur**).

$$U_{\text{therm}} = \frac{1}{2} f k_B T$$

$$\approx k_B T$$



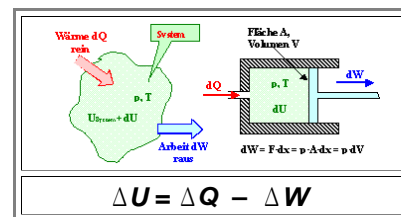
Für  $T \rightarrow 0 \text{ K}$  folgt  $U_{\text{therm}} = 0 \text{ eV}$ ; d. h. alle Teilchen im selbem Zustand  $\Rightarrow$

- Trotzdem ist im Gleichgewicht die Besetzung der vorhandenen Energie-Zustände immer dieselbe.

**Der Gleichverteilungssatz gilt *nicht* für Fermionen!**

Es gilt **immer** der Energieerhaltungssatz = **1. Hauptsatz der Thermodynamik**.

- Der Gleichverteilungssatz folgt **nicht** aus dem 1. Hauptsatz.
- Der 1. Hauptsatz regelt nicht, was mikroskopisch vorliegt, d.h. welche **innere Energien  $U$**  die Teilchen im Mittel haben = welche Energieniveaus durch wieviel Teilchen besetzt sind.
- Es wird ein 2. Prinzip benötigt.



Die **Entropie  $S$**  ist ein quantitatives Maß für **Unordnung**.

- Die Zahl  **$p_i$**  beschreibt die Zahl der mikroskopisch möglichen Anordnungen der Teilchen zum selben Makrozustand  **$i$** .

$$S_i = k_B \cdot \ln p_i$$

#### 2. Hauptsatz:

Im thermodynamischen Gleichgewicht hat ein System eine möglichst große Entropie  
und  
Die Entropie eines abgeschlossenen Systems wird nie von alleine kleiner

- Beispiel:** Leerstellen machen Unordnung. Die zugehörige Entropie kann man (mühsam) ausrechnen.

Entropie von  $n$  Leerstellen und  $N - n$  Atomen

$$S_n = k_B \cdot \ln \left( \frac{M!}{n! \cdot (N - n)!} \right)$$

$$= k_B \cdot \left( \ln M! - \ln n! - \ln (N - n)! \right)$$

## 5.2 Freie Energie und Minimierungsprinzip

### 5.2.1 Minimiere die freie Energie

#### Definition der freien Energie

Wir erinnern uns: Das Prinzip, anhand dessen ein System "entscheidet", was es bei einer bestimmten Temperatur  $T$  tut, ist dies: *Finde die optimale Balance zwischen minimaler Energie  $E$  und maximaler Unordnung  $S$ .*

- Weiterhin ist möglichst viel Unordnung bei höheren Temperaturen wichtiger als bei tiefen. Um das alles möglichst einfach in eine Formel zu packen, definieren wir jetzt eine neue **Zustandsgröße**, die **freie Energie  $G$**  wie folgt:

$$G = U - TS$$

- Puristen sagen an dieser Stelle übrigens nicht "Energie", sondern "**Enthalpie**" – dementsprechend auch nicht "freie Energie", sondern "**freie Enthalpie**"; ET&IT-Studis dürfen die feinen Unterschiede zwischen *Energie* und *Enthalpie* aber ignorieren.

Das Prinzip ist also sehr einfach: Nimm die gesamte innere Energie  $U$  des System und subtrahiere die Unordnung (= Entropie  $S$ ) mal absoluter Temperatur  $T$ . Daß man subtrahiert, ist hochgradig relevant – wie man an den Konsequenzen ersehen kann:

- Nimmt bei konstanter Energie  $U$  und Temperatur  $T$  die Unordnung zu, wird  $G$  kleiner (außer bei  $T = 0 \text{ K}$ ). Nimmt bei konstanter Unordnung  $S$  und Energie  $U$  die Temperatur  $T$  zu, wird  $G$  kleiner – usw.
- Aber:** Nimmt bei konst.  $T$  die Unordnung  $S$  um ein  $\Delta S$  zu, aber nur, wenn die Energie  $U$  auch um ein  $\Delta U$  zunimmt, wird  $G$  größer oder kleiner, je nach Temperatur und der Verknüpfung der  $\Delta U$  und  $\Delta S$ .
- Daraus folgt: Es gibt ein *spezielles*  $\Delta S$ , für das  $G$  (wegen der Verknüpfung mit  $\Delta U$ ) ein **Minimum** hat.

Einfach und allgemein gilt schlicht und ergreifend:

**Ein System ist im (thermodynamischen)  
Gleichgewicht,  
sobald die freie Energie  $G$  minimal ist.**

- Diese Bedingung spiegelt exakt das wieder, was eingangs gesagt wurde: *Finde die optimale Balance zwischen minimaler Energie  $U$  und maximaler Unordnung  $S$ .*

Man kann das auch so formulieren: Für alle Prozesse, die von selbst ablaufen (d. h. ohne daß von außen Energie zugeführt oder sonstwie nachgeholfen wird), gilt:

$$dG = \sum_i \frac{\partial G}{\partial x_i} \cdot dx_i \leq 0$$

- Die  $x_i$  sind dabei die frei gebliebenen Variablen des Systems, d. h. diejenigen, die *nicht* von außen vorgegeben sind (z. B. die Zahl der Leerstellen, das Volumen, was auch immer).
- Diese Gleichung ist auch eine Formulierung des **2. Hauptsatzes**. Es gibt sehr bekannte Wissenschaftler, die diese Gleichung für eine der fundamentalsten Aussagen über die Welt und das Universum halten.

Da alle auftretenden Größen exakt und quantitativ definiert sind, können wir damit **rechnen**! Wie das geht, schauen wir uns gleich mal an:

- Für unsere  $n$  Leerstellen in einem Kristall aus  $N$  Atomen ist die freie Energie eine Funktion der Grundenergie  $U_0$  des Kristalls (= Energie des perfekten Kristalls), der *variablen* Zahl  $n$  der Leerstellen, der Zahl  $N$  der Kristallatome und der Temperatur  $T$ .
- Wir haben  $G = G(n; U_0, N, T) = G(n)$ , da wir  $U_0$ ,  $N$  und  $T$  als *Parameter* verwenden, die das System "gegebener Kristall bei  $T$ " definieren; sie sind keine *freien* Variablen, bezüglich derer unser Kristall ins thermodynamische Gleichgewicht laufen kann. Nur die Zahl  $n$  der Leerstellen kann noch verändert werden, um  $G$  zu minimieren.
- Nimmt man die bereits berechnete Entropie für das Problem und die ebenfalls bekannte Tatsache, daß man zur Bildung von  $n$  Leerstellen die Energie  $n \cdot E^f$  braucht ( $E^f$  ist offenbar die Bildungsenergie einer Leerstelle), bekommt man für die freie Energie des Problems:

$$G(n) = E_0 + n \cdot E^F - k_B T \cdot \ln \frac{N!}{n! \cdot (N-n)!}$$

Alles, was zu tun bleibt, um die Gleichgewichtskonzentration  $c_{GG}=n(T) / N$  der Leerstellen zu erhalten, ist, das Minimum von  $G$  bezüglich der Variablen  $n$  zu finden. Das berechnen wir, wie immer, über

$$\frac{d G(n)}{d n} = 0$$

Jetzt wär's natürlich gut, wenn man (und frau) wüßte, wie man Fakultäten ableitet: Betrachte  $y = x!$  – was ist dann  $dy/dx$ ?

Da "uns" das wahrscheinlich erhebliche Mühen macht, verschieben wir die Mathematik des Problems (es *ist* nur noch Mathe!) auf das nächste Unterkapitel.

Hier schauen wir uns die Mächtigkeit des Prinzips "*Minimiere die freie Energie*" erst mal noch qualitativ an.

## Minimierung der freien Energie und Schmelzen

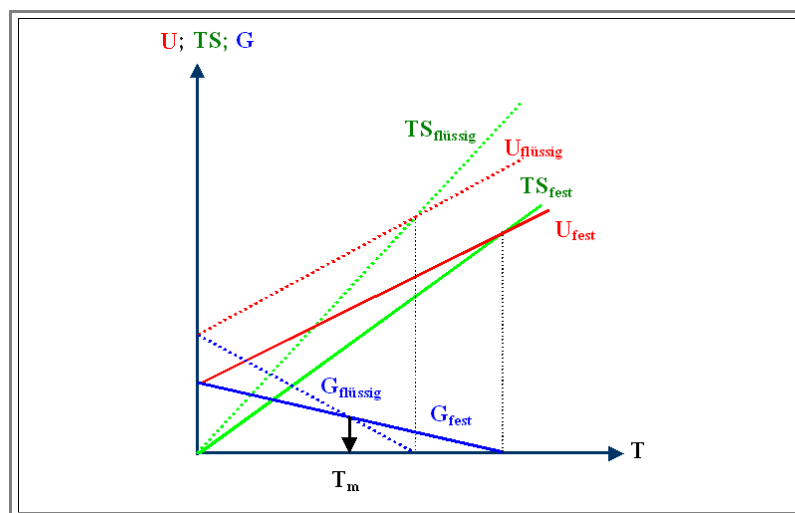
Betrachten wir ein erstes, rein qualitatives Beispiel für die großartigen Möglichkeiten, die in der freien Energie stecken. Wir vergleichen die freie Energie eines beliebigen Materials in *festem* und *flüssigem* Zustand, wobei wir zunächst mal annehmen, daß beide Zustände bei *allen* Temperaturen existieren *könnten*.

Die einzige Variable, die wir zulassen, ist die *Temperatur*  $T$ ; wir haben also  $G=G(T)$ .

In beiden Zuständen oder **Phasen** ist der Faktor  $T \cdot S=0$  für  $T=0$ . Da die Flüssigkeit aber immer der *unordentlichere* Zustand ist, hat sie bei *jeder* endlichen Temperatur eine *größere* Entropie als der feste Zustand;  $T \cdot S$  wird von 0 beginnend für die Flüssigkeit also *schneller* mit  $T$  anwachsen als für den festen Zustand.

Die innere Energie  $U$  ist im flüssigen Zustand ebenfalls immer *größer* als im festen Zustand (Bindungen sind nicht abgesättigt und im optimalen Abstand; die Teilchen haben kinetische Energie); in beiden Fällen wächst  $U$  irgendwie mit  $T$ . (Nicht vergessen:  $T$  ist *ein Maß für die im System steckende Energie!*).

Man erhält also folgendes *prinzipielle* Diagramm; die blauen Kurven sind die beiden freien Energien  $G_{\text{fest}}$  und  $G_{\text{flüssig}}$  (wichtig: nie eine Prinzipzeichnung mit der "Realität" verwechseln!):



- Der Einfachheit halber sind alle Kurven als Geraden gezeichnet und Schnittpunkte für  $U(T)$  und  $T \cdot S(T)$  eingezeichnet (damit kennt man die Nullpunkte von  $G(T)$ ; angedeutet mit den gestrichelten Hilfslinien) und kann die  $G$ -Geraden leicht zeichnen.
- Das ist aber alles völlig irrelevant und vereinfacht nur die Schemazeichnung. Die Schlußfolgerung aus diesem Diagramm gilt für **alle** monoton ansteigenden Funktionen, ob mit oder ohne Schnittpunkte:
- Es existiert immer eine Temperatur  $T_m$ , die **Schmelzpunktstemperatur**, oberhalb der die freie Energie  $G_{\text{flüssig}}$  der flüssigen Phase kleiner ist als  $G_{\text{fest}}$  der festen Phase. Anders ausgedrückt:
- Materialien **schmelzen** bzw. **gefrieren**, weil in der jeweilig stabilen Phase die freie Energie im Vergleich zur Alternative am kleinsten ist. Das ist eine ziemlich weitreichende Vorhersage, die wir hier zwanglos erhalten!
  - Selbstverständlich gelten exakt dieselben Überlegungen für das Verdampfen und andere **Phasenänderungen**.
- Wir können aber noch mehr erkennen: Falls die beiden  $G(T)$ -Kurven sich so flach oder **noch** flacher schneiden, als es in der Zeichnung angedeutet ist, wird die **quantitative** Berechnung von Schmelzpunkten sehr schwierig sein. Denn die Lage des Schnittpunkts zweier sich flach schneidenden Geraden wird sehr stark davon abhängen, wie genau man die Geraden kennt.
- Das ist in der Tat so; Schmelzpunkte ergeben sich aus dem Vorzeichen der Differenz großer Zahlen. Kleinste Änderungen haben große Effekte, und die Berechnung von Schmelzpunkten aus Daten der Atome des Materials ist nach wie vor schwierig und unbefriedigend.
- Damit aber genug der qualitativen Diskussion. Der Ingenieur, insbesondere der **ET&IT** -Ingenieur (von den Ingenieurinnen ganz zu schweigen!), will's **rechnen** ! Im nächsten Unterkapitel!
- Hier die schnellen Fragen:

## Fragebogen

### Schnelle Fragen zu 5.2.1

## 5.2.2 Berechnung der Leerstellendichte und Verallgemeinerung

### Berechnung der Leerstellendichte

Die Formel zur Berechnung der Leerstellendichte im Gleichgewicht haben wir [bereits hergeleitet](#), sie lautete:

$$G(n) = E_0 + n \cdot E^F - k_B T \cdot \ln \frac{M}{n! \cdot (N-n)!}$$

Damit ist die Errechnung der Gleichgewichtszahl an Leerstellen über  $dG(n)/dn = 0$  jetzt eine **mathematische** Aufgabe geworden.

Der schwierige Teil ist  $dS(n)/dn$ , also

$$\frac{dS_n}{dn} = k_B \cdot \frac{d}{dn} \left( \ln M - [\ln n! + \ln (N-n)!] \right)$$

Die mathematische Aufgabe reduziert sich auf die Berechnung von

$$\frac{d [\ln n!]}{dn} + \frac{d [\ln (N-n)!]}{dn}$$

Da man Funktionen mit Fakultäten nicht so recht differenzieren kann (sie sind ja gar nicht stetig), ist es jetzt notwendig, einige Näherungen zu machen:

**Mathematische Näherung:** Anwendung der einfachsten Version der **Stirlingschen Formel** für Fakultäten:

$$\ln x! \approx x \cdot \ln x$$

Diese simple Formel generiert nicht nur einen ganz gut passenden Zahlenwert für nicht zu kleine  $x$ , z.B.  $x = 17$ , sondern produziert auch eine **stetige** Funktion, d.h. sie liefert auch Werte für z.B.  $x = 17,31$ . Was  $17,31!$  bedeuten mag, lassen wir mal offen – aber auf jeden Fall können wir mit dieser Näherung jetzt differenzieren.

**Physikalische Näherung:** Für einen realen Kristall gilt immer:

$$n \ll N$$

$$N - n \approx N$$

Das ist gerechtfertigt, da die Zahl der Leerstellen immer viel kleiner sein wird als die Zahl der Atome.

Weiterhin benutzen wir statt der **Zahl** bzw. **Dichte**  $n$  an Leerstellen auch ihre **Konzentration** (relative Häufigkeit)  $c_V$  über die inzwischen [bekannte Beziehung](#)

$$\frac{n}{N} = c_V = \text{Konzentration von Leerstellen (Index V)}$$

Nochmals: Häufigkeiten wie hier definiert haben **keine** Maßeinheit; ein  $c_V$ -Wert von **0,01** entspricht **1 %** Leerstellen bezogen auf die **Zahl der Atome**. Statt **Prozent** benutzt man aber gerne folgende Abkürzungen:

- ppm=parts per million =  $10^{-6}$
- ppb=parts per billion =  $10^{-9}$

Daß die **englische bzw. amerikanische Billion** der **deutschen Milliarde** ( $= 10^9$ ) und **nicht** der **deutschen Billion** ( $= 10^{12}$ ) entspricht, ist ein Quell ständiger Irrtümer in allen deutschen Zeitungen, aber natürlich nicht bei ET&IT-IngeneurInnen!

Die nun recht einfache Mathematik überlassen wir einer Übungsaufgabe.

## Übungsaufgabe 5.2-1

Berechnung der Gleichgewichtsdichte an Leerstellen

Als Ergebnis erhalten wir für die **Leerstellenkonzentration** im thermodynamischen Gleichgewicht

$$c_V = \exp \left( - \frac{E_V^F}{k_B T} \right)$$

Das ist die in einem [vorhergehenden Kapitel bereits postulierte Formel](#). Aber jetzt haben wir sie aus "first principles" hergeleitet!

Dies bedeutet, daß im *thermodynamischen Gleichgewicht* eine ganz bestimmte Konzentration  $c_V(T)$  an Leerstellen *prinzipiell vorliegt*.

Kristalle ganz *ohne* Leerstellen bei endlicher Temperatur oder mit der falschen Anzahl sind *nicht* im **GG**!

Der jeweilige Wert der Gleichgewichtskonzentration *sinkt exponentiell* mit steigender Bildungsenergie und *steigt exponentiell* mit der Temperatur (Minuszeichen im Exponenten beachten!). Wer [Probleme mit der Visualisierung von Exponentialfunktionen](#) hat, betätigt den Link.

## Verallgemeinerung

Wir können diese ausführliche Betrachtung jetzt sofort verallgemeinern, denn sie gilt analog auch für *andere* atomare Fehlstellen:

Nehmen wir die **Bildungsenergie der Eigenzwischengitteratome**  $E^F(i)$ , haben wir die Gleichung für die *Gleichgewichtskonzentration an Eigenzwischengitteratomen*.

Nehmen wir eine spezifische Energie zur Beschreibung des Einbaus eines Fremdatoms,  $E^L(FA)$ , beschreiben wir damit die **Löslichkeit** eines Fremdatoms, d. h. die optimale Konzentration bei einer bestimmten Temperatur.  $E^L(FA)$  beschreibt dabei die Energie, die man aufbringen muß, um ein Fremdatom ins Gitter einzubauen.

Hier muß man allerdings ein bißchen aufpassen. Während man zur *Erzeugung*, d.h. zum Einbau einer Leerstelle oder eines **ZGA**, *immer* Energie *aufwenden* muß, kann  $E^L(FA)$  auch mal *negativ* sein, d.h. man *gewinnt* Energie durch Einbau eines Fremdatoms (einfach weil Kristallatome manchmal lieber ein Fremdatom als Nachbar haben als eines der eigenen Sorte). Auch kann  $E^L(FA)$  sehr klein sein (d.h. es ist dem Kristall dann ziemlich egal, wer auf den Gitterplätzen sitzt).

Solange die Konzentrationen klein sind, d.h. solange die diversen atomaren Fehlstellenarten sich gegenseitig "nicht sehen", sind alle Konzentrationen einfach additiv - **GG** verlangt nach der jeweils richtigen Konzentration *aller* im System machbaren atomaren Fehlstellen.

In jedem Fall erfordert das *Minimum der freien Energie*, daß eine bestimmte Konzentration an atomaren Fehlstellen vorhanden *ist*. Für hohe Bildungs- oder Löslichkeitsenergien oder niedrige Temperaturen kann diese Konzentration beliebig klein werden, *mathematisch* null wird sie jedoch nie!

*Physikalisch* Null ist eine Konzentration aber spätestens dann, wenn weniger als *ein* atomarer Defekt auf alle Atome des betrachteten Kristalls kommt. Dies ist bei makroskopischen (mit dem bloßen Auge sichtbaren) Kristallen rund und roh bei Konzentrationen von  $c_V \approx 10^{-21}$  der Fall.

Meßtechnisch sind allerdings schon Konzentrationen von  $c_V \leq 10^{-10}$  meist nicht mehr direkt erfaßbar. Das schließt aber *nicht* aus, daß atomare Defekte in derart kleinen Konzentrationen trotzdem noch die Eigenschaften eines Materials beeinflussen können.

Eine weitere of sehr traurige Konsequenz der Minimierung der freien Energie über atomare Fehlstellen ist, dass Kristalle dazu neigen, bei hohen Temperaturen zu verdrecken.

Falls die Einbauenergie  $E^L(FA)$  eines Fremdatoms nicht allzu hoch ist, "möchte" der Kristall bei hoher Temperatur gerne welche "haben". Sind dies Atome verfügbar - sie sind in der Atmosphäre, auf der Oberfläche - baut der Kristall per [Diffusion](#) sie so lange ein, bis er die richtige Gleichgewichtskonzentration hat.

Das Problem ist jetzt nur, dass er den Dreck beim Abkühlen nicht mehr los wird – im Gegensatz zu intrinsischen **AF**, die auch wieder verschwinden können. Das ist *kein* theoretisches Problem, sondern eine nur mit viel Geld zu bekämpfende "Pest" bei jeder Halbleitertechnologie.

Hier die schnellen Fragen:

## Fragebogen

Schnelle Fragen zu 5.2.2



### 5.2.3 Merkpunkte zu Kapitel 5.2 "Freie Energie und Minimierungsprinzip"

Alle thermodynamischen Systeme folgen einem einfachen Minimierungsprinzip (siehe Katen rechts).

In Worten.

- Mache die innere Energie  $U$  so klein als möglich.
- Ziehe davon möglichst viel mit der Temperatur  $T$  gewichtete Unordnung=Entropie  $S$  ab.
- Minimiere die erhaltene **Zustandsfunktion**  $G = U - TS$ ; bei einem entsprechenden Anstieg von  $S$  kann es sich dabei lohnen,  $U$  leicht zu erhöhen.

Es mag sich also lohnen, bei hohen Temperaturen etwas in die innere Energie  $U$  zu "investieren" (z. B. durch Aufbringen der Bildungsenergie von Leerstellen), falls man damit kräftig Entropie bekommt.

Grundsätzlich sind damit Systeme bei höheren Temperaturen unordentlicher als bei niedrigen Temperaturen: Kristalle haben mehr Leerstellen; Festkörper schmelzen!

Beispiel **Leerstellen**:

Aus  $G$ =Minimum folgt  $dG/dn=0$ , daraus

$$c_v = \exp\left(-\frac{E^F}{k_B T}\right)$$

Lässt sich auf **jede** atomare Fehlstelle verallgemeinern.

⇒ Kristalle **wollen** bei hohen Temperaturen verdrecken!

Ein System ist im  
(thermodynamischen)  
Gleichgewicht,  
sobald die **freie Energie**  $G$   
minimal ist.

$$G = U - TS$$

**Ungeheuer wichtig!**

Freie Energie von  $n$  Leerstellen im Kristall aus  $N$  Atomen:

$$G(n) = E_0 + n \cdot E^F - k_B T \cdot \ln \frac{N!}{n! \cdot (N-n)!}$$

## 5.3 Zustandsdichten und Verteilungsfunktionen

### 5.3.1 Die Boltzmann-Verteilung

#### Zustandsdichten

In den vorhergehenden Kapiteln haben wir zwei sehr mächtige Prinzipien kennengelernt, codiert in den simplen Formeln (die man wissen muss!)

$$S_i = k_B \cdot \ln p_i$$

$$G = U - TS$$

Das Rechnen mit diesen Formeln war aber mühsam, dies galt insbesondere für die Entropieformel.

Nun sind aber Atome und Elektronen nicht besonders intelligent, sie haben, ähnlich wie Erstsemester oder Banker, von diesen Formeln noch nie etwas gehört – trotzdem kennen sie für jede Situation die exakte Lösung! Wir stellen uns damit mal die Frage: Was tut so ein Atom oder Elektron *eigentlich*, um ein System, das im Gleichgewicht ist, herzustellen?

Die Antwort, schon oft angeklungen, ist einfach: Das Teilchen "besetzt" einen möglichen Zustand mit einer definierten Energie. Das Wort "**besetzt**" meint damit keinesfalls "irgendwo im Raum zu sitzen", also ortsfest zu sein. Das Gasatom, das den Zustand  $\underline{v} = (34, 16, -321) \text{ m/s}$  besetzt hat, also mit der vektoriellen Geschwindigkeit wie angegeben durch die Gegend fliegt, ist gerade "irgendwo", aber es "sitzt" fest auf dem Energieniveau  $E_1 = \frac{1}{2} m v^2$ .

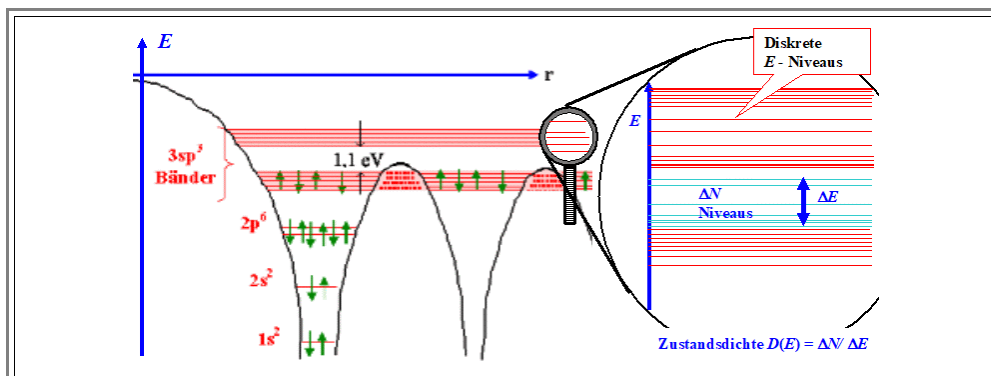
Nimmt man die Komponenten des Geschwindigkeitsvektors  $\underline{v} = (v_x, v_y, v_z)$  als Definition *eines* Zustandes (wie hier geschehen), haben *alle* Zustände, für die  $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = \text{const}$  gilt, offenbar dieselbe Energie, und damit liegt hier *Entartung* vor.

Statt dem Begriff "*Entartung*", der vor allem bei diskreten Energieniveaus sinnvoll ist, definieren wir jetzt eine neue Größe, die **Zustandsdichte**  $D(E)$ . Sie bestimmt im Grunde dasselbe wie die Entartung, aber macht das sehr viel eleganter, insbesondere für sehr dicht benachbarte Energieniveaus oder sogar für Energiekontinua.

Wir definieren einfach für die (differentiell kleine) Zahl der Zustände  $dN(E)$  in einem Energieintervall  $dE$

$$\frac{dN(E)}{dE} = \frac{\text{Zahl der Zustände im Energieintervall von } E \text{ bis } E + dE}{\text{pro cm}^3}$$

Hier ist das Bild dazu – bezogen auf das schon bekannte Bild, das die Entstehung der Energiebänder aus den diskreten Niveaus der Atome beim Silizium zeigt:



Das ist im Grunde sehr einfach. Die Zustandsdichte mal  $dE$  gibt einfach nur die *Zahl* oder, genauer gesagt, *Volumendichte* der **verfügbaren Plätze** in einem (kleinen) Energieintervall  $dE$  an ( $D(E) = dN/dE$ ), die durch die betreffenden Teilchen besetzt werden **können**, und das auch noch pro  $\text{cm}^3$ . Wir haben also sowohl eine Dichte bezogen auf die Energie ( $D(E) = dN/dE$ ) als auch bezogen auf das Volumen.

Zu jedem System gibt es eine Zustandsdichte  $D(E)$ . Wie die damit beschriebene Funktion genau aussieht, ist von System zu System verschieden.  $D(E)$  ist auch nicht unbedingt eine einfache Funktion. Sie kann sehr kompliziert aussehen; häufig (z.B. für Elektronen in Halbleitern) ist sie auch sehr kompliziert. Der [Link](#) zeigt ein Beispiel.

Aber was soll's – die Zustandsdichte ist für ein gegebenes System oder Material (z.B. für die Elektronen in Halbleiterkristallen) eine Material"konstante". Hat man sie einmal berechnet oder gemessen, hat man sie für alle Zeiten.

Unser Problem kann damit neu formuliert werden: Wir haben ein System (wir denken jetzt immer an Halbleiter), dessen Zustandsdichte wir kennen. Die **einzigste** Frage, die man jetzt noch stellen kann, ist:

**Wie verteilen sich die Teilchen des Systems im Gleichgewicht auf die vorhandenen Zustände und damit Energien?**

Haben wir die Antwort einmal gefunden, gilt sie für alle Zeiten, denn im Gleichgewicht ändert sich (im Mittel) per definitionem nichts mehr!

Die Frage lässt sich auch anders stellen. Wir fragen:

**Mit welcher Wahrscheinlichkeit  $w(E)$  ist im Gleichgewicht ein Platz bei der Energie  $E$  mit einem Teilchen des Systems besetzt?**

Die Dichte  $n(E)$  (= Zahl Teilchen pro  $\text{cm}^3$ ) der Teilchen mit Energien zwischen  $E$  und  $E + \Delta E$  ist dann gegeben durch

$$\begin{aligned} n(E) &= \text{Zustandsdichte } \textcolor{red}{mal} \\ &\quad \text{Wahrscheinlichkeit der Besetzung } \textcolor{red}{mal} \\ &\quad \text{Energieintervall} \\ &= D(E) \cdot w(E) \cdot \Delta E \end{aligned}$$

**Das ist eine im Prinzip einfache, aber ungeheuer wichtige Beziehung, die wir noch oft brauchen werden!**

Jetzt aber zu den **guten** Nachrichten:

**1. gute Nachricht:** Mit nur **zwei** Verteilungsfunktionen  $w(E)$  kann man **alle** Systeme auf der Welt (und im gesamten Universum) beschreiben!

Wir brauchen **zwei** Verteilungsfunktionen, denn wir haben **zwei** grundverschiedene Teilchensorten: Die **Bosonen** und die **Fermionen** ! Jetzt sollte man unbedingt noch mal [nachschaauen](#) , worin der fundamentale Unterschied zwischen den beiden Arten besteht! Wir fassen schnell zusammen:

- Auf einem Zustand kann immer nur **ein Fermion** (z.B. ein Elektron) sitzen.
- Auf einem Zustand können **beliebig viele Bosonen** oder klassische Teilchen sitzen.

Dieser fundamentale Unterschied in den Möglichkeiten, sich auf gegebenen Energiplätze zu verteilen, spiegelt sich in der zugehörigen Verteilungsfunktion wider; es gibt also **zwei** davon.

**2. gute Nachricht:** Falls die Teilchen eines gegebenen Systems auf die verfügbaren Plätze (gegeben durch die Zustandsdichte des betreffenden Systems) nach Maßgabe der zuständigen Verteilungsfunktion aufgeteilt sind, ist das System immer und "automatisch" im **Minimum seiner freien Energie** (und damit im Gleichgewicht).

Wenn das mal keine gute Nachricht ist! Nie mehr Kombinatorik mit Fakultäten usw., um Entropien auszurechnen. Aber halt! Haben wir uns statt der Pest jetzt die Cholera eingehandelt? Sind die beiden Verteilungsfunktionen möglicherweise wahnsinnig kompliziert? Sind sie nicht!

**3. gute Nachricht:** Die beiden Verteilungsfunktionen für Fermionen bzw. Bosonen sind mathematisch so einfach, wie es gerade noch geht, um die benötigte Funktionalität darstellen zu können.

**4. gute Nachricht:** Oft, d. h. unter Umständen, die wir noch genauer anschauen werden, kann man diese beiden Verteilungsfunktionen in sehr guter Näherung durch **eine einzige** mathematisch noch einfachere Verteilungsfunktion beschreiben, nämlich der für **klassische** Teilchen – und das ist die **Boltzmann-Verteilung**, die wir etwas weiter unten ausführlich einführen.

**Klassische Teilchen** gibt es "eigentlich" ja gar nicht. Mit dem hier gegebenen Hintergrund können wir sie aber sehr einfach definieren:

**"Klassische" Teilchen sind Bosonen oder Fermionen unter Umständen,  
bei denen die  
Boltzmann-Verteilung  
zur näherungsweisen Beschreibung vollkommen ausreicht.**

Es wird jetzt Zeit, diese Verteilungsfunktionen so weit als erforderlichlich zu konkretisieren.

## Die Boltzmann-Verteilung für klassische Teilchen

Die Überschrift sagt es schon: Klassische Teilchen gehorchen der **Boltzmann-Verteilung**, der wir im übrigen schon mehrfach begegnet sind.

Hier ist der entsprechende Teil aus dem Kapitel "[4.2.2 Diffusion mit atomaren Fehlstellen und Ficksche Gesetze](#)":

Falls ein "thermodynamisches System"		wie ein Kristall
verschiedene angeregte Energiezustände $E_i$		
relativ zum Grundzustand $E_0$ hat		
(mit $E_0$ = Zustand mit der kleinsten Energie),		$:= 0$ = alle Plätze mit Atomen besetzt
dann ist im thermodynamischen Gleichgewicht		
die Zahl der "Teilchen" $N_i$		wie z.B. Leerstellen = Atome "weg"
bei der Energie $E_i$		= Bildungsenergie $E^F$
gegeben durch		

$$\frac{N_i}{N_0} = \exp \left( - \frac{E_i}{k_B T} \right)$$

Falls die weitaus überwiegende Zahl der Teilchen auf dem **Grundniveau** (per definitionem bei  $E = 0 \text{ eV}$ ) sitzt, kann man das noch vereinfachen zu

$$N_i = N_{\text{total}} \cdot \exp \left( - \frac{E_i}{k_B T} \right)$$

Mehr braucht eigentlich nicht gesagt zu werden. Einige Beispiele haben wir im Vorgriff auf die grundlegende Thermodynamik, die wir hier kurz anschauen, schon behandelt, nämlich

- [Konzentration atomarer Fehlstellen](#)
- [Diffusion atomarer Fehlstellen](#)

Weitere Beispiele werden folgen!

Da wir die Verteilungsfunktion für **Bosonen** (die sog. **Bose-Einstein-Verteilungsfunktion**) nicht brauchen werden, lassen wir sie einfach weg.

Damit bleibt nur noch, die Verteilungsfunktion für **Fermionen** zu bestimmen, die wir unbedingt brauchen werden. Das werden wir im nächsten Unterkapitel tun.

### 5.3.2 Die Fermi-Dirac-Verteilung

#### Die Grundlagen zur "Ableitung" der Fermi-Dirac-Statistik

Was genau ist die Frage? Als **ET&IT**-Studis wollen wir in erster Linie wissen, wie sich die Elektronen der Halbleiterkristalle auf die Energiebänder verteilen, die wir immer bekommen, wenn wir aus einzelnen Atomen einen Kristall machen.

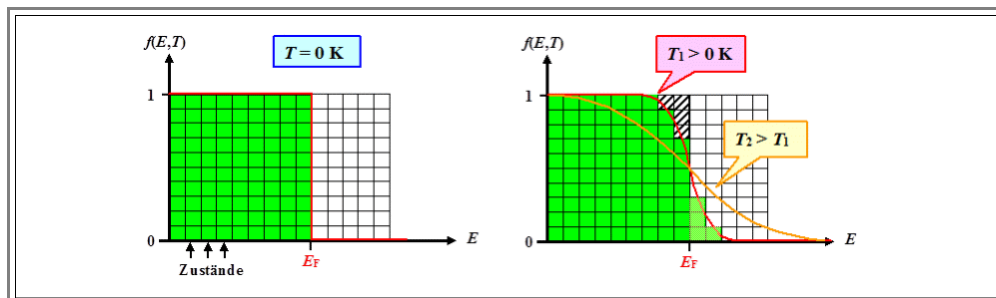
Dazu sollte man sich vielleicht nochmal das betreffende [Potentialbild](#) anschauen.

Als Einstieg in die Thematik betrachten wir ein Modellsystem mit **konstanter** Zustandsdichte. Wir geben **10** Plätze pro **eV** über den ganzen Energiebereich vor (d.h.  $D = 10 \text{ eV}^{-1}$  (wir schenken uns das  $\text{m}^{-3}$  in der Dimension)). In dieses System stecken wir **90** Elektronen. Wir könnten auch  $D = 10^{11} \text{ eV}^{-1}$  und  $10^{12}$  Elektronen (oder jede beliebige andere sinnvolle Kombination) nehmen, aber das muss dann jemand anders zeichnen.

Also immer wieder: Prinzipzeichnungen nicht mit der "Realität" verwechseln!

Wir schau'n dann mal, was bei  $T = 0 \text{ K}$  und  $T > 0 \text{ K}$  in unserem System **passiert**.

In jedem Zustand, gekennzeichnet durch eine Energie  $E$ , kann man also maximal **10** Elektronen unterbringen. In Diagramm entspricht **ein** Platz für **ein** Elektron damit einem Kästchen.



Die Verteilung der Elektronen auf die Zustände bei  $T = 0 \text{ K}$  ist klar.

Für ein [Minimum der freien Energie](#)  $G$  ist jetzt nur die Energie zu minimieren, da in  $G = E - TS$  der Entropieterm  $= 0$  ist. Das machen wir, indem wir erst mal alle Plätze bei der niedrigsten Energie besetzen, dann alle Plätze bei der zweitniedrigsten Energie usw, bis wir alle **90** Elektronen energiegünstigst untergebracht haben - so wie oben links gezeigt.

Bei **irgendeiner** Energie sitzt das "letzte" Elektron. Dieser Energie geben wir einen Namen, sie heißt ab sofort **Fermienergie**  $E_F$ . Auch das kam [schon mal](#) vor. Per definitionem sind bei  $T = 0 \text{ K}$  alle Zustände bis zur Fermienergie besetzt; danach ist alles leer.

Für ein **gegebenes System** (d.h. wir kennen die Zustandsdichte und die Zahl der Teilchen), z. B. ein Stück **Si**-Kristall, liegt die Fermienergie damit fest, man kann sie als einen **Materialparameter** betrachten.

Jetzt schauen wir uns mal an, wie ordentlich oder unordentlich wir die Elektronen verteilt haben.

Insgesamt gibt es offenbar genau **eine** Möglichkeit, alle **90** Elektronen unterhalb der Fermienergie unterzubringen.

Wir haben also größtmögliche **Ordnung** erzeugt, da wir nur einen [Mikrozustand](#) haben, um die gewünschte Anordnung mit minimaler Energie zu realisieren. Das ist gleichbedeutend mit einem Zustand minimaler Entropie. Bei  $T = 0 \text{ K}$  ist das ja auch "in Ordnung".

Jetzt machen wir mal das gleiche Spielchen bei einer **endlichen** Temperatur  $T_1$ . Dann liegt aber im Minimum der freien Energie etwas Unordnung vor - bei möglichst minimaler Energieerhöhung.

"Unordnung" bedeutet hier, aus einem besetzten Energieniveau einige Elektronen herauszunehmen und diese (ungern, aber notgedrungen) auf bisher unbesetzten Niveaus bei **höheren** Energien unterzubringen. Das schafft insofern Unordnung, da wir jetzt mehr als eine Möglichkeit haben, um z. B. **8** bzw. **2** Elektronen auf den verfügbaren **10** Plätzen (bei einer bestimmten Energie) unterzubringen.

Es ist klar, daß wir das Herausnehmen bei den **höchsten** besetzten Energieniveaus machen und die freigesetzten Elektronen auf die **niedrigsten** unbesetzten Niveaus bringen - das minimiert den Energie"preis" für die Transaktion. Qualitativ wird das so aussehen, wie mit der **roten** Kurve gezeigt - wir haben insgesamt vier Elektronen umgeordnet.

Die **orangefarbene** Kurve zeigt das Ganze bei noch höherer Temperatur und deshalb mit noch mehr Unordnung. Offenbar wird die Einhüllkurve (= unsere gesuchte Verteilungsfunktion) mit steigender Temperatur immer "weicher".

Dass wir jetzt zunehmend Unordnung erzeugen, ist auch klar. Die Elektronen um die Fermienergie herum sind nicht mehr ordentlich aufgeräumt; je weicher die Einhüllkurve = Verteilungsfunktion um die Fermienergie herum wird, desto mehr Unordnung wird erzeugt.

Das war's dann auch schon. Die im Bild oben gezeigten rote / orangefarbene Kurven stellen ganz offensichtlich die gesuchte Verteilungsfunktion dar. Diese Verteilungsfunktion nennen wir **Fermi-Dirac-Verteilung** oder in Kurzform schlicht **Fermi-Verteilung**.

- Wir haben aber ein kleines Problem, erkennbar wenn wir das Bild rechts betrachten: Bei  $T = 0 \text{ K}$  ist die Fermiverteilung unstetig; sie macht einen *Sprung* von  $w(E < E_F) = 1$  auf  $w(E > E_F) = 0$ . Bei höheren Temperaturen macht sie den Übergang stetig wie gezeigt.
- Welche mathematische Funktion  $w(E; E_F, T)$  kann das leisten? Wiederum ist die echte Variable die Energie  $E$ ;  $E_F$  und  $T$  sind Systemparameter. Noch genauer gesagt, ist eigentlich  $E - E_F$  die Variable, denn es kommt immer nur dieser Ausdruck vor.
- Ein bißchen komplizierter als die Boltzmannverteilung ist die *Fermiverteilung* wohl schon. Da sie fundamental ist, bezeichnen wir sie auch nicht mehr mit  $w(E; E_F, T)$ , sondern mit  $f(E; E_F, T)$ . Aber genug des Vorspiels: Die Fermiverteilung ist wie folgt definiert:

$$f(E; E_F, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1}$$

- Keine beliebig einfache Funktion, aber die *einfachste*, die das tut, was nötig ist! Man muss diese Formel nicht unbedingt auswendig können, man muss sie aber auf jeden Fall qualitativ zeichnen können!

Wir machen das ganze nicht zum Spaß: Fermiverteilung und Fermienergie sind *fundamental* für Halbleiterbauelemente, wir werden uns deshalb die Eigenschaften der Fermiverteilung in nächsten Unterkapitel auch noch etwas genauer anschauen.

Hier sind die schnellen Fragen:

[Fragebogen](#)

Schnelle Fragen zu 5.1.2

### 5.3.3 Eigenschaften der Fermi-Verteilung

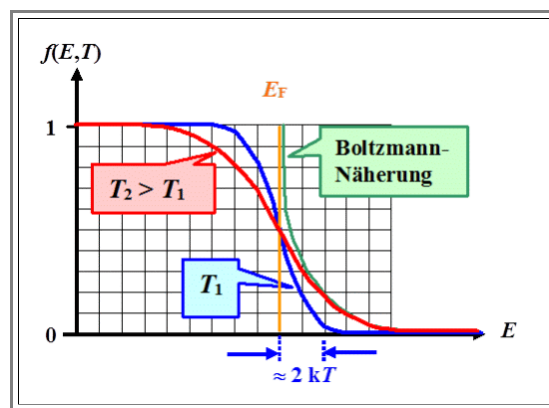
Zunächst betrachten wir das Grenzverhalten für  $T \rightarrow 0 \text{ K}$ . Das sollte beim Überschreiten der Fermienergie eine abrupte Stufe von 1 auf 0 ergeben.

Wir bekommen in einer Fallunterscheidung:

$$\begin{aligned} \text{für } E - E_F = \Delta E < 0 : \quad f(E, 0\text{K}) &= \frac{1}{\exp(-\infty) + 1} = 1 \\ \text{für } E - E_F = \Delta E > 0 : \quad f(E, 0\text{K}) &= \frac{1}{\exp(+\infty) + 1} = 0 \end{aligned}$$

Das ist genau das, was wir brauchen.

Es ist nun verhältnismäßig einfach, die Fermiverteilung für eine gegebene Temperatur und Fermienergie auszurechnen. Man erhält Kurven wie folgt:



Das Rechteck bei  $T = 0 \text{ K}$  bekommt mit steigender Temperatur zunehmend eine weiche Flanke; genau so, wie wir es uns [überlegt hatten](#).

Der "weiche" Bereich oder die "**Aufweichungszone**" hat dabei eine Breite von ungefähr  $4 k_B T$ . Auch das entspricht der Vorhersage - aber jetzt können wir es ausrechnen; wir werden das auch in einer Übungsaufgabe tun.

Eine weitere Eigenschaft wird unmittelbar sichtbar (oder ausrechenbar):

$$f(E = E_F, T) = \frac{1}{2}$$

Die Fermienergie liegt per definitionem bei der Energie, bei der die Wahrscheinlichkeit, dass die Elektronen die Plätze dort besetzen, gleich  $1/2$  ist. Das ist eine viel bessere, weil allgemeinere **Definition der Fermienergie**, die wir noch oft brauchen werden. Sie ist vollständig kompatibel mit unserer [alten Definition](#), nur besser.

Wir können weiterhin vermuten, daß der "**Hochenergieschwanz**" der Fermiverteilung, also die Wahrscheinlichkeit, dass Plätze bei  $E \gg E_F$  besetzt sind, durch die [Boltzmannverteilung](#) approximiert werden kann; auch das ist oben eingezeichnet.

Das läßt sich leicht zeigen: Für  $E - E_F \gg k_B T$  gilt in der Tat:

$$f(E, T) \approx \exp\left(-\frac{E - E_F}{k_B T}\right)$$

Das ist die Boltzmannverteilung, nur der Energienullpunkt liegt jetzt bei  $E_F$ . Dass diese Beziehung stimmt, wird in der folgenden Übungsaufgabe geprüft.

## Übung 5.3-1

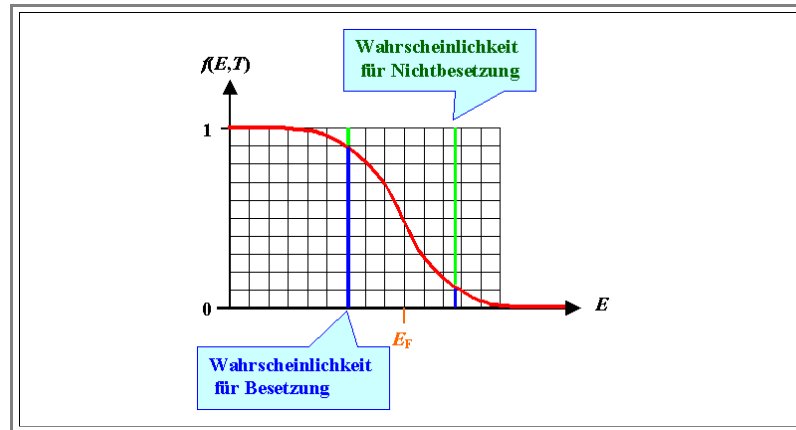
### Eigenschaften der Fermiverteilung

Zum Schluß noch eine auf den ersten Blick etwas seltsam anmutende Beziehung, die wir aber noch oft brauchen werden:

- Die Wahrscheinlichkeit  $w_h$  dafür, daß ein Platz bei der Energie  $E$  *nicht* mit einem Elektron besetzt ist (wir auf diesem Platz sozusagen ein "*Loch*" [engl. "hole"] haben), ist gegeben durch

$$w_h = 1 - f(E, T)$$

- Wir schauen uns das noch schnell in einer Graphik an:



Damit haben wir jetzt ein mächtiges Werkzeug, um den elektronisch bedingten Eigenschaften der Materialien und insbesondere der Halbleiter nachgehen zu können. Denn *elektronische* Eigenschaften kommen von dem, was die *Elektronen* im Kristall so treiben, und die sind nun mal *Fermionen*.

- Das ist übrigens auch gut so: Falls sie Bosonen wären, hätten wir arge Probleme (die damit anfangen, dass es uns gar nicht geben würde).

Hier sind die schnellen Fragen:

## Fragebogen

### Schnelle Fragen zu 5.3.3



### 5.3.4 Merkpunkte zu Kapitel 5.3 "Zustandsdichten und Verteilungsfunktionen"

Alle Systeme sind durch eine **Zustandsdichte**  $D(E)$  gekennzeichnet

- $D(E)$  wäre für ein diskretes Energieniveau der **Entartungsgrad**.
- Die Zustandsdichte ist eine "doppelte" Dichte: **1.** bezüglich der Energie, und **2.** bezüglich des Volumens (trivial).
- $[D] = \text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$

$$D(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{\text{Differentielle Zahl } dN \text{ der Zustände im Energieintervall } [E, E + dE] \text{ pro cm}^3}{dE}$$

Bei gegebener Zustandsdichte entscheidet **nur** die Besetzung der dadurch gegebenen Energieniveaus darüber was das System "tut".

- Zum Gleichgewicht, d.h. dem Minimum der freien Energie  $G = U - TS$ , gehört eine bestimmte Besetzungssystematik.
- Die Grund- und Schlüsselfrage ist:  $\Rightarrow$

**Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Platz bei der Energie  $E$  besetzt ist?**

(für gegebene Parameter wie Temperatur  $T$ , Teilchengesamtzahl  $N_0$ , ...)

Die Antwort auf diese Frage muss eine **Verteilungsfunktion** sein

- Es gibt genau **zwei** Verteilungsfunktionen  $w(E)$ :
- eine für **Bosonen** und eine für **Fermionen**.

**Bose-Einstein-Verteilungsfunktion (für Bosonen):**

Es können beliebig viele Teilchen = Bosonen auf einem Platz sitzen  
(z.B. alle bei  $E = 0 \text{ eV}$  bei  $T = 0 \text{ K}$ )

**Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion für Fermionen (z. B. Elektronen):**

Es können maximal 2 Elektronen = Fermionen (Spin rauf und runter) auf einem Platz sitzen  
(z.B. **nicht** alle bei  $E = 0 \text{ eV}$  bei  $T = 0 \text{ K}$ )

Damit ergibt sich als Haupt- und Grundformel für die Konzentration  $n(E)$  an Teilchen bei der Energie  $E \Rightarrow$

$$n(E) = \frac{\text{Dichte der Plätze } mal \text{ Wahrscheinlichkeit der Besetzung } mal \text{ Energieintervall}}{1} = D(E) \cdot w(E) \cdot \Delta E$$

Uns interessiert nur die Fermi-Verteilung: wir nennen sie immer  $f(E; E_F, T)$

- Wir haben eine Funktion der Energie  $E$  mit der Temperatur  $T$  und der Fermienergie  $E_F$  als Parameter.
- Die Fermienergie ist eine Systemgröße. Sie ist diejenige Energie, bei der die Wahrscheinlichkeit einer Besetzung  $= 1/2$  ist. (Bei  $T = 0 \text{ K}$  und einer kontinuierlichen Zustandsdichte entspricht das der Energie, bei der das letzte Elektron untergebracht werden kann.)

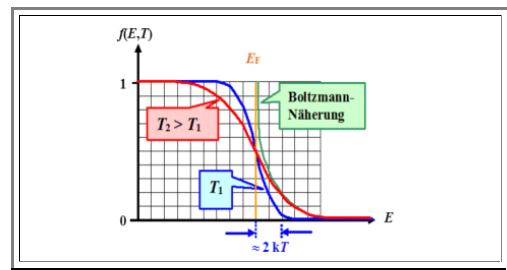
$$f(E; E_F, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1}$$

$$f(E = E_F) = 1/2$$

Der Graph der Fermiverteilung sieht - leicht erratbar - so aus ⇒

Die folgende Eigenschaft macht das Arbeiten mit der Fermiverteilung einfach:

- Die "Aufweichungszone" ist  $\approx 4 k_B T$  breit.
- Für den "Hochenergieschwanz", d. h. für Energien einige  $k_B T$  oberhalb der Fermienergie, kann die Boltzmann-Näherung verwendet werden:



$$f(E, T) \approx \exp \left( - \frac{E - E_F}{k_B T} \right)$$

- Die Boltzmann-Näherung bedeutet immer: Die Teilchen können jetzt "*klassisch*" beschrieben werden.

Die Quintessenz des Ganzen ist:

**Die Verteilung von Teilchen auf die verfügbaren Energieplätzen mit der *Fermiverteilung* oder, in klassischer Näherung, mit der *Boltzmannverteilung*, beschreibt immer den Zustand kleinster freier Energie und damit *thermodynamisches Gleichgewicht* (bei der gegebenen Temperatur  $T$ ).**

## 5.4 Zusammenfassungen zu Kapitel 5

### 5.4.1 Merkpunkte zu Kapitel 5 "Grundzüge von Thermodynamik und Statistik"

Ein thermodynamisches System besteht aus einer großen Zahl von Teilchen, die miteinander in Wechselbeziehung in Form von Energieaustausch stehen.

- Es gibt eine definierte Zahl an Möglichkeiten (= **Freiheitsgrade**  $f$ ) bei den Teilchen, Energie zu "haben" (Translationsbewegung, Rotation, Schwingung, Potential, ...)
- Im Gleichgewicht gilt dann für **klassische** Teilchen der **Gleichverteilungssatz** (= Definition der **Temperatur**).

$$U_{\text{Freiheitsgrad}} = \frac{1}{2} k_B T$$

$$U_{\text{Teilchen}} = \frac{1}{2} f k_B T$$

Für  $T \rightarrow 0 \text{ K}$  folgt  $U_{\text{Teilchen}} = 0 \text{ eV}$ ; d. h. alle Teilchen im selbem Zustand  $\Rightarrow$

- Trotzdem ist im Gleichgewicht die Besetzung der vorhandenen Energie-Zustände immer dieselbe.

Es gilt **immer** der Energieerhaltungssatz = **1. Hauptsatz der Thermodynamik**.

- Der Gleichverteilungssatz folgt **nicht** aus dem 1. Hauptsatz.
- Der 1. Hauptsatz regelt nicht, was mikroskopisch vorliegt, d.h. welche **innere Energien**  $U$  die Teilchen im Mittel haben = welche Energieniveaus durch wieviel Teilchen besetzt sind.
- Es wird ein 2. Prinzip benötigt.

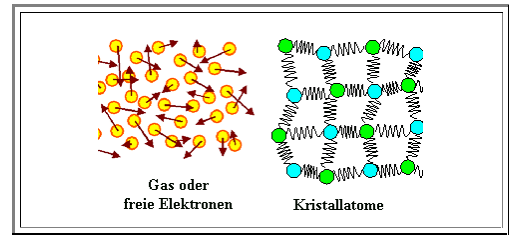
Die **Entropie**  $S$  ist ein quantitatives Maß für **Unordnung**.

- Die Zahl  $p_i$  beschreibt die Zahl der mikroskopisch möglichen Anordnungen der Teilchen zum selben Makrozustand  $i$ .

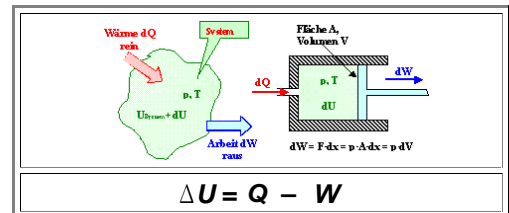
#### 2. Hauptsatz:

Im thermodynamischen Gleichgewicht hat ein System eine möglichst große Entropie  
und  
Die Entropie eines abgeschlossenen Systems wird nie von alleine kleiner

- Beispiel:** Leerstellen machen Unordnung. Die zugehörige Entropie kann man (mühsam) ausrechnen.



Der **Gleichverteilungssatz** gilt **nicht** für Fermionen



$$S_i = k_B \cdot \ln p_i$$

Entropie von  $n$  Leerstellen und  $N - n$  Atomen

$$S_n = k_B \cdot \ln \left( \frac{M!}{n! \cdot (N - n)!} \right)$$

$$= k_B \cdot \left( \ln M! - \ln n! - \ln (N - n)! \right)$$

Alle Systeme folgen einem einfachen Minimierungsprinzip:

In Worten.

- Mache die innere Energie  $U$  so klein als möglich.
- Ziehe davon möglichst viel mit der Temperatur  $T$  gewichtete Unordnung = Entropie  $S$  ab.
- Minimiere die erhaltene **Zustandsfunktion**  $G = U - TS$ .

Es mag sich daher lohnen, bei hohen Temperaturen etwas in innere Energie  $U$  zu "investieren" (z. B. durch Aufbringen der Bildungsenergie von Leerstellen, falls man damit kräftig Entropie bekommt).

Grundsätzlich sind damit Systeme bei höheren Temperaturen unordentlicher als bei niedrigen Temperaturen: Festkörper schmelzen!

Ein System ist im (thermodynamischen) Gleichgewicht, sobald die **freie Energie  $G$**  *minimal* ist.

$$G = U - TS$$

**Ungeheuer wichtig!**

Beispiel **Leerstellen**:

Aus  $G = \text{Minimum}$  folgt  $dG/dn = 0$ , daraus

$$c_r = \exp\left(-\frac{E^F}{k_B T}\right)$$

Lässt sich auf **jede** atomare Fehlstelle verallgemeinern.  
 $\Rightarrow$  Kristalle **wollen** bei hohen Temperaturen verdrecken!

Freie Energie von  $n$  Leerstellen im Kristall aus  $N - n$  Atomen

$$G(n) = E_0 + n \cdot E^F - k_B T \cdot \ln\left(\frac{N}{n! \cdot (N - n)!}\right)$$

Alle Systeme sind durch eine **Zustandsdichte  $D(E)$**  gekennzeichnet:

- $D(E)$  wäre für ein diskretes Energieniveau der **Entartungsgrad**.
- Die Zustandsdichte ist eine "doppelte" Dichte: **1.** bezüglich der Energie und **2.** bezüglich des Volumens (trivial).
- $[D] = \text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$

$$D(E) = \frac{dN}{dE} = \text{Differentielle Zahl } dN \text{ der Zustände im Energieintervall } (E, E + dE) \text{ pro cm}^3$$

Bei gegebener Zustandsdichte entscheidet **nur** die Besetzung der dadurch gegebenen Energieniveaus darüber, was das System "tut".

- Zum Gleichgewicht, d.h. dem Minimum der freien Energie  $G = U - TS$ , gehört eine bestimmte Besetzungssystematik.
- Die Grund- und Schlüsselfrage ist:  $\Rightarrow$

**Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Platz bei der Energie  $E$  besetzt ist?**

(für gegebene Parameter wie Temperatur  $T$ , Teilchengesamtzahl  $N_0$ , ...)

Die Antwort auf diese Frage ist eine **Verteilungsfunktion**.

Es gibt genau **zwei** Verteilungsfunktionen  $w(E)$ ,

eine für **Bosonen** und eine für **Fermionen**.

Damit ergibt sich als Haupt- und Grundformel für die Konzentration  $n(E)$  an Teilchen bei der Energie  $E \Rightarrow$

Uns interessiert nur die Fermi-Verteilung; wir nennen sie immer  $f(E; E_F, T)$ :

Wir haben eine Funktion der Energie  $E$  mit der Temperatur  $T$  und der Fermienergie  $E_F$  als Parametern.

Die Fermienergie ist eine Systemgröße. Sie ist diejenige Energie, bei der die Wahrscheinlichkeit einer Besetzung  $= 1/2$  ist. (Bei  $T = 0 \text{ K}$  und einer kontinuierlichen Zustandsdichte entspricht das der Energie, bei der das letzte Elektron untergebracht werden kann.)

$$f(E = E_F) = 1/2$$

Der Graph der Fermiverteilung sieht - leicht erratbar - so aus  $\Rightarrow$

Die folgenden Eigenschaften machen das Arbeiten mit der Fermiverteilung einfach:

Die "Aufweichungszone" ist  $\approx 4 k_B T$  breit.

Für den "Hochenergieschwanz", d. h. für Energien einige  $k_B T$  oberhalb der Fermienergie, kann die Boltzmann-Näherung verwendet werden:

$$f(E, T) \approx \exp \left( - \frac{E - E_F}{k_B T} \right)$$

Die Boltzmann-Näherung bedeutet immer: Die Teilchen können jetzt **"klassisch"** beschrieben werden.

Die Quintessenz des Ganzen ist:

### Bose-Einstein-Verteilungsfunktion (für Bosonen):

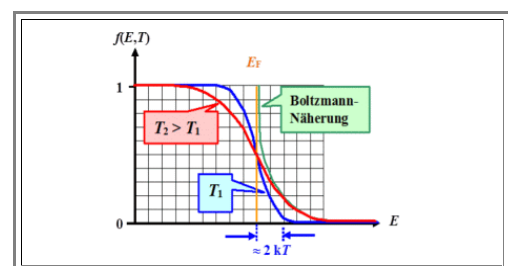
Es können beliebig viele Teilchen = Bosonen auf einem Platz sitzen  
(z.B. alle bei  $E = 0 \text{ eV}$  bei  $T = 0 \text{ K}$ )

### Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion für Fermionen (= Elektronen):

Es können maximal 2 Elektronen = Fermionen (Spin rauf und runter) auf einem Platz sitzen  
(z.B. **nicht** alle bei  $E = 0 \text{ eV}$  bei  $T = 0 \text{ K}$ )

$$\begin{aligned} n(E) &= \text{Dichte der Plätze} \cdot \text{Wahrscheinlichkeit der Besetzung} \\ &= D(E) \cdot w(E) \cdot \Delta E \end{aligned}$$

$$f(E; E_F, T) = \frac{1}{\exp \left( \frac{E - E_F}{k_B T} \right) + 1}$$



Die Verteilung von Teilchen auf die verfügbaren Energieplätzen mit der **Fermiverteilung** oder, in klassischer Näherung, mit der **Boltzmannverteilung**, beschreibt immer den Zustand kleinster freier Energie und damit **thermodynamisches Gleichgewicht** (bei einer gegebenen Temperatur  $T$ ).

## 5.4.2 Was man wissen muss

- Begriffe wie **System**, Ensemble – mindestens die drei Beispiele (Gas, Kristall-Atome; Kristall-Elektronen) sollte man nachvollziehen können.
- Den Begriff des **thermodynamischen Gleichgewichts**.
  - Einmal qualitativ (nichts ändert sich mehr, es können keine Ströme vorliegen,...)
  - Einmal quantitativ: System ist im absoluten Minimum der freien Energie  $G = U - TS$ .
- **Gleichverteilungssatz**:  $U_{\text{Freiheitsgrad}} = \frac{1}{2} k_B T$  pro Freiheitsgrad – unabhängig von der Art des Freiheitsgrades (Translation, Rotation, Schwingung).
  - Ungefähre Vorstellung, was  $f = \text{Freiheitsgradanzahl}$  bedeutet (Beispiel Gasmolekül oder Kristallatom).
  - Konkrete Vorstellung, was **innere Energie**  $U$  bedeutet.
  - Definition der **Temperatur**  $T$  anhand von  $U_{\text{Teilchen}} = \frac{1}{2} f k_B T$  (mittlere innere Energie pro Teilchen).
- **1. Hauptsatz** = Energieerhaltungssatz ("es gibt kein Perpetuum mobile").
  - Standardformulierung  $\Delta U = Q - W$  ist Bilanzgleichung (Änderung "Energiekontostand" = Differenz "Wärme rein minus Arbeit raus").
  - 1. Hauptsatz regelt **nicht**, welcher **Mikrozustand** wirklich vorliegt.
  - Gefühl für **Makro**- und **Mikrozustände**: Beispiel  $n$  Leerstellen (Index  $V = \text{"vacancy"}$ ) in  $N$ -Atom-Kristall. **Makrozustand** = Wertepaar  $n, N$  oder  $c_V = n/N$ . **Mikrozustand** = jede konkrete Anordnung mit  $c_V$  (Leerstelle Nr. 1 auf Platz 17, ...).
- Begriff der **Entropie** als Maß der **Unordnung** mit Definitionsgleichung

$$S_i = k_B \cdot \ln p_i$$

- Dabei ist  $p_i$  = Zahl der Mikrozustände zum selben Makrozustand  $i$ . Im Zweifel Leerstellenbeispiel anschauen.
- Zum Rechnen braucht man **Stirlingformel**  $\ln x! \approx x \cdot \ln x$ .
- Begriff der **freien Energie**  $G = U - TS$  und das zugehörige **Minimumprinzip** für Gleichgewicht (muss sitzen!).
  - Beispiel der steigenden Leerstellenkonzentration mit  $T$  und Beispiel "**Schmelzen**" muss (qualitativ) gekannt werden.
- Formulierungen des **2. Hauptsatzes** sollte man der Spur nach kennen:
  - Im thermodynamischen Gleichgewicht hat ein System eine möglichst große Entropie.
  - Die Entropie eines abgeschlossenen Systems wird nie von alleine kleiner.
  - $dG \leq 0$  für "selbstablaufende" Prozesse.
  - (Es gibt kein Perpetuum Mobile der 2. Art.)
- Die Berechnung der Leerstellenkonzentration als **Beispiel** für den Umgang mit 2. Hauptsatz, Entropieformel und freier Energie - mit der offensichtlichen Übertragbarkeit auf alles mögliche (Zwischengitteratome, Fremdatome, ...).
- Die Abstraktion von **System** = irgendwie gegebenes **Energieschema** ist essentiell.
- "Irgendwie" gegebenes Energieschema heißt:
  - Mein System hat auf einer Energieskala bei der Energie  $E$  [genauer: im Energieintervall  $(E, E + \Delta E)$ ] eine definierte Anzahl (genauer Dichte  $D = \text{Zahl pro cm}^3$ ) an Plätzen für die Teilchen des Systems.
  - Damit kommt man zum Schlüsselbegriff der **Zustandsdichte**  $D(E) = \Delta n / \Delta E = dN/dE$ . Das ist immer eine sinnvolle Größe, da selbst in rein quantenmechanischen Systemen, in denen die Energieniveaus diskret sind, diese für **große** Systeme (z. B. sichtbarer Kristall) immer so dicht zusammenliegen, dass sie als Kontinuum beschrieben werden können.
  - In diesem Zusammenhang **unbedingt** die **Entstehung der Energiebänder** aus den diskreten Niveaus der Atome rekapitulieren und verinnerlichen.
- Die zentrale Beziehung ist:

$$\begin{aligned}
 & \text{Zustandsdichte } \textcolor{red}{\text{mal}} \\
 n(E) &= \text{Wahrscheinlichkeit der Besetzung } \textcolor{red}{\text{mal}} \\
 & \text{Energieintervall} \\
 & = D(E) \cdot w(E) \cdot \Delta E
 \end{aligned}$$

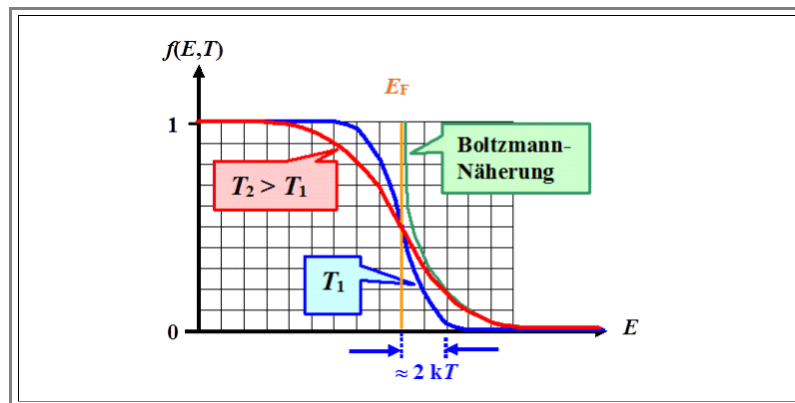
Was man unbedingt wissen muss:  $w(E)$  heißt **Verteilungsfunktion**; es gibt genau zwei Verteilungsfunktionen für **alles** in diesem Universum:

- Die **Bose-Einstein**-Verteilungsfunktion für **Bosonen**.
- Die **Fermi-Dirac**-Verteilungsfunktion für **Fermionen**.

Das **ist** so, da sich wg. des **Pauli-Prinzips** Fermionen ganz anders auf vorhandene Plätze verteilen als Bosonen. Im Zweifel überlegen, was bei  **$T = 0 \text{ K}$**  passieren würde.

Wichtig ist zu verstehen, dass beide Verteilungsfunktionen für große Energien (d. h. Energien mehrere  $k_B T$  oberhalb der des Grundniveaus bzw. der Fermienergie) durch die klassische **Boltzmannverteilung**  $N(E)/N(E_0) = \exp[-\Delta E/(k_B T)]$  angenähert werden können.

Dieses Bild zur **Fermiverteilung** muß man verinnerlicht haben:



Die wesentlichen Eigenschaften der **Fermiverteilung**  $f(E; E_F, T)$  muß man verstanden und verinnerlicht haben: Kurvenform als Funktion der Temperatur, Größe des Aufweichungsintervalls, Fermienergie  $E_F$  aus  $f(E = E_F) = 1/2$ , Wahrscheinlichkeit für Nichtbesetzung  $= 1 - f(E; E_F, T)$ .

## Zahlen und Formeln

Unbedingt erforderlich:

**Anmerkung:** In der Regel reichen "Zehner"-Zahlen. Genauere Werte sind in Klammern gegeben.

Zahlen neu			
Größe		Zehnerwert	Besserer Wert
Avogadrokonstante	$\approx$	$10^{24} \text{ mol}^{-1}$	$6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$



Zahlen alt			
Größe		Zehnerwert	Besserer Wert
Bildungs- und Wanderungsenergie Leerstelle	$\approx$	1 eV	ca. (0,5 . . . 5) eV
$(k_B T)_{RT}$	$\approx$	1/40 eV = 0,025 eV	
Typische Gitterkonstante $a$	$\approx$	1 Å = 0,1 nm	2 Å . . . 5 Å
Größe eines Atoms (Durchmesser)	$\approx$	1 Å = 0,1 nm	1 Å . . . 3 Å
Photonenenergie (sichtbares) Licht	$\approx$	1 eV	(1,6 . . . 3,3) eV
Schwingungsfrequenz Atome im Kristall	$\approx$	$10^{13}$ Hz	

Formeln neu	
Entropie $S$	$S_i = k_B \cdot \ln p_i$
Freie Energie $G$	$G = U - TS$
Stirling-Formel	$\ln x! \approx x \cdot \ln x$
Dichte Teilchen bei $E$ ( $w(E)$ : Besetzungswahrscheinlichkeit)	$n(E) = D(E) \cdot w(E) \cdot dE$
Boltzmann-Näherung an Fermiverteilung $f(E)$ für $E - E_F \gg k_B T$	$f(E) \approx \exp \left( - \frac{E - E_F}{k_B T} \right)$
Innere Energie pro Freiheitsgrad (Gleichverteilungssatz; einzelnes Teilchen)	$U_{\text{Freiheitsgrad}} = \frac{1}{2} k_B T$

Formeln alt	
Boltzmannfaktor (Wahrscheinlichkeit für $E$ )	$\exp[-E/(k_B T)]$
Boltzmannverteilung ( $E_0$ : Grundzustandsenergie)	$\frac{n(E)}{n(E_0)} = \exp\left(-\frac{E - E_0}{k_B T}\right)$
Leerstellenkonzentration ( $E_V^F$ : Bildungsenergie)	$c_V = \exp[-E_V^F/(k_B T)]$
Sprungrate $r$ atomarer Defekte ( $E^M$ : Wanderungsenergie)	$r = v_0 \cdot \exp[-E^M/(k_B T)]$
Diffusionsstromdichte $j_{\text{Diff}}$ (Vektor!)	$j_{\text{Diff}} = -D \nabla n$
Diffusionslänge $L$	$L = (D\tau)^{1/2}$
Coulombpotential	$U_{\text{Cou}} = \frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r}$
Beziehung Kraft $\underline{F}(r)$ — Potential $U(r)$	$\underline{F}(r) = -\nabla U(r)$
Mech. Spannung $\sigma$ , Dehnung $\epsilon$ , E-Modul $E$	$\sigma = \frac{F}{A}$ $\epsilon = \frac{l(\sigma) - l_0}{l_0}$ $E = \frac{d\sigma}{d\epsilon}$
Mittlere thermische Energie eines klassischen Teilchens (innere Energie; Def. der Temperatur)	$U_{\text{Teilchen}} = \frac{1}{2} f k_B T$ <p>(<math>f</math>: Anzahl der Freiheitsgrade)</p>

**Thermische Energie**  
**(Größenordnung von  $U_{\text{Teilchen}}$ )**

$$E_{\text{therm}} = k_B T$$
$$(U_{\text{Teilchen}} \approx k_B T)$$

## **6. Dielektrika und Optik**

### **6.1 Warum Dielektrika wichtig sind**

#### 6.1.1 Feldstärke, Stromdichte und Zeitkonstanten

#### 6.1.2 Was wir über Dielektrika gerne wissen möchten

#### 6.1.3 Merkpunkte zu Kapitel 6.1 "Warum Dielektrika wichtig sind"

### **6.2 Elektrischer Durchbruch**

#### 6.2.1 Effekte und Mechanismen

#### 6.2.2 Merkpunkte zu Kapitel 6.2 "Elektrischer Durchbruch"

### **6.3 Polarisierung und Polarisationsmechanismen**

#### 6.3.1 Ein paar wichtige Begriffe und Definitionen

#### 6.3.2 Polarisationsmechanismen

#### 6.3.3 Verallgemeinerung des Begriffs "Dielektrikum"

#### 6.3.4 Merkpunkte zu Kapitel 6.3 "Polarisationsmechanismen"

### **6.4 Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante**

#### 6.4.1 Der Grundversuch

#### 6.4.2 Der Frequenzgang der (komplexen) Dielektrizitätskonstante für Resonanz

#### 6.4.3 Der Frequenzgang der (komplexen) Dielektrizitätskonstante für Relaxation

#### 6.4.5 Merkpunkte zu Kapitel 6.4 "Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante"

### **6.5 Optik mit komplexem Brechungsindex**

#### 6.5.1 Was man wissen möchte und was man wissen kann

#### 6.5.2 Merkpunkte zu Kapitel 6.5 "Optik mit komplexem Brechungsindex"

### **6.6 Weiterführende Hinweise und Links**

#### 6.6.1 Was es noch so alles gibt

### **6.7 Zusammenfassungen zu Kapitel 6**

#### 6.7.1 Merkpunkte zu Kapitel 6 "Dielektrika und Optik"

#### 6.7.2 Was man wissen muss

## 6. Dielektrika und Optik

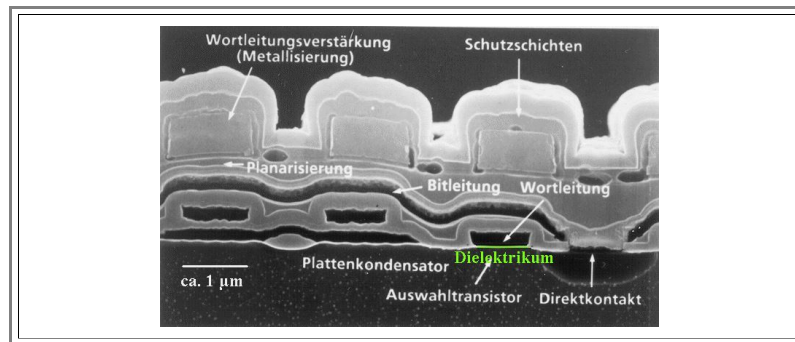
### 6.1 Warum Dielektrika wichtig sind

#### 6.1.1 Feldstärke, Stromdichte und Zeitkonstanten

##### Was für einen Chip wirklich wichtig ist

Im Bild unten sehen wir den Querschnitt durch eine Speicherzelle eines **1 Mbit** Speichers (**DRAM**), ca. Baujahr **1986**. Heutzutage sieht das ganz anders und ca. einen Faktor **5** kleiner aus; dummerweise kann man dann aber nicht mehr so leicht das Wesentliche sehen:

- Das **Dielektrikum** (also ein *Isolator*; hier grün markiert) zwischen dem "Gate" des Transistors (mit "Wortleitung" bezeichnet, also jedenfalls ein Leiter) und dem **Si** Substrat (ein Halbleiter, aber doch noch leitend), ist recht dünn. Hier so um **10 nm**; die Strichdicke oder selbst die weißen Partien im **REM** Bild) geben hier nicht die wirkliche Dicke wieder).

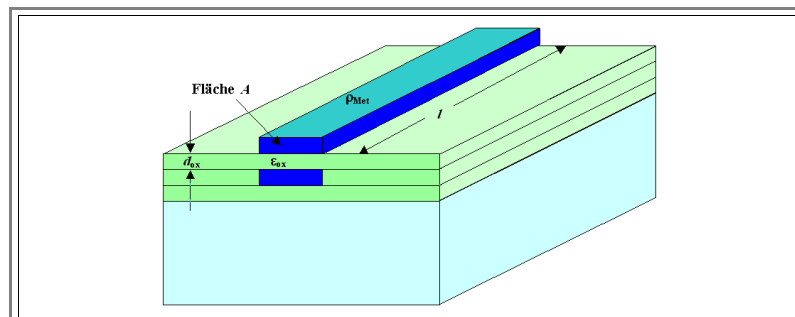


- Die **Feldstärke  $E$**  in einer Schicht der Dicke  $d$  mit angelegter Spannung = Potentialdifferenz  $U$  (man denke an den Plattenkondensator) ist bekanntlich  $E = U/d$ .
- Wie groß ist denn so die Feldstärke in typischen Dielektrika des täglichen Lebens und in unserem Chip? Was hält ein dielektrisches Material so aus? Es ist jetzt *wichtig*, dass jeder und jede sich den ersten Teil der folgenden Übung anschaut und zumindest ein bißchen nachdenkt!

### Übung - Schnelle Fragen

#### Aufgabe 6.1-1

- Erraten! Die **Feldstärken**, die in Materialien in einem Chip auftreten, sind *viel* größer als im täglichen elektrotechnischen Leben! Und das, obwohl die **Spannung**, mit der ein Chip betrieben wird, nur ein paar Volt beträgt!
- Für **Strom** und **Stromdichte** gilt dasselbe. Die Graphik unten zeigt zwei typische **Leiterbahnen** auf einem **IC**. Der in einer Leiterbahn fließende Strom liegt allenfalls im  $\mu A$  Bereich. Interessant ist die **Stromdichte**, d. h. die **A/cm<sup>2</sup>**.
- Es ist Zeit, auch darüber kurz nachzudenken!

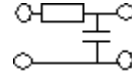


- Wenden wir uns einer anderen Frage zu. Wir nehmen mal an, die untere Leiterbahn im Bild oben liegt gerade auf Potential **0 V**, d.h. auf Masse. In die obere Leiterbahn speisen wir ein Rechtecksignal ein. Sagen wir **+ 3 V** für **5 ns**. Was kommt hinten raus?
- Wem das nicht auf Anhieb klar ist möge bedenken, dass die beiden Leiterbahnen zusammen einen **parasitären Kondensator** darstellen, den wir zwar nicht wollen, aber trotzdem haben. Außerdem ist zwischen Eingang und Ausgang der ohmsche **Widerstand der Leiterbahn**.
- Das schreit nach einer Übung!

## Rechenübung

### Aufgabe 6.1-2

### Warum Dielektrika wichtig sind



OK - der **ET&IT** Ingenieur weiß auch ohne Übung, dass wir eine Schaltung der Art vorliegen haben, und dass die **Zeitkonstante**  $\tau = RC$  die **Grenzfrequenz**  $f_{\max}$ , d.h. die maximale Frequenz mit der Information übertragen werden kann, auf ungefähr  $f_{\max} \approx 1/\tau$  limitiert.

- In der Kapazität steckt die **relative Dielektrizitätskonstante**  $\epsilon_r$ ; für das in solchen Fällen übliche **SiO<sub>2</sub>** gilt  $\epsilon_r(\text{SiO}_2) \approx 3.7$ .
- Damit wissen wir auch, wie man die relative Dielektrizitätskonstante (**DK**) mißt: Steck das Zeug in einen **Plattenkondensator** mit Plattenfläche **A** und Plattenabstand **d**. Seine Kapazität wird dann von  $C_0 = \epsilon_0 \cdot A/d$  auf  $C_{\text{mat}} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot A/d$  ansteigen

Damit haben wir uns schon zwei hinreichend gute Gründe erarbeitet, warum Dielektrika und Dielektrizitätskonstanten in der **ET&IT** wichtig sind. Es gibt aber noch viel mehr Gründe; wir zählen mal die wichtigsten auf:

- "Dielektrikum" ist *erstmal* nur ein anderes Wort für **Isolator**. Ohne Isolatoren keine **ET&IT**. Es sind aber nicht alle Isolatoren gleich - auf die Eigenschaften des Dielektrikums kommt es schon an. **IC** Technik ist mindestens so viel "Dielektrikumstechnik" wie Halbleitertechnik.
- Dielektrizitätskonstanten sind wichtig für alle **Kondensatoren** – absichtliche oder unabsichtliche (= parasitäre). Die **parasitären Kapazitäten** in **ICs** limitieren jetzt schon die **Grenzfrequenzen**. Dielektrika mit kleineren Dielektrizitätskonstanten werden verzweifelt gesucht!
- Die Grundstruktur des **MOS** Transistors beruht kritisch auf seinem "Gate" Dielektrikum. Hier liegt der Schlüssel zu immer kleineren und schnelleren Transistoren!
- Der **Mikrowellenofen** nutzt die dielektrischen Eigenschaften des (relativ schlechten Isolators) "Wasser".
- **Piezoelektrische** und **ferroelektrische** Materialien, ohne die keine Elektronik (und kein modernes Autos) mehr auskommt, sind spezielle Dielektrika..
- Die gesamte **Optik** incl. der optischen Nachrichtenübertragung über **Glasfasern** mit **Lasern** beruht auf dem Brechungsindex **n** der optischen "**Gläser**". Für **n** gilt aber die untenstehende extrem einfache Gleichung, die die "Optik" zurückführt auf die dielektrischen Eigenschaften des Materials

$$n^2 = \epsilon_r$$

Wir sollten also mal überlegen, was wir über Dielektrika eigentlich wissen *möchten* oder *müssen*.

## Fragebogen

### Schnelle Fragen zu 6.1.1

## 6.1.2 Was wir über Dielektrika gerne wissen möchten

Wenn man die Sache mit den Feldstärken in Dielektrika kapiert hat, ist die erste Frage, die sich stellt, ganz offenbar:

**1. Frage:** Welche maximale oder **kritische Feldstärke  $E_{krit}$**  hält ein gegebenes Dielektrikum so gerade noch aus. Wie lange? Von was hängt es ab? Gibt es z. B. Unterschiede zwischen einkristallinem und amorphem Quarz oder "Volumen-" oder "Dünnschicht"-Quarz?

Wenn wir als nächstes mal die nachfolgende Tabelle anschauen, ist klar, warum es "**Tantal-Kondensatoren**" gibt und warum **Bariumtitanat** bei Billigkondensatoren so beliebt ist. Die zweite Frage wird damit aber auch klar:

Statisches $\epsilon_r$ (Gleichspannung)								
Gebräuchliche Isolatoren		Halbleiter		Ionenkristalle		Flüssigkeiten / "Exoten"		
<b>SiO<sub>2</sub></b>	3,7	<b>C</b>	5,7	<b>NaCl</b>	5,9	<b>H<sub>2</sub>O</b>	0° C	88
							100° C	55
<b>Porzellan</b>	2 - 6	<b>Si</b>	12,0	<b>LiF</b>	9,01	<b>Eis</b>		100
<b>Glas</b>	3,7 - 10	<b>Ge</b>	16,0	<b>LiBr</b>	13,25	<b>Methanol</b>		32,6
<b>PVC</b>	1,4	<b>SiC</b>	6,7	<b>LiJ</b>	16,85	<b>Feuchte Erde</b>		29
<b>Polyethylen (PE)</b>	2,4	<b>GaP</b>	8,4	<b>NaF</b>	5,05	<b>Bariumtitanat BaTiO<sub>3</sub></b>		10 <sup>3</sup> - 10 <sup>4</sup>
<b>Paraffin</b>	2,2	<b>ZnO</b>	4,6	<b>NaBr</b>	6,28	<b>Tantalpentoxid Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>		27

**2. Frage:** Welche (atomaren) Mechanismen bestimmen die **Dielektrizitätskonstante** eines Materials? Im Detail interessiert vielleicht auch noch die Variationsbreite von  $\epsilon_r$  für ein gegebenes Material - offenbar kann sie ja stark schwanken, je nach genauer Zusammensetzung (Beispiel "Glas"), interner Struktur oder Gefüge (Beispiel **BaTiO<sub>3</sub>**) und Temperatur (Beispiel Wasser).

Ein Blick auf die nachfolgende Tabelle macht jetzt ein Problem klar:

Frequenzabhängiges $\epsilon_r$ von Wasser	
Frequenz	$\epsilon_r$
0 Hz	88
2,5 GHz	77
10 GHz	30
$\approx 10^{15}$ Hz (optische Frequenzen)	1,77
$\rightarrow \infty$ Hz	1

**3. Frage:** Wie ist und was bestimmt die offenbar kräftige **Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten**? Dass sie grundsätzlich mit steigender Frequenz abzunehmen scheint, kann man sich wie folgt klarmachen:

Der Brechungsindex aller gängigen optischen Materialien liegt so um die **1,5** - dazu gehört ein  $\epsilon_r = 1,5^2 = 2,25$ . Den höchsten Brechungsindex im Sichtbaren hat der Diamant mit  $n = 2,42$ , d. h. der höchste  $\epsilon_r$ -Wert im Sichtbaren liegt bei **5,86**.

Drei einfache und griffige Fragen - und ein riesiges Programm, wenn man das richtig ernst nimmt. Tun wir aber nicht, sondern wir betrachten nur mal das Grundsätzliche.

Hier noch die schnellen Fragen:

## Fragebogen

**Schnelle Fragen zu 6.1.2**



### 6.1.3 Merkpunkte zu Kapitel 6.1 "Warum Dielektrika wichtig sind"

**Spannung  $U$**  und **Strom  $I$**  sind aus Materialsicht bedeutungslos, was zählt ist **Feldstärke  $E$**  und **Stromdichte  $j$** .

In **Dielektrika** = Isolatoren fällt die Spannung ab. Das Dielektrikum wird durch das elektrische Feld polarisiert.

Dielektrika werden gebraucht für:

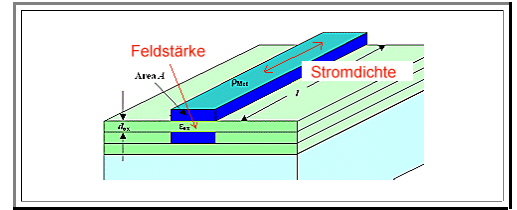
- Generelle **Isolierung** - von **nm** dicken "Gateoxiden" in **IC's** zu **cm** dicken Hochspannungsisolatoren.
- **Kondensatoren** - nicht nur als Bauelemente sondern auch in unerwünschten **parasitären** Kapazitäten.
- Kritischer Teil von **MOS Transistoren**.
- Erwärmen mit Mikrowellen.
- Als **Piezo** Materialien und **Elektrete** für viele Anwendungen.
- Als **optische** Materialien ("Linse" bis Glasfaser und Laser).

Der **Brechungsindex  $n$**  als bestimmende Kenngröße der Optik ist direkt mit der (relativen) Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_r$  verknüpft.

Der **DC** Wert der Dielektrizitäts"konstanten" für Wasser ist  $\epsilon_r(\text{H}_2\text{O}) \approx 80$ ; der Brechungsindex von Wasser ist aber  $n(\text{H}_2\text{O}) \approx 1,3$ . Der größtmögliche Brechungsindex im Sichtbaren liegt um  $n_{\text{max}} \approx 4$ ; Diamant, z. B. liegt "nur" bei **2.4**.

$\Rightarrow \epsilon_r = \epsilon_r(\omega)$ .

Die Dielektrizitäts" **konstante** " ist **frequenzabhängig** und wird tendenziell mit wachsender Frequenz **kleiner**.



$$n^2 = \epsilon_r$$

Es sind **drei** Fragen zu beantworten  $\Rightarrow$

Nicht einfach.

Aber machbar.

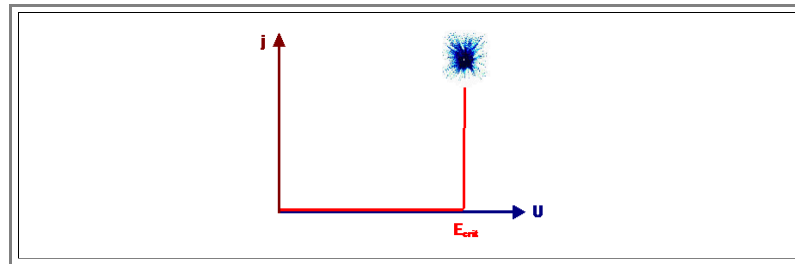
1. Was bestimmt die kritische Feldstärke  $E_{\text{krit}}$  eines Dielektrikums?
2. Was bestimmt  $\epsilon_r$ , die "DK" ?
3. Warum und wie ist die DK frequenzabhängig?

## 6.2 Elektrischer Durchbruch

### 6.2.1 Effekte und Mechanismen

Der **1. Hauptsatz der Materialwissenschaft** sagt es schon: Mit Gewalt kann man alles kaputt machen - Dielektrika sind keine Ausnahme. Erhöht man die Spannung an einem klassischen Kondensator und dadurch die Feldstärke im Dielektrikum, wird es früher oder später kräftig knallen. Wir haben **elektrischen Durchschlag** oder Durchbruch, d.h. plötzliches und sehr schnelles Anwachsen des Stromes von praktisch Null auf Werte die das Material in Bruchteilen von Sekunden zerstören.

- Der kritische Parameter ist die Feldstärke  $E$  im Dielektrikum. Überschreitet sie einen kritischen (und materialspezifischen) Wert  $E_{crit}$ , wird's knallen. Die (**DC**) Strom-Spannungs Kennlinie sieht etwa so aus (und kann nur einmal gemessen werden):



- Dummerweise ist  $E_{crit}$  keine besonders wohl definierte Materialeigenschaft, sie hängt von allem möglichen ab; z. B. auch von der Zeit, die das Dielektrikum schon einem Feld ausgesetzt war.

Die folgende Tabelle gibt deswegen nur eine Größenordnungsübersicht über kritische Feldstärken in diversen isolierenden Materialien.

Material	Durchbruchsfeldstärke [kV/cm]
Öl	200
Glas, Keramiken (Porzellan)	200...400
Glimmer (früher viel verwendet)	200...700
Ölpapier	1800
Polymere	50...900
SiO <sub>2</sub> in ICs	> 10 000

### Mechanismen des elektrischen Durchschlags

Was sind die **atomaren** Mechanismen des elektrischen Durchschlags? Keine einfach zu beantwortende Frage, und es gibt auch keine allumfassende und einfache Antwort. Was wir haben sind diverse Mechanismen, die auch kombiniert auftreten können. Die prominentesten Disaster Szenarien sind:

#### Thermischer Durchschlag

- Ein winziges Strömchen fließt lokal durch eine Schwachstelle des Dielektrikums. Mit zunehmender Feldstärke steigt dieser Strom, produziert lokale Erwärmung, die erzeugt atomare Fehlstellen im Kristall oder so was. Ionische Leitfähigkeit setzt ein, die Temperatur steigt lokal noch mehr an - **Bumm!** Das ist der am weitesten verbreitete Mechanismus in billigen und nicht sehr perfekten Materialien.

#### Lawinendurchbruch

- Auch der perfekte Isolator enthält noch ein paar freie Elektronen; es gibt dafür eine ganze Reihe von Gründen. In großen elektrischen Feldern werden diese Elektronen beschleunigt, und bei großem Feld nehmen sie viel Energie auf (d. h. sie werden sehr schnell) bevor sie wieder irgendwo reinknallen. Falls sie soviel Energie bekommen, dass sie aus den Atomen weitere Elektronen herausschlagen können, setzt eine Art Kettenreaktion ein mit dem Ergebnis: **Bumm!**

#### Lokale Entladungen

- In kleinen Hohlräumen wie sie z. B. in gesinterten Keramiken immer vorhanden sind, ist die Feldstärke größer als im soliden Material. Das kann dazu führen, dass in dem Hohlraum oder Void ein Mikrolichtbogen steht, der das Material "abbrennt". Der Hohlraum wird größer, der Lichtbogen kräftiger - *Bumm* !

### ⚡ Elektrolytischer Durchschlag

- Lokale elektrolytische "Mikro"strompfade transportieren Ionen ins Material, die sich im Laufe der Zeit abscheiden und einen leitenden Pfad ins Innere des Materials bilden. Dadurch wird lokal die Dicke des Dielektrikums reduziert, die Feldstärke geht hoch - *Bumm* !

⚡ Wir lassen es mal damit bewenden, aber halten doch noch mal fest, dass Durchbruchfeldstärken von enormer technischer Bedeutung sind!

⚡ Und nun ganz schnelle Fragen

## Fragebogen

### Schnelle Fragen zu 6.2.1

## 6.2.2 Merkpunkte zu Kapitel 6.2 "Elektrischer Durchbruch"

In Bezug auf *elektrischen Durchbruch* gilt der [1. Hauptsatz der Materialwissenschaft!](#)

- Es gibt einige feldstärkeabhängige Mechanismen, die sofort oder im Laufe der Zeit zum Durchbruch führen können:
  - Thermischer Durchschlag.
  - Lawinendurchbruch.
  - Lokale Entladungen.
  - Elektrolytischer Durchschlag
- Die maximale Durchbruchfeldstärke (in sehr dünnem ( $d < 10$  nm) und sehr perfektem (amorphem) **SiO<sub>2</sub>**) liegt bei ca. **15 MV/cm**.
- "Normale" Materialien halten deutlich weniger aus.

Material	Durchbruchfeldstärke [kV/cm]
Öl	200
Glas, Keramiken (Porzellan)	200...400
Glimmer (früher viel verwendet)	200...700
Ölpapier	1800
Polymere	50...900
SiO <sub>2</sub> in ICs	> 10 000

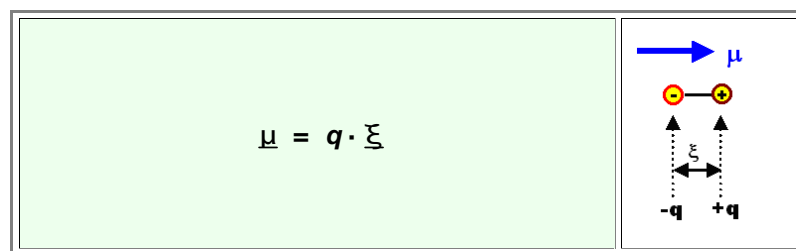
## 6.3 Polarisation und Polarisationsmechanismen

### 6.3.1 Ein paar wichtige Begriffe und Definitionen

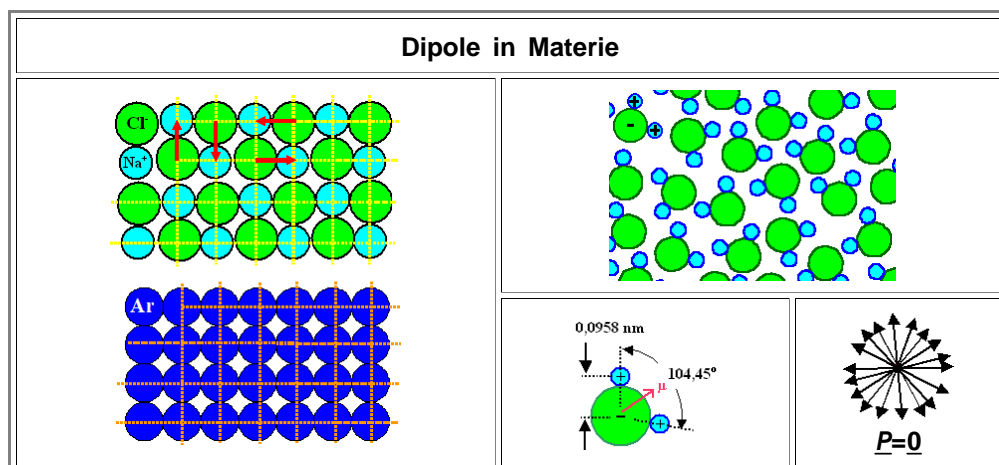
#### Dipole und Polarisation

Wir bleiben erstmal dabei, dass gute **Isolatoren** immer auch **Dielektrika** sind. Damit ist definiert:

- In Isolatoren gibt es **keine** beweglichen und damit frei verschiebbaren Ladungen (wie z. B. die Elektronen in Metallen).
- Es gibt aber jede Menge mehr oder weniger ortsfeste Teilchen mit einer Ladung  $q$ : Ionen, Atomkerne, Elektronen in den Orbitalen um die Atome – die **alle** in einem elektrischen Feld die Kraft  $\vec{F} = q \cdot \vec{E}$  erfahren.
- Alle diese geladenen Teilchen verursachen (zum Teil sehr große) elektrische Felder in Innern der Materie. Die Coulomb Anziehung hält schließlich die Ionen im Ionenkristall zusammen sowie die Elektronen um den Atomkern.
- Ein von außen angelegtes "externes" elektrisches Feld  $\vec{E}_{\text{ex}}$  wird aber auch irgendwie "gespürt" werden und **zusätzliche** Kräfte verursachen, die versuchen werden, die ansonsten ja gebundenen Teilchen etwas aus ihren Gleichgewichtspositionen zu verschieben. Mehr geht ja nicht.
- Betrachten wir mal die Anordnung der geladenen Teilchen in einem x-beliebigen Dielektrikum – Kristall, Flüssigkeit, Gas –, dann gibt es genau **zwei** für uns hier wichtige Möglichkeiten:
  - Das Material enthält **keine** elektrischen Dipole.
  - Das Material enthält elektrische Dipole
- Was ist ein elektrischer **Dipol**? Zwei entgegengesetzte Ladungen  $+q$  und  $-q$  beliebiger Größe ( $q$  kann dabei auch viel kleiner sein als eine Elementarladung) in einem Abstand  $\xi$ . Das hier:



- Wir beschreiben einen solchen Dipol durch sein **Dipolmoment**  $\mu$  wie oben gegeben. Das Dipolmoment ist ein Vektor, der von der **negativen zur positiven** Ladung zeigt (entgegengesetzt wie das elektrische Feld!).
- Fein. Wie ist da jetzt mit den Dipolen und der Materie? Schau'n mer mal



- Links oben** ist ein schematischer **NaCl** Kristall gezeigt, der jede Menge Dipole enthält, egal wie man sie einzeichnet. Klar ist aber auch, dass die Vektorsumme  $\sum \mu = 0$  der Dipolmomente gleich Null sein wird.
- Links unten** ist ein **Ar**-Kristall gezeigt (gibt's bei tiefen Temperaturen). Vielleicht ein Exot, aber seine Basis wird aus exakt kugelförmigen neutralen Atomen gebildet, bei denen dann auch noch der Schwerpunkt der negativen Ladungen der Elektronen "wolken" exakt auf den Schwerpunkt der positiven Ladungen im Kern fällt. Da ist nirgends ein Dipolmoment! Daher gilt hier bereits  $\mu = 0$ .
- Rechts oben** sehen wir die Momentaufnahme von einem Stück (zweidim.) Wasser. **Rechts unten** wird klar, warum jedes Wassermolekül ein Dipolmoment mit sich herumschleppt, und warum die die Vektorsumme ohne Feld trotzdem im Mittel zu  $\sum \mu = 0$  führt.
- Nun kommt der entscheidende Satz:

Ein externes elektrisches Feld wird in einem Dielektrikum  
**immer** Dipole induzieren  
**und**  
zusätzlich die eventuell vorhandenen Dipole verändern.

Der daraus zunächst resultierende Effekt heißt " **Polarisation**"  $\underline{P}$  des Dielektrikums.

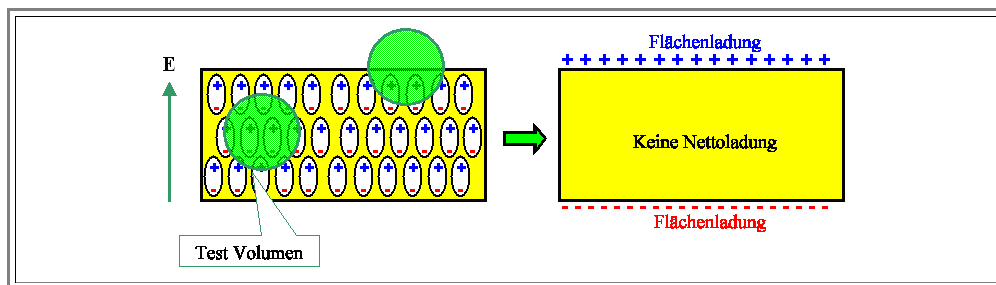
- Die Polarisation eines Materials mit dem Volumen  $V$  ist sehr einfach definiert:

$$\underline{P} = \frac{\sum \underline{\mu}}{V} = \langle \underline{\mu} \rangle \cdot N_V$$

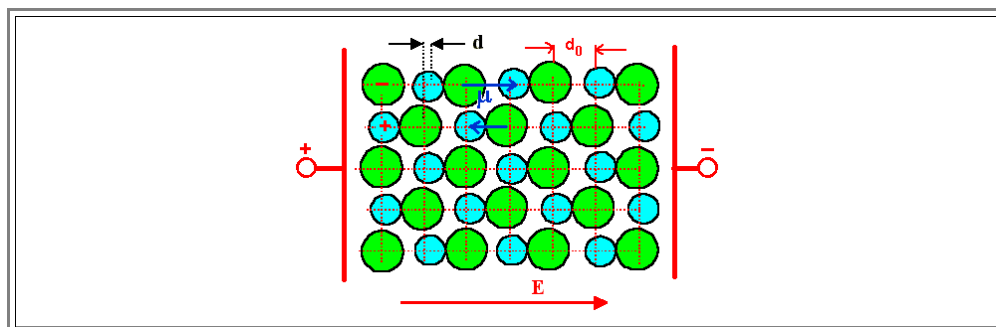
- Dabei ist  $\langle \underline{\mu} \rangle$  durchschnittliches oder Netto (Vektor) Dipolmoment =  $\sum \underline{\mu} / \text{Anzahl der Dipole}$  und  $N_V$  = Dichte der Dipole (per  $\text{m}^3$ ).
- Die Polarisation  $\underline{P}$  ist also nichts anderes als der Gesamt- oder Nettoeffekt aller vektoriell aufsummierten Dipole pro  $\text{cm}^3$ .
- In allen obigen Fällen ist die Polarisation eines beliebigen Volumens **ohne** ein äußeres Feld exakt  $\underline{P} = 0$ , weil sich entweder die Dipolmomente jedes Pärchens exakt aufheben oder sowieso keine da waren.

Betrachtet man nicht Dipole, sondern einfach nur im Raum verteilte Ladungen pro Volumeinheit, also die **Ladungsdichte**  $\rho(x, y, z)$  (*Aufpassen: wieder ein-und -dasselbe Symbol ( $\rho$ ) für ganz verschiedene Sachen (spez. Widerstand oder Ladungsdichte)*), stellen wir fest, dass im Volumen  $\rho(x, y, z) = 0$  gilt – nur an der Oberfläche haben wir jetzt bei von Null verschiedener Polarisation eine **Flächenladung**.

- Diese Flächenladung ist nichts anderes als die Polarisation  $\underline{P}$  – nicht umsonst hat sie die Dimension Ladung pro Fläche,  $\text{C/cm}^2$ . Mehr dazu im [Link](#).
- Die Zeichnung veranschaulicht das:



Die Polarisation eines Materials ändert sich und wird von Null verschieden, sobald wir jetzt ein **äußeres Feld** einschalten. Unser Ionenkristall sieht dann beispielsweise so aus:



- Im Feld wie eingezeichnet zieht's die negativ geladenen  $\text{Cl}^-$ -Ionen etwas nach links, die positiv geladenen  $\text{Na}^+$ -Ionen etwas nach rechts. Die beiden Dipolmomente, die ohne Feld entgegengesetzt gleich groß waren, sind jetzt verschieden, da die Abstände  $\underline{x}_0$  sich um ein  $\pm \Delta \underline{x}$  geändert haben.
- Auch im **Ar**-Kristall oder in jedem anderen Material wird sich bezüglich der Dipole im Feld was tun.

Damit kommen wir zur Kernaussage:

Ein externes elektrisches Feld **polarisiert** ein Dielektrikum

## Polarisation, Verschiebungsdichte, Suszeptibilität und Dielektrizitätskonstante

Der klassisch geprägte ET&IT-Ingenieur reagiert jetzt mit "hä?", denn in einem Material, so hat man das doch gelernt, ersetzt man das **elektrische Feld  $E$**  durch die **Verschiebungsdichte  $D = \epsilon_0 \epsilon_r E$** , und  $\epsilon_0$  ist die **elektrische Feldkonstante** oder **Permittivität des Vakuums**.

- Möglicherweise hat er oder sie auch gelernt, dass der moderne Elektrotechniker nicht mehr "Dielektrizitätskonstante" sagt, sondern **Permittivität**.

Sei's drum. Zum einen sind es nur verschiedene Wörter für dieselbe Sache, zum anderen bestehen sehr einfache Beziehungen, die wir ohne weitere Kommentare oder Herleitung angeben:

Sinnvolles Materialgesetz	$\underline{P} = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \underline{E}$
Sinnvolle <b>neue</b> Materialkonstante	$\chi = \text{dielektrische Suszeptibilität}$
Alte Materialkonstante	$\epsilon_r = \chi + 1$
Beziehung $\underline{D} \Leftrightarrow \underline{P}$	$\underline{D} = \epsilon_0 \cdot \underline{E} + \underline{P}$

- Die Verwendung von **Polarisation** und **Suszeptibilität** statt **Verschiebungsdichte** und **Dielektrizitätskonstante** ist aus Materialsicht "besser", weil sie Ursache und Wirkung klarer aufzeigt: das elektrische Feld ist die Ursache für die Polarisation. Der Gesamteffekt im Material wird beschrieben durch das dort vorhandene elektrische Feld **plus** die von diesem Feld verursachte Polarisation.
- Das heißt aber **nicht**, dass **Verschiebungsdichte** und **Dielektrizitätskonstante** nutzlos sind – man kann je nach Aufgabenstellung damit einfacher rechnen. Wir werden im folgenden zwar oft die Polarisation bemühen, aber meistens von der **Dielektrizitätskonstante** oder der **DK** reden, um die Verwirrung zu minimieren.
- Für uns heißt das zusammengefasst – die diversen Polarisationsmechanismen, die alle **oben** schon angeklungen sind, genauer zu betrachten.

Hier sind die schnellen Fragen:

<a href="#"><b>Fragebogen</b></a>
<b>Schnelle Fragen zu 6.3.1</b>

## 6.3.2 Polarisationsmechanismen

### Grundmechanismen

Im Grunde müssen wir nur **vier** grundsätzliche **Polarisationsmechanismen** anschauen:

- **Grenzflächenpolarisation** .

Grenzflächen wie Korngrenzen, Phasengrenzen usw. sind oft geladen und enthalten unkompenzierte Dipole – schon weil es zum Beispiel in Ionenkristallen gar nicht anders geht. Wer's nicht glaubt, betätigt diesen [Link](#).

- **Atompolarisation** (manchmal auch **elektronische Polarisation** genannt).

Ein elektrisches Feld zieht immer die "Elektronenwolke" eines Atoms in eine Richtung, und den Atomkern in die andere. Als Effekt liegen die Ladungsschwerpunkte nicht mehr aufeinander – ein elektrisches Dipolmoment wird induziert.

- **Ionische Polarisation**.

In diesem Fall muss die Bindung einen ionischen Anteil haben, d. h. die Atome sind mehr oder weniger geladen. Was dann im Prinzip passiert, haben wir uns [schon angeschaut](#): Die vorhandenen Dipole werden größer oder kleiner, heben sich also nicht mehr perfekt gegenseitig auf. Es wird ein Netto-Dipolmoment induziert.

- **Orientierungspolarisation** .

Sie funktioniert mit elektrischen Dipolen erstmal nur bei **Flüssigkeiten**, die aus "polaren" Molekülen bestehen, d. h. aus Molekülen mit einem festen Dipolmoment, wie z. B.  $\text{H}_2\text{O}$ . In einer Flüssigkeit kann sich das Dipolmoment mit dem Molekül in alle mögliche Richtungen drehen. Bei Wasser ohne elektrisches Feld mit wild herumwirbelnden Wassermolekülen werden auch alle Richtungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit vorkommen. Mit elektrischem Feld werden die Dipolmomente alle etwas in Feldrichtung gedreht; wiederum wird ein Netto-Dipolmoment induziert.

Das war's im Großen und Ganzen. Der **4. Mechanismus**, die **Orientierungspolarisation**, interessiert uns hier aus **zwei** Gründen, obwohl wir uns sonst eher nicht mit Flüssigkeiten abgeben:

1. Er ist in (mathematisch) exakt identischer Weise der wichtigste Mechanismus wenn wir nicht elektrische, sondern **magnetische** Dipole anschauen, d.h. magnetische Materialien betrachten. Deshalb nehmen wir ihn hier mal mit.
2. Er steckt hinter dem, was in der "**Mikrowelle**" so passiert. Und das sollte der **ET&IT**-Ing. seinem Gspusi oder der Verwandtschaft schon erklären können.

Jetzt schauen wir uns diese Mechanismen noch etwas im Detail an:

### Grenzflächenpolarisation

Grenzflächenpolarisation ist wichtig, aber kann nicht einfach berechnet werden – sie hängt halt von vielen Dingen ab.

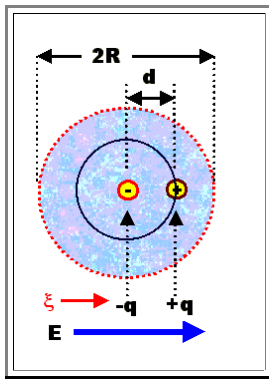
- Dielektrika mit großer Suszeptibilität bzw. Dielektrizitätskonstanten in "billigen" Kondensatoren nutzen die Grenzflächenpolarisation in zusammengesintertem Zeugs mit kleinen Körnern und daher vielen Grenzflächen.
- Sie sind "billig", weil ihr Frequenzverhalten, Durchbruchverhalten und sonstige Qualitätsmerkmale nicht spitze sind. Und das liegt auch am Dielektrikum!
- In integrierten Schaltungen sind Ladungen an den vielen Grenzflächen – die Ursache für die Grenzflächenpolarisation – oft absolut tödlich. Ein Großteil der Forschung und Technik im Bereich Mikroelektronik oder Solarzellen dreht sich um dieses Phänomen, das dann allerdings üblicherweise unter anderen Bezeichnungen läuft.

Mehr dazu brauchen wir erst mal nicht zu wissen.

### Atompolarisation

Wenn wir ein stark vereinfachtes sphärisches Atom in ein elektrisches Feld stecken, bekommen wir sowas:





- Die Elektronenhülle hat's etwas nach links, den Atomkern etwas nach rechts gezogen, die Ladungsschwerpunkte liegen jetzt um ein  $\xi$  auseinander – damit ist ein Dipolmoment  $z \cdot e \cdot \xi$  **induziert** worden ( $z$  = Ordnungszahl,  $e$  = Elementarladung).
- Das äußere Feld  $E$  zieht die Ladungen auseinander, die innere Coulombwechselwirkung zieht sie zurück – ganz so, als ob die Ladungen durch eine **Feder** gekoppelt wären. Das Kräftegleichgewicht bestimmt, wie groß  $\xi$  sein wird. Ohne groß zu rechnen, können wir für  $\xi \ll R$  (d. h. sehr viel kleiner als die Atomgröße) annehmen, dass  $\xi \propto E$  sein wird.
- Damit können wir **drei** wichtige Schlussfolgerungen ziehen:
  - Atompolarisation funktioniert **immer**. Ein Teil der Suszeptibilität bzw. Dielektrizitätskonstante **jedes** Materials kommt von diesem Polarisationsmechanismus.
  - Wir haben (was wir ja **wollten**) "bewiesen", dass für die Atompolarisation  $P \propto E$  gilt.
  - Wir haben außerdem den Frequenzgang schon im Prinzip bestimmt: Wenn wir ein elektrisches Wechselfeld mit der Kreisfrequenz  $\omega = 2\pi\nu$  anlegen, wackeln wir periodisch an einer kleinen Masse (die der Elektronenwolke), die über eine Feder an einem sehr schweren Gegenstand (dem Atomkern) hängt. Bei irgendeiner Frequenz sollte dann **Resonanz** auftreten – die Schwingungsamplitude wird groß!

Wie wichtig ist die Atompolarisation in der Praxis? Anders gefragt, bei welchen Materialien ist die Suszeptibilität / Dielektrizitätskonstante **überwiegend** durch diesen Mechanismus bestimmt?

Wir merken uns nur zwei Punkte dazu:

- Bei halbwegs sphärischer Verteilung der Elektronen um ein Atom ist der Mechanismus **sehr schwach**. Die Dielektrizitätskonstante der Edelgase ist z. B. nur unwesentlich größer als 1.
- Bei nicht-sphärischer Verteilung der Elektronen, wie z. B. in den **kovalenten Bindungen** aller relevanten **Halbleiter**, ist der Effekt **sehr stark**!

<b>Die Suszeptibilität / Dielektrizitätskonstante von Halbleitern wie Silizium kommt überwiegend von der Atompolarisation</b>	$\epsilon_r(\text{Si}) = 12$ $\epsilon_r(\text{Ge}) = 16$
---	--

## Ionische Polarisation

Dieser Polarisationsmechanismus wirkt primär in Ionenkristallen wie **NaCl** oder **LiF**, aber auch in allen Kristallen mit ionischer Komponente wie **SiO<sub>2</sub>** oder so gut wie allen anderen Oxiden (die Sauerstoffatome binden die Elektronen fast immer etwas fester als der Rest, sind also netto etwas negativ geladen).

- Wie zuvor gilt: Das Feld zieht die vorhandenen Dipole auseinander oder drückt sie zusammen – es wird ein Netto-Dipolmoment induziert. Das Feld zieht oder drückt dabei gegen die "Bindungspotentialfeder"!
- Aha – **das haben wir gehabt**! Die "**Federkonstante**" einer Bindung war  $Y \cdot a$ , mit  $Y$  = **Elastizitätsmodul**, wie wir ihn hier nach englischem Vorbild ("**Youngs Modulus**") nennen wollen, um Verwechslungen mit dem Buchstaben "E" für das elektrische Feld auszuschließen;  $a$  ist der Bindungsabstand oder ungefähr die **Gitterkonstante**.
- Wir können damit sogar **berechnen**, mit welcher Kraft  $F$  an einem Ion mit Ladung  $q$  gezogen und bei welcher Auslenkung  $\xi$  Kräftegleichgewicht herrschen wird. Wir haben (immer nur mit Beträgen der Kräfte)

<b>Feldkraft auf Ladung:</b>	$F_{\text{elek}} = q \cdot E$
<b>Rückziehende Bindungsfederkraft:</b>	$F_{\text{Bindg}} = Y \cdot a \cdot \xi$
<b>Kräftegleichgewicht zur Auslenkung <math>\xi</math></b>	$Y \cdot a \cdot \xi = q \cdot E$
$\Rightarrow$ <b>Auslenkung <math> \xi </math></b>	$ \xi  = \frac{q \cdot E}{Y \cdot a}$

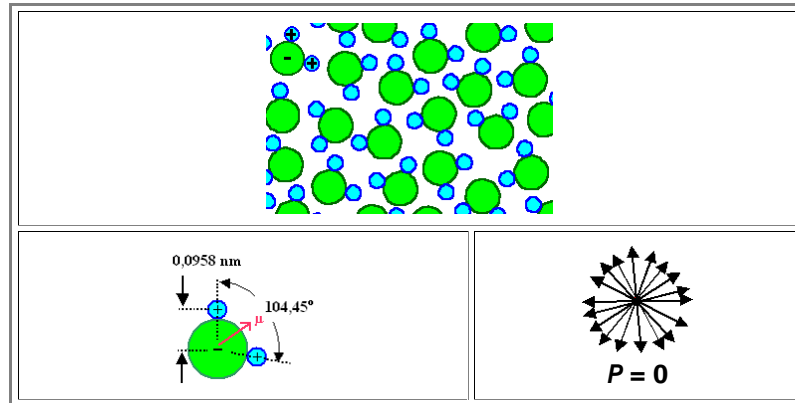
Damit können wir jetzt hergehen und im Prinzip die **DK** oder die Suszeptibilität von Ionenkristallen berechnen.

Tun wir aber nicht, sondern nehmen nur zur Kenntnis: Der Effekt kann groß sein; Ionenkristalle haben verhältnismäßig große Suszeptibilitäten, siehe die Tabelle.

Was aber auch ohne Übung jetzt klar sein sollte: Im dielektrischen Verhalten der Materie steckt schon jetzt die "Mechanik" und "Thermodynamik" – Bindungspotentiale, Elastizitätsmodul, mittlere Geschwindigkeiten – wir haben das alles nicht nur aus Jux und Tollerei gelernt!

## Orientierungspolarisation

Das Modell für diesen Polarisationsmechanismus ist Wasser –  $\text{H}_2\text{O}$ . Schauen wir uns das "Wasserbild" noch mal genauer an:



Was wir sehen, ist eine Momentaufnahme mit ganz kurzer Belichtungszeit. Die Wassermoleküle sind in ständiger Bewegung – sie laufen und rotieren; wir wissen im Prinzip sogar wie schnell! Ja? OK – Zeit für eine Übung.

### Rechenübung

#### Aufgabe 6.3-1

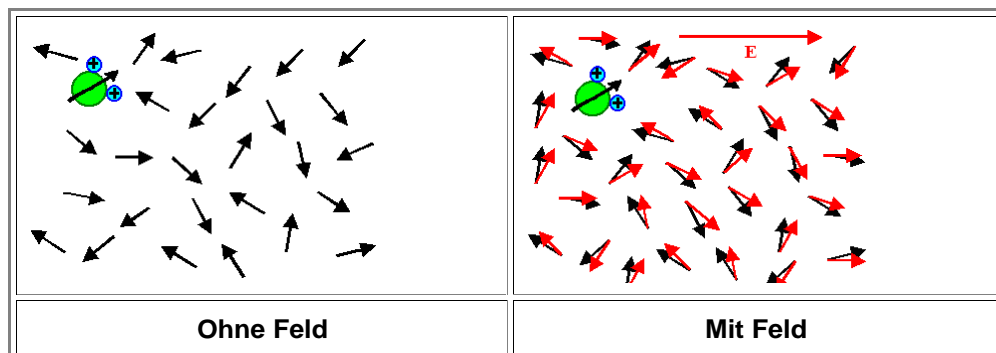
Das Dipolmoment eines Wassermoleküls ist übrigens **1,84 Debye**. (1 Debye =  $3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$ ; warum soll immer nur ich blöde alte Zahlenangaben umrechnen? Mach's mal selber!)

Die wassereigenen Dipole führen also einen rasenden Tanz auf: Ihr Dipolmoment macht einen "random walk" bezüglich der Richtung und des Ortes. Die Vektorsumme aller Dipolmoment wird sich sehr exakt zu Null addieren.

Schalten wir jetzt ein elektrisches Feld ein, wird der Dipol versuchen, sich in Feldrichtung auszurichten, denn dadurch gewinnt er Energie. Anders ausgedrückt. Sein pos. Kopf will sich so nahe als möglich zum negativen Feldpol orientieren, denn er wird von ihm angezogen, sein negativer Hintern aus denselben Gründen zum Positivpol. Dazu muss der Dipol rotieren.

Dazu hat er aber nicht viel Zeit. Sobald das Molekül wieder mit einem Kollegen kollidiert, haut's den Dipol wieder in eine Zufallsrichtung.

Der Nettoeffekt bei realen Flüssigkeiten und realen Feldstärken (maximal um **10 MV/cm**) ist einerseits sehr klein, d. h. die Vektorsumme ist nur leicht von Null verschieden, andererseits groß genug, um große Suszeptibilitäten zu machen – Wasser hat schließlich eine Dielektrizitätskonstante von um die **80**! Es sieht schematisch etwa so aus:



Die Berechnung der Orientierungspolarisation ist zwar nicht besonders schwierig, aber mathematisch durchaus trickreich. Was wir tun müssen, ist klar: Wir minimieren wie immer einfach die freie Energie des Systems, um den Gleichgewichtszustand zu finden.

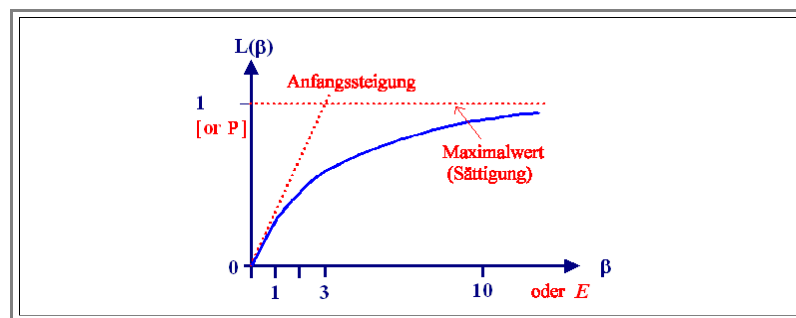
- Die Ausrichtung der Dipole im Feld "bringt" Energie, aber "kostet" Entropie, denn ein System mit ausgerichteten Dipolen ist zweifelsohne ordentlicher als eines mit statistisch verteilten Dipolen. Wer wissen will, wie's geht, betätigt den [Link](#).
- Was rauskommt, ist:

$$P = N_V \cdot \langle \mu \rangle = N_V \cdot \mu \cdot L(\beta)$$

$$L(\beta) = \coth(\beta) - \frac{1}{\beta}$$

$$\beta = \frac{\mu \cdot E}{k_B T}$$

- $L(\beta)$  heißt Langevin-Funktion, sie kommt in Problemen dieser Art häufig vor. Die Größen sind  $N_V$  = Dichte der Dipole (d. h. der Wassermoleküle),  $\langle \mu \rangle$  = Vektormittel der Dipolmomente, also  $P / N_V$ . Das Ganze sieht so aus:



- Die Kurve zeigt quantitativ  $L(\beta)$ ; durch einfaches Umskalieren der Achsen erhält man aber exakt dieselbe Kurve für die Polarisation als Funktion der Feldstärke.

Bei realistischen Feldstärken (unter ca. **10 MV/cm**) und Temperaturen liegt man ganz in Anfangsbereich der Kurve – zwischen  $\beta = 0$  und  $\beta < 1$ .

- Per Reihenentwicklung usw. bekommt man als gute Näherung für die mittlere Polarisation  $P$ :

$$P = \frac{N \cdot \mu^2 \cdot E}{3k_B T}$$

- Der Faktor  $N \cdot \mu^2 / (3k_B T)$  wäre also die [Suszeptibilität](#)  $\chi = \epsilon_r - 1$  multipliziert mit der Vakuumpermittivität  $\epsilon_0$ . Wir haben damit im Prinzip die Dielektrizitätskonstante von Wasser ausgerechnet und außerdem gezeigt, dass in guter Näherung die Polarisation proportional zur Feldstärke ist.
- Wir haben auch verstanden, warum eine bisher rein elektrische Größe wie die **DK** jetzt "plötzlich" temperaturabhängig wird!

## Zusammenfassung

Wir haben zwei unserer drei Ziele erreicht:

- Wir haben im Prinzip gezeigt, dass die Polarisation immer proportional zur Feldstärke anwächst.
- Wir haben im Prinzip auch die Proportionalitätskonstanten, also die Suszeptibilitäten (und damit die **DK**) *ausgerechnet*! (Haha. Gottseidank gibt es den schönen Ausdruck "im Prinzip"!)

Auf zur Verallgemeinerung des Begriffs "Dielektrikum"! Vorher aber noch ein paar schnelle Fragen:

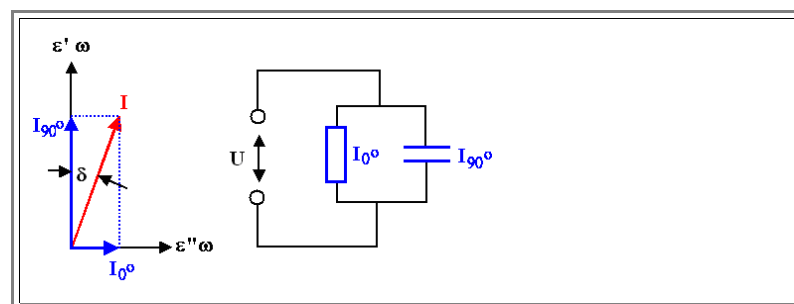
Fragebogen

Schnelle Fragen zu 6.3.2

### 6.3.3 Verallgemeinerung des Begriffs "Dielektrikum"

#### Dielektrische Funktion statt Dielektrizitätskonstante

- In den vorangegangenen Moduln haben wir einerseits postuliert, dass "Dielektrikum" *erstmal* nur ein anderes Wort für *Isolator* sei, aber andererseits Zahlenwerte für die **DK** von Halbleitern angegeben. Was den nun? Halbleiter sind nun mal *keine* Isolatoren; Standard-Si hat z. B. einen spezifischen Widerstand so um  $1 \Omega\text{cm}$ .
  - Man darf also beim Begriff einer **Dielektrizitätskonstanten für einen Halbleiter** ein gewisses Puristenbauchweh bekommen.
- Es ist Zeit, nach der "erstmal" Definition das "zweimal" anzugehen. Beim zweiten Mal hat man ja auch schon ein bißchen Erfahrung; das kann dann sogar mehr Spaß bringen.
  - Für Halbleiter können wir uns im Prinzip noch einfach aus der Patsche helfen: Wir *kühlen* das halbleitende Material. Spätestens in der Nähe des absoluten Nullpunkts wird es ein guter Isolator sein. Dann kann man die **DK** in der gewohnten Weise messen.
- OK - aber das klingt ein bißchen künstlich. Deswegen machen wir jetzt die folgende sehr allgemeine und ohne Tricks umsetzbare Überlegung:
  - Bei einem *idealen* Isolator im Plattenkondensator fließt bei anliegender Gleichspannung oder besser Feldstärke *keine* Gleichstromdichte; bei Wechselspannung ist die fließende Wechselstromdichte exakt  $90^\circ$  phasenverschoben zur Spannung. Rein elektrisch haben wir dafür das Symbol  $\dashv$ .
  - Falls das Material rein "ohmsch" ist, also eine spezifische Leitfähigkeit  $\sigma = 1/\rho \neq 0$  hat, fließt Gleichstrom oder Wechselstrom in Phase (Phasenverschiebung  $0^\circ$ ). Dafür gibt's dieses Symbol  $\square$ .
- Wir zerlegen jetzt gedanklich das Material in seinen ideal-dielektrischen Teil und seinen nicht vernachlässigbaren ohmschen Widerstandsteil, d.h. beschreiben es so:



- Wir haben einen idealen ohmschen Widerstand **R** parallel zu einem idealen Kondensator **C** mit zugehörigem **Zeigerdiagramm**.
- Der Winkel  $\delta$  wäre für ein *ideal* isolierendes Dielektrikum  $\delta = 0^\circ$ . Für ein *reales* Dielektrikum mit  $R < \infty \Omega$  ist  $\tan \delta = I_0/I_{90} > 0$ . Die resultierende Zahl, die ja bei Frequenzen im **kHz** Bereich oder so leicht zu messen ist, wird oft in Tabellen angegeben, der sogenannte "**Tangens Delta**" ist eine Art Qualitätsmaß für Dielektrika / Isolatoren.
- An den Achsen des Zeigerdiagramms steht nun verwirrenderweise neben den Strömen auch  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$ . Was soll das bedeuten?
  - Na ja – wir schreiben mal die frequenzabhängige *Stromdichte*  $j(\omega)$  durch einen Kondensator hin, der einem elektrischen Wechselfeld  $E = E_0 \exp(i\omega t)$  ausgesetzt ist. Das führt zu einer Verschiebungsdichte  $D = \epsilon_0 \epsilon_r(\omega) E$ .
  - Wir haben beim idealen Kondensator natürlich nur Verschiebungsströme, d. h.  $j(\omega) = dD/dt$ . Dafür erhalten wir:

$$j(\omega) = \frac{dD}{dt} = \epsilon_0 \epsilon_r(\omega) \frac{dE}{dt} = \epsilon_0 \epsilon_r(\omega) \frac{d[E_0 \exp(i\omega t)]}{dt} = \epsilon_0 \epsilon_r(\omega) \cdot i\omega \cdot E_0 \exp(i\omega t) = \epsilon_0 \epsilon_r(\omega) \cdot i\omega \cdot E(\omega)$$

- Die Phasenverschiebung von  $90^\circ$  steckt im **i** (mit  $i^2 = -1$ ). **Materialwissenschaftler sind boshafte Menschen und verwenden für die imaginäre Einheit den Buchstaben i und für die Stromdichte den Buchstaben j - genau andersrum als Elektrotechniker. Wer jetzt darüber nachdenkt, wer "recht" hat, sollte was Einfaches studieren und Jurist werden.**
- Wenn wir jetzt ein beliebiges Realmaterial beschreiben wollen, das halt auch außer seiner **DK** auch noch eine endliche Leitfähigkeit hat, d. h. zu seiner kompletten Beschreibung noch einen ohmschen Widerstand parallel zum idealen, durch die **DK** beschriebenen Kondensator braucht, können wir das Ganze durch einen simplen Trick erledigen:

Wir nehmen für die (frequenzabhängige)  
Dielektrizitäts"konstante"  $\epsilon_r$  die komplexe Zahl:

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon'(\omega) - i \cdot \epsilon''(\omega)$$

- Das **Minus**zeichen ist hier Konvention, damit in der nachfolgenden Gleichung das bequemere **+** steht. Wir betrachten also den **negativen** Imaginärteil einer komplexen Zahl.

Das gibt uns eine simple Beziehung, die wir noch brauchen werden:

$$j(\omega) = \epsilon_0 \cdot \omega \cdot \epsilon''(\omega) \cdot E + i \epsilon_0 \cdot \omega \cdot \epsilon'(\omega) \cdot E$$

Realteil von $j(\omega) = j_0$ ; Phase = $0^\circ$	Imaginärteil von $j(\omega) = j_{90}$ ; Phase = $90^\circ$
--	--

Das ist eine ziemlich coole Gleichung! Denn jetzt können wir auch für ein **beliebiges** Material eine **DK** definieren! Wir nennen das dann auch nicht mehr "Dielektrizitäts**konstante**", wäre ja albern, sondern **dielektrische Funktion**.

- Wir packen also einfach den Leiteranteil in den Imaginärteil der **dielektrische Funktion** eines Materials; der Realteil beschreibt dann die "klassische" **DK**.
- Wenn man da mal kurz darüber nachdenkt, kommt man zum folgenden Schluss:

**In der (komplexen) dielektrischen Funktion eines  
Materials stecken alle  
elektrischen und optischen Eigenschaften des  
Materials.**

Das ist doch was! Zwei Kurven – Real- und Imaginärteil über der Frequenz – ist alles, was man braucht, um ein Material elektrisch und optisch vollständig zu charakterisieren! Die dielektrische Funktion eines Materials gehört damit zwingend in die universitären Grundlagen der Materialwissenschaft für Elektro- und Informationstechniker.

- Na ja. Wenn man ganz genau hinschaut, entdeckt man noch so ein paar Klauseln und Nebenbedingungen. Die sind aber für das Gesamtbild unwichtig und sollen uns hier nicht weiter interessieren.

## Dielektrische Verluste

Wenn man Strom und Spannung multipliziert, bekommt man bekanntlich die im "Verbraucher" umgesetzte Leistung **L** in Watt (**W**).

- Wenn man Strom**dichte** und **Feldstärke** multipliziert, bekommt man bekanntlich (?) die im "Verbraucher" umgesetzte **Leistungsdichte** in Watt pro  $\text{cm}^3$  (**W · cm<sup>-3</sup>**).

Wenn Stromdichte und Feldstärke **oszillieren**, muss man auf die Phasenbeziehung der beiden achten.

- Man teilt dann die Stromdichte auf in den Teil  $j_0$ , der in Phase fließt, und den Teil  $j_{90}$ , der um  $90^\circ$  phasenversetzt fließt; mit Zeigerdiagrammen geht das sehr einfach.
- Dann gilt:

- Feldstärke mal  $j_0 = L_W = \text{Wirkleistung}$ , wird meist in Wärme umgewandelt.
- Feldstärke mal  $j_{90} = L_B = \text{Blindleistung}$ , macht weiter nichts.

Gleich oben stehen Ausdrücke für beide Stromdichtekomponenten. Multipliziert mit  $E(\omega) = E_0 \cdot \exp(i\omega t)$  erhält man die folgenden, auf das Volumen bezogenen **Leistungsdichten**:

**Wirkleistung**  
 $L_W = \epsilon_0 \cdot \omega \cdot \epsilon'' \cdot E^2$

**Blindleistung**  
 $L_B = \epsilon_0 \cdot \omega \cdot \epsilon' \cdot E^2$

- Fein. Das war wohl zu erwarten. Mit  $\epsilon'$  haben wir ja die klassische **DK** beschrieben, die im Kondensator leistungsmäßig ja außer Blindleistung nichts macht. Mit  $\epsilon''$  haben wir den noch vorhandenen ohmschen Widerstand beschrieben, und der wird bei Stromfluß ja auch heiß, weil Wirkleistung deponiert wird.

Wir werden aber noch folgendes lernen: Selbst absolut **ideale** Dielektrika haben in bestimmten Frequenzbereichen Imaginärteile ihrer **DK**!

- In diesen Frequenzbereichen sind auch "ideale" Dielektrika (mit verschwindender Gleichstromleitfähigkeit) verlustbehaftet – wir haben *dielektrische Verluste*; das Dielektrikum wird heiß!
- In diesen Frequenzbereichen werden dann auch ideale Dielektrika heiß – hier steckt das Wirkprinzip der **"Mikrowelle"**!

Jetzt noch die schnellen Fragen:

<b><u>Fragebogen</u></b>
<b>Schnelle Fragen zu 6.3.3</b>

### 6.3.4 Merkpunkte zu Kapitel 6.3 "Polarisationsmechanismen"

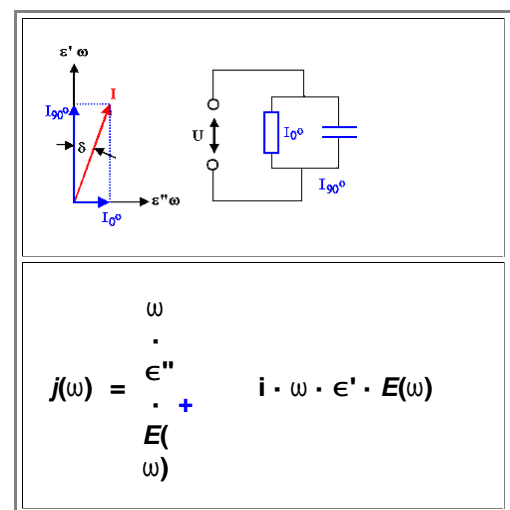
Ideale Dielektrika sind **perfekte** Isolatoren charakterisiert durch ihre **DK**  $\epsilon_r$  oder durch die Suszeptibilität  $\chi$ .

- Die **DK** oder die Suszeptibilität eines Dielektrikums folgt aus seiner **Polarisation**.
- Die Beziehung zwischen Feld  $\underline{E}$  und Polarisation  $\underline{P}$  ist aus Materialsicht sinnvoller als die Beziehung zwischen Feld und Verschiebungsdichte.
- Umrechnungen sind einfach  $\Rightarrow$

<b>Sinnvolles Materialgesetz</b>	$\underline{P} = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \underline{E}$
<b>Sinnvolle <b>neue</b> Materialkonstante</b>	$\chi = \text{dielektrische Suszeptibilität}$
<b>Alte Materialkonstante</b>	$\epsilon_r = \chi + 1$
<b>Beziehung</b> $\underline{D} \Leftrightarrow \underline{P}$	$\underline{D} = \epsilon_0 \cdot \underline{E} + \underline{P}$

Reale Dielektrika haben eine endliche Leitfähigkeit.

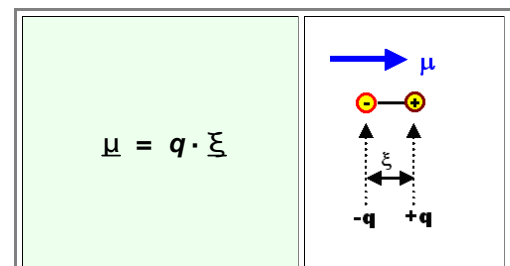
- Das lässt sich am einfachsten wie gezeigt beschreiben. Der insgesamt fließende Wechselstrom wird durch eine komplexe dielektrische Funktion  $\epsilon(\omega)$  erfasst  $\Rightarrow$
- Der Realteil von  $\epsilon'$  beschreibt den um **90°** phasenverschobenen Teil der Stromdichte  $\underline{j}(\omega)$ ; der Imaginärteil  $\epsilon''$  den Teil der in Phase fließt.
- Damit sind Wirk- und Blindleistung proportional zu  $\epsilon''$  bzw.  $\epsilon'$ .
- Dies gilt unabhängig davon von welchem Effekt der Imaginärteil resultiert.



Ein externes elektrisches Feld wird in einem Dielektrikum **immer** Dipole induzieren **und** zusätzlich die eventuell vorhandenen Dipole verändern.

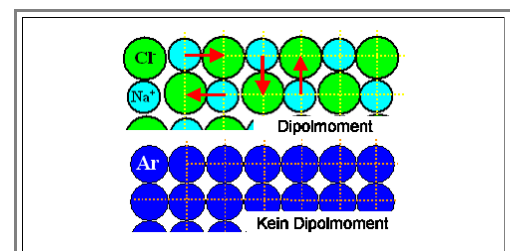
- Die Polarisation eines Dielektrikum ist die Vektorsumme der enthaltene Dipolmomente per Volumen

Ein Dipolmoment ist definiert wie gezeigt  $\Rightarrow$



Viele Materialien enthalten Dipomomente (z. B. Ionenkristalle, Oxide, Wasser, ...) andere (Edelgas, dielektrische Elementkristalle) sind neutral.

- Im ersten Fall addieren sich die vorhandenen Momente ohne Feld i.d.R. zu  $\underline{P} = 0 \text{ C/cm}^2$ ; mit Feld wird die Ausrichtung so geändert, dass  $\underline{P} \neq 0 \text{ C/cm}^2$  resultiert.



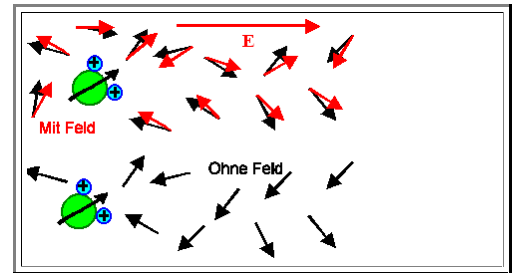
Es gibt neben der mathematisch schwer greifbaren Grenzflächenpolarisation drei wesentliche Polarisationsmechanismen.

- Im 1. Fall wird die durch das Feld die Elektronenhülle relativ zum Atomkern verschoben und dadurch ein Dipolmoment induziert.
  - Sehr schwacher Effekt bei kugelförmigen Atomen (Beispiel Edelgase; auch als Kristall;  $\epsilon_r = 1,00...$ )
  - Starker Effekt bei gerichteten kovalenten Bindungen (Beispiel typische Halbleiter **Si**, **Ge**, **GaAs**, ...;  $\epsilon_r = 15 - 20$ ).
- Die Ionenpolarisation ist in allen Ionenkristallen und polaren Bindungen (Oxide, Keramiken) vorhanden. Mittel bis sehr stark.
- Orientierungspolarisation kommt nur bei Flüssigkeiten vor, da die (Molekül)dipole sich drehen können müssen. Recht stark;  $\epsilon_r(\text{H}_2\text{O}) = 80$ .

In allen Fällen ist die Polarisation proportional zum Feld.

- Damit ist die Grundgleichung "bewiesen"; die Suszeptibilität  $\chi$  kann berechnet werden.

1. Atom- oder Elektronenpolarisation
2. Ionenpolarisation
3. Orientierungspolarisation



$$\underline{P} = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \underline{E}$$



## 6.4 Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante

### 6.4.1 Der Grundversuch

#### Was heißt und wie misst man die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante?

Die obige Frage hat eine einfache Antwort: Sorge dafür, dass das Dielektrikum einem elektrischen Feld ausgesetzt ist, das so aussieht:

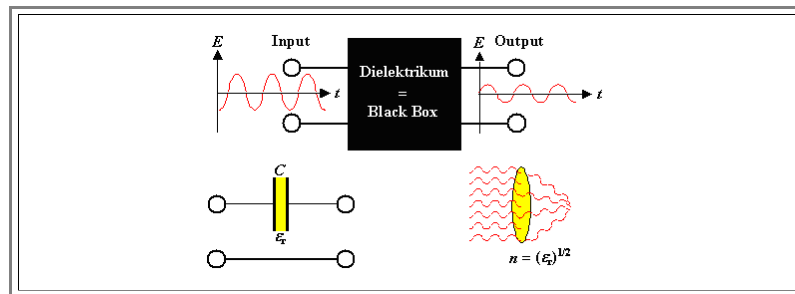
$$\underline{E} = \underline{E}_0 \cdot \cos(\omega t)$$

oder eleganter:

$$E = \underline{E}_0 \cdot \exp(i\omega t)$$

Wir nehmen natürlich für was jetzt folgt gleich die viel bequemere **komplexe** Schreibweise.

Wie macht man das experimentell? Je nun - da wir bis zu sehr hohen Frequenzen (z. B.  $10^{16}$  Hz) gehen wollen, hängt das experimentelle Vorgehen vom Frequenzbereich ab. Hier sind ein paar Vorschläge:



Was wir tun kann man einfach beschreiben: Unser Dielektrikum ist ein schwarzer Kasten, eine "Black box"; wir haben erstmal keine Ahnung was drin ist. Wir können aber einen "Eingang" = Input definieren in dem das Wechselfeld eingespeist wird, und einen Ausgang oder "Output" wo es - verändert - wieder rauskommt.

Solange der schwarze Kasten "linear" ist (und das ist jeder schwarze Kasten für nicht zu große Amplituden), diktiert die Logik, dass am Ausgang nur **zwei** Dinge geschehen können:

1. Die Amplitude hat sich geändert, d.h. aus  $E_0 = E_{in}$  wird  $E_{out}$ .
2. Die Phase hat sich geändert, sie ist um irgendeinen Wert  $\phi$  verschoben

In anderen Worten: Das Eingangssignal sieht so aus:  $E_{in} = E_i \cdot \exp(i\omega t)$ ; am Ausgang haben wir:  $E_{out} = E_u \cdot \exp[i(\omega t + \phi)]$ .

Das kann man aber auch so darstellen:

$$E_{out} = f(\omega) \cdot E_{in} = \epsilon(\omega) \cdot \exp[i\phi(\omega)] \cdot E_{in}$$

Die Größe  $f(\omega)$  kann ganz generell als eine komplexe Zahl  $\epsilon \exp(i\phi)$  für eine gegebene Frequenz  $\omega$  dargestellt werden, oder allgemeiner und wie gezeigt als eine **komplexe Funktion** der Frequenz. Diese komplexe Funktion enthält offenbar die gesamte Information über die black box, und damit **alles** was man über das Dielektrikum wissen muss.

Wir kennen diese komplexe Funktion schon; es ist nichts anderes als die **dielektrische Funktion**  $\epsilon(\omega)$  des Materials (wobei wir uns um gewisse Feinheiten der Definition hier keine Gedanken machen). Außerdem schreiben wir die dielektrische Funktion in der Regel nicht in der "Zeigerform" sondern sortiert nach Real- und Imaginärteil. Wie das geht ist klar, sonst [Link betätigen](#).

Wir haben zwar bei der Einführung der dielektrischen Funktion die Eingangs**spannung** oder Feldstärke mit dem Ausgangs**strom** bzw. der Stromdichte verknüpft, aber man braucht den Ausgangsstrom nur per Lastwiderstand in Spannung umwandeln, und schon haben wir die Verknüpfung zwischen Eingang und Ausgang wie hier gewünscht.

Die alte Definition des Brechungsindex  $n^2 = \epsilon_r$  übertragen wir auf die komplexe dielektrische Funktion, wir bekommen dann einen komplexen Brechungsindex  $n^*$  definiert als

$$n^* = n + i \cdot \kappa$$

- Aus historischen Gründen nennt man den Realteil  $n$  (ohne Strich "'") und den Imaginärteil  $\kappa$ . Damit haben wir:

$$\begin{aligned} n^2(\omega) &= \epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \\ n^2 &= \frac{1}{2} \left( \left( \epsilon'^2 + \epsilon''^2 \right)^{1/2} + \epsilon' \right) \\ \kappa^2 &= \frac{1}{2} \left( \left( \epsilon'^2 + \epsilon''^2 \right)^{1/2} - \epsilon' \right) \end{aligned}$$

- Die gute Nachricht ist: Diese Formeln muss man nicht wissen; die Grundformel  $n^2 = \epsilon$  aber schon.
- Damit ist die dielektrische Funktion eine ungeheure mächtige Materialgröße. Sie wird besonders bei hohen Frequenzen (GHz bis optisch) wichtig und spannend. Es bleibt nur noch, die dielektrische Funktion eines Materials zu berechnen. Dazu gibt es zwei gute und eine schlechte Nachricht
  - **Gute Nachricht 1:** Es gibt nur *zwei* grundlegende Mechanismen, die wir berücksichtigen müssen: *Resonanz* und *Relaxation*.
  - **Schlechte Nachricht:** Die zugehörige Mathematik ist nicht so ganz einfach und führt zu länglichen Formeln.
  - **Gute Nachricht 2:** Haben wir aber in der Physik schon mal gehabt und - wir lassen die Mathe hier weitgehend weg!

- Damit zu den schnellen Fragen:

<a href="#"><u>Fragebogen</u></a>
Schnelle Fragen zu 6.4.1

## 6.4.2 Der Frequenzgang der (komplexen) Dielektrizitätskonstante für Resonanz

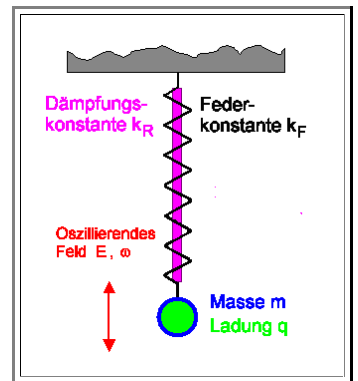
### Die Resonanz im gewohnten Bild

Falls wir die Grenzflächenpolarisation "vergessen", sind zwei der drei verbleibenden Mechanismen dadurch gekennzeichnet, daß das elektrische Feld an den vorhandenen geladenen Massen zieht, während eine "Federkraft", d. h. eine Kraft proportional zur Auslenkung, sie zurückzieht.

- Bei der Atompolarisation kam die Federkraft aus der Coulomb Anziehung zwischen "verschobener" Elektronenwolke und Atomkern (weshalb die Atompolarisation auch Elektronenpolarisation heißt), bei der ionischen Polarisation durch die Bindungs"feder".
- Falls das elektrische Feld und damit die externe Kraft mit der Kreisfrequenz  $\omega$  oszilliert, werden die ladungsbehafteten Massen eben periodisch *getrieben*.

Das ist nichts Neues – hat die Physik schon mal gemacht. Sie hat das Ganze sogar noch ein bißchen komplizierter gemacht, indem sie noch "Reibung" berücksichtigte.

- Reibung ist hier nur ein anderes Wort für **Dämpfung**, d. h. für den Effekt, daß kein Oszillator ewig vor sich hinschwingen wird, falls man ihn alleine läßt.
- Grundsätzlich betrachten wir ein System wie im nebenstehenden Bild dargestellt.
- Wir haben eine Masse  $m$  an einer Feder, die noch eine Ladung  $q$  trägt.
- Wird die Masse um den Betrag  $x$  ausgelenkt, wird eine Feder mit der Federkonstante  $k_F$  eine Rückstellkraft  $F_{\text{Feder}}$  produzieren; wie immer berücksichtigt das Minuszeichen, daß die Kraft der Auslenkung entgegenwirkt:



$$F_{\text{Feder}} = -k_F \cdot x$$

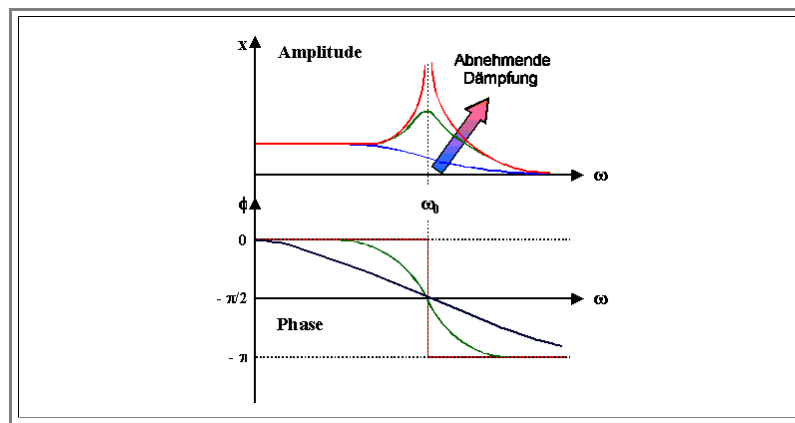
- Die Dämpfung berücksichtigen wir, indem wir eine Reibungskraft  $F_R$  einführen, die proportional ist zur Masse  $m$ , der Geschwindigkeit  $dx/dt$  und einem Reibungs- oder **Dämpfungskoeffizienten**  $k_R$ . Auch hier drückt das Minuszeichen aus, daß die Kraft der Bewegung entgegenwirkt:

$$F_R = -k_R \cdot m \cdot dx/dt$$

Fertig. Mit  $F = m \cdot d^2x/dt^2$  erhalten wir sofort die Differentialgleichung, deren Lösung uns alles gibt, was wir wissen wollen:

$$m \cdot \frac{d^2x}{dt^2} + k_R \cdot m \cdot \frac{dx}{dt} + k_F \cdot x = q \cdot E_0 \cdot \cos(\omega t)$$

Mit den Lösungen zu dieser Differentialgleichung hat die Physik uns schon hinreichend intensiv gequält; wir schreiben sie deshalb gar nicht hin, sondern schauen uns nur die graphische Darstellung an und erinnern uns an die wesentlichen Punkte:



- Im ungedämpften Fall ( $k_R = 0 \text{ s}^{-1}$ ) steigt die Amplitude bei der Resonanzfrequenz  $\omega_0'$  über alle Grenzen; gleichzeitig springt die Phase von  $0^\circ$  auf  $180^\circ$ . Für die Resonanzfrequenz gilt:

**Ohne Dämpfung**

$$\omega_0' = \left( \frac{k_F}{m} \right)^{1/2}$$

**Mit Dämpfung**

$$\omega_0 = \left( \frac{k_F}{m} - \frac{k_R^2}{4} \right)^{1/2}$$

- Mit Dämpfung ist die Resonanzamplitude endlich; sie wird mit zunehmender Dämpfung kleiner. Gleichzeitig macht die Phase keinen Sprung mehr sondern ändert sich im Resonanzbereich stetig – so wie im Bild gezeigt.
- Die Dämpfung sorgt auch dafür, daß die Amplitude einer Schwingung nach Wegnehmen der treibenden Kraft exponentiell abklingt. Das sieht in Formeln und in Bildern so aus:

$$x(t) = x_0 \cdot \cos(\omega_0 t) \cdot \exp\left(-\frac{k_R}{2} \cdot t\right)$$

- Das sollte man etwas verinnerlichen, denn die Graphik (wie auch schon die Formel) sagt uns, wie man ein Gefühl für die Größe der Dämpfung entwickeln kann: Der Kehrwert der Dämpfungskonstante gibt an, nach welcher Zeit die Schwingung so in etwa abgeklungen ist. Damit sagt uns  $\omega / k_R$  so rund und roh, wie oft das System nach dem Abschalten noch hin und her zappelt. Das werden wir gleich noch mal brauchen!

## Die Resonanz in komplexer Darstellung

- Wir wollen eigentlich die Frequenzabhängigkeit der komplexen **DK** erhalten, und deshalb betrachten wir jetzt exakt dasselbe noch mal in **komplexer** Schreibweise.
- Die grundlegende Differentialgleichung lautet:

$$m \cdot \frac{d^2 x}{dt^2} + k_R \cdot m \cdot \frac{dx}{dt} + k_F \cdot x = q \cdot E_0 \cdot \exp(i\omega t)$$

Die Lösung lautet (der Stern \* kennzeichnet lediglich eine komplexe Zahl):

**Ansatz**

$$x^*(\omega, t) = x^*(\omega) \cdot \exp(i\omega t)$$

**Allgemeine Lösung**

$$x(\omega) = \frac{q \cdot E_0}{m} \left( \left( \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + k_R^2 \omega^2} \right) - i \cdot \left( \frac{k_R \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + k_R^2 \omega^2} \right) \right)$$

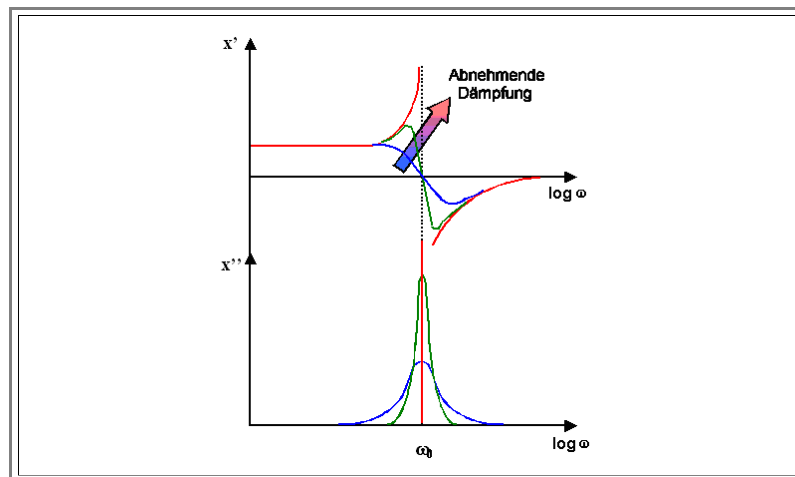
**Realteil der allg. Lösung**

$$x'(\omega) = \frac{q \cdot E_0}{m} \left( \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + k_R^2 \omega^2} \right)$$

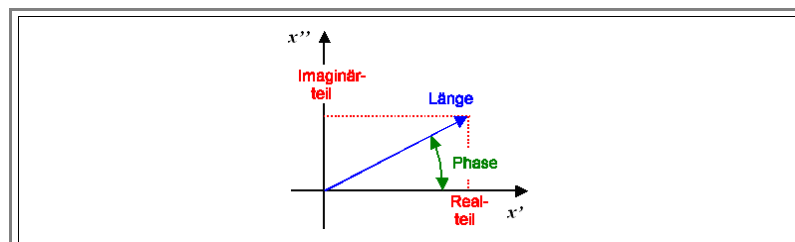
**Imaginärteil der allg. Lösung**

$$x''(\omega) = \frac{q \cdot E_0}{m} \left( \frac{k_R \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + k_R^2 \omega^2} \right)$$

Wow! Diese Gleichungen muss man aber nicht wissen – nur ihre prinzipielle graphische Darstellung! Die sieht so aus:



Was ist der Unterschied zwischen der direkten Darstellung und der komplexen Darstellung? Das kann man am besten in einem Zeigerdiagramm sehen:



Ob ich den Zeiger, der die Lösung markiert, über seine Länge und den Phasenwinkel beschreibe oder über seinen Real- und Imaginärteil, bleibt sich gleich. Es gibt kein "Richtiger" oder "Besser". Was man wählt ist eine reine Frage der Zweckmäßigkeit; umrechnen kann man immer.

## Die dielektrische Funktion bei Resonanzmechanismen

Haben wir die Amplituden, haben wir auch die **Dipolmomente**. Haben wir die Dipolmomente, bekommen wir die **Polarisation**, daraus die **Suszeptibilität** und schließlich und endlich die **dielektrische Funktion**.

Für **jeden** resonanten Mechanismus lautet sie (gleich für Realteil und Imaginärteil getrennt geschrieben) wie folgt:

$$\epsilon' = \epsilon_0 + \frac{N \cdot q^2}{m} \left( \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + k_R^2 \cdot \omega^2} \right)$$

$$\epsilon'' = \frac{N \cdot q^2}{m} \left( \frac{k_R \cdot \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + k_R^2 \cdot \omega^2} \right)$$

Geil? Nein, denn um rechnen zu können (oder auch nur um abschätzen zu können), brauchen wir:

1. Zahlenwerte für die Federkonstante (sie steckt in der **Resonanzfrequenz**  $\omega_0$ ).
2. Zahlenwerte für den **Dämpfungskoeffizienten**  $k_R$ .
3. Ein Gefühl dafür was passiert wenn da nicht nur ein Atom ist, sondern ein großer, irgendwie durch Federn gekoppelter Haufen.

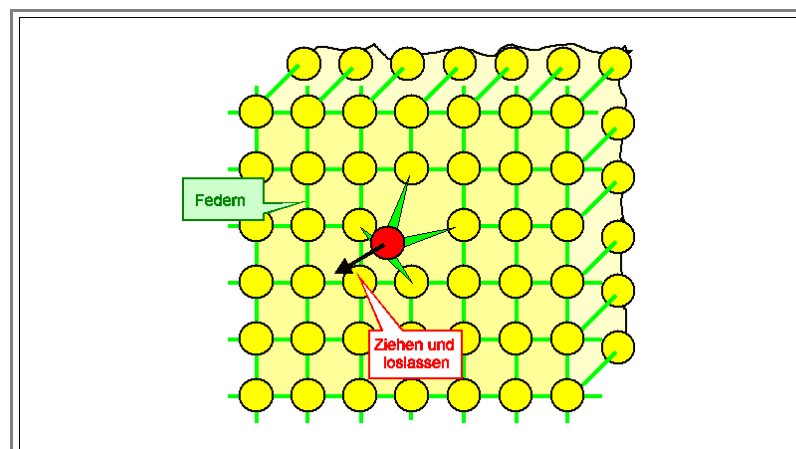
Die Liste sieht komplizierter aus als sie ist. Also:

**1. Problem:** Ist kein Problem, denn für die ionische Polarisation haben wir die **Federkonstante**  $k_F = Y \cdot a$  mit  $Y = E$ -Modul  $Y$ ;  $a$  = Gitterkonstante. Für die Atompolarisation haben wir sie nicht, aber sie ist **leicht auszurechnen**.

**3. Problem:** Hängt mit dem **2. Problem** zusammen, deshalb behandeln wir es zuerst.

- Obwohl man meinen konnte, daß die Schwingerei von sehr vielen gekoppelten Massen sehr kompliziert sein sollte, ist es kein wirklich schwieriges Problem. Denn:
- Haben wir nur **eine** Atomsorte und wackeln gedanklich mal nur an **einem** Atom des Kristalls, so wirkt es auf seine (bis zu **12** bei dichtester Kugelpackung) Nachbarn jetzt wie die **antreibende Kraft**. Die Nachbarn werden ebenfalls anfangen zu oszillieren, sie treiben dann ihre bis zu **144** Nachbarn an, und so fort. Ziemlich schnell schwingen **alle** Atome, mehr oder weniger mit der Resonanzfrequenz des Einzelschwingers – aber mit winziger Amplitude.
- Denn die gesamte Energie, die zunächst in der Schwingungsamplitude des **einen** Atoms steckte, hat sich jetzt auf furchtbar viele verteilt – und das sogar noch recht schnell. Was bedeutet das? Wir haben das **2. Problem** schon geknackt:
- Haben wir Atome mit verschiedenen Massen im Kristall, schwingen diese eben ein bißchen verschieden, das Ergebnis ist eine Überlagerung der diversen Schwingungs**moden** (so nennt man das). Statt nur einem Ton (= Frequenz) kommen jetzt halt mehrere aus der Flöte – sorry, aus dem Kristall.


**2. Problem:** Die Schwingungen, die uns hier interessieren, sind immer **sehr stark gedämpft**; siehe oben. Man kann sich das auch so vorstellen:



- Man stelle sich einen Kristall vor, bei dem alle Atome ruhig dasitzen (z. B. bei **0 K**). jetzt ziehen wie ein Atom etwas "raus" und lassen dann los. Es wird mit seiner Resonanzfrequenz schwingen, aber mit schnell abnehmender Amplitude, d. h. mit **großer Dämpfung**, da es sofort eine ganze **(Halb)Kugelwelle** losschickt, die in den Kristall hineinsaut – wie oben beschrieben. Die Anfangsenergie verteilt sich damit schnell auf immer mehr Schwinger.

Was wissen wir jetzt über die dielektrische Funktion bei Resonanzphänomenen? Eine ganze Menge:

1. Sie wird eher so wie die blaue oder grüne Kurve in der [obigen](#) Prinzipdarstellung aussehen.
2. Oberhalb der Resonanzfrequenz geht der Realteil auf **1**, d. h. das dielektrische Verhalten verschwindet (unsere "klassische" **DK** ist **1**).
3. Nur um die Resonanzfrequenz herum ist der Imaginärteil deutlich von Null verschieden – um so mehr, je größer die Dämpfung! Wir haben dann **dielektrische Verluste**, die wir uns noch genauer ansehen werden.
4. Die Resonanzfrequenz bei der ionischen Polarisierung kennen wir im übrigen schon. Es sind natürlich die berühmten ca.  **$10^{13}$  Hz**, die wir generell aus dem [Bindungspotential erhalten](#).
5. Die Resonanzfrequenz bei der Atompolarisation haben andere für uns ausgerechnet. Beim Wasserstoffatom (größtmöglicher Effekt) liegt sie bei  **$5 \cdot 10^{16}$  Hz**, also im Ultravioletten.
6. Damit ist klar: Es gibt keine "normale" Optik mehr im **UV** und darüber – alle Brechungsindizes sind  **$n = 1$**

 Zeit für schnelle Fragen:

## Fragebogen

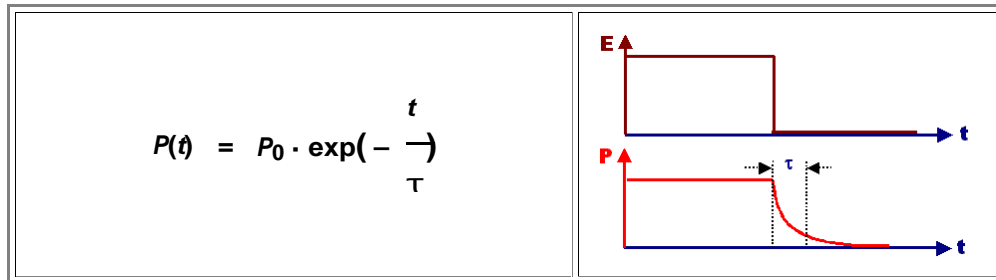
Schnelle Fragen zu 6.4.2

### 6.4.3 Der Frequenzgang der (komplexen) Dielektrizitätskonstante für Relaxation

#### Die Relaxation als neues Phänomen

Wir haben ein "Stück" Wasser im elektrischen Gleichfeld, und damit die Verteilung der Dipole von komplett "random" auf "leicht in Feldrichtung orientiert" verändert.

- Was passiert, wenn wir das Ganze jetzt im **Wechselfeld** machen? Das ist nicht so ohne weiteres einsichtig, deshalb machen wir zunächst etwas anderes: Wir schalten das Gleichfeld schlagartig ab.
- Die sofort nach Abschalten vorliegende Verteilung der Dipolrichtungen hat nicht mehr die kleinstmögliche freie Energie – es ist ohne Feld zu ordentlich. Energetisch gesehen ist es "angeregt", und angeregte Zustände zerfallen bzw. "**relaxieren**" (wie man auf schlaue sagt), und zwar immer zum Grundzustand mit der niedrigsten freien Energie.
- Diese Relaxation zum Grundzustand sieht immer so aus:



Interessanterweise haben wir jetzt das Problem der Frequenzabhängigkeit der Orientierungspolarisation schon gelöst! Denn es gilt in beliebiger Allgemeinheit

$$\begin{array}{ccc} & \text{Fourier-} & \\ P(t) & \Leftrightarrow & P(\omega) \\ & \text{Transformation} & \end{array}$$

In anderen Worten: Hat man den zeitlichen Verlauf einer beliebigen Größe, bekommt man das Frequenzverhalten wie folgt:

- Für **periodische** Funktionen  $f(t) = f(t + T)$  ( $T$  = Periodendauer =  $1/\nu = 2\pi/\omega$ ) gibt die **Fourier-Reihenentwicklung** das **Frequenzspektrum**.
- Für beliebige nichtperiodische Funktionen  $f(t)$  gibt das **Fourierintegral** die Frequenzfunktion  $f(\omega)$ .

Das Ganze geht natürlich auch im Rückwärtsgang: Hat man das Frequenzverhalten einer beliebigen Funktion  $f(\omega)$  usw.

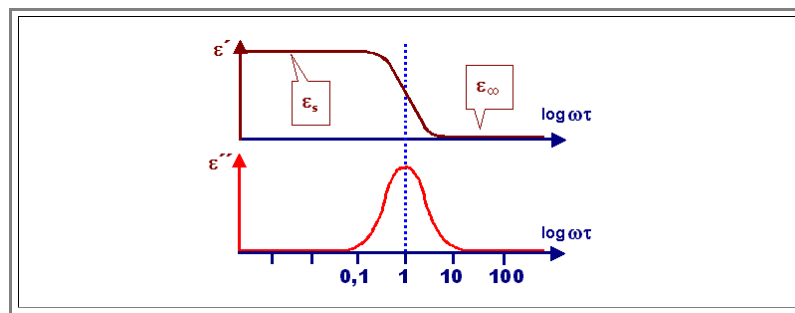
Wer vergessen hat, wie's geht, schaut hier nach. Wem die Fouriertransformation völlig unbekannt ist, der kann sich mit der Lösung einer Differentialgleichung behelfen; Details dazu siehe unten.

Führt man die Fouriertransformation durch, erhält man

$$P(\omega) = \int_0^{\infty} P_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cdot \exp(-i\omega t) dt$$
$$P(\omega) = \frac{P_0}{\omega_0 + i \cdot \omega}$$
$$\text{mit } \omega_0 = \frac{1}{\tau} \quad (\text{ohne } 2\pi!)$$

Das ist eine ziemlich einfache (komplexe) Funktion, die zerlegt in Real- und Imaginärteil so aussieht:





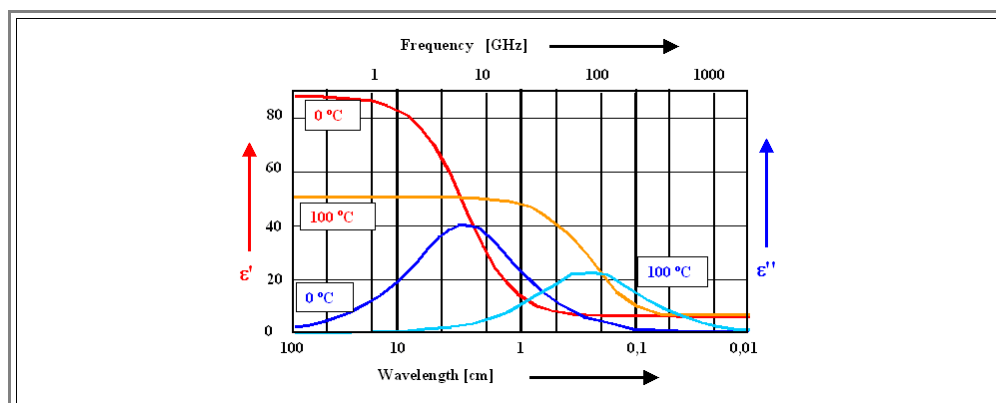
- Also [wieder mal](#): Relativ komplexe Thematik und Mathematik, aber sehr einfaches (graphisches) Ergebnis!

Hier nun der oben angekündigte Weg über die Differentialgleichung: Das exponentielle Abklingen von  $P$  nach Abschalten des Feldes kann durch  $dP/dt = -P/\tau$  beschrieben werden. Unter Einwirkung eines periodischen äußeren Feldes kommt auf der rechten Seite der Differentialgleichung noch  $P_0 \exp(i\omega t)$  hinzu. Der Ansatz  $P(t) = P(\omega) \exp[-i\delta(\omega)] \exp(i\omega t)$  führt auf  $P(\omega) \exp[-i\delta(\omega)] i\omega \exp(i\omega t) = -P(\omega) \exp[-i\delta(\omega)] \exp(i\omega t) / \tau + P_0 \exp(i\omega t)$ . Das ergibt  $P(\omega) \exp[-i\delta(\omega)] (i\omega + 1/\tau) = P_0$  bzw.  $P(\omega) = P_0 \exp[i\delta(\omega)] (1/\tau + i\omega)^{-1}$ . Bis auf den expliziten Phasenverschiebungsfaktor  $\exp[i\delta(\omega)]$  ist dies das obige Ergebnis.

### Die Mikrowelle und das Wasser

Wenn man Lebensmittel mit der " **Mikrowelle** " kocht, wackelt man schlicht und ergreifend an den Wassermolekülen mit einer Frequenz, bei der ihre dielektrische Funktion einen nennenswerten Imaginärteil hat, so daß man damit [dielektrische Verluste](#) produziert.

- Schauen wir uns mal die experimentell bestimmte **dielektrische Funktion von Wasser** an:



Zunächst sehen wir, daß die Kurven der obigen Theorie folgen (so exakt, wie man das per Auge sehen kann).

- Wir sehen auch den beträchtlichen Einfluss der Temperatur; genau wie es sein sollte: [Wir hatten](#):

$$\langle P \rangle = \frac{N \cdot \mu^2 \cdot E}{3k_B T}$$

- Ein Temperaturwechsel von ca. **300 K** zu **400 K** sollte demnach  $\epsilon'(300 \text{ K}) \approx 80$  auf  $\epsilon'(400 \text{ K}) = 60$  reduzieren. Die experimentell bestimmte Reduktion ist etwas kleiner, weil wir die Interaktion der Wasserdipole mit ihren Nachbarn nicht berücksichtigt haben.

Die höchsten dielektrischen Verluste treten im Bereich um **5 GHz bis 100 GHz** auf, das heißt im Mikrowellenbereich des Spektrums.

- Die meisten "Mikrowellen" (Küchengeräte) arbeiten bei **2,455 GHz** (d. h. bei einer Wellenlänge von ca. 12 cm), etwas unterhalb des Bereichs maximaler Verluste. Das ist absichtlich so gemacht, damit nicht schon die äußere Wasserhülle die gesamte Strahlung absorbiert und gleichmäßigeres Aufwärmen gewährleistet ist.
- Nicht absorbierte Strahlung wird an den Wänden reflektiert und trägt zur Gleichmäßigkeit bei.

Falls das Wasser gefroren ist, gibt's ein Problem. Eis hat im Mikrowellenbereich eine kleine **DK** und wenig Verluste. Es dauert dann Minuten um die gefrorene Butter aufzutauen, danach "explodiert" sie sehr schnell.

Falls das Wasser "salzig" ist oder, wie beim Essen üblich, sonstwie verdreht, geht die **DK** und damit die Verluste runter. Andererseits wackelt das Feld jetzt auch an den diversen Ionen im Wasser (sie sind keine Dipole sondern rennen jetzt hin und her). Das produziert jedenfalls auch "Reibung" und damit Wärme. Insgesamt mag der Heizeffekt sogar ansteigen.

Hier die schnellen Fragen:

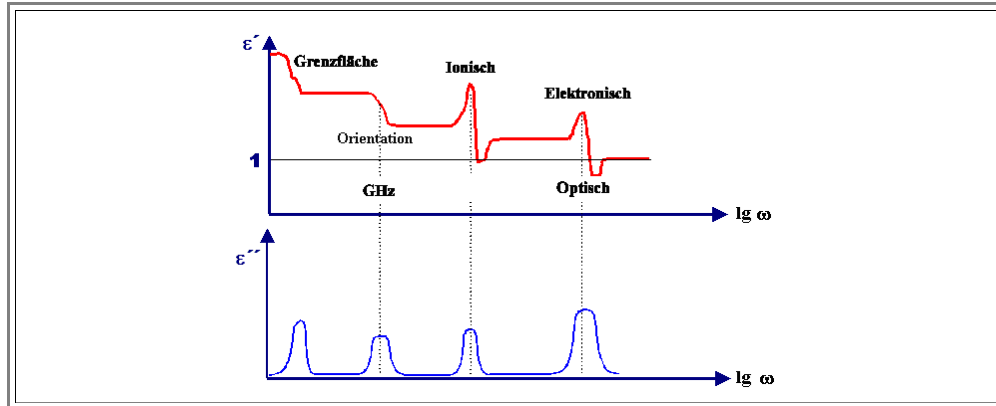
<a href="#"><u>Fragebogen</u></a>
Schnelle Fragen zu 6.4.3

## 6.4.4 Gesamtschau

### Die komplette dielektrische Funktion

Was hier kommt haben wir in Prinzip schon gehabt oder brauchen wir nicht zu wissen.

Die komplette dielektrische Funktion eines Dielektrikums ist eine Überlagerung aller beteiligten Mechanismen. Für ein fiktives Material, das alle Mechanismen in Reinkultur enthielte (und das es nicht mal annähernd gibt), sähe das so aus:



Das Bild zu zeigen hat einen gewissen Wert: Es ist seit undenklichen Zeiten in dieser Form in allen Standardlehrbüchern gedruckt.

Immer beachten, dass die Frequenz auf einer **log** Skala aufgetragen ist!

### Kramers - Kronig Beziehungen

Was auffällt ist, dass Real- und Imaginärteil irgendwie korreliert zu sein scheinen. Das ist ja auch nicht überraschend, beide "codieren" ja das dielektrische Verhalten ein-und-desselben Materials.

In der Tat steckt die gesamte verfügbare Information schon in einer der beiden Kurven. Kennt man eine - den Real- oder Imaginärteil, das ist egal - kann man die andere ausrechnen.

Das ist eine allgemeine mathematische Eigenschaft komplexer Funktionen, die eine physikalische Realität beschreiben. Die Beziehung zwischen Real- und Imaginärteil heißt **Kramers- Kronig Beziehung**

Die Kramers-Kronig Beziehung sieht so aus

$$\epsilon'(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega'^2 \cdot \epsilon''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} \cdot d\omega'$$
$$\epsilon''(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \cdot \epsilon'(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} \cdot d\omega'$$

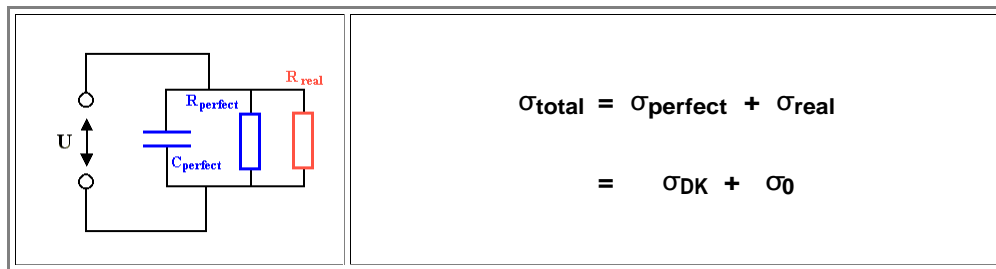
Es gibt halt nichts praktischeres als eine gute Theorie! Der Praktiker spart sich damit die Messung einer der beiden Kurven!

## Nochmals Verluste im Dielektrikum

Wir hatten uns schon klar gemacht, dass die Wirkleistung, die das Dielektrikum aufwärmt, [durch die folgende Gleichung gegeben ist](#):

$$L_W = \omega \cdot \epsilon'' \cdot E^2$$

- $L_W$  ist also direkt proportional zum Imaginärteil der dielektrischen Funktion. Und dabei ist es *egal*, woher der Imaginärteil kommt!
- Das bedeutet: Selbst "ideale" Dielektrika (= ideale Isolatoren) sind in bestimmten Frequenzbereichen verlustbehaftet. Kommt dazu außerdem noch ein nicht ideales Verhalten in Form einer gewissen **DC** Leitfähigkeit, haben wir jetzt folgendes Gesamtersatzschaltbild:



- $R_{\text{perfect}}$  (besser  $\sigma_{\text{perfect}}$ ) charakterisiert den Verlustwiderstand des idealen Dielektrikums,  $\sigma_{\text{real}}$  den nicht-idealen Teil
- Für parallel geschaltete Widerstände können wir die Leitfähigkeiten einfach addieren (mit den Widerständen addiert man die Kehrwerte). Da man in der Praxis nicht auseinanderhalten kann, welcher Teil ideal und welcher real ist, nimmt man einfach die Summe  $\sigma_{\text{total}}$ . Damit haben wir:

$$\epsilon'' = \frac{\sigma_{\text{total}}}{\omega}$$

Wir haben nirgendwo vorausgesetzt, dass  $\sigma_{\text{real}}$  klein sein muss; es kann eine x-beliebige Leitfähigkeit oder Widerstand sein.

Damit enthält die komplexe dielektrische Funktion jetzt das gesamte dielektrische Verhalten eines beliebigen Materials!

Zum Verständnis müssen wir aber noch die Mechanismen der Leitfähigkeit behandeln - in [Modul 9](#)

Jetzt noch ein paar schnelle Fragen:

### Fragebogen

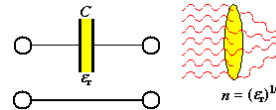
Schnelle Fragen zu 6.4.4

## 6.4.5 Merkpunkte zu Kapitel 6.4 "Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante"

Uns interessieren Frequenzen bis in Ultraviolette - d. h. jenseits  $10^{15}$  Hz.

- Die Grundbeziehung ist  $\Rightarrow$
- Wie Eingang und Ausgang aussieht, hängt von der Frequenz ab.
- Bei optischen Frequenzen wird man z. B. Licht durch eine Linse schicken, bei **RF** reicht es, einen Kondensator zu vermessen.

$$E_{\text{out}} = \epsilon(\omega) \cdot E_{\text{in}}$$



Es gibt nur zwei grundlegende Mechanismen, die die Frequenzabhängigkeit der **DK** bestimmen:

- Elektronenpolarisation und ionische Polarisation zeigen **Resonanz**; die Orientierungspolarisation zeigt **Relaxation**.

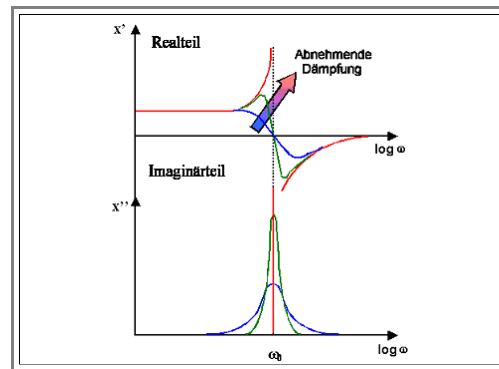
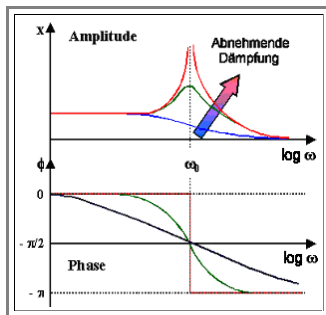
1. Resonanz
2. Relaxation

Resonanz erhält man beim getriebenen gedämpften Schwinger.

- Die Lösungen kann man als Amplitude und Phase oder als Real- und Imaginärteil einer komplexen Amplitude darstellen
- Die Amplitude bestimmt das elektrische Dipolmoment, da in beiden Resonanzmechanismen die Ladungen gegeneinander schwingen.

$$m \cdot \frac{d^2x}{dt^2} + mk_R \cdot \frac{dx}{dt} + k_F \cdot x = q \cdot E_0 \cdot \cos(\omega t)$$

Die Darstellung der Lösung sieht dann so aus; wir nehmen natürlich die komplexe Variante



- Damit ist der Verlauf der komplexen **DK** im Bereich der Resonanzen grundsätzlich skizziert

In allen Materialien muss die Resonanz stets stark gedämpft sein, da die Energie eines heftig schwingenden Dipols sofort auf Nachbarn dissipiert wird.

Die Resonanzfrequenz  $\omega_0$  ist gegeben durch  $\Rightarrow$

- In der Federkonstante der ionischen Polarisation steckt der **E-Modul**. Es schwingen "schwere" Atome, und wir wissen schon, dass  $\omega_0 \approx 10^{13}$ .
- Bei der Atom- oder Elektronenpolarisation schwingen leichte Elektronen, daher  $\omega_0 \approx 10^{15}$  d.h. im optischen Bereich.

$$\omega_0' = \left( \frac{k_F}{m} \right)^{1/2}$$

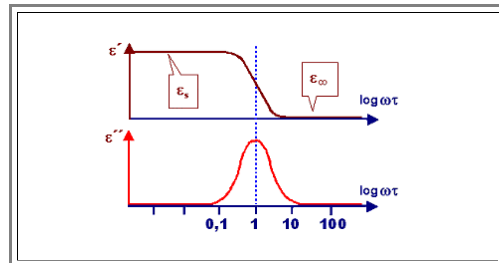
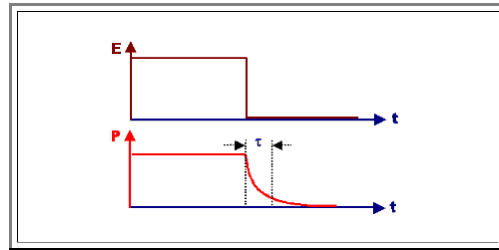
Die **Relaxation**, d.h. allmähliche Rückkehr aus dem etwas orientierten Zustand nach Abschalten des Feldes in den völlig ungeordneten Zustand, wird beschrieben durch  $\Rightarrow$

- Aus der Grundgleichung in der Zeit, die das "Abschalten" beschreibt,

$$P(t) = P_0 \cdot \exp(-t/\tau)$$

folgt die Grundgleichung in der Frequenz durch Fourier-Transformation. Der Graph dazu sieht so aus  $\Rightarrow$

- Der typische Wert der Relaxationszeitkonstante  $\tau$  liegt im Bereich  $1/\tau \approx 10 \text{ GHz}$ .
- Insbesondere der Imaginärteil erklärt die Funktionsweise der "**Mikrowelle**".



## 6.5 Optik mit komplexem Brechungsindex

### 6.5.1 Was man wissen möchte und was man wissen kann

Die Bilder unten zeigen schematisch und relativ komplett, was man über das Verhältnis von Licht und Materie gerne wissen möchte.

- Die wesentlichen Daten über sichtbares Licht finden sich im [Link](#). Hier nehmen wir nur mal die Zahlen, die man wissen sollte zur Kenntnis:

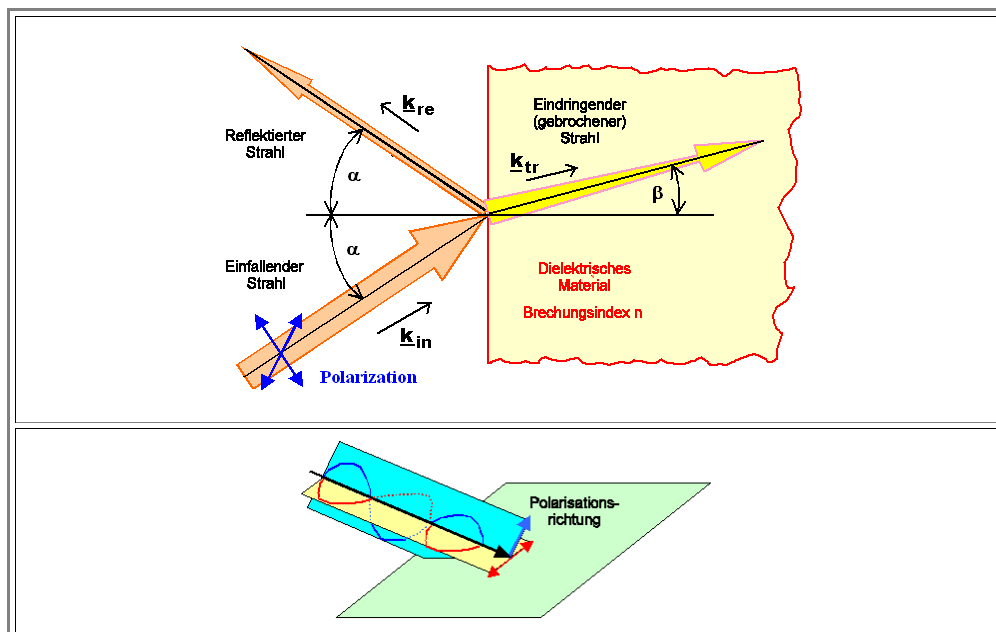
Zahlen zum Licht			
		Zehnerwert	Besserer Wert
Wellenlänge	$\approx$	1 $\mu\text{m}$	500 nm
Frequenz	$\approx$	$10^{14}\text{Hz}$	$5 \cdot 10^{14}\text{Hz}$
Energie	$\approx$	1 eV	2,5 eV

- Frequenz  $\nu$  und Wellenlänge  $\lambda$  sind über die Lichtgeschwindigkeit  $c=c_0/n$  ( $c_0$  =Lichtgeschwindigkeit im Vakuum  $\approx 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ ;  $n$ =Brechungsindex) immer verknüpft durch die "Dispersionsrelation":

$$c = \nu \cdot \lambda$$

Was im Großen und Ganzen passieren kann ist:

- Ein Lichtstrahl mit einer Intensität  $I_0$  (symbolisiert durch die Breite des Pfeils im Bild unten), der Kreisfrequenz  $\omega$  und einer definierten **optischen Polarisation**  $P_{\text{opt}}$  (d. h. Schwingungsebene des elektrischen Feldes) fällt unter einem Winkel  $\alpha$  auf ein Material.
- Die optische Polarisation  $P_{\text{opt}}$  kann immer aufgeteilt werden in einen Anteil in der Ebene des Materials und einen Anteil senkrecht dazu, wie im unteren Bild gezeigt.



- Was passieren kann ist:

- Ein Teil  $I_M$  des einfallenden Lichts wird **gebrochen** und dringt unter dem Winkel  $\beta$  in das Material ein.
- Der Teil  $R=I_0 - I_M$  des einfallenden Lichtes wird unter dem Winkel  $-\alpha$  **reflektiert**.
- Das im Material laufende Licht wird **absorbiert**:  $I_M(z)=I_M(z=0) \cdot \exp(-az)$ .  $1/a = a^{-1}$  ist die **Absorptionslänge**, deren Zahlenwert angibt, nach welcher Strecke die Intensität auf  $1/e=0,368$  abgeklungen ist

- Was wir gerne wissen, d.h. ausrechnen möchten ist immer als Funktion des Einfallswinkels  $\alpha$ , der **Polarisation**  $P_{\text{opt}}$  und der Kreisfrequenz  $\omega$  oder "Farbe" des Lichts. Mehr kann man für die Grundzüge der Optik eigentlich gar nicht wissen.

  - Der **Reflexionskoeffizient**  $R$ ;
  - Der (Brechungs)winkel  $\beta$ ;
  - Der **Absorptionskoeffizient**  $a$ ,

Überraschung! Die Antworten zu allen obigen Fragen stecken komplett in der dielektrischen Funktion des Materials!

- Wir müssen lediglich auch den **Brechungsindex** als **komplexe Größe** begreifen:  $n^* = n + i \cdot \kappa$  (statt  $n'$  und  $n''$  bevorzugen wir hier  $n$  und  $\kappa$ ). Wir haben dann die folgenden Relationen:

$$(n + i\kappa)^2 = \epsilon' - i \cdot \epsilon''$$

$$n^2 = \frac{1}{2} \left( \left( \epsilon'^2 + \epsilon''^2 \right)^{1/2} + \epsilon' \right)$$

$$\kappa^2 = \frac{1}{2} \left( \left( \epsilon'^2 + \epsilon''^2 \right)^{1/2} - \epsilon' \right)$$

- Für  $\epsilon''=0$  erhalten wir sofort  $n^2=\epsilon'$ ;  $\kappa=0$ .

Im  $n$  stecken die Antworten auf die Fragen 1 und 2, im  $\kappa$  die Antwort auf Frage 3.

- Antwort auf die Fragen 1 und 2 geben die sogenannten **Fresnel-Gleichungen**, die wir uns aber hier ersparen.

Wie ist das mit der Absorption?

- Wenn man kurz rechnet, sieht man, dass die Feldstärke und damit auch **Intensität** der im Material laufenden elektromagnetischen Lichtwelle mit  $\exp(-\omega \cdot \kappa \cdot x / c)$  abfällt; unten ist der Rechengang gezeigt (dabei berücksichtigen, dass die Lichtgeschwindigkeit im Material durch  $c/n$  gegeben ist)

$$E_x = E_{0,x} \cdot \exp \left[ i \cdot \left( \frac{\omega \cdot n^*}{c} \cdot x - \omega \cdot t \right) \right] = E_{0,x} \cdot \exp \left[ i \cdot \left( \frac{\omega \cdot (n + i \cdot \kappa)}{c} \cdot x - \omega \cdot t \right) \right]$$

$$E_x = E_{0,x} \cdot \exp \left[ \left( \frac{i \cdot \omega \cdot n \cdot x}{c} - \frac{\omega \cdot \kappa \cdot x}{c} - i \cdot \omega \cdot t \right) \right] = \exp \left( - \frac{\omega \cdot \kappa \cdot x}{c} \right) \cdot \exp [ i \cdot (k_x \cdot x - \omega \cdot t) ]$$

- Damit gilt für den **Absorptionskoeffizienten**  $a = \omega \kappa / c = 2\pi \kappa / \lambda$  (wir haben immer  $c = v \cdot \lambda$ ) und also  $2\pi \kappa = a \lambda = \lambda / a^{-1}$ . Die Zahl  $\kappa$  sagt daher effektiv aus, nach wievielen Wellenlängen das Licht weitgehend absorbiert ist.

Das soll zur Optik erst mal reichen.

- Wichtig ist zunächst mal **nur**, zu verstehen, daß bei optischen Frequenzen nichts grundsätzlich Neues entsteht. Wir haben die Interaktion eines elektrischen Felds mit einem Dielektrikum.

Jetzt noch ein paar schnelle Fragen:

**Fragebogen**

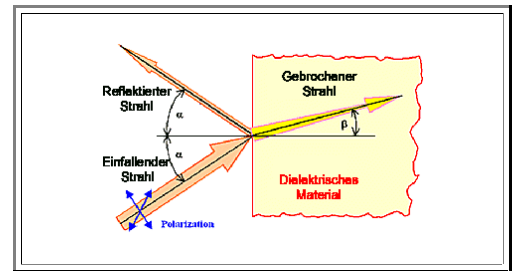
**Schnelle Fragen zu 6.5.1**



## 6.5.2 Merkpunkte zu Kapitel 6.5 "Optik mit komplexem Brechungsindex"

☛ Licht fällt auf ein (dielektrisches) Material.

- "Input" Größen sind die **Frequenz** (Größenordnung  $5 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$ ), die **Intensität**  $I_0$ , der **Einfallswinkel** und die Polarisationssebene.
- Alles was passieren kann ist:
  1. **Brechung**, d. h. Eindringen in das Material mit Intensität  $I_M$  unter dem Winkel  $\beta$ .
  2. **Reflektion** mit Intensität  $R = I_0 - I_M$ .
  3. **Absorption** mit  $I_M(z) = I_M(z=0) \cdot \exp(-az)$ ;  $1/a$  ist die **Absorptionslänge**.



☛ Die dielektrische Funktion des Materials enthält die gesamte notwendige Information.

- Dazu führt man einen **komplexen Brechungsindex** ein  $\Rightarrow$
- Im **Realteil**  $n$  steckt die Information zu den Punkten 1 und 2.
- Im **Imaginärteil**  $\kappa$  steckt die Information über die **Absorption**.

$$(n + i\kappa)^2 = \epsilon' - i \cdot \epsilon''$$

☛ Optik ist damit zurückgeführt auf die Polarisierung von Dielektrika bei hohen Frequenzen.

## 6.6 Weiterführende Hinweise und Links

### 6.6.1 Was es noch so alles gibt

#### Tiefer einsteigen in den Lernstoff

Die Rechnung zur [Orientierungspolarisation](#) mag einem kompliziert vorkommen, ist aber ganz interessant. Was man lernen kann, wenn man sich den Rechengang mal [hier](#) anschaut, ist:

1. Die Energie einer elektrischen Dipols im elektrischen Feld zu berechnen, und die resultierenden Werte als Systemzustände aufzufassen.
2. Die [freie Energie](#) dieses Systems zu minimieren, und zwar einfach durch Verwendung der [Boltzmannverteilung](#).
3. Die resultierende Gleichung in Kugelkoordinaten zu formulieren, und über die Verteilung der Dipolmoment zu mitteln.
4. Ein nicht ganz einfaches Integral zu knacken.
5. Das Ergebnis im Hinblick auf die reale Welt zu bewerten.
6. Sinnvolle Näherungen zu machen.

Bei der dielektrischen Funktion waren wir ein bißchen schlampig mit Bezug auf saubere Trennung zwischen Suszeptibilität oder **DK**, mit oder ohne  $\epsilon_0$ , usw.

- Dieser [Link](#) ist der Anfang einer etwas genaueren Abhandlung inkl. mehr zur Mathematik der komplexen Zahlen.

#### Spezielle Dielektrika

Spezielle Dielektrika und Phänomene, die man zumindest dem Namen nach kennen sollte, sind hier kurz aufgelistet. Die Links führen auf weiterführende Module.

##### 1. [Piezoelektrische Materialien](#)

- Das Prinzip ist einfach: **Mechanische Dehnung** erzeugt elektrische Polarisation. In anderen Worten: Man drückt drauf und erhält eine Spannung.
- Piezoelektrizität funktioniert auch rückwärts. Man legt eine Spannung an und erhält eine mechanische Dehnung.
- Die Anwendungen der Piezoelektrizität wachsen seit einigen Jahre sehr schnell: Schwingquarze, Ultraschall, Mikrophone, Filter, Sensoren und seit einigen Jahren (Start um **2000**) ein Milliardenmarkt für die Steuerung der Brennstoffeinspritzung in allen modernen Motoren.

##### 2. [Ferroelektrische Materialien](#)

- Ferroelektrische Materialien haben nichts mit "Ferro" = Eisen (**Fe**) zu tun; der Namen soll nur die Analogie zu den ferromagnetischen Materialien zeigen. Beiden ist gemeinsam, dass eine starke Wechselwirkung eine Ordnung atomarer Dipolmomente - elektrisch oder magnetisch - erzwingt.
- Damit wäre eine sehr starke elektrische (oder magnetische) Polarisation zu erwarten. Die ist auch immer da, aber oft nach außen nicht wahrnehmbar, da sich im Inneren des Materials Domänen bilden, deren jeweilige Polarisationen sich nach außen aufheben.
- Ferroelektrische Materialien sind wichtig in der Elektrotechnik; ihre große Zeit wird aber wohl erst noch kommen.

##### 3. [Elektrete](#) sind ferroelektrische Materialien mit fester Polarisation - das Gegenstück zu Permanentmagneten.

- Milliarden von Billigmikrofonen basieren auf Elektreten.

##### 4. [Pyroelektrizität](#)

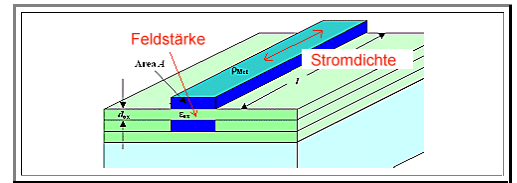
- Polarisation wird durch einen plötzlichen Temperatursprung erzeugt. Interessant, aber es gibt derzeit kaum Anwendungen

## 6.7 Zusammenfassungen zu Kapitel 6

### 6.7.1 Merkpunkte zu Kapitel 6 "Dielektrika und Optik"

Spannung und Strom sind aus Materialsicht bedeutungslos, was zählt ist **Feldstärke  $E$**  und **Stromdichte  $j$** .

- In **Dielektrika**=Isolatoren fällt die Spannung ab. Das Dielektrikum wird durch das elektrische Feld polarisiert.
- Dielektrika werden gebraucht für.
  - Generelle **Isolierung** - von nm dicken "Gateoxiden" in IC's zu cm dicken Hochspannungsisolatoren.
  - Kondensatoren** - nicht nur als Bauelemente sondern auch in unerwünschten **parasitären** Kapazitäten.
  - Kritischer Teil von **MOS Transistoren**.
  - Wärmen mit Mikrowellen
  - Als **Piezomaterialien** und **Elektrete** für viele Anwendungen.
  - Als **optische Materialien** ("Linse" bis Glasfaser und Laser).



Der **Brechungsindex  $n$**  als bestimmende Kenngröße der Optik ist direkt mit der (relativen) Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_r$  verknüpft.

- Der **DC-Wert** der Dielektrizitäts"konstanten" für Wasser ist  $\epsilon_r(\text{H}_2\text{O}) \approx 80$ ; der Brechungsindex von Wasser ist  $n(\text{H}_2\text{O}) \approx 1,3$ . Der größtmögliche Brechungsindex liegt um  $n_{\text{max}} \approx 2,4$  (Diamant).
- $\Rightarrow \epsilon_r = \epsilon_r(\omega)$ . Die Dielektrizitäts"konstante" ist **frequenzabhängig** und wird tendenziell mit wachsender Frequenz **kleiner**.

$$n^2 = \epsilon_r$$

Es sind **drei** Fragen zu beantworten

- Nicht einfach.
- Aber machbar.

1. Was bestimmt die kritische Feldstärke  $E_{\text{krit}}$  eines Dielektrikums?
2. Was bestimmt  $\epsilon_r$ , die "DK"?
3. Warum und wie ist die DK frequenzabhängig?

In Bezug auf **elektrischen Durchbruch** gilt der **1. Hauptsatz der Materialwissenschaft!**

- Es gibt einige feldstärkeabhängige Mechanismen, die sofort oder im Laufe der Zeit zum Durchbruch führen können:
  - Thermischer Durchschlag.
  - Lawinendurchbruch.
  - Lokale Entladungen.
  - Elektrolytischer Durchschlag
- Die maximale Durchbruchfeldstärke (in sehr dünnem ( $d < 10$  nm) und sehr perfektem (amorphem) **SiO<sub>2</sub>**) liegt bei ca. **15 MV/cm**.
- "Normale" Materialien halten deutlich weniger aus.

Material	Durchbruchfeldstärke [kV/cm]
Öl	200
Glas, Keramiken (Porzellan)	200...400
Glimmer (früher viel verwendet)	200...700
Ölpapier	1800
Polymere	50...900
SiO <sub>2</sub> in ICs	> 10 000

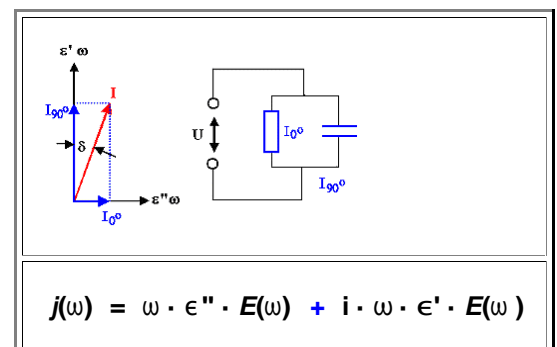
Ideale Dielektrika sind **perfekte** Isolatoren charakterisiert durch ihre **DK**  $\epsilon_r$  oder durch die Suszeptibilität  $\chi$

- Die **DK** oder die Suszeptibilität eines Dielektrikums folgt aus seiner **Polarisation**.
- Die Beziehung zwischen Feld  $\underline{E}$  und Polarisation  $\underline{P}$  ist aus Materialsicht sinnvoller als die Beziehung zwischen Feld und Verschiebungsdichte  $\underline{D}$
- Umrechnungen sind einfach  $\Rightarrow$

<b>Sinnvolles Materialgesetz</b>	$\underline{P} = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \underline{E}$
<b>Sinnvolle <i>neue</i> Materialkonstante</b>	$\chi = \text{dielektrische Suszeptibilität}$
<b>Alte Materialkonstante (DK oder Permittivität)</b>	$\epsilon_r = \chi + 1$
<b>Beziehung <math>\underline{D} \Leftrightarrow \underline{P}</math></b>	$\underline{D} = \epsilon_0 \cdot \underline{E} + \underline{P}$

Reale Dielektrika haben eine endliche Leitfähigkeit

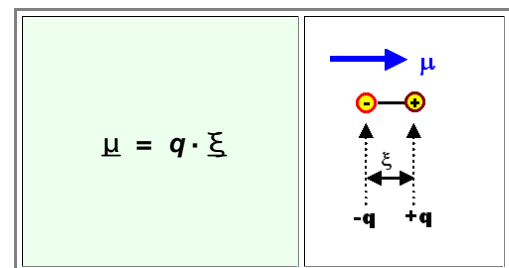
- Das lässt sich am einfachsten wie gezeigt beschreiben. Der insgesamt fließende Wechselstrom wird durch eine komplexe dielektrische Funktion  $\epsilon(\omega)$  erfasst  $\Rightarrow$
- Der Realteil  $\epsilon'$  beschreibt den um **90°** phasenverschobenen Teil der Stromdichte  $\underline{j}(\omega)$  und der Imaginärteil  $-\epsilon''$  den Teil, der in Phase fließt.
- Damit sind Wirk- und Blindleistung proportional zu  $\epsilon''$  bzw.  $\epsilon'$ .
- Dies gilt unabhängig davon von welchem Effekt der Imaginärteil resultiert.



Ein externes elektrisches Feld wird in einem Dielektrikum **immer** Dipole induzieren **und** zusätzlich die eventuell vorhandenen Dipole verändern.

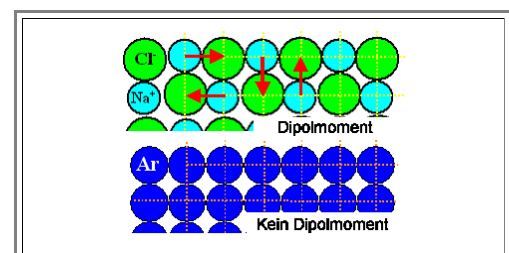
- Die Polarisation eines Dielektrikum ist die Vektorsumme der enthaltene Dipolmomente per Volumen

Ein Dipolmoment ist definiert wie gezeigt  $\Rightarrow$



Viele Materialien enthalten Dipomomente (z. B. Ionenkristalle, Oxide, Wasser, ...) andere (Edelgas, dielektrische Elementkristalle) sind neutral

- Im ersten Fall addieren sich die vorhandenen Moment ohne Feld i.d.R. zu  $\underline{P}=0 \text{ C/cm}^2$ ; mit Feld wird die Ausrichtung so geändert, dass  $\underline{P} \neq 0 \text{ C/cm}^2$  resultiert.



Es gibt neben der mathematisch schwer greifbaren Grenzflächenpolarisation **drei** wesentliche **Polarisationsmechanismen**.

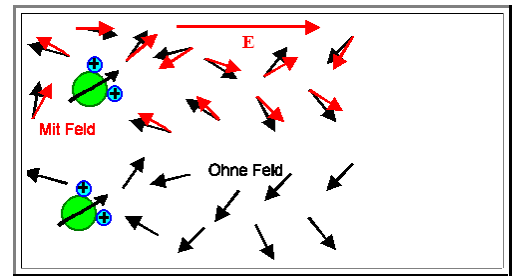
- Im **1.** Fall wird die durch das Feld die Elektronenhülle relativ zum Atomkern verschoben und dadurch ein Dipolmoment induziert.
  - Sehr schwacher Effekt bei kugelförmigen Atomen

1. Atom- oder Elektronenpolarisation
2. Ionenpolarisation
3. Orientierungspolarisation

(Beispiel Edelgase; auch als Kristall);  $\epsilon_r=1,00...$  )

- Starker Effekt bei gerichteten kovalenten Bindungen (Beispiel typische Halbleiter **Si**, **Ge**, **GaAs**, ...);  $\epsilon_r=10 - 20$ .

- Die **Ionenpolarisation** ist in allen Ionenkristallen und polaren Bindungen (Oxide, Keramiken) vorhanden. Mittel bis sehr stark.
- Orientierungspolarisation** kommt nur bei Flüssigkeiten vor, da die (Molekül-)Dipole sich drehen können müssen. Recht stark:  $\epsilon_r(\text{H}_2\text{O})=80$ .



In allen Fällen ist die Polarisation **proportional** zum Feld.

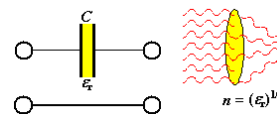
- Damit ist die Grundgleichung "bewiesen"; die **Suszeptibilität**  $\chi$  kann berechnet werden.

$$\underline{P} = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \underline{E}$$

**Frequenzabhängigkeit der Polarsation.** Uns interessieren Frequenzen bis in Ultraviolette - d. h. jenseits  **$10^{15}$  Hz**

- Die Grundbeziehung ist  $\Rightarrow$
- Wie Eingang und Ausgang aussieht, hängt von der Frequenz ab.
- Bei optischen Frequenzen wird man z. B. Licht durch eine Linse schicken, bei **RF** reicht es, einen Kondensator zu vermessen.

$$E_{\text{out}} = \epsilon(\omega) \cdot E_{\text{in}}$$



Es gibt nur **zwei** grundlegende Mechanismen, die die Frequenzabhängigkeit der **DK** bestimmen:

- Elektronenpolarisation und ionische Polarisation zeigen **Resonanz**, die Orientierungspolarisation zeigt **Relaxation**.

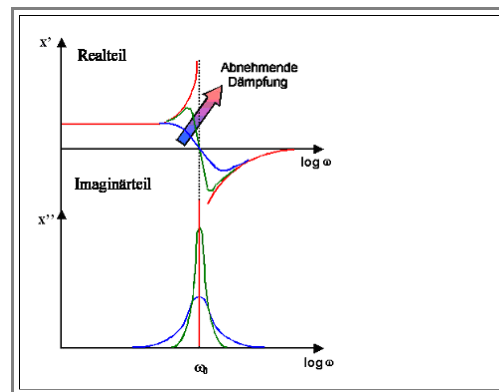
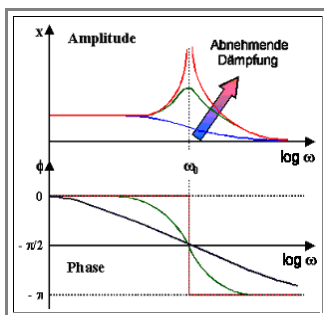
1. Resonanz
2. Relaxation

Resonanz erhält man beim getriebenen gedämpften Schwinger.

- Die Lösungen kann man als Amplitude und Phase oder als Real- und Imaginärteil einer komplexen Amplitude darstellen.
- Die Amplitude bestimmt das elektrische Dipolmoment, da in beiden Resonanzmechanismen die Ladungen gegeneinander schwingen.

$$m \cdot \frac{d^2 x}{dt^2} + m k_R \cdot \frac{dx}{dt} + k_F \cdot x = q \cdot E_0 \cdot \cos(\omega t)$$

Die Lösungen der Differentialgleichung kann man für Amplitude und Phase angeben (unten) oder für Real- und Imaginärteil (rechts). Wir nehmen natürlich die komplexe Variante!



- Damit ist der Verlauf der komplexen **DK** im Bereich der Resonanzen grundsätzlich skizziert.

In allen Materialien muss die Resonanz stets stark gedämpft sein, da die Energie eines heftig schwingenden Dipols sofort auf Nachbarn dissipiert wird.

Die Resonanzfrequenz  $\omega_0$  ist gegeben durch  $\Rightarrow$

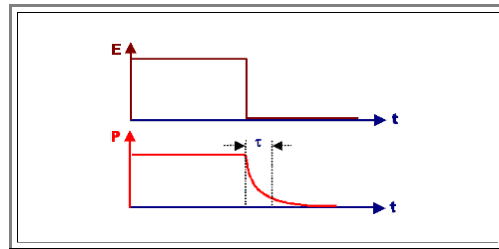
- In der Federkonstante der ionischen Polarisation steckt der  $E$ -Modul. Es schwingen "schwere" Atome, und wir wissen schon, dass  $\omega_0 \approx 10^{13}$
- Bei der Atom- oder Elektronenpolarisation schwingen leichte Elektronen, daher  $\omega_0 \approx 10^{15}$   
d.h. die Resonanz liegt im optischen Bereich.

$$\omega_0 = \left( \frac{k_F}{m} \right)^{1/2}$$

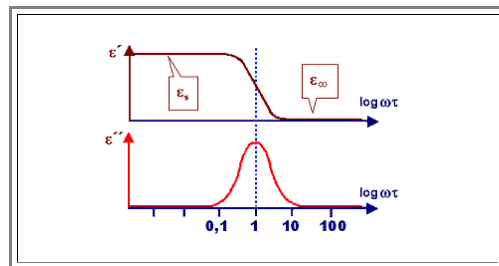
Die **Relaxation**, d.h. allmähliche Rückkehr aus dem etwas orientierten Zustand nach Abschalten des Felds in den völlig ungeordneten Zustand, wird beschrieben durch  $\Rightarrow$

- Aus der Grundgleichung in der Zeit

$$P(t) = P_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

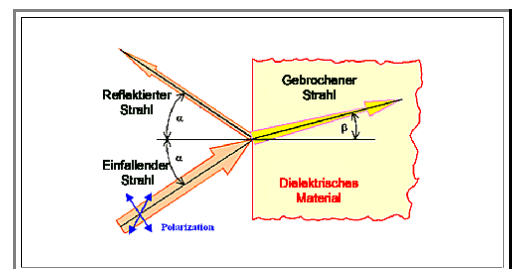


- folgt durch Fourier-Transformation die Grundgleichung in der Frequenz. Der Graph dazu sieht so aus  $\Rightarrow$
- Der Wert der typischen Relaxationszeitkonstanten  $\tau$  liegt im Bereich  $1/\tau \approx 10 \text{ GHz}$
- Insbesondere der Imaginärteil erklärt die Funktionsweise der "Mikrowelle"



**Optik und Dielektrika.** Licht fällt auf ein (dielektrisches) Material

- "Input" Größen sind die **Frequenz** (Größenordnung  $5 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$ ), die **Intensität**  $I_0$ , der **Einfallswinkel** und die **Polarisationsebene**.
- Alles was passieren kann ist:
  - Brechung**, d. h. Eindringen in das Material mit Intensität  $I_M$  unter dem Winkel  $\beta$
  - Reflexion** mit Intensität  $R = I_0 - I_M$ .
  - Absorption** mit  $I_M(z) = I_M(z=0) \cdot \exp(-az)$ ;  $1/a$  ist die **Absorptionslänge**





Die dielektrische Funktion des Materials enthält die die gesamte notwendige Information

- Dazu führt man einen **komplexen Brechungsindex** ein  $\Rightarrow$
- Im **Realteil**  $n$  steckt die Information zu den Punkten 1 und 2.
- Im **Imaginärteil**  $\kappa$  steckt die Information über die **Absorption**.

$$(n + i\kappa)^2 = \epsilon' - i \cdot \epsilon''$$

$$\begin{aligned} \text{Blindleistung: } L_B &= \omega \cdot \epsilon' \cdot E^2 \\ \text{Wirkleistung: } L_W &= \omega \cdot \epsilon'' \cdot E^2 \end{aligned}$$

 *Optik* ist damit zurückgeführt auf die Polarisierung von Dielektrika bei hohen Frequenzen.

  $\Rightarrow$  In der (komplexen) dielektrischen Funktion eines Materials stecken alle elektrischen und optischen Eigenschaften des Materials.

## 6.7.2 Was man wissen muss

- Wir kennen die Begriffe "**Feldstärke**" und "**Stromdichte**"; außerdem haben wir ein Gefühl für die Größenordnung der Höchstwerte und Klarheit darüber, dass ein Dielektrikum nur Feldstärke "spürt", nicht Spannung. Wir wissen, was  $\epsilon_r$  (oder "**DK**") bedeutet, zumindest in einem Plattenkondensator.
- Wir kennen die Bedeutung der **Dielektrika** – von Isolierungen über Kondensatoren bis zur Optik. Dazu gehört die Grundgleichung für den Brechungsindex  $n^2 = \epsilon_r$ .
  - Als Besonderheiten kennen wir noch den Zusammenhang zwischen Dielektrika und der die "**Mikrowelle**" sowie Spezialitäten wie **piezoelektrische** Materialien.
- Wir kennen die grundsätzlichen Antworten zu den drei Hauptfragen:
  1. Wie groß ist die **Durchschlagsfestigkeit** und durch was wird sie bestimmt?  $\Rightarrow$  **(0,1 . . . 10) MV/cm**. Es gibt mehrere Mechanismen, z.B. Lawinendurchbruch.
  2. Was bestimmt  $\epsilon_r$ ?  $\Rightarrow$  **Polarisationsmechanismen**: Grenzflächen-, Orientierungs-, Ionen- und Elektronenpolarisation (letzte = Atompolarisation).
  3. Was bestimmt die **Frequenzabhängigkeit** von  $\epsilon_r(\omega)$ ?  $\Rightarrow$  Resonanz oder Relaxation.
- Wir kennen und verstehen die Grundgleichungen:

<b>Elektrisches Dipolmoment</b>  $(\xi$ ist der Abstandsvektor von der negativen zur positiven Ladung; in der Skizze rechts ist $ \xi $ gezeigt)	$\underline{\mu} = q \cdot \underline{\xi}$	
<b>Polarisation des Materials</b>	$\underline{P} = \frac{\sum \underline{\mu}}{V} = \langle \underline{\mu} \rangle \cdot N_V$	
<b>Sinnvolles Materialgesetz</b>	$\underline{P} = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \underline{E}$	
<b>Sinnvolle <b>neue</b> Materialkonstante</b>	$\chi$ = dielektrische Suszeptibilität	
<b>Alte Materialkonstante</b>	$\epsilon_r = \chi + 1$	
<b>Beziehung <math>\underline{D} \Leftrightarrow \underline{P}</math></b>	$\underline{D} = \epsilon_0 \cdot \underline{E} + \underline{P}$	

- Wir wissen, welche Materialien intrinsische elektrische Dipole haben und welche nicht. Wir können das z. B. für Wasser und **NaCl** auch skizzieren – inkl. der Polarisation mit und ohne Feld.
- Das Ersatzschaltbild eines idealen und realen Dielektrikum (für **DC** oder kleine Frequenzen) ist bekannt, wir können den (Verschiebungs-)Strom hinschreiben und begründen, warum das auf eine **komplexe DK**  $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$  führt.
- Wir verstehen insbesondere, warum der **Imaginärteil**  $-\epsilon''$  die **Wirkleistung** beschreibt und damit die **dielektrischen Verluste**.
- Soweit die drei Hauptmechanismen der Polarisation betroffen sind, wissen wir:
  - Bei der Atom- bzw. **Elektronenpolarisation** verschiebt das elektrische Feld die Ladungsschwerpunkte der Elektronenhülle relativ zum Atomkern. Der Effekt ist sehr schwach für Kugelsymmetrie (z. B. Edelgasatome;  $\epsilon \approx 1$ ), aber stark für gerichtete Bindungen (z. B. **Si** und andere Halbleiter:  $\epsilon \approx 10 \dots 20$ ).
  - Bei der **Orientierungspolarisation drehen** sich vorhandene Dipole etwas in Feldrichtung; damit kann sie nur bei **Flüssigkeiten** auftreten. Orientierungspolarisation verursacht  $\epsilon \approx 80$  bei Wasser (und steckt hinter dem Wirkprinzip der "Mikrowelle").
  - Bei der **Ionenpolarisation** werden die vorhandenen Dipole in polaren Kristallen abwechselnd etwas kleiner oder größer, der Nettoeffekt verursacht die **DK**.
- Die Frequenzabhängigkeit der **DK** resultiert aus der Tatsache, dass bei **jedem** Polarisationsmechanismus Massen bewegt werden müssen, um Polarisation zu erzeugen, und das geht nicht beliebig schnell.
  - Wir kennen die 2 relevanten Mechanismen: **Resonanz** und **Relaxation**. Wir können sie den drei Polarisationsmechanismen zuordnen

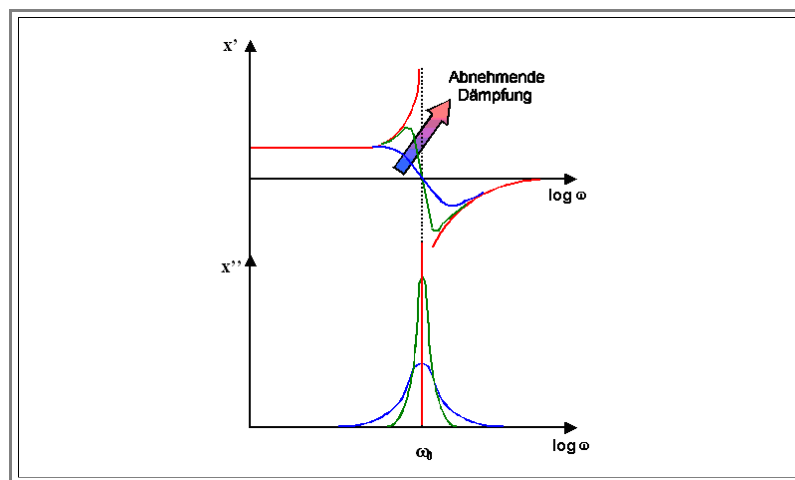


Wir können die komplette Bewegungsgleichung für Resonanz hinschreiben und diskutieren. Wir kennen insbesondere die Formel für die **Resonanzfrequenz**  $\omega_0$  (ohne Dämpfung):

$$m \cdot \frac{d^2x}{dt^2} + k_R \cdot m \cdot \frac{dx}{dt} + k_F \cdot x = q \cdot E_0 \cdot \cos(\omega t)$$

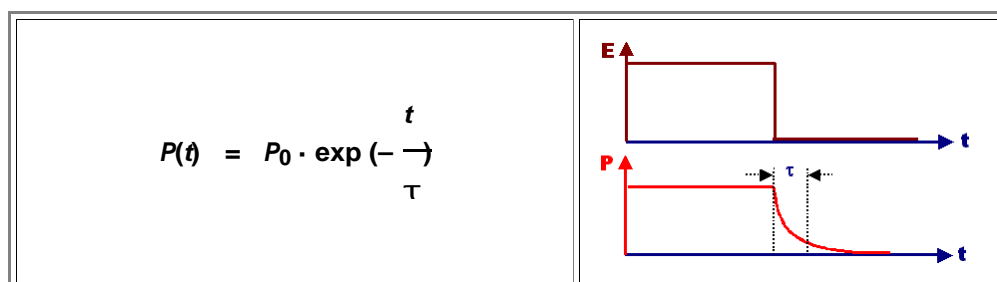
$$\omega_0 = \left( \frac{k_F}{m} \right)^{1/2}$$

- Wir wissen insbesondere auch, dass die Federkonstante  $k_F$  direkt mit dem Elastizitätsmodul  $Y$  (oder  $E$ ) verknüpft ist ( $k_{Fed} = E \cdot r_0$  mit  $r_0$  = Bindungsabstand oder ungefähr "Gitterkonstante"  $a$ ) und damit dielektrische Eigenschaften mit mechanischen verknüpft sind.
- Damit wissen wir, dass Resonanz bei der ionischen Polarisation um  **$10^{13}$  Hz** auftritt; bei der Elektronenpolarisation liegt sie um  **$10^{15}$  Hz**, also im **optischen** Teil des Spektrums.
- Wir wissen, warum die resonanten Mechanismen in Kristallen **stark gedämpft sind**, und wir können das Prinzipbild für die komplexe Amplitude nach **Real- und Imaginärteil** getrennt skizzieren:

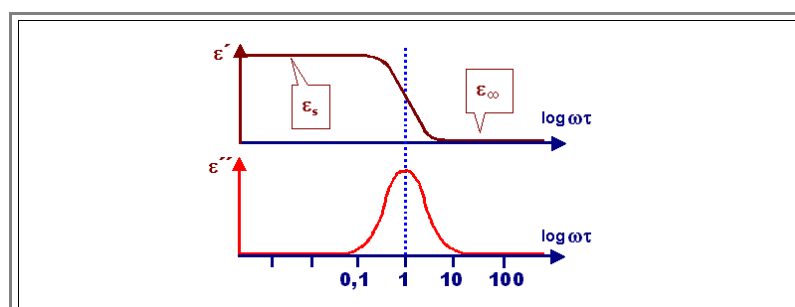


Der Mechanismus der **Relaxation** gehört zur **Orientierungspolarisation**. Nach Abschalten des elektrischen Felds haben die etwas ins Feld orientierten Dipole zu viel freie Energie (da zu wenig Entropie); wir beobachten das generelle Verhalten des Zerfalls angeregter Zustände.

- Wir wissen, wie das aussieht und wie die generelle Formel dazu lautet:



- Wir wissen, wie man von einer Zeitfunktion per Fouriertransformation zu einer Frequenzfunktion kommt; wir müssen aber **nicht** wissen, wie das exakt geht. Allerdings kennen wir das Ergebnis in graphischer Form:



Damit können wir:

- den Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion für ein fiktives Material, in dem **alle** Mechanismen vorliegen, qualitativ zeichnen und die wichtigen Frequenzen **in ungefähren Zahlen** den diversen Prozessen und Polarisationsmechanismen zuordnen;
- begründen, warum es so ein Material nicht geben kann;
- die Polarisationsmechanismen und ihre Frequenzabhängigkeit etwas detaillierter erläutern.

Soweit die **Optik** betroffen ist, wissen wir, wo sie in der **ET&IT** eine große Rolle spielt: optische Kommunikation (Laser, Glasfaser, Photodioden, ...), **LEDs**, Displays, Solarzellen, ...

Der Zusammenhang mit Dielektrika ergibt sich aus der schlichten Formel:  $(\text{komplexer Brechungsindex})^2 = \text{dielektrische Funktion}$ .

Wir können die grundsätzliche Fragestellung der Optik skizzieren und mit Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex verbinden.

⇒ In der (komplexen) dielektrischen Funktion eines Materials stecken alle elektrischen und optischen Eigenschaften des Materials.

Falls wir wirklich gut sind, können wir noch folgende Begriffe plus wichtige Anwendungen erläutern:

- Piezoelektrische Materialien.
- Ferroelektrische Materialien.
- Elektrete.
- Pyroelektrizität.

## Zahlen und Formeln

Unbedingt erforderlich:

**Anmerkung:** In der Regel reichen "Zehner"-Zahlen. Genauere Werte sind in Klammern gegeben.

Zahlen neu			
Größe		Zehnerwert	Besserer Wert
Durchschlagsfestigkeiten $E_{\max}$	≈	(0,1 . . . 10) MV/cm	≈ 15 MeV/cm (Limit)
Maximale Stromdichten $j_{\max}$	≈	(10 <sup>3</sup> . . . 10 <sup>5</sup> ) A/cm <sup>2</sup>	
Einige Dielektrizitäts- konstanten $\epsilon_r$		$\epsilon_r(\text{H}_2\text{O}) \approx 80$ $\epsilon_r(\text{SiO}_2) \approx 3,7$ $\epsilon_r(\text{Halbleiter}) \approx 10 \dots 20$	
"Interessante" Frequenzen		≈ 10 GHz: Relaxation H <sub>2</sub> O ≈ 10 <sup>13</sup> Hz: Resonanz Ionenpolarisation ≈ 10 <sup>15</sup> Hz = "Optik": Resonanz Elektronenpolarisation	
Daten Licht: Wellenlänge Frequenz Energie	≈ ≈ ≈	1 μm 10 <sup>14</sup> Hz 1 eV	500 nm 5 · 10 <sup>14</sup> Hz 2,5 eV

Zahlen alt			
Größe		Zehnerwert	Besserer Wert
Avogadrokonstante		$10^{24} \text{ mol}^{-1}$	$6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Bildungs- und Wanderungsenergie Leerstelle	$\approx$	1 eV	ca. (0,5 . . . 5) eV
$(k_B T)_{RT}$	$\approx$	$1/40 \text{ eV} = 0,025 \text{ eV}$	
Typische Gitterkonstante $a$	$\approx$	$1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$	$2 \text{ \AA} \dots 5 \text{ \AA}$
Größe eines Atoms (Durchmesser)	$\approx$	$1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$	$1 \text{ \AA} \dots 3 \text{ \AA}$
Photonenenergie (sichtbares) Licht	$\approx$	1 eV	(1,6 . . . 3,3) eV
Schwingungsfrequenz Atome im Kristall	$\approx$	$10^{13} \text{ Hz}$	

Formeln neu	
Größe	Formel
Dielektrische Größen	$\underline{\mu} = q \cdot \underline{x}$ $\underline{P} = \frac{\sum \underline{\mu}}{V} = \langle \underline{\mu} \rangle \cdot N_V$ $\epsilon_r = \chi + 1$
Schwingungsgleichung und Resonanzfrequenz	$m \cdot \frac{d^2 x}{dt^2} + k_R \cdot m \cdot \frac{dx}{dt} + k_F \cdot x = q \cdot E_0 \cdot \cos(\omega t)$ $\omega_0' = \sqrt{\frac{k_F}{m}}$
Komplexer Brechungsindex $n^* = n + i\kappa$	$(n + i\kappa)^2 = \epsilon' - i \cdot \epsilon''$
Blindleistung $L_B$ Wirkleistung $L_W$	$L_B = \omega \cdot \epsilon' \cdot E^2$ $L_W = \omega \cdot \epsilon'' \cdot E^2$

Formeln alt	
Entropie S	$S_i = k_B \cdot \ln p_i$
Freie Energie G	$G = U - TS$
Stirling-Formel	$\ln x! \approx x \cdot \ln x$
Dichte Teilchen bei E (w(E): Besetzungswahrscheinlichkeit)	$n(E) = D(E) \cdot w(E) \cdot dE$
Boltzmann-Näherung an Fermiverteilung f(E) für $E - E_F \gg k_B T$	$f(E) \approx \exp\left(-\frac{E - E_F}{k_B T}\right)$
Boltzmannfaktor (Wahrscheinlichkeit für E)	$\exp[-E/(k_B T)]$
Boltzmannverteilung (E <sub>0</sub> : Grundzustandsenergie)	$\frac{n(E)}{n(E_0)} = \exp\left(-\frac{E - E_0}{k_B T}\right)$
Leerstellenkonzentration (E <sub>V</sub> <sup>F</sup> : Bildungsenergie)	$c_V = \exp[-E_V^F/(k_B T)]$
Sprungrate r atomarer Defekte (E <sup>M</sup> : Wanderungsenergie)	$r = v_0 \cdot \exp[-E^M/(k_B T)]$
Diffusionsstromdichte j <sub>Diff</sub> (Vektor!)	$j_{\text{Diff}} = -D \nabla n$
Diffusionslänge L	$L = (D \tau)^{1/2}$
Coulombpotential	$U_{\text{Coul}} = \frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r}$

Beziehung Kraft $\underline{F}(\underline{r})$ — Potential $U(\underline{r})$	$\underline{F}(\underline{r}) = -\nabla U(\underline{r})$
Mech. Spannung $\sigma$ , Dehnung $\epsilon$ , E-Modul $E$	$\sigma = \frac{F}{A}$ $\epsilon = \frac{l(\sigma) - l_0}{l_0}$ $E = \frac{d\sigma}{d\epsilon}$
Innere Energie pro Freiheitsgrad (Gleichverteilungssatz; einzelnes Teilchen)	$U_{\text{Freiheitsgrad}} = \frac{1}{2} k_B T$
Mittlere thermische Energie eines klassischen Teilchens (innere Energie; Def. der Temperatur)	$U_{\text{Teilchen}} = \frac{1}{2} f k_B T$ <p>(<math>f</math>: Anzahl der Freiheitsgrade)</p>
Thermische Energie (Größenordnung von $U_{\text{Teilchen}}$ )	$E_{\text{therm}} = k_B T$ <p>(<math>U_{\text{Teilchen}} \approx k_B T</math>)</p>

## **7. Magnetische Materialien**

### **7.1 Magnetische Dipole und Arten des Magnetismus**

#### **7.1.1 Monopole, Dipole und Kreisströme**

#### **7.1.2 Dia-, Para- und Ferromagnetismus**

#### **7.1.3 Merkpunkte zu Kapitel 7.1. Magnetische Dipole und Arten des Magnetismus**

### **7.2 Ferromagnetismus und magnetische Domänen**

#### **7.2.1 Energieminimierung und Domänen**

#### **7.2.2 Magnetische Verluste**

#### **7.2.3 Merkpunkte zu Kapitel 7.2 Ferromagnetismus und magnetische Domänen**

### **7.3 Technische Nutzung des Ferromagnetismus**

#### **7.3.1 Hart- und weichmagnetische Materialien**

#### **7.3.2 Anwendungen außer magnetische Speicher**

#### **7.3.3 Merkpunkte zu Kapitel 7.3 Technische Nutzung des Ferromagnetismus**

### **7.4 Zusammenfassungen zu Kapitel 7**

#### **7.4.1 Merkpunkte zu Kapitel 7: Magnetische Materialien**

#### **7.4.2 Was man wissen muss**

## 7. Magnetische Materialien

### 7.1 Magnetische Dipole und Arten des Magnetismus

#### 7.1.1 Monopole, Dipole und Kreisströme

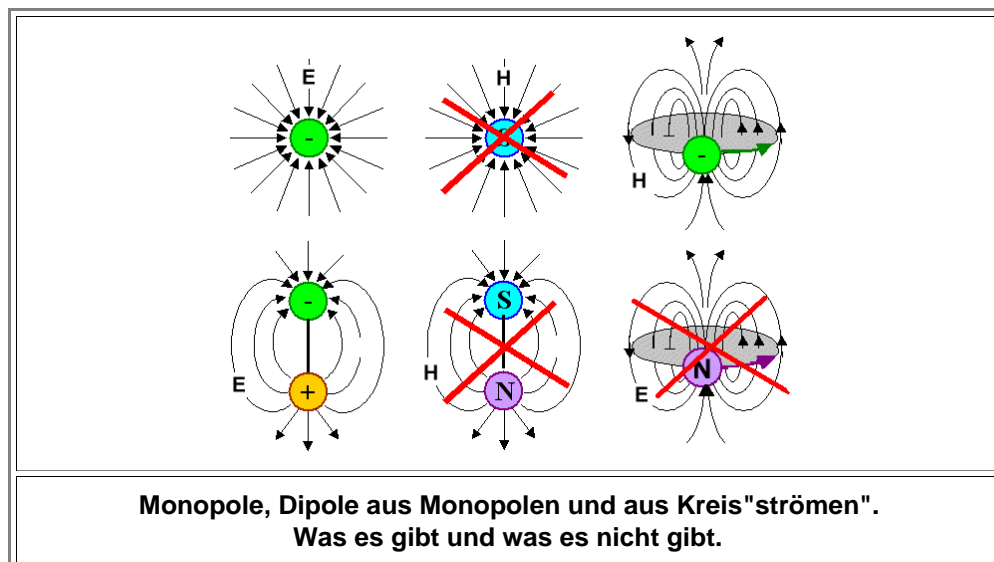
Die **Quellen** des elektrischen Feldes sind Ladungen; gemessen in Coulomb. Ladungen sind letztlich Eigenschaften unserer "Elementarteilchen"; sie kommen *immer* in ganzen Vielfachen der **Elementarladung**, d. h. von  $\pm e$ .

- Von Ladungen, charakterisiert durch die Ladungsdichte  $\rho$  kommt man zum elektrischen Feld  $\underline{E}$  über die Grundgleichung der Elektrostatik, auch **Poisson-Gleichung** genannt:

$$\nabla \cdot \underline{E} = \frac{\rho}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0}$$

Die Elektrotechnik wird das noch hinreichend üben; wir gehen hier deshalb nicht näher darauf ein, sondern fragen uns, wo eigentlich das **magnetische Feld** herkommt?

- Nicht von magnetischen "Ladungen", d. h. isolierten "Süd"- oder "Nordpolen" bzw. besser ausgedrückt: von **magnetischen Monopolen**. Die gibt es nämlich (noch) *nicht* – trotz intensiver (und sehr teurer) Suche der Elementarteilchenphysiker.
- Warum es keine magnetischen Monopole zu geben scheint, ist eine Schlüsselfrage der Physik. Es gibt nämlich keinen guten Grund für diese experimentell gefundene Tatsache – soweit wir wissen, verbietet kein Naturgesetz ihre Existenz.
- Sei's drum. Wir suchen dann eben nach **magnetischen Dipolen**. Die gibt's bekanntlich, da wir Magneten mit Nord- und Südpol haben.
- Allerdings kann der magnetische Dipol nicht wie der elektrische Dipol aus zwei magnetischen Monopolen bestehen, die irgendwie in einem festen Abstand angeordnet sind.
- Wie kann man dann einen magnetischen Dipol "machen"? Durch einen im Kreis fließenden Strom, d.h. durch im Kreis (oder in jeder geschlossenen Kurve) herumlaufende elektrischen Ladungen! (Für einen elektrischen Dipol geht die Analogie wiederum nicht.)
- Das ist in der Skizze unten symbolisch-bildlich dargestellt.



Wir definieren jetzt ein **magnetisches Dipolmoment**  $\underline{m}$  als das Resultat eines im "Kreis" fließenden Stromes  $I$  mit der umflossenen Fläche  $A$ :

$$|\underline{m}| = I \cdot A$$

- Das magnetische Dipolmoment ist ein Vektor (senkrecht zur Fläche) und hat die Einheit  $[\underline{m}] = \text{Am}^2$ . Diese Definition hat den Vorteil, daß damit viele Formeln besonders einfach werden. Sie gilt auch für sehr kleine Ströme und Flächen.
- Gibt es so eine Art kleinstes  $\underline{m}$ , so eine Art Dipol-Gegenstück zur Elementarladung? Klar - wir müssen nur den Strom und die Fläche so klein als möglich machen.

- Den kleinstmöglichen Strom bekommen wir, wenn nur ein **einziges** Elektron auf einer Kreisbahn läuft. Den kleinstmöglichen Radius der gedachten Kreisbahn ist der kleinstmögliche Radius im z. B. Bohrschen Atommodell. Der kleinstmögliche Radius ist wiederum bestimmt durch die von Bohr eingeführte **Drehimpulsquantelung**; der kleinstmögliche Drehimpuls ( $L = \hbar$ ) gibt die notwendigen Daten.
- Zeit für die erste schnelle Übung:

<b>Fragebogen</b>
<b>Einfache Fragen zu 7.1</b>

- Was wir ziemlich einfach erhalten (mit  $m^*e$  = Masse des Elektrons (**der Stern \* stellt sicher, daß wir dieses m nicht mit dem magnetischem Moment verwechseln**),  $h$  = **Planksches Wirkumsquantum**,  $e$  = Elementarladung) ist die **"elementare magnetische Einheit"**, das **"Bohrsche Magneton"**:

$$m_{\text{Bohr}} = \frac{h \cdot e}{4\pi \cdot m^*e} = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$$

- Haben wir damit die Ursache der magnetischen Eigenschaften der Materialien? Kommen magnetische Dipole letztlich von den Elektronen, die irgendwie um den Atomkern eiern?
- Sorry. In der Regel eher nicht – und das liegt nicht daran, daß das Bohrsche Modell zu einfach ist (auch in der korrekten Quantentheorie haben die "eiernden" Elektronen magnetische Momente), sondern weil sich diese **"Bahnmomente"** fast immer gegenseitig aufheben.
- Wir merken uns deshalb:

**Die magnetischen Momente der Atome kommen  
überwiegend  
vom Spin der Elektronen**

- Oder noch einfacher: Zu den elementaren Eigenschaften der **Elektronen** gehört, daß sie außer einer Masse, einer negativen Elementarladung und einem halbzahligen ( $\pm 1/2$ ) **Spin** auch ein **magnetisches Dipolmoment** haben.
- Das (unzerstörbare und unabänderbare) magnetische Moment eines Elektrons ist

$$m^e = \pm m_{\text{Bohr}}$$

- Das Vorzeichen ist wie beim Spin, daher die Kopplung mit dem Spin. Zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin haben deshalb in Summe auch kein magnetisches Moment mehr.
- Nochmal: Die magnetischen Momente der Atome und Festkörper kommen weitaus überwiegend von den magnetischen Momenten der Elektronen oder, wie man sagt, vom Spin. Soweit möglich werden die Elektronenzustände der Atome aber so besetzt sein, daß sich **alle** magnetischen Momente – Bahnmomente und Spinmomente – kompensieren.
- Das läßt uns zwei grundsätzlichen Möglichkeiten:

  1. Atome mit geradzahlgiger **Ordnungszahl  $z$**  können immer die magnetischen Momente kompensieren und haben deshalb **kein** magnetisches Moment.
  2. Atome mit ungeradzahlgiger Ordnungszahl  **$z$**  haben zwangsweise ein magnetisches Moment von mindesten  **$1 m_{\text{Bohr}}$** .

- Damit sind eine Menge Atome "magnetisch". Und zwar nicht nur als einzelnes Atom, sondern meist auch noch in einem Kristall oder in einem Molekül, usw. Außerdem müssen wir bedenken, daß in einem Festkörper oft nicht Atome vorliegen, sondern **Ionen** – z. B. bei allen **Metallen**. Dann kann die Elektronenzahl ungeradzahlig sein, auch wenn das Atom (wie z. B. Eisen) eine geradzahlgige Ordnungszahl hat. Wir wollen das aber gar nicht so genau wissen, denn für die Elektrotechnik ist die **Herkunft** der magnetischen Momente nicht so wichtig, nur das **Ergebnis**.
- Wichtig ist nur noch:



Die magnetischen Momente der Atome können  
sich  
in beliebige Richtungen anordnen oder beliebig  
drehen,  
**ohne** daß sich die atomare Anordnung ändern  
muß!

- Bei den elektrischen Dipolmomenten ging das nicht. Nur in Flüssigkeiten, in denen sich das ganze Molekül drehen kann, konnte die **elektrische Orientierungspolarisation** auftreten. Für magnetische Momente geht das auch in Festkörpern!

➤ Damit haben wir jetzt eine der elektrischen Polarisation analoge Situation:

1. Hat das Material **keine** magnetischen Dipole, wird das externe magnetische Feld  **$H$**  welche induzieren. Solche Materialien nennen wir **Diamagnete**.
2. Hat das Material magnetischen Dipole (mit statistisch verteilten Richtungen), wird das externe magnetische Feld  **$H$**  diese Dipole mehr oder weniger stark ausrichten. Solche Materialien nennen wir **Paramagnete**.
3. Hat das Material magnetischen Dipole **und** noch eine starke (immer quantenmechanische) Wechselwirkung zwischen diesen Dipolen, werden sich die magnetischen Momente **von selbst** ordnen; z. B. stehen alle parallel. Solche Materialien nennen wir je nach Art der Ordnung **Ferromagnete**, **Ferrimagnete** oder **Antiferromagnete**.

- **??? Nr. 3** ist neu, das hatten wir bei elektrischen Dipolen nicht. Aber nur deshalb nicht, weil die Zeit knapp ist. Es gibt sehr wohl auch **ferroelektrische Materialien**, bei denen sich elektrische Dipole von selbst ausrichten.

➤ Im Grunde interessieren uns bei magnetischen Materialien nur die "Ferro"-Abarten. Im nächsten Modul schauen wir uns das Ganze aber erstmal noch etwas genauer an.

➤ Hier sind alle schnellen Fragen zu diesem Unterkapitel:

**Fragebogen**

**Schnelle Fragen zu 7.1.1**

## 7.1.2 Dia-, Para- und Ferromagnetismus

### Feld, Fluß, Permeabilität und magnetische Suszeptibilität

- Im großen und ganzen sind die magnetischen Begriffe analog zu den elektrischen; wir können uns also kurz fassen.
- Da man sie nicht grundsätzlich als eine Konsequenz magnetischer Ladungen definieren kann, haben wir zunächst eine empirisch definierte **magnetische Feldstärke  $H$** .
- Zur Erzeugung des Magnetfeldes jagen wir den Strom der Stärke  $I$  durch eine Spule der Länge  $s$  mit Zahl der Windungen  $=n$ . Im Inneren der Spule gilt dann:

$$H = \frac{I \cdot n}{s}$$

- Das ist zwar keine sehr befriedigende Definition, aber was soll's. Die Einheit von  $H$  ist damit:  $[H]=1 \text{ A/m}$
- Im Vakuum gilt für die Beziehung zwischen **Magnetfeld  $H$**  und der **magnetischen Flußdichte** (kurz: magnetischer Fluß) oder der **magnetischen Induktion  $B$** , dem Analogon der [Verschiebungsdichte  \$D\$](#) .

$$B = \mu_0 \cdot H$$

- Dabei ist  $\mu_0$ =**magnetische Permeabilität des Vakuums**= $4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs/Am}$ = $1,26 \cdot 10^{-6} \text{ Vs/Am}$ .
- Die Einheit von  $B$  ist:  $[B]=1 \text{ Vs/m}^2$ . Dabei ist  $1 \text{ Vs/m}^2=1 \text{ Tesla}$
- $10^3/4\pi \text{ A/m}$  waren früher bei der Feldstärke **1 Oersted**. 1 heutiges **Tesla** waren mal bei der Flußdichte  **$10^4$  Gauss** im alten (und in manchen Aspekten besseren) System.
- Warum man den berühmten Mathematiker und Wissenschaftler Gauss dem Abenteurer und Wirrkopf Tesla geopfert hat, läßt sich nur politisch, also unlogisch erklären.
- In Anwesenheit eines Materials (in der gedanklichen Spule) erhalten wir

$$B = \mu_0 \cdot \mu_r \cdot H$$

- Dabei ist  $\mu_r$ =**relative Permeabilität des Materials** – in [vollständiger Analogie](#) zur elektrischen Flußdichte und der Dielektrizitätskonstante. Auch  $\mu_r$  ist eine dimensionslose Zahl.
- Wir teilen den Fluß wiederum in den externen Fluß im Vakuum plus den Anteil des Materials und schreiben

$$B = \mu_0 \cdot H + J$$

- $J$  ist dann offenbar die **magnetische Polarisation** in kompletter Analogie zum dielektrischen Fall. (Und das gilt, wie wir noch sehen werden, weitestgehend auch für die ihr zugrundeliegende Physik.)
- Im Magnetismus macht man sich das Leben schreib- und rechentechnisch noch einfacher durch Einführung der **Magnetisierung  $M$**  wie folgt:

$$M = \frac{J}{\mu_0}$$
$$B = \mu_0 \cdot (H + M)$$

- Damit haben wir wiederum als (vermutetes) Materialgesetz

$$M = (\mu_r - 1) \cdot H$$
$$M =: \chi_{\text{mag}} \cdot H$$

Die Berechnung der **magnetischen Suszeptibilität**  $\chi_{\text{mag}} = (\mu_r - 1)$  wird damit zur vordringlichen materialwissenschaftlichen Aufgabe.

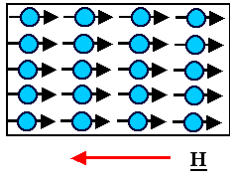
- Da wir die magnetischen Polarisierungsmechanismen schon (oberflächlich) angeschaut haben, geht das ganz schnell.

## Dia-, Para- und Ferromagnetismus

Zunächst die **Schlüsselfrage**: Nenne ein elektro- oder informationstechnisches Produkt, bei dem es darauf ankommt, daß ein (nicht-ferromagnetisches) Material **dia-** oder **paramagnetisch** ist.

- Richtig! Es kommt **nicht** darauf an. Also machen wir es kurz:

Zuerst die diamagnetischen Materialien:

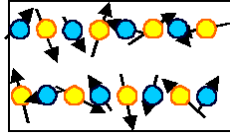
Diamagnetische Materialien		
<b>Magnetisches Moment</b>	Nein	
<b>Reaktion auf externes Feld</b>	Magnetische Momente werden induziert (durch kleine Störungen des "Umlaufs" der Elektronen). Die induzierten magn. Momente schwächen das Feld, d. h. $\chi_{\text{mag}} < 1$ . Keine Temperaturabhängigkeit.	 <p>Die schwarzen Pfeile sind ganz kurz!</p>
<b>Wert von <math>\mu_r</math></b>	$\mu_r \leq 1$ . Sehr kleiner Effekt in regulären Materialien	Aber: $\mu_r = 0$ in <b>Supraleitern</b> (idealer Diamagnet)
<b>Typische Materialien</b>	Alle Elemente mit gefüllten Orbitalen (immer gerade Ordnungszahl)	Alle Edelgase und z. B. <b>H<sub>2</sub>, Cu, H<sub>2</sub>O, NaCl, Bi, ...</b> Alkalimetall- oder Halogen <b>ionen</b>

Jetzt schauen wir auf Materialien, bei denen mindesten eine der beteiligten Atomsorten ein magnetisches Moment mit sich herumschleppt. Wir unterscheiden zwei Grenzfälle:

- Starke** interne Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten. Das bedeutet im Klartext: Die Energie (oder das Potential) der Wechselwirkung ist deutlich größer als  $k_B T$ , die thermische Energie. Dann erhalten wir **Ferromagnetismus**.
- Keine** Wechselwirkung oder zumindest Wechselwirkungsenergie  $< k_B T$ . In diesem Fall haben wir **paramagnetische Materialien**.

Der erste Fall wird dann oberhalb einer Grenztemperatur, genannt **Curietemperatur**  $T_C$ , **automatisch** in den 2. Fall übergehen.

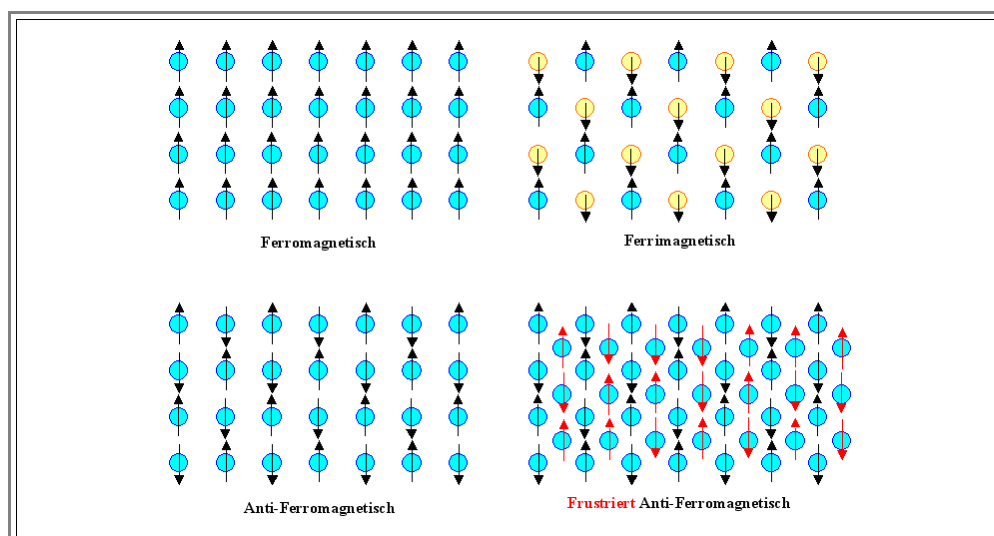
- Eine schematische Klassifizierung sieht so aus:

Paramagnetische und ferromagnetische Materialien		
<b>Magnetisches Moment</b>	Ja	
<b>Interne Wechselwirkung</b>	Stark ( $\gg k_B T$ ) ⇒ Ferromagnet	Schwach ( $\ll k_B T$ ) ⇒ Paramagnet
<b>Geordnete Bereiche</b>	Ja	Nein
	Es gibt viele Möglichkeiten der Ordnung; im Bild unten sind einige gezeigt. Wichtig sind	

	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ferromagnete (meist Leiter)</li> <li>Ferrimagnete (meist Isolatoren)</li> </ul> <p>Sie haben große lokale Nettomomente</p>	<p>Ein <b>paramagnetisches Material</b>:</p> <p>Ungeordnete magnetische Struktur, Momente fluktuieren zeitlich. Im Mittelwert über Zeit und Ort kein Nettomoment</p>
<b>Reaktion auf externes Feld</b>	Großes magnetisches Moment in Feldrichtung bei Ferro- und Ferrimagnetismus	Kleiner Nettoeffekt in Feldrichtung; Mechanismus <i>vollständig</i> analog zur <a href="#">Orientierungspolarisation</a> der Dielektrika.
<b>Wert von <math>\mu_r</math></b>	$\mu_r \gg 1$ für Ferromagnete $\mu_r > 1$ für Ferrimagnete $\mu_r \approx 1$ for Anti-Ferromagnete	$\mu_r \approx 1$
<b>T-Abhängigkeit</b>	Paramagnetisch oberhalb <b>Curie-Temperatur</b>	Nur schwache T-Abhängigkeit.
<b>Typische Materialien (mit <math>T_C</math>)</b>	<p><i>Ferro:</i>  <b>Fe (770 °C), Co (1121 °C), Ni (358 °C), Gd (16 °C)</b></p> <p><i>Ferri:</i>  <b>"AlNiCo", Co<sub>5</sub>Sm, Co<sub>17</sub>Sm<sub>2</sub>, "NdFeB" Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ...</b></p> <p><i>Anti-Ferro:</i>  <b>Cr (308 °C), MnO (116 °C), NiO (525 °C), ...</b></p>	<b>Mn, Al, Pt, O<sub>2</sub></b> (Gas und flüssig), ...

Mutter Natur läßt sich bei Ordnungen einiges einfallen. Im Bild unten sind schematisch nur die drei wichtigsten gezeigt – und, zum Spaß, noch die "frustrierte Struktur" bei Antiferromagneten in z. B. einem **bcc**-Kristall (die "frustrierten" Momente, die es nicht allen Nachbarn recht machen können, sind rot gezeichnet).

Es gibt noch viel mehr (und viel kompliziertere) Ordnungsstrukturen, mit denen sich durchgeknallte Physiker und Materialwissenschaftler amüsieren. Die meisten haben aber wie die Anti-Ferromagnete kein Nettomoment und sind deshalb (noch) technisch unwichtig.



Wir müssen uns merken:

- Die einzigen bei sinnvollen Temperaturen ferromagnetischen Elemente sind **Fe**, **Co** und **Ni**. (**Mn** hätte es fast "geschafft", es reichte aber nicht ganz.)
- **Cr** ist das paradigmatische antiferromagnetische Element. Damit ist es zwar als Element magnetisch "nutzlos", aber es hat immerhin eine starke Wechselwirkung zwischen seinen Dipolen. Kein Wunder also, daß man es in magnetischen Legierungen findet.
- Es gibt viele und oft exotisch anmutende magnetische Legierungen und Verbindungen – z. B. die extrem starken Dauermagnete **Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B** oder **Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>**. Hier handelt es sich dann um technisch sehr wichtige Werkstoffe der **ET&IT**-Technik!

■ Viel mehr wollen wir über die Grundlagen gar nicht wissen. Wir schauen uns jetzt nur noch einige wichtige Eigenschaften der Ferromagnete an.

■ Jetzt noch die schnellen Fragen:

<b><u>Fragebogen</u></b>
<b>Schnelle Fragen zu 7.1.2</b>

### 7.1.3 Merkpunkte zu Kapitel 7.1. Magnetische Dipole und Arten des Magnetismus

Es gibt **keine** elementaren magnetische **Monopole** – wohl aber elementare **magnetische Dipole**:

- 1. Ein **magnetisches Bahnmoment**  $m_{\text{Bahn}}$ , das aus dem "Strom" der Elektronen resultiert, die "im Kreis" um einen Atomkern "fließen".
- 2. Ein magnetisches Spinnmoment, d. h. ein mit dem Spin der Elektronen gekoppeltes magnetisches Moment, das die Elektronen schlicht "haben".
- Beide sind  $\pm 1$  **Bohrsches Magneton** groß.

Das magnetische Moment eines Atoms kommt von der Überlagerung der Bahn- und Spinnmomente und tendiert dazu, so **klein wie möglich** zu sein.

- Damit hat aber die Hälfte der Atome (alle mit ungeradzahligem  $z$ ) mindestens ein  **$m_{\text{Bohr}}$** .

**Wichtig:** Magnetische Momente der Atome können in **jede** Richtung zeigen und diese Richtung auch ändern, ohne daß das im Kristall fest gebundene Atom sich **drehen** muss!

- Bei elektrischen Dipolmomenten im Kristall geht das nicht! (Das geht nur bei Flüssigkeiten.)

Im **magnetischen Feld** gibt es zwei grundlegende Materialeffekte:

- In Atomen / Kristallen **ohne** magnetisches Moment der Atome werden durch ein magnetisches **H-Feld** welche induziert (Analogon bei Dielektrika: Elektronenpolarisation).
- In Atomen / Kristallen **mit** magnetischem Moment der Atome werden diese Momente im **H-Feld** etwas ausgerichtet

Interessant sind nur **ferromagnetische Materialien**, bei denen zwischen den magnetischen Momenten der Atome eine so starke Wechselwirkung besteht, dass eine Ordnung in den sonst statistisch verteilten Richtungen der magnetischen Momente auftritt.

- In den technisch sehr wichtigen ferromagnetischen Materialien (**Fe, Co, Ni**) zeigen die magnetischen Momente alle in dieselbe Richtung, der Nettoeffekt ist eine **starke Magnetisierung**.
- In den technisch (noch) unwichtigen anti-ferromagnetischen Materialien (**Cr**) zeigen die magnetischen Momente abwechselnd in entgegengesetzte Richtung. Der Nettoeffekt ist **keine Magnetisierung**.
- In den technisch sehr wichtigen **ferrimagnetischen** Materialien bleibt trotz antiferromagnetischer Grundstruktur eine Nettomagnetisierung, da die antiparallelen Momente ungleich groß sind.  $\Rightarrow$

Die formale Beschreibung folgt der Systematik bei den Dielektrika.

- Primäre Materialparameter sind die **magnetische Polarisation**  $J$  oder die **Magnetisierung**  $M$  sowie die **magnetische Suszeptibilität**  $\chi_{\text{mag}}$ .
- Für Ferromagnetika ist allerdings  $M$  nur für kleine Magnetfelder proportional zu  $H$ , die Angabe einer **konstanten** magnetischen Suszeptibilität ist also nur bedingt sinnvoll.

$$m^e = \pm m_{\text{Bohr}}$$

$$m^{\text{Atom}} = \sum m_{\text{Bohr}} = \text{kleinstm\u00f6glich}$$

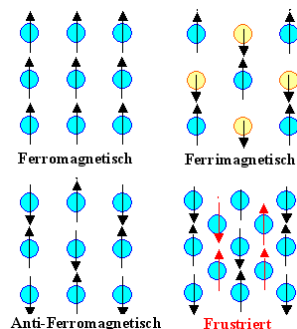
$$\begin{aligned} \text{Geradzahliges } z &\Rightarrow m^{\text{Atom}} = 0 \\ \text{Ungeradzahliges } z &\Rightarrow m^{\text{Atom}} = (1, 2, 3, \dots) \cdot m_{\text{Bohr}} \end{aligned}$$



**Diamagnetische Materialien**

**Paramagnetische Materialien**

**Minimaler Effekt; vollständig uninteressant f\u00fcr ET&IT, wird nicht weiter behandelt.**



$$B = \mu_0 \cdot H + J = \mu_0 \cdot (H + M)$$

$$M = J / \mu_0 = (\mu_r - 1) \cdot H = \chi_{\text{mag}} \cdot H$$

## 7.2 Ferromagnetismus und magnetische Domänen

### 7.2.1 Energieminimierung und Domänen

#### Freie Energie und magnetische Domänen

In einem ferromagnetischen Material zeigen nach bisheriger Erkenntnis alle magnetischen Momente in dieselbe Richtung. Damit wäre das Material ein sehr starker Dauermagnet.

- Ein Stück Eisen oder Nickel, das nur so rumliegt (d. h. sich halbwegs im thermodynamischen Gleichgewicht befindet), ist aber in der Regel gar nicht aktiv "magnetisch", d. h. **kein** Dauermagnet. Es reagiert zwar passiv auf Magnetfelder, die man irgendwie gemacht hat, hat aber selbst **kein** Magnetfeld um sich rum.

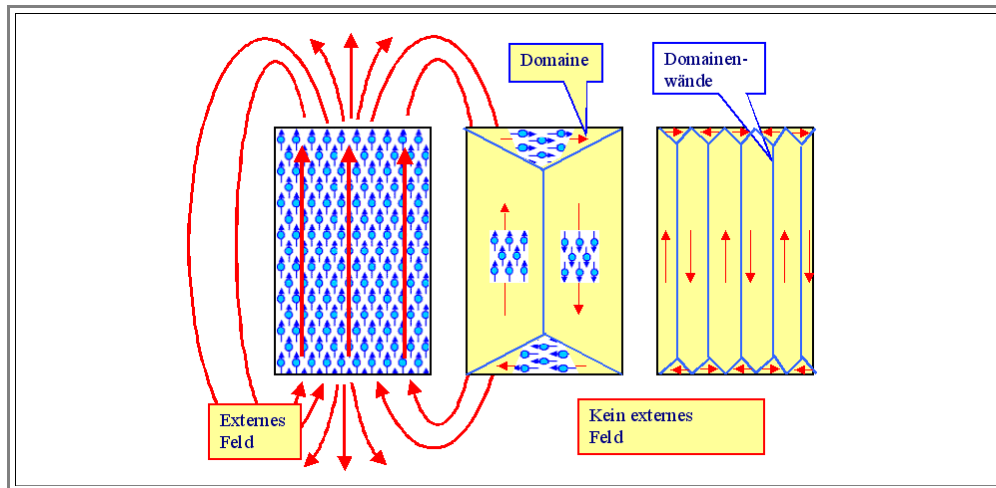
Wir müssen wir uns offenbar fragen: **Warum** tarnt sich ein ferromagnetisches Material wie Eisen und scheint nach außen unmagnetisch zu sein? Und **wie** schafft es ein ferromagnetisches Material, mit hochgradiger Ordnung der magnetischen Momente im Innern, nach außen völlig unmagnetisch zu erscheinen?

- Das **Warum** ist einfach: Ein Stück Eisen oder Nickel, das im thermodynamischen Gleichgewicht nur so rumliegt, hat **per definitionem** seine freie Energie  $G$  minimiert. Offenbar gehört zu diesem Minimum zwar ein hoher Grad an Ordnung bei den magnetischen Momenten, aber **kein** externes Magnetfeld.
- Das kann man noch einfach verstehen: Ein Magnetfeld enthält, wie jedes Feld, eine Menge potentielle Energie. Ein schlaues magnetisches Material kann also den Energieterm  $U$  im Ausdruck  $G = U - TS$  deutlich kleiner machen, wenn es sein externes Magnetfeld irgendwie "abschaltet".
- Fragt sich jetzt nur **wie**? Die naheliegende Antwort, daß die Ausrichtung der einzelnen magnetischen Momente verlorengelht, ist für Ferro- (etc.-) Magnetica **falsch**! Das würde zwar die Unordnung und damit die Entropie  $S$  massiv erhöhen, aber bei den paar ferromagnetischen Werkstoffen offenbar zuviel Energie  $U$  kosten. Deswegen gibt es nur einige wenige magnetische Werkstoffe (bei fast allen gewinnt eben doch die Entropie), aber bei denen gehört die Ausrichtung der magnetischen Momente dann unabdingbar zum Gleichgewicht.

Die korrekte Antwort auf das "Wie" ist: Es werden **Defekte** in der ansonsten perfekten Ausrichtung eingeführt, mit denen das Material dann so in **magnetische Domänen** eingeteilt werden kann, daß die Energie des Magnetfelds (und noch ein paar andere Energien) minimiert werden.

- Diese magnetischen Domänen sind auch unter der Bezeichnung **Weiss'sche Bezirke** bekannt (benannt nach dem französischen Physiker Pierre-Ernest Weiss). Wir werden hier aber immer nur die Bezeichnung "Domänen" verwenden.

Das nachfolgende Bild macht das generelle Konzept klar.

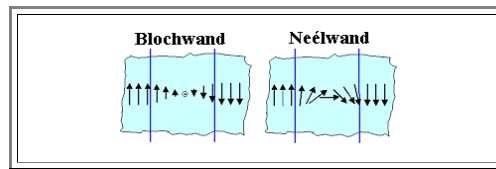


- Links ist ein Material mit perfekter Ausrichtung der magnetischen Dipole im gesamten Volumen gezeigt. Es wäre ein starker Magnet mit einem entsprechenden großen magnetischen Feld im Außenraum.
- Rechts sehen wir dasselbe Material, aber jetzt mit **magnetischen Domänen**. Die Feldlinien können sich im Inneren schließen; das externe Feld ist klein.
- Ganz rechts ist es im Grunde dieselbe Anordnung, nur mit mehr Domänen. Damit könnte man das externe Restfeld noch stärker reduzieren.

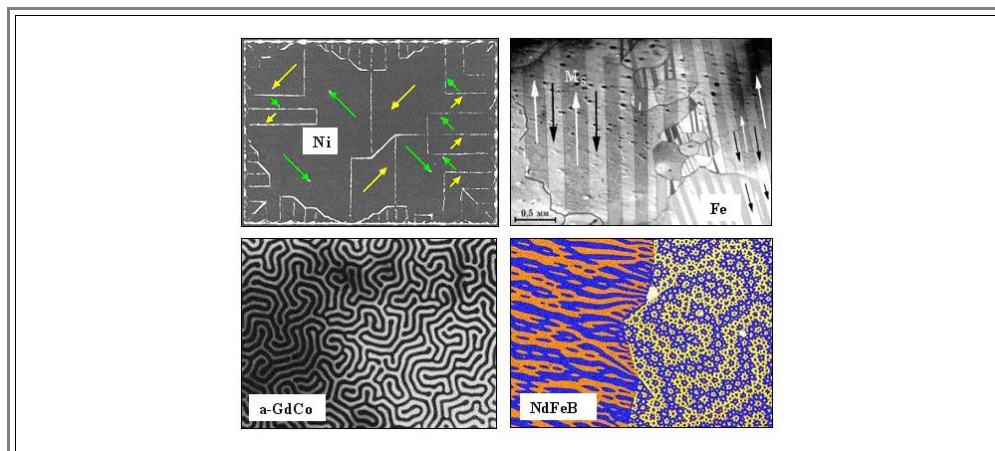
Was wird's sein? Nun ja, oben haben wir behauptet, daß **Defekte** in der ansonsten perfekten Ausrichtung eingeführt werden. Wo sind sie denn?

- Klar – zwischen den Domänen müssen **Domänenwände** sein, in denen sich die Magnetisierung von der einen zur anderen Richtung ändert. Es gibt davon zwei Sorten; wichtig ist vor allem die **Blochwand**. Die **Néelwand** spielt nur bei dünnen Schichten eine Rolle





- In Worten: Bei einer Blochwand dreht die Magnetisierungsrichtung aus der Ebene der **M**-Vektoren heraus, bei einer Néelwand dreht sie in dieser Ebene.
- Klar ist auch: Eine Domänenwand ist ein zweidimensionaler Defekt in der Orientierung magnetischen Momente und besitzt deshalb Energie ( $\text{eV}/\text{cm}^2$ ).
- Mit mehr Domänen und damit größeren Domänenwandflächen und damit größerer gesamter **Domänenwandenergie** könnte der Kristall zwar sein externes Magnetfeld immer mehr verringern, aber er muss auch den Preis in Form von Domänenwandenergie bezahlen. Bei irgendeiner Struktur gibt es ein Optimum – eben das Minimum der freien Energie!
- Wenn man dann noch berücksichtigt, daß weitere Energiebeiträge auftauchen, können sehr komplexe Domänenstrukturen resultieren, die **wir** nur sehr schwer berechnen können. Die neben der Energie des externen Felds wichtigsten Energiebeiträge sind:
  - "**Leichte Richtung**": Die Orientierung der Dipole in einem Kristall möchte immer in der "**leichten Richtung**" liegen – z. B.  $\langle 100 \rangle$  in **Fe** oder  $\langle 111 \rangle$  in **Ni**. Kann sie das nicht, braucht's zusätzliche Energie. Damit wird die Domänenstruktur in Polykristallen nicht ganz einfach sein können.
  - In Richtung der Magnetisierung ändert der Kristall im allgemeinen auch noch seine Dimensionen – er wird i.a. kürzer, da die Bindung durch die magnetische Interaktion "verstärkt" wird. Magnetisierung verursacht also Dehnung, und diesen Effekt nennt man **Magnetostriktion**. Damit kommt bei ausgerichteten Momenten auch eine **elastische Energie** ins Spiel. Als wichtiger Effekt reagiert damit die Magnetisierung auf Verformung und "spürt" das Verzerrungsfeld um Defekte. Magnetostriktion ist nicht nur wichtig zum Verständnis der Domäneneigenschaften, sondern auch in der Technik; wir gehen aber nicht weiter darauf ein.
- Domänenstrukturen zu **berechnen** ist damit sehr schwer. Das Material selbst aber hat keine Probleme damit, alle Beiträge zu berücksichtigen – es macht halt schlicht die Struktur mit der kleinsten freien Energie! Das sieht dann beispielsweise so aus:



- Oben links ist ein **Ni**-Einkristall gezeigt; die Magnetisierungsrichtungen sind eingezeichnet. Das ist nicht so furchtbar verschieden von unserem Prinzipbildchen.
- Das daneben ist "Trafoeisen", d. h. **Fe** mit ca. **3 % Si** (hauptsächlich zur Verringerung der Leitfähigkeit). Man erkennt Körner des Polykristalls mit Domänen, die einen "Spagat" machen zwischen Orientierung in eine leichte Richtung und möglichst kleinem Feld.
- Unten links ist eine amorphe **GdCo** Legierung gezeigt. Leichte Richtungen kann's nicht geben, das Domänenmuster ist recht hübsch.
- Unten rechts zwei Körner des Materials, aus dem die (derzeit) stärksten Permanentmagnete gemacht werden: "**NdFeB**" (Eisen-Neodym-Bor) oder genauer gesagt **Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B**. Sieht ziemlich komplex aus, ist aber nur ein Ausdruck der Minimierung der freien Energie. Neodym (**Nd**) gehört zu den [seltenen Erden](#) im Periodensystem – eine Materialgruppe, die derzeit (2011) häufiger in den Schlagzeilen der Medien zu finden ist, da China 95 % der Weltproduktion kontrolliert und ohne seltene Erden die gesamte "High-Tech"-Produktion in Deutschland und anderen führenden Staaten sofort komplett zusammenbricht.

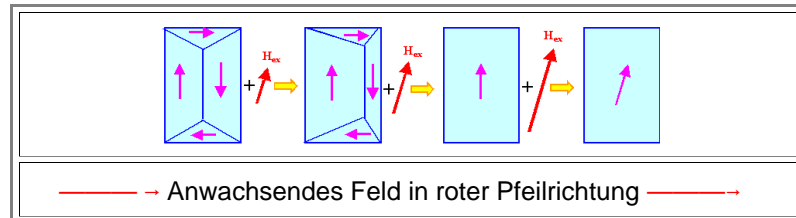


## Magnetisierung mit Domänen

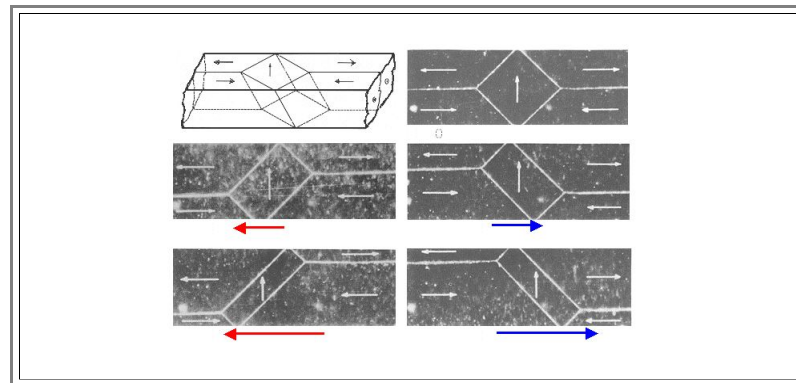
Was passiert jetzt, wenn wir an ein magnetisches Material mit einer Gleichgewichtsdomänenstruktur von außen ein magnetisches Feld anlegen?

- Die Domänen, deren Magnetisierung halbwegs in Feldrichtung zeigen, gewinnen Energie; der Rest wird energetisch mehr oder weniger ungünstig.
- Die Minimierung der freien Energie verlangt jetzt, daß die günstig orientierten Domänen größer werden, die ungünstig orientierten dafür kleiner.
- Für große Felder erwarten wir, daß im wesentlichen nur noch eine Domäne mit Magnetisierung in Feldrichtung vorliegt.

Das kann im einfachsten Fall nur so aussehen:

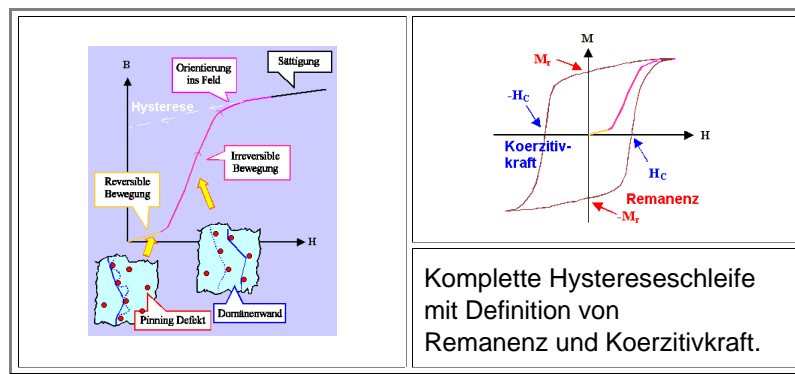


Wie das Ganze real aussieht, ist unten gezeigt.



Wir haben jetzt eine wesentliche Erkenntnis:

- Offenbar müssen sich die Domänenwände **bewegen**, damit was passieren kann! Damit stellen sich folgende Fragen (mit angedeuteten Antworten):
  - Lassen sich Domänenwände einfach verschieben – oder von was hängt's ab? (⇒ Kristallgitterdefekte!).
  - Wie schnell geht das verschieben? Steckt möglicherweise hier die Frequenzabhängigkeit der Ferromagnete? (⇒ Nicht sehr schnell; und Ja!)
  - Geht das vorwärts und rückwärts genau gleich – oder gibt es Hystereseeffekte? (⇒ Nein; und Ja!)
- Den ersten Punkt müssen wir noch etwas genauer betrachten. Über die schon mal kurz erwähnte **Magnetostriktion** spüren Domänenwände **Defekte** im Kristall und bleiben dann gerne daran hängen. Sie werden, so sagt man, "**gepinnt**", d. h. wie mit einer Nadel (pin) lokal festgesteckt. Zum Losreißen braucht's dann zusätzliche Kraft=höheres externes Magnetfeld.
- OK – wir gehen nicht in die Details, aber Domänenwände verschieben ist ein relativ mühsames Geschäft. Es geht weder besonders schnell noch besonders einfach, und die Konsequenzen sind weitreichend.
  - Die **Frequenzabhängigkeit** der magnetischen Suszeptibilität hängt nur von der Geschwindigkeit ab, mit der sich die Domänenwände verschieben lassen; sie ist generell recht schlecht. Schon im **MHz** Bereich wird's i. a. schwierig; nur in kleinen Spezialstrukturen ist vielleicht noch mal **1 GHz** drin.
  - Bei der **Optik** geht schon lange gar nichts mehr. Deshalb schreibt man immer auch nur  $n=(\epsilon_r)^{1/2}$  und nicht, wie es eigentlich richtig wäre,  $n=(\epsilon_r \cdot \mu_r)^{1/2}$ , denn  $\mu_r$  ist bei diesen Frequenzen schon längst  $\approx 1$
  - Alles wird ziemlich nichtlinear und wir erhalten **Hystereseeffekte**. Wie ausgeprägt sie sind, hängt von der Defektstruktur im Material ab.
  - Wir brauchen keine "komplexe magnetische Funktion" (obwohl man eine definieren könnte und das durchaus für spezielle Fälle auch tut). Magnetische Verluste kommen insbesondere auch nicht von einem Imaginärteil, sondern vom Hystereseeffekt.
- Schauen wir uns nun eine Magnetisierungskurve an; für ein nach außen zunächst noch unmagnetisches Material. Es sieht etwa so aus:



- Für kleine externe Magnetfelder beulen sich die an irgendwelchen Defekten gepinnten Domänenwände nur etwas in die richtigen Richtungen aus. Die Magnetisierung  $M$  (oder der Fluss  $B$ ) nimmt ungefähr linear mit dem Feld zu.
- Für größere Feldstärken reißen sich die am höchsten belasteten Domänenwände los und laufen durch den Kristall, bis sie am nächsten Defekt wieder gepinnt werden. Schaltet man das Feld jetzt ab, sind sie am neuen Platz gepinnt. Die ganze Chose ist also nicht reversibel, der Ausgangszustand wird nicht wieder erreicht.
- Bei sehr großen Magnetfeldern gibt es irgenwann nur noch **eine** Domäne; die Magnetisierungsrichtung in der Domäne ist aber immer noch in eine **leichte** Richtung des Kristall und nicht exakt in Richtung des angelegten Feldes.
- Bei sehr hohem Feld drehen sich die Momente schließlich auch noch in Feldrichtung, und damit ist Sättigung erreicht. Mehr geht nicht. Ein Bild dazu gibt's in einer [Übungsaufgabe](#)
- Dreht man das Feld wieder zurück, folgt die Magnetisierung einer Hystereseschleife, die durch die Zahlenwerte von **Remanenz** und **Koerzitivkraft** halbwegs beschrieben wird.

Man kann sich jetzt fragen, warum das Material nach Abschalten des Magnetfeldes nicht immer seine Domänen wieder so justiert, daß das externe Feld Null ist – das braucht's doch zum Minimum der freien Energie?

- Freilich. Aber es braucht manchmal auch ein bißchen Energie, um diesen Zustand einzustellen. In andern Worten: Unsere **hartmagnetischen** Werkstoffe mit ausgeprägter Hysterese bleiben erstmal in einem metastabilen Zustand hängen. Um ins absolute Minimum zu gelangen, muss man entweder sehr lange warten, oder etwas Energie zuführen.
- Bevor wir uns aber den Begriffen "**hartmagnetisch**" und "**weichmagnetisch**" näher zuwenden, schauen wir uns schnell noch die Thematik "**magnetische Verluste**" näher an.

Zeit für eine Übung

<a href="#">Übungsaufgabe</a>
<b>Aufgabe 7.2-1</b>
<a href="#">Fragebogen</a>
<b>Schnelle Fragen zu 7.2.1</b>

## 7.2.2 Magnetische Verluste

Wir betrachten ein ferromagnetisches Material mit einer gegebenen Hysteresekurve. Wir stecken es in ein oszillierendes Magnetfeld bei einer Frequenz, der das Material noch problemlos folgen kann. Dann gibt es **zwei** vollständig unabhängige Mechanismen, die zu **magnetischen Verlusten** führen, d. h. das Material aufheizen.

- 1. Das magnetische Wechselfeld induziert Ströme, die im Material herumwirbeln, eben **Wirbelströme**. Wie stark diese Wirbelströme sind, und damit die Wirbelstromverluste  $P_{\text{Wirb}}$ , hängt natürlich davon ab, wie leitfähig das Material ist; in Isolatoren treten sie nicht auf. Die wirklich guten (oder billigen) Ferromagnete sind aber i. d. R. Metalle ("Trafoeisen"), und damit sind Wirbelstromverluste sehr real.
- 2. Die holprige Bewegung der Domänenwände braucht Energie, die letztlich in Wärme umgewandelt wird; auch in nichtleitenden Ferrimagneten. Das sind dann intrinsische magnetischen Verluste oder **Hystereseverluste**  $P_{\text{Hyst}}$ .

Beide Effekte addieren sich. Ohne Details zu betrachten ist doch folgendes sofort klar. Die magnetischen Verluste **nehmen zu** mit:

- 1. Der Frequenz  $f$  in beiden Fällen, denn in jedem Zyklus um die Hysteresekurve herum wird ein bestimmter fixer Verlust anfallen.
- 2. Dem maximalen magnetischen Fluss  $B_{\text{max}}$  (oder der Magnetisierung) in beiden Fällen.
- 3. Der Leitfähigkeit  $\sigma = 1/\rho$  für die Wirbelstromverluste.
- 4. Der magnetischen Feldstärke  $H$  für die intrinsischen magnetischen Verluste.

Eine genauere theoretischen Betrachtung ergibt das folgende Ergebnis für die gesamten magnetischen oder, wie man auch sagt, "Eisen" Verluste  $P_{\text{Fe}}$  pro  $\text{cm}^{-3}$ :

$$P_{\text{Fe}} \approx P_{\text{Wirb}} + P_{\text{Hyst}} \approx \frac{\pi \cdot d^2}{6\rho} \cdot (f \cdot B_{\text{max}})^2 + 2f \cdot H_C \cdot B_{\text{max}}$$

- Mit  $d$  = Dicke des Materials senkrecht zur Feldrichtung,  $H_C$  = Koerzitivfeldstärke.

Es ist klar, was man tun muss um die Wirbelstromverluste zu minimieren:

- Verwende ein Material mit hohem Widerstand – einen **Ferrimagneten** oder Ferrit. Was man an Sättigungsmagnetisierung verliert, kann vielleicht durch die reduzierten Verluste, vor allem bei hohen Frequenzen, wieder reinkommen.
- Falls das nicht geht: Mache  $d$  klein durch Stapeln dünner isolierter ferromagnetischen Scheiben. Das ist die Lösung, die man in jedem Standardtransformator findet.

Schauen wir uns jetzt mal die **Hystereeverluste**  $P_{\text{Hyst}}$  an.

- Der Term  $H_C \cdot B_{\text{max}}$  entspricht im wesentlichen der **Fläche** unter der Hysteresekurve. Multipliziert mit zweimal der Frequenz hat man eine gute Näherung für diese Verluste.
- In anderen Worten: That's it! Für ein gegebenes magnetisches Material sind das die magnetischen Verluste die man hat; man kann nichts dagegen tun.

Die einzige Wahl, die man hat, ist ein Material zu nehmen, dessen Hysteresekurve für den geplanten Zweck optimal ist. Das gibt Anlass zu Fragen:

- 1. Was für eine optimale Hysteresekurve brauche ich überhaupt für die geplante Anwendung?
- 2. Was gibt es denn so im Wunschbereich?
- 3. Kann ich die Hysteresekurve eines Materials im Zweifel so ändern, dass sie passt?

Das schauen wir uns in den nächsten Moduln an.

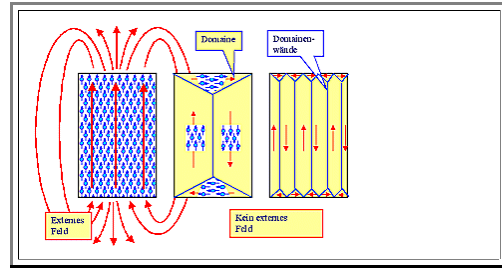
### Fragebogen

Schnelle Fragen zu 7.2.2

## 7.2.3 Merkpunkte zu Kapitel 7.2 Ferromagnetismus und magnetische Domänen

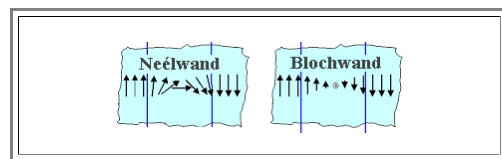
Viele ferromagnetische Materialien haben trotz paralleler Ausrichtung der atomaren magnetischen Momente eine verschwindende Magnetisierung, d. h. sie sind keine starken Permanentmagnete.

- Der Grund dafür liegt in der Ausbildung von **magnetischen Domänen** = Bereichen mit perfekter magnetischer Ordnung, aber mit verschiedener, sich insgesamt weitgehend aufhebender Ausrichtungen der Magnetisierung.
- Die **Domänenwände** sind flächige Defekte im Ordnungsmuster der atomaren Magnetisierungen und haben somit eine Energie pro  $\text{cm}^2$ .
- Die Magnetisierung über eine Domänenwand ändert sich stetig; damit haben Domänenwände eine "Dicke", die viele Gitterkonstanten betragen kann.



Es gibt zwei Hauptarten von Domänenwänden: die **Blochwand** und die **Néelwand**.

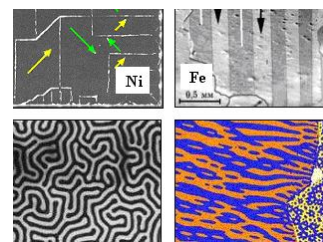
- In Volumenmaterial liegen meist Blochwände vor; Néelwände sind in dünnen Schichten prominent.



Domänen entstehen, weil durch Domänenbildung trotz des Energieinvestments für die Domänenwände, die (freie) Energie des Materials insgesamt gesenkt werden kann. Dabei sind drei Energiebeiträge besonders wichtig:

- Im sich bis ins "Unendliche" erstreckenden Magnetfeld eines starken Magneten steckt eine Menge **Feldenergie**. Mit geeignet angeordneten Domänen kann diese Energie praktisch auf Null reduziert werden.
- Kristalle mit geordneten magnetischen Momenten zeigen ausnahmslos den Effekt der **Magnetostriktion** – d. h. sie "ziehen" sich i.d.R. senkrecht zur Magnetisierungsrichtung etwas zusammen. Damit kommt elastische Energie ins Spiel (Es werden Bindungsfedern gedehnt oder gedrückt).
- Die gemeinsame Richtung der geordneten magnetischen Momente ist nicht beliebig sondern energetisch am günstigsten für "**leichte Richtungen**" = niederindizierte kristallographische Richtung, (z. B.  $\langle 100 \rangle$  in Fe,  $\langle 111 \rangle$  in Ni).
- Die resultierenden Strukturen können sehr komplex sein, minimieren aber schlicht die Energie.

- **Energie des externen Magnetfelds.**
- **Verformungsenergie wg. Magnetostriktion**
- **Anisotropie über "leichte Richtungen"**

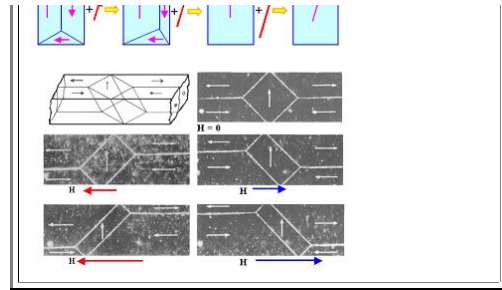


Mit einem äußeren Magnetfeld vergrößern sich günstig orientierte Domänen auf Kosten der anderen. ⇒

Dazu müssen sich **Domänenwände bewegen**.

Domänenwände werden aber in ihrer Beweglichkeit stark von lokalen inneren mechanischen Spannungen / Dehnungen = **Defekten** beeinflusst. Das hat eine Reihe von Konsequenzen:

- Domänenwände zu verschieben geht nicht so schnell. ⇒  
Die **Frequenzabhängigkeit** der Magnetisierung von ferromagnetischen Materialien folgt aus der "Mechanik" der Domänenbewegung, die schon bei relativ niedrigen Frequenzen (**kHz . . . MHz**) schlappmacht – außer bei speziellen "Nano"-Werkstoffen.
- Domänenwände hin-und-her zu schieben kostet Energie. Ein Teil der magnetischen Verluste **P** (die **Hystereseverluste P<sub>Hyst</sub>**) erklärt sich durch diesen Effekt.
- Kristalldefekte beeinflussen (typischerweise erschweren) die Bewegung von Domänenwänden. Damit lassen sich Eigenschaften der Hysteresekurve durch "defect engineering" einstellen.



➤ Weitere **Verluste P<sub>Wirb</sub>** resultieren von induzierten Wirbelströmen in leitenden magnetische Materialien (spez. Widerstand  $\rho$ ).

- Beide Verlustarten sind proportional zur Frequenz **f**.  
**d** ist die Dicke des Materials senkrecht zur Feldrichtung;  $\rho$  der spez. Widerstand.
- Zur Minimierung von **P<sub>Wirb</sub>** ist es angebracht, statt Volumenmaterials eine Schichtung isolierter Bleche zu nehmen (z. B. Trafokerne)

$$P_{Fe} = P_{Wirb} + P_{Hyst}$$

$$= \frac{\pi \cdot d^2}{6\rho} \cdot (f \cdot B_{max})^2 + 2f \cdot H_C \cdot B_{max}$$

## 7.3 Technische Nutzung des Ferromagnetismus

### 7.3.1 Hart- und weichmagnetische Materialien

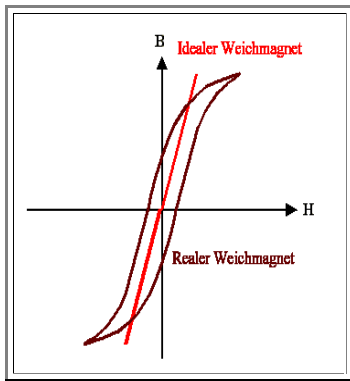
#### Definitionen

Schauen wir uns schnell die im vorhergehenden Modul aufgeworfenen Fragen an:

- 1. Was für eine optimale Hysteresekurve brauche ich überhaupt für die geplante Anwendung?

Wir nehmen mal die zwei Hauptanwendungsbereiche: **Transformatorkern** und **magnetischer Speicher**.

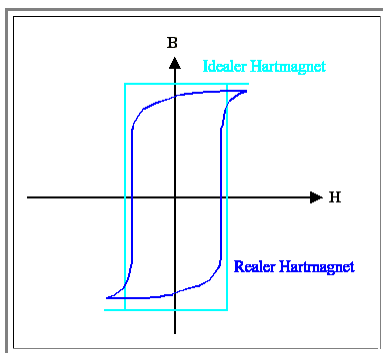
- Der Transformatorkern muss ferromagnetisch sein, um einen möglichst großen magnetischen Fluss **B** von der Primärspule zur Sekundärspule transportieren zu können. Was man möchte ist, dass der induzierte Fluss **B** dem Primärfeld **H** so perfekt wie möglich folgt.
- In anderen Worten: Wir brauchen ein Material mit möglichst gar keiner Hysterese – **B(H)** sollte eine möglichst gerade Linie sein, wie unten gezeigt.



- Eine ideale, hysteresefreie Magnetisierungskurve gibt es in technisch relevanten Materialien jedoch nicht. Was wir haben sind allenfalls **Weichmagnete** mit sehr schlanker Hysterese und damit kleinen Werten für **Koerzitivkraft** und **Remanenz**.
- Hystereseverluste sind jetzt klein, aber nicht ganz vermeidbar.
- Die Energieerzeugungsindustrie wäre glücklich, wenn die vorhandenen (**Fe**-basierten) Materialien noch **1 %** oder **2 %** "weicher" gemacht werden könnten. **1 %** weniger Verluste bei **100 MW** ist auch schon was.
- Neben Hystereseverluste hat man noch ein zweites Problem: Jede Abweichung der Magnetisierungskurve von einer perfekten Geraden bedeutet, dass das Ausgangssignal gegenüber dem Eingangssignal etwas verzerrt ist. Gibt man einen  **$\sin(\omega t)$**  rein, kommen auch höhere Harmonische -  **$\sin(n\omega t)$**  mit entsprechend kleiner Amplitude mit raus.

Ein weichmagnetisches Material wird für einen **Permanentmagnet** ungeeignet sein, weil seine bleibende Magnetisierung – die **Remanenz** – klein ist.

- Für **magnetische Speicherung** von Bits brauchen wir aber einen Permanentmagneten. Denn wir speichern Daten, indem wir mit einem "**Schreibkopf**" in einem magnetischen Material auf Band oder Scheibe eine permanente Magnetisierung bei einer bestimmten Koordinate einprägen. Diese Magnetisierung sollte für viele Jahre unverändert bleiben.
- Das magnetische Bit muss also stark genug sein – auch wenn es nur eine winzige Fläche in Anspruch nimmt – um nicht bei kleinsten Störungen zufällig gelöscht zu werden, und um im "**Lesekopf**" ein kräftiges Signal zu erzeugen. Es soll aber auch nicht zu stark sein, denn das macht das Löschen und Schreiben zu aufwendig. Das Material sollte damit die folgende Hysteresekurve haben:



- Die Hysteresekurve sollte so rechteckig als möglich sein, Koerzitivkraft und Remanenz haben genau definierte Werte. Wir brauchen einen **Hartmagneten**.
- Die Magnetisierung ändert sich oberhalb eines bestimmten Feldes kaum mehr.
- Wir die Feldrichtung umgedreht, ändert sich erst kaum was, dann klappt die Magnetisierung ziemlich plötzlich um.
- Hystereseverluste sind unvermeidlich. Es steckt sogar ein viel tieferes Prinzip in dieser Bemerkung: Information unterliegt der Thermodynamik, es gibt sie energetisch (und entropisch) nie "umsonst". Schreiben und Lesen "kostet" Energie.

So gut wie alle Anwendungen magnetischer Materialien brauchen entweder Hart- oder Weichmagnete. Damit werden Antworten auf die **2.** und **3. Frage** des vorherigen Moduls jetzt relevant



## Hysteresekurven manipulieren

Zunächst müssen wir ein Grundmaterial selektieren. Dafür haben wir reiche Auswahl:

- Wir können zwischen den drei ferromagnetischen Elementen **Fe**, **Ni**, **Co** wählen oder anfangen, diese Metalle zu legieren.
- Dann können wir Verbindungen mit fast-magnetischen Elementen wie **Cr**, **Mn**, oder **O** machen, um schließlich bei "Exoten" zu landen. Der [Link](#) zeigt was im Umfeld von Permanentmagneten so läuft.

Dazu machen wir noch schnell eine kleine Aufgabe:

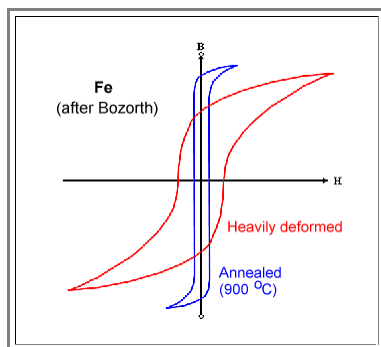
### Übungsaufgabe

#### Aufgabe 7.3-1

Das Feld ist zu groß und zu komplex um hier noch tiefer einsteigen zu können. Schauen wir deshalb noch schnell auf die Frage: Kann ich bei gegebenem Material die Hysteresekurve anpassen?

- Die Antwort ist: ja. Immer in Grenzen, natürlich.
- Warum und wie? Nun, Hysteresekurven beschreiben immer auch wie leicht oder schwer es ist, Domänenwände zu verschieben. Da Domänenwände an Defekten gepinnt werden können, ist das eine Funktion der internen Defektstruktur – und die kann ich ändern.

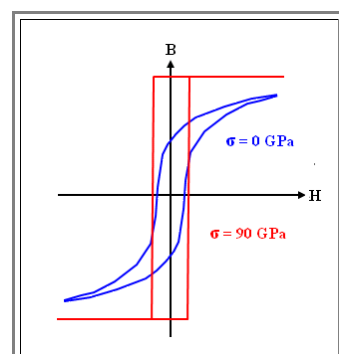
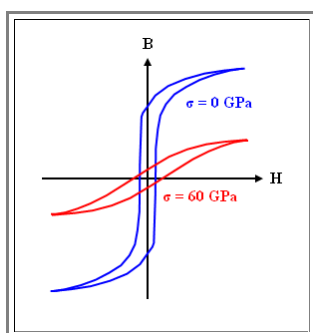
Schauen wir uns einfach ein paar Beispiel an:



- Zwischen "ausgeheiltem" Eisen, d. h. Eisen mit wenigen Versetzungen und großen Körnern, und stark verformten Eisen mit kleinen Körnern und hohen Versetzungsdichten, besteht bezüglich der Hysteresekurven ein großer Unterschied.
- Offenbar ist die Bewegung der Domänenwände im stark verformten Eisen sehr viel schwieriger, wie das auch zu erwarten war.
- Das wird in allen anderen Materialien ähnlich sein müssen. Statt zu verformen können wir auch atomare Fehlstellen ("Dreck") einbringen, kleine Ausscheidungen machen, .... Allerdings machen wir damit das Material immer nur "härter".

Wir können das Material auch nur mal unter mechanische Spannung setzen, d.h. die Atomabstände durch Ziehen oder Drücken in einer Richtung etwas ändern. Da die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momente der Atome, die die Ausrichtung erzwingt, sehr stark vom Abstand abhängt, sollte etwas passieren:

- Die Effekte sind in der Tat bemerkenswert, besonders im Nickel:



- In diesem Fall ist die Dehnung *parallel* zum externen Feld **H**
- Wir finden eine große Absenkung der *Remanenz*, aber keine großen Unterschiede bei der *Koerzitivfeldstärke*.
- In diesem Fall ist die Dehnung *im rechten Winkel* zum externen Feld **H**
- Wiederum keine großen Unterschiede bei der *Koerzitivfeldstärke*, aber eine große Anhebung der *Remanenz*. Wir haben ideales hartmagnetisches Verhalten.

Das letzte Wort zum Thema:

- Die Zukunft des "Magnetismus" sieht gut aus. Mit zunehmendem Verständnis für die Grundlagen, gekoppelt mit Mikro- und Nanotechniken, werden viele neuartige Produkte möglich werden.

## Fragebogen

Schnelle Fragen zu 7.3.1



## 7.3.2 Anwendungen außer magnetische Speicher

Dieses Modul ist zur Abwechslung mal auf englisch.

- Es ist direkt aus dem Hyperskript "[Electronic Materials](#)" übernommen. Es empfiehlt generell, beim Magnetismus mal in diesem Skript zu blättern.
- Trotz der Überschrift kommen hier auch magnetische Speicher vor; damit ergibt sich eine Gesamtübersicht.

### General Overview

What are typical applications for magnetic materials? A somewhat stupid question – after all we already touched on several applications in the preceding subchapters.

- But there are most likely more applications than you (and I) are able to name. In addition, the material requirements within a specific field of application might be quite different, depending on details.
- So let's try a systematic approach and list all relevant applications together with some key requirements. We use the abbreviation **M<sub>S</sub>**, **M<sub>R</sub>**, and **H<sub>C</sub>** for [saturation, remanence, and coercivity](#), resp., and **low**  $\omega$ , **medium**  $\omega$ , and **high**  $\omega$  with respect to the required frequency range.

Field of application	Products	Requirements	Materials
<b>Soft Magnets</b>			
<b>Power conversion electrical - mechanical</b>	Motors Generators Electromagnets	Large <b>M<sub>R</sub></b> Small <b>H<sub>C</sub></b> Low losses = small conductivity low $\omega$	Febased materials, e.g. <b>Fe + <math>\approx</math> (0,7 - 5)% Si</b> <b>Fe + <math>\approx</math> (35 - 50)% Co</b>
<b>Power adaption</b>	(Power) Transformers		
<b>Signal transfer</b>	Transformer ("Überträger")	Linear <b>M - H</b> curve	
	<b>LF</b> ("low" frequency; up to $\approx$ 100 kHz)	Small conductivity medium $\omega$	<b>Fe + <math>\approx</math> 36 % Fe/Ni/Co <math>\approx</math> 20/40/40</b>
	<b>HF</b> ("high" frequency up to $\approx$ 100 kHz)	Very small conductivity high $\omega$	<b>Ni - Zn ferrites</b>
<b>Magnetic field screening</b>	<b>"Permalloy"</b> <b>"Mu-metal"</b>	Large <b>dM/dH</b> for <b>H <math>\approx</math> 0</b> ideally $\mu_r=0$	<b>Ni/Fe/Cu/Cr <math>\approx</math> 77/16/5/2</b>
<b>Hard Magnets</b>			
<b><a href="#">Permanent magnets</a></b>	Loudspeaker Small generators Small motors Sensors	Large <b>H<sub>C</sub></b> (and <b>M<sub>R</sub></b> )	<b>Fe/Co/Ni/Al/Cu <math>\approx</math> 50/24/14/9/3</b> <b>SmCo<sub>5</sub></b> <b>Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub></b> <b>"NdFeB" (=Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B)</b>
<b>Analog data storage</b>	Video tape Audio tape		
<b>Digital data storage</b>	Ferrite core memory Drum	Medium <b>H<sub>C</sub></b> (and <b>M<sub>R</sub></b> ), hysteresis loop as rectangular as possible	<b>NiCo, CuNiFe, CrO<sub>2</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
	Hard disc, Floppy disc		
	Bubble memory	Special domain structure	<b><a href="#">Magnetic garnets</a> (AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, or A<sub>3</sub>B<sub>5</sub>O<sub>12</sub>), e.g. with A= Yttrium (or mixtures of rare earth), and B=mixtures of Sc, Ga, Al Most common: <b>Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub></b></b>

Specialities			
Quantum devices	GMR reading head	Special spin structures in multilayered materials	
	<a href="#">MRAM</a> (for recent developments see also <a href="#">here</a> )		

As far as materials are concerned, we are only scratching the surface here. Some [more materials](#) are listed in the link

## Soft Ferromagnets

The general range of applications for soft magnets is clear from the table above. It is also clear that we want the hysteresis loop as "flat" as possible, and as steeply inclined as possible. Moreover, quite generally we would like the material to have a high resistivity.

- The requirements concerning the maximum frequency with which one can run through the hysteresis loop are more specialized: Most power applications do not need high frequencies, but the microwave community would love to have more magnetic materials still "working" at **100 GHz** or so.

Besides trial and error, what are the guiding principles for designing soft magnetic materials? There are simple basic answers, but it is not so simple to turn these insights into products:

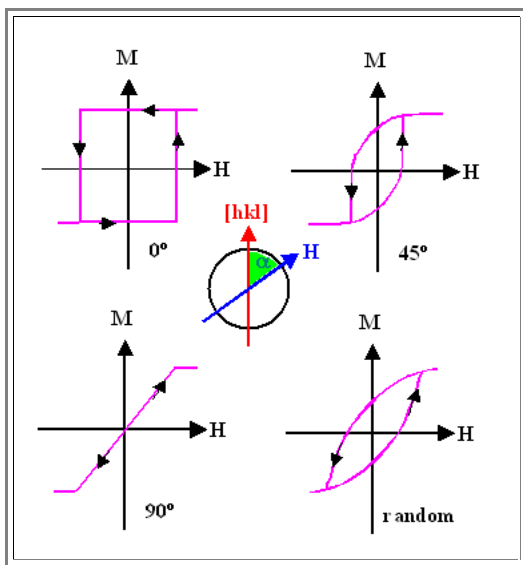
- Essentially, **remanence** is directly related to the ease of movement of domain walls. If they can move easily in response to magnetic fields, remanence (and coercivity) will be low and the hysteresis loop is flat.

The essential quantities to control, partially [mentioned before](#), therefore are:

- The **density of domain walls**. The fewer domain walls you have to move around, the easier it is going to be.
- The **density of defects** able to "pin" domain walls. These are not just the classical lattice defects encountered in neat single- or polycrystalline material, but also the cavities, inclusion of second phases, scratches, microcracks or whatever in **real** sintered or hot-pressed material mixtures.
- The general **anisotropy** of the magnetic properties; including the [anisotropy of the magnetization](#) ("easy" and "hard" direction, of the [magnetostriction](#), or even induced the shape of magnetic **particles** embedded in a non-magnetic matrix (we must expect, e.g. that elongated particles behave differently if their major axis is in the direction of the field or perpendicular to it). Large anisotropies generally tend to induce large obstacles to domain movement.

A few general recipes are obvious:

- Use well-annealed material with few grain boundaries and dislocations. For **Fe** this works, as already [shown before](#).
- Align the grains of e.g. polycrystalline **Fe**-based material into a favorable direction, i.e. use materials with a **texture**.
- Doing this by a rather involved process engineered by **Goss** for **Fe** and **Fe-Si** alloys was a major break-through around **1934**. The specific power loss due to hysteresis could be reduced to about **2.0 W/kg** for regular textured **Fe** and to **0.2 W/kg** for (very difficult to produce) textured **Fe** with **6% Si** (at **50 Hz** and **B ≈ 1 T**)
- Use isotropic materials, in particular **amorphous metals** also called **metallic glasses**, produced by extremely fast cooling from the melt. Stuff like **Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub>** is made (in very thin very long ribbons) and used.
- Total losses of present day transformer core materials (including eddy current losses) are around **0,6 W/kg** at **50 Hz** which, on the one hand, translates into an efficiency of **99,25 %** for the transformer, and a financial loss of roughly **1 \$/kg** and year – which is not to be neglected, considering that a big transformer weigh many tons.



- Reduce the number of domains. One solution would be to make very small magnetic particles that can only contain one domain embedded in some matrix. This would work well if the easy direction of the particles would always be in field direction, i.e., if all particles have the same crystallographic orientation pointing in the desired direction as shown below.
- This picture, by the way, was calculated and is an example of what can be done with theory. It also shows that single domain magnets can have ideal soft or ideal hard behavior, depending on the angle between an easy direction and the magnetic field.
- Unfortunately, for randomly oriented particles, you only get a mix – neither here nor there.

Well, you get the drift. And while you start thinking about some materials of your own invention, do not forget: We have not dealt with eddy current losses yet, or with the resistivity of the material.

- The old solution was to put **Si** into **Fe**. It increases the resistivity substantially, without degrading the magnetic properties too much. However it tends to make the material brittle and very hard to process and texture.
- The old-fashioned way of stacking thin insulated sheets is still used a lot for big transformers, but has clear limits and is not very practical for smaller devices.
- Since eddy current losses increase with the [square of the frequency](#), metallic magnetic materials are simply not possible at higher frequencies – i.e., as soon as you deal with signal transfer and processing in the **kHz**, **MHz** or even **GHz** region. We now need **ferrites**.

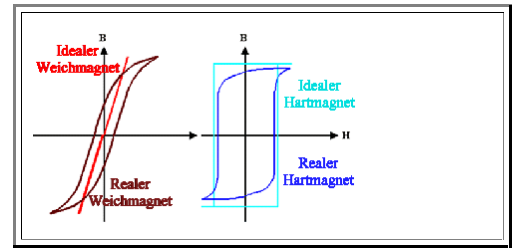
## Fragebogen

Schnelle Fragen zu 7.3.2

### 7.3.3 Merkpunkte zu Kapitel 7.3 Technische Nutzung des Ferromagnetismus

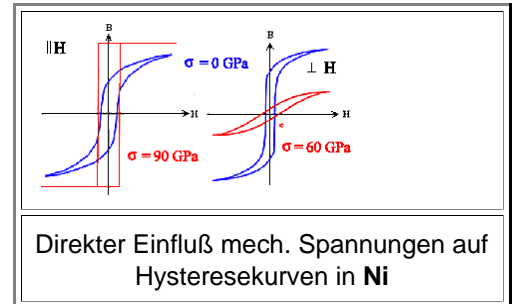
Anwendungen brauchen entweder hart- oder weichmagnetische Materialien.

- Die paradigmatischen Beispiele für **Weichmagnete** sind **Transformatorkerne**
- Die paradigmatischen Beispiele für **Hartmagnete** sind **magnetische Speicher**. Wir brauchen hier **Remanenz** – in der Richtung der Magnetisierung steckt das **Bit**.
- Für "richtige" Permanentmagnete (z. B. für Lautsprecher, Mikrowellenröhren, Generatoren, ...) braucht man selbstverständlich auch ein möglichst hartmagnetisches Material.



Das Maßschneiden von Hysteresekurven (und anderen Eigenschaften) erfolgt durch:

- Optimale Materialwahl**
  - Ferromagnetische Elemente und Legierungen: **Fe, Ni, Co**.
  - Kombinationen mit antiferromagnetischen Elementen (**Cr, ...**) und "fast" ferromagn. Atomen (**Mn, Ga, O, ..**)
  - Moderne "Exoten" mit **seltenen Erden**: **Co Sm, FeNdB, FeTb, ..**
- "**Defect Engineering**" Beeinflussung der Domänenwandbewegung durch mech. Spannungen verursacht durch Defekte (Ausscheidungen Korngrenzen, Versetzungen, ...).
- Faustregel: Defekte machen magn. "härter".



## 7.4 Zusammenfassungen zu Kapitel 7

### 7.4.1 Merkpunkte zu Kapitel 7: Magnetische Materialien

Es gibt **keine** elementaren magnetische **Monopole** – wohl aber elementare **magnetische Dipole**:

1. Ein **magnetisches Bahnmoment**  $\underline{m}_{\text{Bahn}}$ , das aus dem "Strom" der Elektronen resultiert, die "im Kreis" um einen Atomkern "fließen"
  2. Ein magnetisches Spinnmoment, d. h. ein mit dem Spin der Elektronen gekoppeltes magnetisches Moment, das die Elektronen schlicht "haben".
- Beide sind  $\pm 1$  **Bohrsches Magneton** groß.

Das magnetische Moment eines Atoms kommt von der Überlagerung der Bahn- und Spinnmomente und tendiert dazu, so **klein als möglich** zu sein.

- Damit hat aber die Hälfte der Atome (alle mit ungeradzahligem  $z$ ) mindestens ein  $\underline{m}_{\text{Bohr}}$ .

**Wichtig:** magnetische Momente der Atome können in **jede** Richtung zeigen und diese Richtung auch ändern, ohne daß das im Kristall fest gebundene Atom sich **drehen** muss!

- Bei elektrischen Dipolmomenten geht das nicht!

Im **magnetischen Feld** gibt es zwei grundlegende Materialeffekte:

- In Atomen / Kristallen **ohne** magnetisches Moment der Atome werden durch ein magnetisches  $\underline{H}$ -Feld welche induziert (Analogon bei Dielektrika: Elektronenpolarisation).
- In Atomen / Kristallen **mit** magnetischem Moment der Atome werden diese Moment im  $\underline{H}$ -Feld etwas ausgerichtet

Interessant sind nur **ferromagnetische Materialien**, bei denen zwischen den magnetischen Momenten der Atome eine so starke Wechselwirkung besteht, dass eine Ordnung in den sonst statistisch verteilten Richtungen der magnetischen Momente auftritt.

- In den technisch sehr wichtigen ferromagnetischen Materialien (**Fe, Co, Ni**) zeigen die magnetischen Momente alle in dieselbe Richtung. Der Nettoeffekt ist **starke Magnetisierung**.
- In den technisch unwichtigen anti-ferromagnetischen Materialien (**Cr**) zeigen magnetischen Momente abwechselnd in entgegengesetzte Richtung. Der Nettoeffekt ist **keine Magnetisierung**.
- In den technisch sehr wichtigen **ferrimagnetischen** Materialien bleibt trotz antiferromagnetischer Grundstruktur eine Nettomagnetisierung, da die antiparallelen Momente ungleich groß sind.  $\Rightarrow$

Die formale Beschreibung folgt der Systematik bei den Dielektrika.

- Primäre Materialparameter sind die **magnetische Polarisation**  $\underline{J}$  oder die **Magnetisierung**  $\underline{M}$  sowie die **magnetische Suszeptibilität**  $\chi_{\text{mag}}$ .
- Für Ferromagnetika ist allerdings  $\underline{M}$  nur für kleine Magnetfelder proportional zu  $\underline{H}$ , die Angabe einer **konstanten** magnetischen Suszeptibilität ist also nur bedingt sinnvoll.

$$m^e = \pm m_{\text{Bohr}}$$

$$m^{\text{Atom}} = \sum m_{\text{Bohr}} = \text{kleinst-möglich}$$

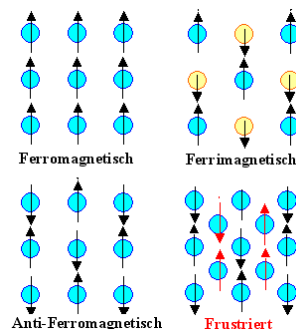
$$\begin{aligned} \text{Geradzahliges } z &\Rightarrow m^{\text{Atom}} = 0 \\ \text{Ungeradzahliges } z &\Rightarrow m^{\text{Atom}} = (1, 2, 3, \dots) \cdot m_{\text{Bohr}} \end{aligned}$$



**Diamagnetische Materialien**

**Paramagnetische Materialien**

**Minimaler Effekt.  
Vollständig uninteressant für ET&IT  
Wird nicht weiter behandelt**

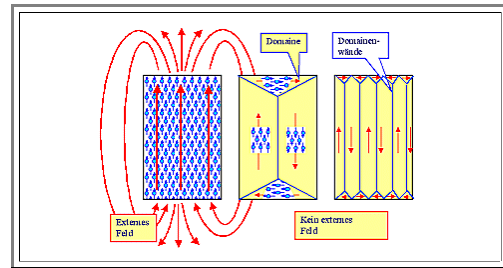


$$\underline{B} = \mu_0 \cdot \underline{H} + \underline{J} = \mu_0 \cdot (\underline{H} + \underline{M})$$

$$\underline{M} = \underline{J} / \mu_0 = (\mu_r - 1) \cdot \underline{H} = \chi_{\text{mag}} \cdot \underline{H}$$

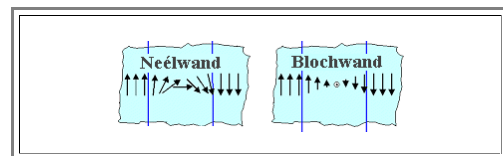
Viele ferromagnetische Materialien haben trotz paralleler Ausrichtung der atomaren magnetischen Momente eine verschwindende Magnetisierung, d. h. sie sind keine starken Permanentmagnete.

- Der Grund dafür liegt in der Ausbildung von **magnetischen Domänen** = Bereichen mit perfekter magnetischer Ordnung, aber mit verschiedener, sich insgesamt weitgehend aufhebender Ausrichtungen der Magnetisierung.
- Die **Domänenwände** sind flächige Defekte im Ordnungsmuster der atomaren Magnetisierungen und haben somit eine Energie pro  $\text{cm}^2$
- Die Magnetisierung über eine Domänenwand ändert sich stetig; damit haben Domänenwände eine "Dicke", die viele Gitterkonstanten betragen kann.



Es gibt zwei Hauptarten von Domänenwänden: die **Blochwand** und die **Neélwand**.

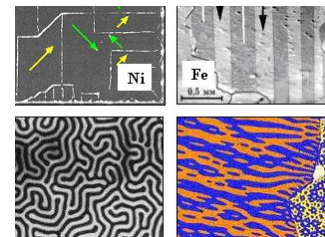
- Meist liegen Blochwände vor; Neélwände sind eher in dünnen Schichten prominent.



Domänen entstehen, weil durch Domänenbildung trotz des Energieinvestments für die Domänenwände, die (freie) Energie des Materials insgesamt gesenkt werden kann. Dabei sind drei Energiebeiträge besonders wichtig:

- Im sich bis ins "Unendliche" erstreckenden Magnetfeld eines starken Magneten steckt eine Menge **Feldenergie**. Mit geeignet angeordneten Domänen kann diese Energie praktisch auf Null reduziert werden.
- Kristalle mit geordneten magnetischen Momenten zeigen ausnahmslos den Effekt der **Magnetostriktion** – d. h. sie "ziehen" sich senkrecht zur Magnetisierungsrichtung etwas zusammen. Damit kommt elastische Energie ins Spiel (Es werden Bindungsfedern gedehnt oder gedrückt).
- Die gemeinsame Richtung der geordneten magnetischen Momente ist nicht beliebig sondern energetisch am günstigsten für "**leichte Richtungen**" = niederindizierte kristallographische Richtung, (z. B.  $\langle 100 \rangle$  in Fe,  $\langle 111 \rangle$  in Ni).
- Die resultierenden Strukturen können sehr komplex sein, minimieren aber schlicht die Energie.

- Energie des externen Magnetfelds.**
- Verformungsenergie wg. Magnetostriktion**
- Anisotropie über "leichte Richtungen"**

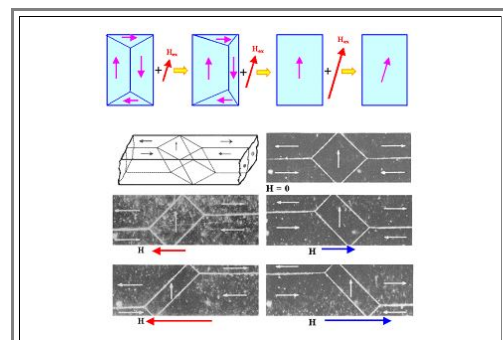


Mit einem äußeren Magnetfeld vergrößern sich günstig orientierte Domänen auf Kosten der anderen. →

Dazu müssen sich **Domänenwände bewegen**.

Domänenwände werden aber in ihre Beweglichkeit stark von lokalen inneren mechanischen Spannungen / Dehnungen = **Defekten** beeinflusst. Das hat eine Reihe von Konsequenzen:

- Die Magnetisierungskurve wird nichtlinear und zeigt oft **Hysterese**.
- Domänenwände zu verschieben geht nicht so schnell. → Die **Frequenzabhängigkeit** der Magnetisierung von ferromagnetischen Materialien folgt aus der "Mechanik" der Domänenbewegung, die schon bei relativ niedrigen Frequenzen (**kHz . . . MHz**)



schlappmacht – außer bei speziellen "Nano"-Werkstoffen.

- Domänenwände hin und her zu schieben kostet Energie. Ein Teil der magnetischen Verluste  $P$  (die **Hysterseverluste**  $P_{\text{Hyst}}$ ) erklärt sich durch diesen Effekt.
- Kristalldefekte beeinflussen (typischerweise erschweren) die Bewegung von Domänenwänden. Damit lassen sich Eigenschaften der Hysteresekurve durch "defect engineering" einstellen.

Weitere **Verluste**  $P_{\text{Wirb}}$  resultieren von induzierten Wirbelströmen in leitenden magnetische Materialien (spez. Widerstand  $\rho$ ).

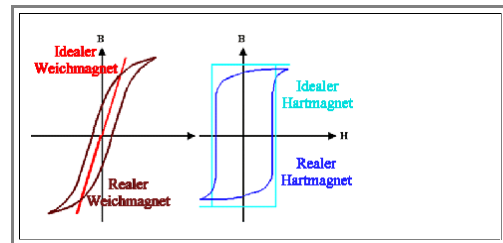
- Beide Verlustarten sind proportional zur Frequenz  $f$ .  $d$  ist die Dicke des Materials senkrecht zur Feldrichtung.
- Zur Minimierung von  $P_{\text{Wirb}}$  ist es angebracht, statt Volumenmaterials eine Schichtung isolierter Bleche zu nehmen (z. B. Trafokerne)

$$P_{\text{Fe}} = P_{\text{Wirb}} + P_{\text{Hyst}}$$

$$= \frac{\pi \cdot d^2}{6\rho} \cdot (f \cdot B_{\text{max}})^2 + 2f \cdot H_C \cdot B_{\text{max}}$$

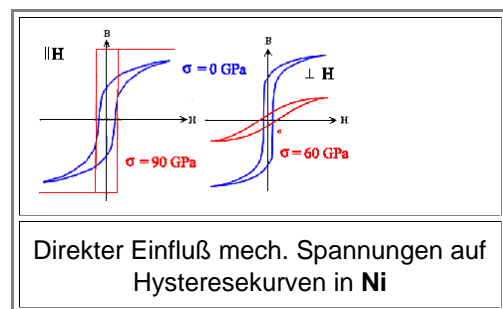
Anwendungen brauchen entweder hart- oder weichmagnetische Materialien.

- Die paradigmatischen Beispiele für **Weich**magnete sind **Transformatorkerne**
- Die paradigmatischen Beispiele für **Hart**magnete sind **magnetische Speicher**. Wir brauchen hier **Remanenz** – in der Richtung der Magnetisierung steckt das **Bit**.
- Für "richtige" Permanentmagnete (z. B. für Lautsprecher, Mikrowellenröhren, Generatoren, ...) braucht man selbstverständlich auch ein möglichst hartmagnetisches Material.



Das Maßschneiden von Hysteresekurven (und anderen Eigenschaften) erfolgt durch:

- Optimale Materialwahl**
  - Ferromagnetische Elemente und Legierungen: **Fe**, **Ni**, **Co**.
  - Kombinationen mit antiferromagnetischen Elementen (**Cr**, ...) und "fast" ferromagn. Atomen (**Mn**, **Ga**, **O**, ..
  - Moderne "Exoten" mit **seltenen Erden**: **Co Sm**, **FeNdB**, **FeTb**, ...
- "**Defect Engineering**" Beeinflussung der Domänenwandbewegung durch mech. Spannungen verursacht durch Defekte (Ausscheidungen Korngrenzen, Versetzungen, ...).
- Faustregel: Defekte machen magn. "härter".





## 7.4.2 Was man wissen muss

Wir kennen den Ursprung magnetischer Felder und verstehen die Asymmetrie zwischen magnetischen und (die)elektrischen Eigenschaften.

Die Rolle des **Bohrschen Magnetons** als elementarer magnetischer Dipol, auch die Herkunft aus Spin und Bahnmoment der Elektronen einzelner Atome, ist uns geläufig.

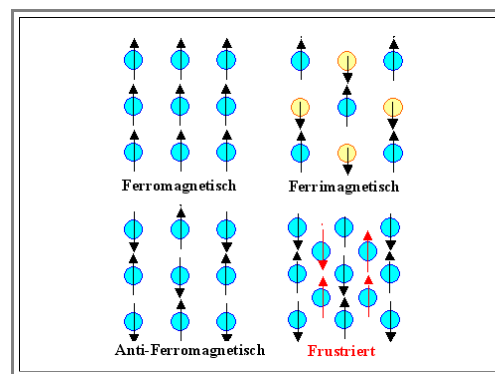
Bei Festkörpern wissen wir:

Entweder haben die den Festkörper konstituierenden Atome **keine** magnet. Momente, dann haben wir für die **ET&IT** uninteressante **diamagnetische** Materialien vor uns.

Oder es gibt magnet. Momente. Dann unterscheiden wir:

- **Paramagnete** = keine Ordnung (bei **RT**) und für die **ET&IT** uninteressant, da auch "Orientierungspolarisation" nur geringe Effekte erzeugt.
- **Ferro-, Ferri- und Antiferromagnete** mit magnetischer Ordnung unterhalb einer kritischen Temperatur (**Curie-T** für "Ferro"; **Neél-T** für "Antiferro").

Obwohl Anti-Ferromagnetismus für **ET&IT**-Anwendungen **noch** bedeutungslos ist, wird sich das in der Zukunft ändern ("Spintronic"), deshalb kennen wir den Begriff.



Die formale Beschreibung magnetischer Phänomene ist uns halbwegs geläufig, auch die Analogie zur Beschreibung von Dielektrika. Die Tabelle im [Link](#) verstehen wir im Prinzip. Insbesondere sind die folgenden Gleichungen klar:

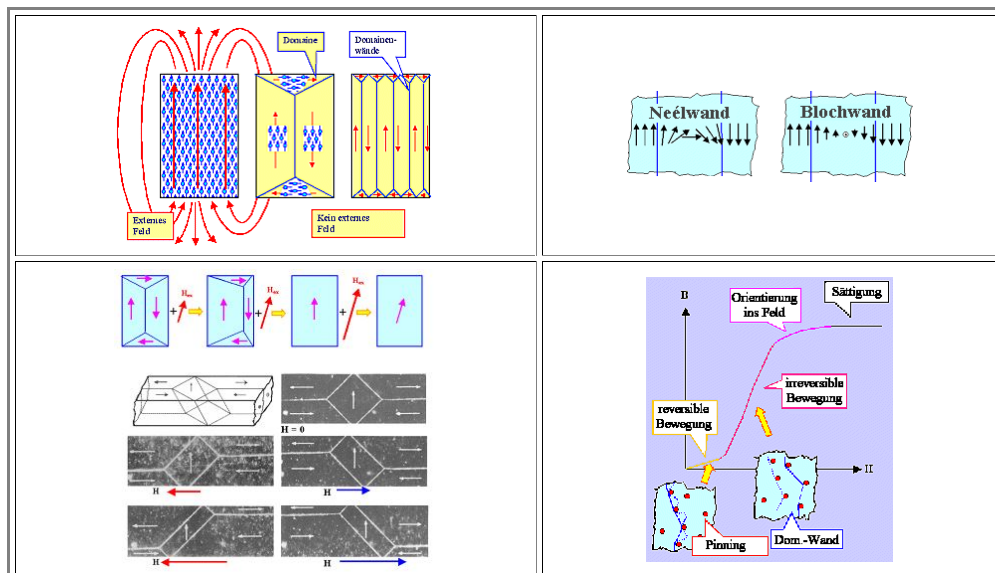
$$B = \mu_0 \cdot H + J = \mu_0 \cdot (H + M)$$

$$M = J / \mu_0 = (\mu_r - 1) \cdot H = \chi_{\text{mag}} \cdot H$$

Wir kennen auch die Benennungen: Primäre Parameter sind die **magnetische Feldstärke  $H$** , **magnetische Induktion  $B$** , **magnetische Polarisation  $J$**  oder die **Magnetisierung  $M$**  sowie die **magnetische Suszeptibilität  $\chi_{\text{mag}}$**  oder die (relative) **Permeabilität  $\mu_r$** .

Wir wissen, warum der simple Zusammenhang  **$M = \chi_{\text{mag}} \cdot H$**  für Ferromagnete nur sehr bedingt gilt (kleine  **$H$**  bei Ausgangsmagnetisierung  **$M = 0$** ) und daß wir ansonsten sehr komplexes Verhalten mit **Hysteresekurven** bekommen.

Wir verstehen auch warum. Die Stichworte sind: **Domänen, Domänenwände, Verschiebung von Domänenwänden!** Wir können die nachfolgenden Bilder sowohl interpretieren als auch – der Spur nach – selbst zeichnen





- Die energetischen Gründe für die Entstehung von Domänen sind klar, auch die Balance zwischen Domänenwandenergie und reduzierter Feldenergie und elastischer Energie; der Begriff "*Magnetostriktion*" sagt uns was.

  - Die Bezeichnung "*leichte Richtungen*" sagt uns in diesem Zusammenhang auch was.
- Wir verstehen, dass *magnetische Verluste* aus zwei Komponenten bestehen – *Wirbelstromverluste* und *Hystereseverluste* –, die beide mit der Frequenz ansteigen (quadratisch für Wirbelstrom, linear für Hysterese).

  - Wirbelstromverluste lassen sich bekämpfen (wir kennen zwei Methoden: isolierte Bleche und ferromagn. Isolatoren), Hystereseverluste nicht, sofern man einen *hartmagnetischen* Werkstoff braucht, denn sie sind, wie wir wissen, gegeben durch die *Fläche der Hysteresekurve*.
- Es ist klar, dass *nur* das Frequenzverhalten der Ferro-(und Ferri-)Materialien wichtig ist, und dass wir dabei die *Zeitabhängigkeit der Verschiebung von Domänenwänden* betrachten.

  - Damit ist auch klar, dass bei hohen Frequenzen nicht mehr viel passiert. Insbesondere können wir in der eigentlich korrekten Gleichung für den optischen Brechungsindex  $n = (\epsilon_r \cdot \mu_r)^{1/2}$  derzeit *noch*  $\mu_r = 1$  setzen.
- Wir können zumindest die paradigmatischen Anwendungen für Magnetwerkstoffe angeben, nach hart- und weichmagnetisch sortieren und ein paar Möglichkeiten zur Optimierung einer Hysteresekurve angeben und begründen.

## **8. Leitfähigkeit und Bändermodell**

### **8.1 Leitfähigkeit, Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit**

#### **8.1.1 Ein neuer Blick aufs Ohmsche Gesetz**

#### **8.1.2 Mittlere freie Weglänge, Stoßzeit und Beweglichkeit**

#### **8.1.3 Die elektrische Leitfähigkeit – jetzt aber richtig**

#### **8.1.4 Merkpunkte zu Kapitel 8.1: Leitfähigkeit, Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit**

### **8.2 Elektronenwellen und Bandstruktur**

#### **8.2.1 Elektronenwellen im idealen Kristall**

#### **8.2.2 Brillouin-Zonen und stehende Elektronenwellen**

#### **8.2.3 Bandlücke und Zustandsdichte**

#### **8.2.4 Merkpunkte zu Kapitel 8.2: Elektronenwellen und Bandstruktur**

### **8.3 Bändermodell und Materialeigenschaften**

#### **8.3.1 Isolatoren, Halbleiter und Metalle**

#### **8.3.2 Direkte und indirekte Band-Band-Übergänge**

#### **8.3.3 Effektive Zustandsdichte und Boltzmann-Näherung**

#### **8.3.4 Leitfähigkeit intrinsischer Halbleiter**

#### **8.3.5 Merkpunkte zu Kapitel 8.3: Bändermodell und Materialeigenschaften**

### **8.4 Zusammenfassungen zu Kapitel 8**

#### **8.4.1 Merkpunkte zu Kapitel 8: Leitfähigkeit und Bändermodell**

#### **8.4.2 Was man wissen muss**

## 8. Leitfähigkeit und Bändermodell

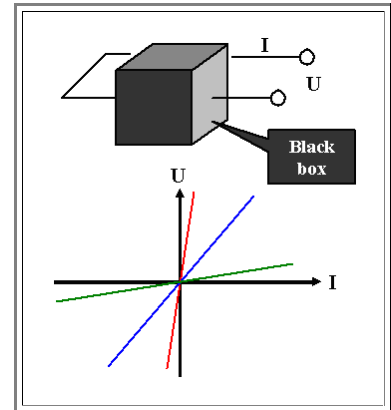
### 8.1 Leitfähigkeit, Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit

#### 8.1.1 Ein neuer Blick aufs Ohmsche Gesetz

##### Das Ohmsche Gesetz

Das **Ohmsche Gesetz** sagt bezüglich einer "Black Box", aus der zwei Drähte hängen, angeschlossen an eine Spannung  $U$ :

$$R = \frac{U}{I}$$



In anderen Worten: der fließende Strom  $I$  ist proportional zur angelegten Spannung  $U$ . Der Widerstand  $R$  ist die Proportionalitätskonstante und beschreibt elektrisch gesehen vollständig, was auch immer in der Black Box im Detail abläuft.

Das ist natürlich Kindergarteniveau. In der elektrischen Materialwissenschaft drehen wir das Ganze um: Sage mir, was für ein Material / Materialkombination in der Black Box drin ist, und ich sage dir:

1. Ob das "Ohmsche Gesetz" überhaupt gilt.
2. Wie groß – genau in Ohm – dann der Widerstand  $R$  sein wird, inklusive seiner  $T$ -Abhängigkeit usw.
3. Was ansonsten passieren wird, wenn man eine Spannung anlegt.

Wir nähern uns diesem sehr anspruchsvollem Programm in 3 Schritten:

1. Wir schreiben das "Ohmsche Gesetz" um auf spezifische Größen.
2. Wir rechnen mal aus, wie das zu den [freien Elektronen](#) in Metallen paßt, und erarbeiten uns dabei die Grundformel für **alle** Leitfähigkeiten.
3. Wir realisieren, daß eine klassischen Betrachtung früher oder später direkt in den Abgrund führt, und retten das Ganze mit **Quantentheorie** und der uns bereits bekannten [Fermiverteilung](#). Das bringt uns dann zwanglos auf Halbleiter.

#### 1. Schritt: Spezifische Größen

Wie schon [früher ausführlich begründet](#), sind Strom  $I$  und Spannung  $U$  aus Materialsicht inhaltslose Größen. Wir nehmen stattdessen Stromdichte  $j$  und Feldstärke  $E$ . Damit wird man nicht nur frei von Größe und Gestalt des Materials, sondern bekommt sogar sehr viel mächtigere **Vektor** beziehungen.

Damit lautet das Ohmsche Gesetz:

$$j = \sigma \cdot E$$

Daß die Gleichung stimmt, leiten wir uns schnell selbst her:

<a href="#">Fragebogen</a>
Einfache Fragen zu 8.1

Für einen Quader der Länge  $l$ , der Querschnittsfläche  $F$  und dem ohmschen Widerstand  $R$  gilt dabei für die **spezifische Leitfähigkeit**  $\sigma = 1/\rho$ ; mit  $\rho$  = **spezifischer Widerstand**

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{I}{F \cdot R}$$

- Wir werden selbstredend den spez. Widerstand  $\rho$  nie mit der Ladungsdichte  $\rho$  oder allgemeinen Dichten von irgendetwas, gerne auch  $\rho$  genannt, verwechseln.

Die (spezifische, aber das lassen wir in Zukunft weg) Leitfähigkeit hat die Dimension  $[\sigma] = \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ; der spez. Widerstand damit  $[\rho] = \Omega \text{ cm}$ . Eigentlich sollte man  $[\sigma] = \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$  nehmen, das ist aber eher ungebräuchlich. Hier muß man aber aufpassen!

- Ein paar Zahlen dazu, die man wissen sollte:

$$\rho (\text{Metall}) \approx 1 \mu \Omega \text{ cm}$$

$$\rho (\text{Halbleiter}) \approx 1 \Omega \text{ cm}$$

$$\rho (\text{Isolator}) \approx 1 \text{ G}\Omega \text{ cm}$$

## 2. Schritt: Die Grundformel für die Leitfähigkeit

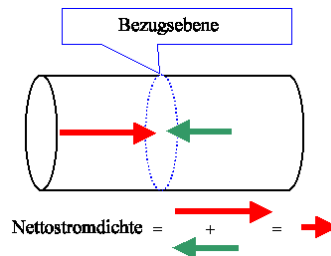
Bechränken wir uns erstmal auf Metalle und halten fest:

- Der elektrische Strom wird von **freien Elektronen** getragen. Sie "fließen" unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes und transportieren dadurch Ladung.

Definieren wir mal die durch die gedachte Querschnittsfläche des Leiters im Bild unten fließenden Ladungen ganz allgemein:

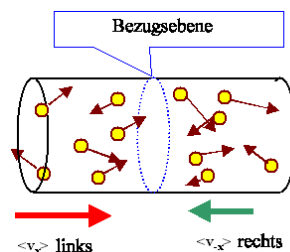
- 1. Der extern fließende elektrische Strom ist die **Nettozahl** der Ladungen die pro Sekunde durch die Querschnittsfläche fließen. Ausgedrückt in Stromdichten haben wir

$$j_{\text{netto}} = j_{\text{rot}} - j_{\text{grün}}$$



Wieso ist der extern fließende Strom eine Differenz von **Partialströmen**? Weil schon ohne angelegtes elektrisches Feld gewaltige "Ströme" durch unsere Bezugsebene fließen!

- Die Elektronen sitzen ja nicht still, sondern rennen im Kristall herum. Deswegen redet man auch gerne vom "**Elektronengas**" im Metall. In anderen Worten: Die freien Elektronen im Metalkristall verhalten sich so wie die Luftmoleküle im Raum. Sie haben (thermische) Energie und rennen wild durch die Gegend. So haben wir das [schon mal gezeichnet](#).
- Wir wissen sogar, mit welchen mittleren Geschwindigkeiten sie das als **klassische** Teilchen (die sie nicht sind) tun würden. Wir rechnen das trotzdem aber schnell [nochmals aus](#):



- Die Elektronen rennen also auch **ohne** elektrisches Feld mit ziemlich hoher Geschwindigkeit wild durcheinander. Sie stoßen dabei mit allem möglichen zusammen und ändern nach einer durchschnittlichen Stoßzeit  $\tau$  ihre Geschwindigkeit nach Betrag und Richtung – aber so, daß sich die Mittelwerte **nicht** ändern, denn es gilt Energie- und Impulserhaltung.
- Zwangsweise werden eine ganze Menge pro Sekunde auch von links nach rechts durch die Bezugsebene laufen, und ebenso zwangsweise werden genauso viele von rechts nach links laufen, falls auf beiden Seiten der Bezugsebene exakt dieselben Verhältnisse vorliegen.
- Genauso ist es. Ohne zusätzliches Feld sind die beiden Partialströme entgegengesetzt gleich groß – und individuell gigantisch viel größer als alles, was wir als "echten" Strom jemals herausbekommen können.
- Wenn wir jetzt ein Feld in z. B.  $-x$  Richtung (von rechts nach links) einschalten, werden alle Elektronen etwas gegen die Feldrichtung beschleunigt (nach rechts) und bekommen zu ihrer jeweiligen thermischen Geschwindigkeit noch ein  $\Delta v_x$  überlagert.
- Nur dieses  $\Delta v_x$  sorgt jetzt für einen Nettostrom, denn es macht den Partialstrom von links nach rechts jetzt etwas größer als den rückfließenden Strom von rechts nach links.
- Wir nennen  $\Delta v_x$  ab jetzt die **Driftgeschwindigkeit**  $v_D$  der Elektronen; nur auf sie kommt es an. Die Driftgeschwindigkeit ist im Vergleich zur mittleren thermischen Geschwindigkeit sehr, sehr klein.
- Da die Driftgeschwindigkeit aber den Nettoeffekt **direkt** beschreibt, können wir sie nehmen, um jetzt auszurechnen, wie groß die Stromdichte bei einer gegebenen Zahl von Elektronen und ihrer Driftgeschwindigkeit ist.
- Wir haben: Stromdichte  $j$  = Zahl  $N$  der Elektronen mit der Ladung  $q = -e$ , die während der Zeit  $t$  durch die Querschnittsfläche  $F$  fließen, oder

$$j = \frac{-e \cdot N}{F \cdot t}$$

Die Zahl  $N$  ist blöd, wir nehmen lieber die Dichte  $n = N/V$ .

- Dazu müssen wir das passende Volumen  $V = F \cdot l$  so definieren, daß es gerade die richtig Zahl  $N$  an Ladungsträgern enthält. Das heißt, die Länge  $l$  muß so gewählt werden, daß alle Elektronen, die maximal  $l$  von der Bezugsebene weg waren, während der Zeit  $t$  noch durchfließen können.
- Das ist nun leicht. Wir müssen nur ansetzen:

$$l = v_D \cdot t$$

- Fertig: Einsetzen (und, zwecks größerer Allgemeinheit, Ersetzen von  $-e$  für Elektronen durch  $q$  = irgendeine Ladung) ergibt:

$$j = \frac{q \cdot N}{F \cdot t} = \frac{q \cdot n \cdot V}{F \cdot t} = \frac{q \cdot n \cdot F \cdot l}{F \cdot t} = \frac{q \cdot n \cdot F \cdot v_D \cdot t}{F \cdot t}$$

Das ist in exzessivem Detail gezeigt, denn es ist wichtig! Was rauskommt, ist:

$$j = q \cdot n \cdot v_D$$

Das ist eine sehr allgemeine, sehr einfache und sehr wichtige Gleichung. Sie koppelt eine elektrische Stromdichte mit einem aus welchen Gründen auch immer **mechanisch** fließenden Teilchenstrom.

- Alles, was wir jetzt noch tun müssen, ist, diese Gleichung mit dem Ohmschen Gesetz von oben zu vergleichen. Wir erhalten

$$j = q \cdot n \cdot v_D = \sigma \cdot E$$

Als Konsequenz ergibt sich für die Leitfähigkeit  $\sigma$

$$\sigma = \frac{q \cdot n \cdot v_D}{E} = \text{constant}$$

Falls das Ohmsche Gesetz gilt, ist  $\sigma$  eine Konstante, und das bedeutet dann notwendigerweise, daß

$$\frac{v_D}{E} = \text{constant}$$

Das ist eine weitere sehr einfache, aber weitreichende Gleichung. Sie sagt etwas aus über Ursache (elektrisches Feld) und Wirkung (Driftgeschwindigkeit); insbesondere sagt sie, daß **trotz** konstanter Kraft ( $F = q \cdot E$ ) auf die Teilchen, und damit konstanter Beschleunigung ( $a = F/m$ ), die im Mittel erreichte Geschwindigkeit ( $= v_D$ ) konstant sein **muß**. Sonst gibt es kein Ohmsches Gesetz!

Sowas gibt es klassisch eigentlich nur, wenn **Reibung** vorliegt. Wir schauen uns das auch gleich noch genauer an.

Die Bedingung  $v_D/E = \text{constant}$  muß für alle Materialien, die **ohmsches Verhalten** zeigen, erfüllt sein. Das sind eine ganze Menge, deswegen geben wir dieser Größe einen eigenen Namen:

$$\frac{v_D}{E} = \mu = \text{Beweglichkeit} = \text{wichtige Materialkonstante}$$

Die **Beweglichkeit**  $\mu$  der Ladungsträger hat die Einheit  $[\mu] = (m/s)/(V/m) = m^2/(V \cdot s)$ .

Die Beweglichkeit ist ein sehr wichtiger Materialparameter! Die moderne Mikroelektronik, Optoelektronik, Solarik usw. dreht sich immer auch um die Beweglichkeit; oft ist es der überragende Materialparameter für moderne Anwendungen!

Mit der Beweglichkeit können wir jetzt die allgemeinste Gleichung oder **Grundgleichung** für die Leitfähigkeit angeben:

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu$$

In Worten: Die spez. Leitfähigkeit eines beliebigen Materials ist einfach das Produkt aus der Dichte  $n$  der beweglichen Ladungsträger, ihrer Ladung  $q$ , und ihrer Beweglichkeit  $\mu$ .

Sollte in einem Material überall und zu jeder Zeit in Bezug auf das elektrische Feld gelten:  $n = \text{const.}$  und  $\mu = \text{const.}$  – dann, und nur dann, gilt auch das **Ohmsche Gesetz** in der Form  $U = RI$ . Sonst wird's komplizierter.

Insbesondere setzt  $\mu = \text{const.}$  voraus, daß die Driftgeschwindigkeit linear mit der Feldstärke ansteigt. Das ist für kleine Felder der Fall; für große steigt sie nicht weiter an, sondern geht in Sättigung (wobei es vom jeweiligen Material abhängt, was "groß" in diesem Zusammenhang bedeutet).

Um die **Frage 2** von oben jetzt abzuhaken, müssen wir nur noch (haha) die Ladungsträgerdichten und die Beweglichkeit berechnen. Und das nur aus der Kenntnis der Kristallstruktur und der Defekte in dem Kristall.

Das ist nicht so ganz einfach – aber es geht! Zu bedenken ist, daß  $\sigma$  über einen extrem großen Bereich variiert – und das muß man erst mal in der Theorie nachvollziehen können!

Um mit den neuen Begriffen aber erstmal etwas vertraut zu werden, machen wir eine Übungsaufgabe.

### Übung 8.1-1

Bestimme Zahlen für  $\mu$  und  $v_D$

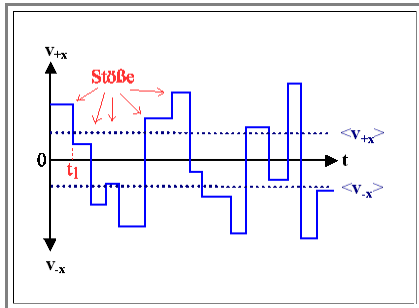
### Fragebogen

Schnelle Fragen zu 8.1.1

## 8.1.2 Mittlere freie Weglänge, Stoßzeit und Beweglichkeit

### Elektronen und Stöße

Wir wollen's kurz machen und schauen uns gleich mal das erste Bild an.



- Von links kommt ein (freies) Elektron in irgendeinem Metall geflogen, es hat irgendeine konstante Geschwindigkeit  $v_x$  in  $+x$ -Richtung.
- Zur Zeit  $t_1$  ändert es abrupt seine Geschwindigkeit, es fliegt zwar weiterhin in  $+x$  Richtung, aber langsamer.
- Im Laufe der Zeit wiederholt sich das so im Mittel alle  $\tau$  Sekunden; manchmal läuft es jetzt auch rückwärts ( $-x$ -Richtung).
- Das ist schlicht das eindimensionale Bild eines statistisch herumirrenden Elektrons, also eines "random walk" Elektrons mit einer mittleren vektoriellen Geschwindigkeit  $\langle \underline{v} \rangle = 0$ , aber durchaus beträchtlicher mittlerer skalarer Geschwindigkeit  $|\underline{v}| \neq 0$  – so im km/s-Bereich.

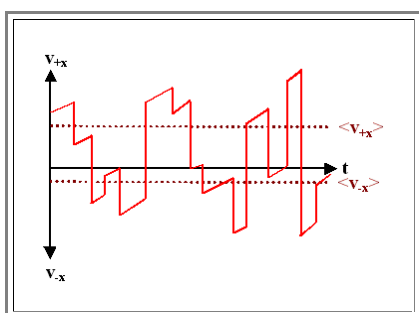
Was passiert bei  $t_1$  und dann immer wieder nach rund und roh  $\tau$  Sekunden? Einfach: Das Elektron stößt mit "etwas" zusammen und fliegt danach mit geändertem Impuls und Energie weiter.

Die Frage ist natürlich: Wer oder was kommt als Stoßpartner für Elektronen in Frage? Schau'n mer mal:

1. Die **Atome** des Kristalls? Erstmal **nein**, denn sie haben die freien Elektronen abgegeben und sind nicht mehr an ihnen interessiert. (Eine tiefere Begründung dafür wird es im folgenden Unterkapitel geben.)
2. Die anderen Elektronen? Erstmal **nein**, denn die Elektronen gehen sich gegenseitig aus dem Weg. Ein bißchen was geht zwar immer, aber Elektron-Elektron-Stöße sind nicht so wichtig.
3. **Defekte** im Kristall, d. h. falsche Atome, Versetzungen, Korngrenzen usw.? **Ja!** **Defekte** sind in der Tat effiziente Stoßpartner!
4. Die **Temperatur**? Ja – bloß: Wie stößt man sich mit der Temperatur? Nun ja –  $T$  ist ein **Maß für die innere Energie**, und die sitzt in den Schwingungen der Atome. Mit Atomen, die nicht still auf ihrem Gitterplatz sitzen, sondern durch ihre Bewegung die Symmetrie des Gitters stören, kann sich ein Elektron stoßen.

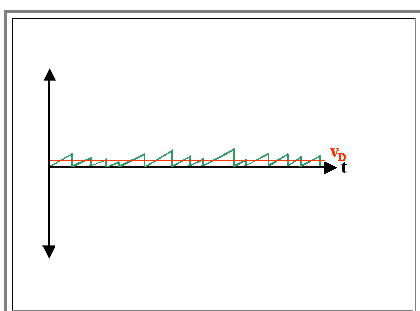
In der Tat: Die **thermischen Vibrationen der Atome** (die man in "gequantelter" Form gerne auch **Phononen** nennt), streuen "per Stoß" die im Kristall herumflitzenden Elektronen. Das wird offenbar um so heftiger, je heißer der Kristall ist.

OK – das obige Bild ist jetzt klar. Für den nächsten Schritt lassen wir erst mal alles, wie es ist, schalten aber jetzt noch ein **elektrisches Feld** ein, das die Elektronen nach rechts beschleunigt. Was wir dann erhalten werden, sieht so aus:



- Solange das Elektron friedlich vor sich hin fliegt, wird es jetzt beschleunigt, d. h. seine Geschwindigkeit in  $+x$ -Richtung steigt linear. Beim Stoß verliert es völlig "das Gedächtnis", und alles fängt wieder von vorne an.
- Die Durchschnittsgeschwindigkeit in  $+x$ -Richtung wird jetzt etwas größer sein als in  $-x$ -Richtung; wir haben  $\langle \underline{v} \rangle \neq 0 = v_{\text{Drift}}$ .
- Allerdings sind das in der Realität so kleine Effekte, daß sie auf einer maßstabsgetreuen Zeichnung gar nicht auffallen würden.

Wir können die Zeichnung jetzt radikal vereinfachen, indem wir alles, was sich zu null mittelt, von vornherein weglassen. Das sieht dann so aus:



- Was bleibt, ist ein gewisser Geschwindigkeitszuwachs zwischen den Stößen mit dem **vektoriellen** Mittelwert  $v_{\text{Drift}}$  oder  $v_D = \text{Driftgeschwindigkeit}$ .
- Außerdem können wir, wie oben schon angedeutet, eine mittlere **Stoßzeit**  $\tau$  definieren, halt die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen. (Genau genommen ist es die **halbe** Zeit zwischen den Stößen; mehr dazu weiter unten.)



- Damit verbunden ist dann automatisch noch eine **mittlere freie Weglänge**  $l = v \cdot \tau$ ; mit  $v$  = Gesamtgeschwindigkeit (*skalärer* Mittelwert) des Elektrons.

Was hat das nun alles mit der Leitfähigkeit und der Beweglichkeit zu tun?

## Beweglichkeit und Stöße

Wir schreiben einfach mal das Newtonsche Grundgesetz für ein friedlich seines Weges ziehenden Elektron hin:

$$m \cdot \frac{dv}{dt} = m \cdot \frac{\Delta v}{\Delta t} = m \cdot \frac{v_D}{\tau} = F = q \cdot E$$
$$\Rightarrow v_D = \frac{q \cdot E \cdot \tau}{m}$$

- Das  $dv/dt$  haben wir einfach durch den mittleren Zugewinn an Geschwindigkeit  $= v_D$  in der Zeitdifferenz  $\tau$  ausgedrückt (und das klappt nur, wenn  $\tau$  die mittlere *halbe* Zeit zwischen den Stößen ist). Das darf man, solange alles linear ist. Wir erhalten damit die angegebene Gleichung für die Driftgeschwindigkeit  $v_D$ .
- Damit folgt unmittelbar:

$$\mu = \frac{v_D}{E} = \frac{q \cdot \tau}{m}$$

- Die Beweglichkeit  $\mu$  ist also letztlich nichts anderes als die Stoßzeit  $\tau$  in Verkleidung. Da Stoßzeit und mittlere freie Weglänge  $l$  linear gekoppelt sind, können wir auch sagen, daß die Beweglichkeit direkt mit  $l$  skaliert.

Das ist eine ganz schlechte Nachricht für **ET&IT**-Ingenieure!

- Bei Raumtemperatur gibt es selbst in einem perfekten Kristall noch die unvermeidbaren Stöße mit den "Phononen", den thermischen Gitterschwingungen. Damit kann die Beweglichkeit auch im perfekten Kristall (bei **RT**) nie beliebig groß werden. Die Ladungsträgerdichte ist schlicht durch das Material gegeben – rund und roh ein bis maximal einige wenige Elektronen pro (Metall-)Atom – und damit liegt  $\sigma = q \cdot n \cdot \mu$  für den perfekten Kristall erst mal fest.
- Ist dieser Wert für ein gegebenes Material nicht gut genug, versagt der übliche Trick der Materialwissenschaftler: Wirf noch dieses oder jenes rein (mach Legierungen). Denn was immer man tut, man erzeugt Defekte, und *jeder* Defekt wird die Beweglichkeit bestenfalls gar nicht ändern, aber im Zweifel *immer nur kleiner machen*! Damit geht die Leitfähigkeit relativ zum perfekten Kristall *immer* nur runter!
- Leider sind auch die besten Leitfähigkeiten von Materialien wie **Cu** oder **Ag** nicht gut genug für moderne **ET&IT**-Produkte wie Mikrochips oder Solarzellen. Um trotzdem erfolgreich zu sein, braucht's jede Menge Gehirnschmalz (und sehr viel Geld).

Im Grunde können wir jetzt anfangen zu rechnen. Das tun wir auch mal – in einer Übungsaufgabe:

### Übungsaufgabe

#### Aufgabe 8.1-2

- Es lohnt sich, die Aufgaben mal anzuschauen – insbesondere den Teil über die mittlere freie Weglänge, denn:

**Es kommt Unsinn raus!**



## Der Zusammenbruch der klassischen Sichtweise

Was haben wir falsch gemacht?

- Wir haben klassisch gerechnet und die mittlere Geschwindigkeit eines Elektrons aus dem [Gleichverteilungssatz](#) bestimmt. Das darf man nicht!
  - Für ein typisches Metall mit einem spez. Widerstand im Bereich von  $\mu\Omega\text{cm}$  erhält man *klassisch* mittlere freie Weglängen im **Nanometer**-Bereich – und *das ist Unsinn*!
- Die möglichen Stoßpartner für Elektronen (z. B. Defekte) *müssen* bei sehr guter Leitfähigkeit sehr viel weiter auseinanderliegen als wenige Gitterkonstanten; wir liegen mindestens um einen Faktor **100** daneben!
- Wir haben aber *klassisch* gesehen nichts falsch gemacht. Alle Formeln stimmen – auch dann noch, wenn mehrere Nobelpreisträger das beliebig verkomplizieren. *Klassisch* ist hier nichts zu retten.
  - Quantenmechanisch* schon! Wir haben nur zu berücksichtigen, daß Elektronen [Fermionen](#) sind und dem [Pauli-Prinzip](#) unterliegen! In anderen Worten:

**Der Gleichverteilungssatz gilt nicht  
für Fermionen!**

- Das haben wir übrigens schon gelernt – unter diesem [Link](#) mal nachsehen.

Im nächsten Modul schauen wir uns die Lage dann aber "richtig" an.

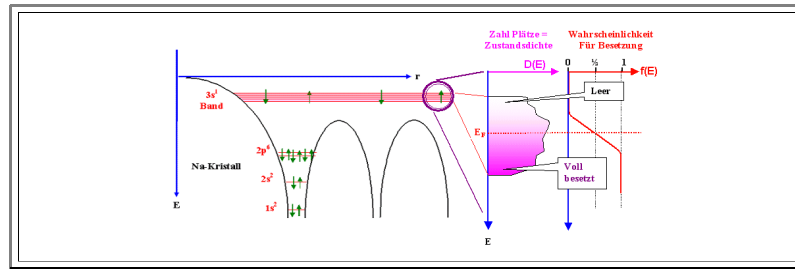
[Fragebogen](#)

Schnelle Fragen zu 8.1.2

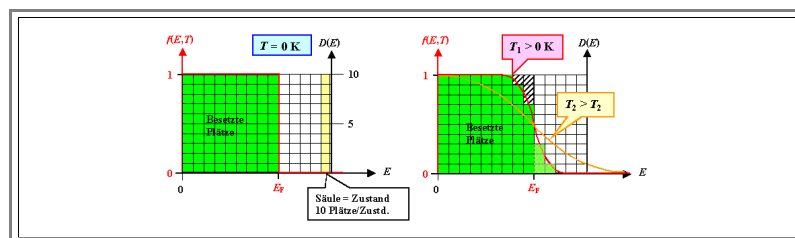
### 8.1.3 Die elektrische Leitfähigkeit – jetzt aber richtig

#### Energiebänder und Leitfähigkeit

Schauen wir uns jetzt die Lage "richtig" an. Was wir bei einem Metall haben, sieht erstmal so aus:



- Der linke Teil sollte uns [bekannt vorkommen](#). Das ist das "Kristallmodell", das wir für den besonders einfachen **Na**-Modellkristall erhalten haben, wenn wir die individuellen Potentialtöpfe der **Na**-Atome für ihre Elektronen überlagern. Das oberste Niveau, mit gerade mal einem Elektron besetzt, musste aufspalten, damit jetzt viele Elektronen Platz haben – jedes in *einem* wohldefinierten Zustand, anders von den anderen
  - Den rechten Teil hatten wir auch schon - wenn auch in [anderer Form](#). Wir haben statt der extrem vielen und dicht benachbarten Energieniveaus im linken Teil des Bildes das gesamte "**Energieband**" jetzt einfach durch seine [Zustandsdichte](#) ersetzt, also durch die Zahl der Plätze oder Zustände, die es Elektronen *pro* Energieintervall (und  $\text{cm}^3$ ) bietet.
  - Wie die Zustandsdichte im Falle des **Na**-Kristalls genau aussieht wissen wir nicht; ist aber für das Folgende aber auch egal. Was wir jedoch wissen ist, dass es genau doppelt so viel Zustände wie Elektronen gibt. Denn auf jedem **3s**-Niveau ("**3s**" kennzeichnet die passende Lösung der Schrödingergleichung, also einen Zustand!) haben *zwei* Elektronen Platz – eines mit Spin rauf, eines mit Spin runter. Wir haben aber nur eines zu vergeben. Beim Koppeln von zwei Atomen entstehen zwei neue Zustände oder Energieniveaus, beim Koppeln von **N** Atomen dann **N** – beim **Na** hier immer doppelt so viele Zustände wie Elektronen.
  - Es können beim **Na** also immer nur die Hälfte der Zustände besetzt sein. Wie vorhandene Zustände besetzt werden, regelt die [Fermi-Verteilung](#) – so wie für eine endliche Temperatur eingezeichnet.
- Viel Worte um eine im Grunde simple Sache. Schauen wir uns das leicht modifizierte [Prinzipbild](#) dazu nochmals an



- Wir haben Zustände (= Säulen) mit je **10** Plätzen pro Zustand über die Energieachse. Die **Zustandsdichte** in diesem Beispiel ist also überall "**10**". Insgesamt verteilen wir **90** Elektronen auf die (im Prinzip, wenn's immer so weitergeht  $\infty$  viel) verfügbaren Plätze.
  - Die Fermiverteilung (rote Kurve) gibt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Platz besetzt ist. Die Fermienergie  $E_F$  war bei der Energie des bei **T = 0 K** letzten besetzten Platzes (beim **Na** oben wäre das entsprechend so ungefähr in der Mitte des Bandes) oder, [eleganter](#), beim Wert  $f(E; E_F, T) = 1/2$ . So ist sie oben eingezeichnet.
- Jetzt kommt die entscheidende **Frage**: Im Prinzipbild oben haben wir **90** Elektronen. Wieviele tragen zur Leitfähigkeit bei **T = 0 K** bei?

- Antwort:** Gerade mal **10**! Nur die Jungs auf den **energetisch höchsten** Plätzen! Warum wohl?
- Einfach: Die energetisch tieferen Elektronen können nichts "**machen**". Elektronen "**machen**" nur dann was, wenn sie von ihrem definierten Zustand auf einen neuen definierten Zustand übergehen, d. h. ihren Zustand **ändern**. Im elektrischen Feld "Fahrt aufnehmen" heißt aber, auf einen Zustand mit höherer Energie überzugehen. Damit das geschehen kann, muss aber der energetisch nächst höhere Zustand **frei** sein.
- In anderen Worten: Nur Elektronen, die um sich herum **unbesetzte Zustände** finden, können überhaupt "was tun". Der Rest tut **nichts**!

Wir sehen sofort das generelle Prinzip:

**Nur Elektronen im  
Aufweichungsbereich der Fermiverteilung  
sind "handlungsfähig"**

✓ Fertig. Wir stellen dazu fest:

- 1. Die Elektronen an der Fermikante können niemals ganz kleine Energien haben, wie vom Gleichverteilungssatz für tiefe Temperaturen gefordert. Unter die Energie  $E_F$  können sie nicht sinken. Das bedeutet schlicht, dass sie sehr viel schneller im Kristall herumrennen, als vom Gleichverteilungssatz insinuiert.
- 2. Wir können für die Berechnung der *Leitfähigkeit* nicht einfach die Dichte *aller* (nominell freien) Elektronen nehmen, wir müssen schon genauer hinschauen! Denn nur einige wenige an der "Fermikante" sind auserwählt – wieviele genau, hängt von den Feinheiten der **Bandstruktur** ab.

✓ Damit sind wir beim Stichwort. Wir notieren mal:

**Die Bandstruktur der Elektronen  
in einem Kristall  
bestimmt die elektronischen Eigenschaften**

- Das wird der Ausgangspunkt für die gesamte Halbleiterei, deswegen schauen wir uns das jetzt mal genauer an.

**Fragebogen**

**Schnelle Fragen zu 8.1.3**

## 8.1.4 Merkpunkte zu Kapitel 8.1: Leitfähigkeit, Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit

Das **Ohmsche Gesetz** ist nur sinnvoll für **spezifische** Größen:

- $j = \text{Stromdichte}$
- $E = \text{Feldstärke}$
- Wesentliche Materialkonstante ist: **Leitfähigkeit**  $\sigma$  oder **spez. Widerstand**  $\rho$ .

Typische Werte sind wichtig!

- Man muss mit den ca. **1  $\mu\Omega\text{cm}$**  guter reiner Metalle (**Ag, Cu**) leben, man kann sie immer nur verschlechtern (Defekte, Legieren, ...), aber nie besser machen.

Elektrische Stromdichte ist ein **Netto**strom geladener Teilchen, gegeben durch Zahl der Ladungen = Teilchen, die pro Sekunde mit einer mittleren **Netto**geschwindigkeit  $v_D$  durch einen **cm<sup>2</sup>** fließen.

- Das lässt sich immer so schreiben  $\Rightarrow$
- Die Driftgeschwindigkeit  $v_D$ , verursacht durch das elektrische Feld, ist aber extrem klein gegenüber der mittleren thermischen Geschwindigkeit  $v_{\text{therm}}$
- Für die Leitfähigkeit ergibt sich sofort  $\Rightarrow$
- Damit ist ein neuer, sehr wichtiger Materialparameter, die **Beweglichkeit**  $\mu$  definiert.
- Das Ohmsche Gesetz ist nun hergeleitet, in der "Materialform" schreibt es sich  $\Rightarrow$

Die Dichten  $n_{\text{Met}}$  der Ladungsträger in Metallen  $n_{\text{Met}}$  und Isolatoren  $n_{\text{Iso}}$  sind von der Größenordnung her bekannt: Ungefähr Dichte Atome bzw um Null.

- Es bleibt, die Beweglichkeit  $\mu$  zu bestimmen
- Bei Halbleitern ist  $n_{\text{Halb}}$  noch nicht klar, hier brauchen wir  $n_{\text{Halb}}$  und  $\mu_{\text{Halb}}$ .

Eine relativ simple Betrachtung des Herumwuselns von Elektronen in Kristallen ergibt folgende Beziehungen:

- Stöße zwischen Elektronen und den den Hauptstoßpartner "Phononen" = Träger der thermischen Energie = anderes Wort für (quantisierte) Gitterschwingungen und Kristallgitterdefekten (Fremdatomen, Korngrenzen, Versetzungen, Ausscheidungen, ...) sorgen für eine im Mittel konstante Driftgeschwindigkeit.
- Charakteristische Parameter dazu sind die (mittlere) **Stoßzeit**  $\tau$  und die **mittlere freie Weglänge**  $l = v\tau$ .
- Die Beweglichkeit ist dann direkt gegeben (d.h. proportional) zu  $l = v\tau$  oder  $\tau$ . (Formel muss man nicht wissen).

Die Temperatur bestimmt **klassisch** sowohl  $v$  (über  $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B T$ ) als auch (über Stöße mit "Phononen") zum Teil die Beweglichkeit.

$$j = \sigma \cdot E$$

$$\sigma = 1/\rho$$

$$\rho \text{ (Metall)} \approx 1 \mu\Omega\text{cm}$$

$$\rho \text{ (Halbleiter)} \approx 1 \Omega\text{cm}$$

$$\rho \text{ (Isolator)} \approx 1 \text{ G}\Omega\text{cm}$$

$$j = q \cdot n \cdot v_D$$

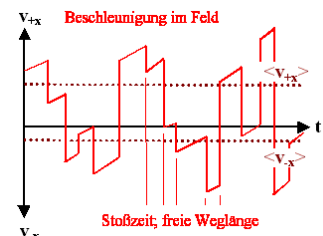
$$\sigma := \frac{q \cdot n \cdot v_D}{E} = \text{constant}$$

$$\frac{v_D}{E} := \mu = \text{constant}$$

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu$$

$$n_{\text{Met}} \approx \text{Atome}$$

$$n_{\text{Iso}} \approx 0$$



**Es kommt Unsinn raus!**

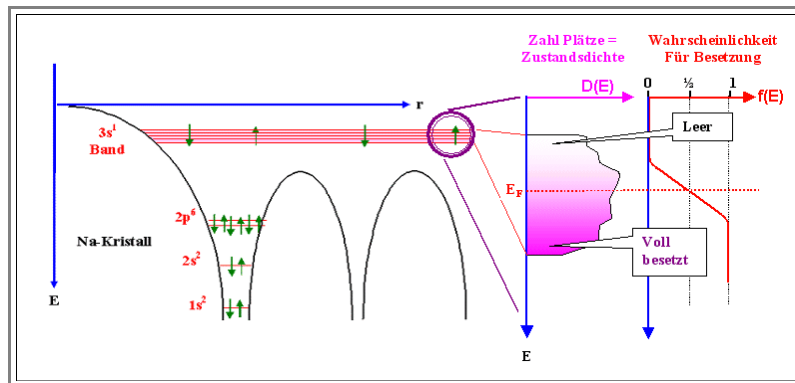
- Für eine gegebene Elektronendichte (z. B. typisches Metall) und eine gemessene Leitfähigkeit kann man damit alle Größen ausrechnen, aber  $\Rightarrow$

**Pauli-Prinzip!**

- Elektronen können **nicht** mit beliebigen Geschwindigkeiten = Energie = Zuständen existieren; sie können z. B. nicht alle bei  $T = 0 \text{ K}$  bewegungslos sein.
- Trotzdem behalten alle obigen Formeln **außer**  $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2} k_B T$  auch in der nachfolgenden "richtigen" Betrachtung ihre Bedeutung – wir müssen nur die Geschwindigkeit richtig bestimmen.

**Der Gleichverteilungssatz gilt nicht für Fermionen!**

Wir müssen die möglichen Zustände für Elektronen (in Metallen) und die Besetzung dieser Zustände als Funktion der Temperatur betrachten. Das nachfolgende Bild enthält die relevante Information:



- Die Elektronenzustände im Metall (Kristall!) formen ein "Band" wie bereits bekannt und hier nochmal gezeigt.
- Von Interesse sind die möglichen Energieniveaus im Band (= **richtige** Energie der herumwuselnden Elektronen). Das wird am einfachsten durch den neuen Begriff **Zustandsdichte** erfasst.
- Entscheidend ist, welche Zustände mit Elektronen besetzt sind. Das regelt die (bereits bekannte) **Fermi-Verteilung**.

**Zustandsdichte  $D(E) \cdot dE$  = Zahl der Zustände bei  $E$  im Intervall  $dE$  pro  $\text{cm}^3$**

Nur Elektronen im "**Aufweichungsbereich**" der Fermi-Verteilung sind "handlungsfähig", d. h. nur sie können auf elektrische Felder durch Zustandsänderung reagieren.

- In anderen Bereichen gibt es entweder keine Elektronen (z. B. hohe Energie) oder sie haben keine freien Plätze in der Nachbarschaft (kleine Energiedifferenz), auf die sich "ändern" könnten.
- Damit folgt eine weitreichende Aussage  $\Rightarrow$

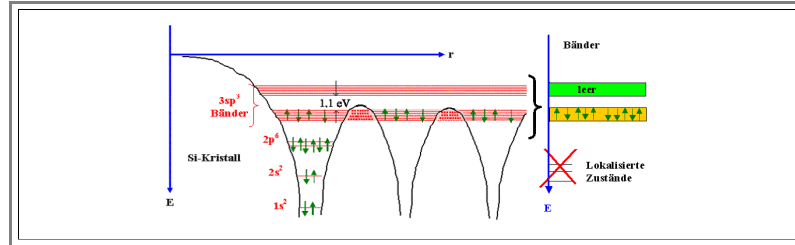
**Die Bandstruktur der Elektronen in einem Kristall, d. h.  $D(E)$ , bestimmt die elektronischen Eigenschaften!**

## 8.2 Elektronenwellen und Bandstruktur

### 8.2.1 Elektronenwellen im idealen Kristall

#### Mehr zu Bändern

Wir hatten außer dem Fall des **Na**-Kristalls noch ein [weiteres Beispiel](#) zu den Effekten, die beim Überlagern der Elektronenpotentiale in Atomen auftreten, und den hatten wir uns beim Silizium angeschaut:



- Es ist hier leicht modifiziert gezeigt. Um Zeichenarbeit zu sparen, malen wir zukünftig nur noch den interessanten Teil – nur die Bänder, die die (im Prinzip beweglichen) Elektronen enthalten, oder aber auch ganz leer sein können. Den Rest lassen wir weg, elektrisch sind die am Atom lokalisierten Elektronen sowieso "tot"; sie können nichts tun.
- Im Bild oben überlagern sich die letzten besetzten Zustände des einzelnen **Si**-Atoms (die sind vom Typ **3sp<sup>3</sup>**) so, daß **zwei** durch eine Energielücke der Größe **1,1 eV** getrennte Bänder entstehen. Wer mal genauer sehen will, wie das geht, betätigt den [Link](#).

Warum macht **Si** (und **Ge** und **GaAs**, und ...) so was? Nun ja – warum eigentlich nicht?

- Wir haben bisher keinerlei Hinweise darauf, was genau passiert, wenn Energieniveaus für Elektronen von Herrn Pauli gezwungen werden aufzuspalten. Wir werden gleich ohne große Rechnungen (um ein paar kleinere kommen wir nicht herum) noch einiges dazu lernen; hier nehmen wir aber schon mal zur Kenntnis:

#### (Fast) Nichts ist unmöglich!

E. Schrödinger

- Eine **Bandlücke**, d. h. ein Bereich auf der Energieachse mit Zustandsdichte = null, kann bei der Überlagerung von Atomzuständen auftreten; die Größe der Energielücke kann Bruchteile von **eV** oder mehrere **eV** betragen.
  - Da wir das selbst nicht ausrechnen können, nehmen wir einfach mal hin, daß andere das können und getan haben; im Zweifel hat man es gemessen. Wir nehmen außerdem auch noch zur Kenntnis, daß typischerweise in einem Band alle Elektronen Platz haben, die unterzubringen sind, oder sogar doppelt so viele.
- Damit könnten wir jetzt bereits alle Materialien bezüglich ihrer **Leitereigenschaften** klassifizieren. Das ist aber nicht die einzige Eigenschaft, die aus der Bandstruktur folgt, daher wollen wir noch etwas in die Tiefe gehen; auf die Leitereigenschaften kommen wir erst im nächsten Unterkapitel zurück.

#### Freies Elektronengas und Beugung am Kristallgitter

Um zu klären, wie die so überaus wichtige Bandstruktur zustandekommt, sind die Elektronen vollquantenmechanisch zu behandeln – d. h. als Wellen zu beschreiben; die zugehörige Wellengleichung ist die [Schrödingergleichung](#).

- Die Schrödingergleichung kann alles beschreiben, wofür man das Potential angeben kann. Bislang hatten wir den allereinfachsten Fall besprochen: ein homogenes Kastenpotential, in dem Elektronen eingesperrt sind (siehe [Übungsaufgabe 2.3-1](#)).
- Als Lösungen ergeben sich ebene Wellen mit Wellenvektor **k**, der die Rolle einer [Quantenzahl](#) hat. Die zugehörigen Energie-Eigenwerte (Gesamtenergie **E**) sind (quasi-)kontinuierlich verteilt, wobei die Energie proportional zu  $|\mathbf{k}|^2 =: k^2$  ist; der Proportionalitätsfaktor ist der Term  $\hbar^2/(2m)$  aus der Schrödingergleichung, so daß  $E = \hbar^2 k^2 / (2m)$ .
- Dies entspricht freien Teilchen, denn für solche ergibt sich mit dem Impuls  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$  (nach Herrn de Broglie) die kinetische Energie zu

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E$$

- Das bedeutet, daß die gesamte Energie der Elektronen, wie sie anhand der Schrödingergleichung berechnet wurde, als kinetische Energie vorliegt – und das ist nur bei freien Teilchen der Fall. Denn sobald potentielle Energie beteiligt ist, geht diese auf irgendeine permanente Wechselwirkung zurück – was bedeutet, daß die Teilchen nicht völlig frei sind.

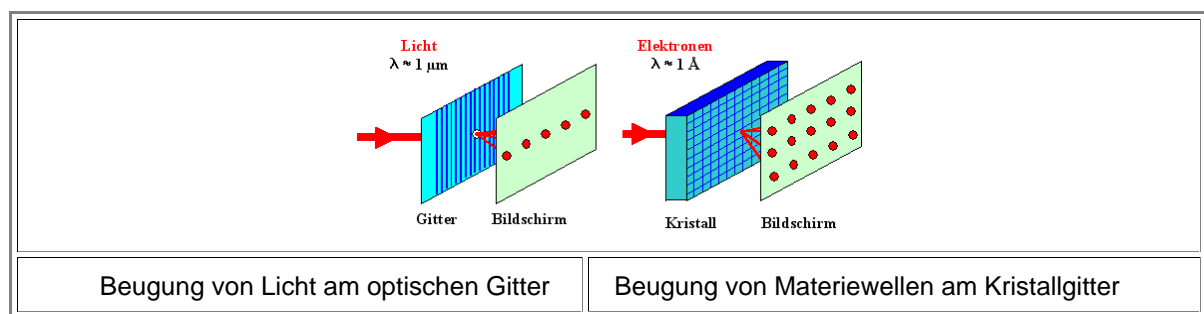
Feine Sache – aber was soll das mit unseren Leitungsband- und Valenzbandelektronen zu tun haben? Die sind ja alles andere als frei, denn zum einen sind sie im Kristall eingesperrt, zum anderen sind ihnen die Atome im Weg, und mit denen können sie wechselwirken.

Den ersten Einwand, daß unsere Elektronen im Kristall eingesperrt sind, haben wir bereits abgehandelt: Das Kastenpotential entspricht ja gerade dem Kristall als "Elektronenkäfig"; nur innerhalb des Kristalls verhalten sich die Elektronen wie freie Teilchen. Um den zweiten Einwand, daß da ständig Atome im Weg sind, müssen wir uns nun kümmern.

- Zum Glück ist das wegen der Symmetrie des Kristalls kein großes Problem: Innerhalb des Kristalls weist das Potential dort, wo die Atome sitzen, den bekannten atomaren Potentialtrichter auf; oben war es für Silizium noch einmal gezeigt. Weil es sich um einen Kristall handelt, sind diese Potentialtrichter periodisch angeordnet, und daher ist das Potential in der Schrödingergleichung periodisch; diese Periodizität wiederum überträgt sich auf die Lösung der Schrödingergleichung.
- Die Lösung der Schrödingergleichung ist bekanntlich die gesuchte Wellenfunktion. Bei den freien Elektronen sind das ebene Wellen, und diese ebenen Wellen sind bereits periodisch. Durch das periodische Potential werden sie nur leicht modifiziert; diese modifizierten ebenen Wellen sind als Bloch-Funktionen bekannt. (Wer Näheres dazu erfahren möchte, betätigt [diesen Link](#); der Rest braucht sich nicht mal den Namen zu merken.)
- Das Fazit ist an dieser Stelle einfach, daß die freien Elektronen eine gute Näherung für die tatsächlich im Kristall befindlichen Leitungselektronen darstellen. Man spricht daher immer von den Leitungselektronen im Kristall als **quasi-freien Elektronen**.

Halt: Es ist zwar einerseits sehr erfreulich, daß man mit der Vorstellung von (quasi-)freien Elektronen so weit kommt, es kann aber noch nicht der Weisheit letzter Schluß sein, denn eine Welle, die sich durch eine periodische Struktur bewegt, wird daran gebeugt – und das gilt auch für Elektronen.

- Zur [Erinnerung](#) hier noch mal das Bildchen dazu:



Wir kommen also nicht umhin, die Beugung **am** Kristallgitter näher zu betrachten – denn auch die Elektronen, die sich **im** Kristallgitter befinden, werden an demselben gebeugt.

- Wir gehen aber nicht voll quantitativ vor und lösen die Schrödingergleichung für ein periodische Potential, das die reale Situation in einem Kristall widerspiegelt, denn der dazu nötige Aufwand ist erheblich. Für unsere Zwecke reicht es, die Lage mehr qualitativ zu betrachten, d. h. mit möglichst wenigen Änderungen im Vergleich zum freien Elektronengas.
- Dazu denken wir uns zwar ein periodisches Potential eingeschaltet, aber nur ein ganz kleines. So klein, daß wir nur mit kleinen Korrekturen zu den Lösungen für ein konstantes Potential zu rechnen haben, aber nicht mit grundsätzlich neuen Dingen. Wir betrachten dabei ausschließlich die generellen Effekte, die durch Beugung zustandekommen.
- Und wir nutzen vor allem aus, daß wir etwas Periodisches (eine Welle) an etwas Periodischem (dem Kristallgitter) beugen – dazu gibt es nämlich bereits eine recht übersichtliche Theorie.

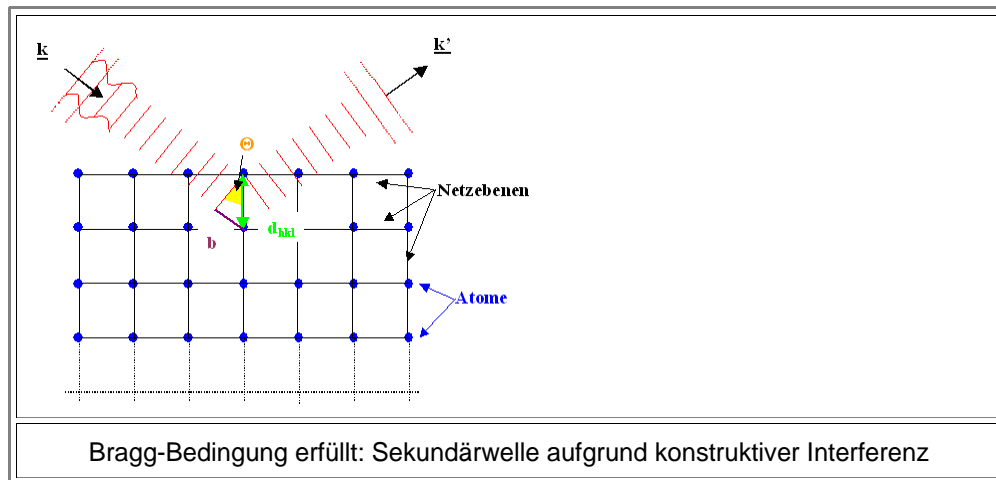
### Die Bragg-Bedingung der Beugung

Bei der Beugung von Wellen interessiert man sich letztlich nur für die Fälle **konstruktiver Interferenz** der von den Atomen ausgesandten **Sekundärwellen**, die, einzeln betrachtet, Kugelwellen sind. (Die einfallende Welle, die an den Atomen gestreut wird, ist die **Primärwelle**.)

- Damit ist klar: Es kommt auf den Gangunterschied zwischen den Sekundärwellen an, und weil wir an etwas Periodischem (dem Kristallgitter) beugen, kann die Interferenz nur dann konstruktiv sein, wenn der Gangunterschied für alle Atome einer Netzebene den gleichen Wert hat.



- Die Erfahrung sagt, daß dann das **Reflexionsgesetz** "Ausfallswinkel = Einfallswinkel" gilt. Als Erklärung dafür soll hier ein Plausibilitätsargument genügen (die volle Mathematik wäre zu aufwendig): Andere Ausfallswinkel treten nicht auf, weil in diesen anderen Richtungen gestreute Wellen mit allen möglichen Phasen auftreten; addieren wir die auf, ist das Resultat = 0.
- Also konkret: Die Primärwelle sei eine ebene Welle mit Wellenvektor  $\underline{k}$ , und es existiere aufgrund konstruktiver Interferenz eine Sekundärwelle mit Wellenvektor  $\underline{k}'$  – wie in der folgenden Abbildung gezeigt (durch die Symmetrie haben wir in der Zeichnung das Reflexionsgesetz bereits berücksichtigt):



- Der Netzebenenabstand ist  $d_{hkl}$ ; wir können ihn leicht aus den Miller-Indizes [berechnen](#). Der Gangunterschied zwischen Wellen, die an benachbarten Netzebenen gestreut wurden, beträgt  $2b$ ; er hängt über den Winkel  $\theta$  mit dem Netzebenenabstand zusammen. Wie hängen diese Größen im Fall konstruktiver Interferenz mit der Wellenlänge  $\lambda$  der zu streuenden Welle zusammen?
- Das ist einfach: Konstruktive Interferenz tritt dann und nur dann auf, wenn der Gangunterschied  $2b$  zwischen den an zwei benachbarten Netzebenen gestreuten Wellen genau ein Vielfaches der Wellenlänge  $\lambda$  beträgt. Also:

$$2 \cdot b = n \cdot \lambda \quad n=1, 2, 3, \dots$$

$$b = d_{hkl} \cdot \sin\theta$$

- Damit ergibt sich für den spezifischen Winkel  $\theta_B$ , bei dem (und nur bei dem) Reflexion stattfindet, die gesuchte **Bragg-Bedingung**:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta_B = n \cdot \lambda$$

$$\sin\theta_B = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot d_{hkl}}$$

➤ Eine simple, aber bemerkenswerte Gleichung! Bemerkenswert ist vor allem dies:

- Wenn die Bragg-Bedingung **nicht** erfüllt wird, läuft die Welle **unverändert** durch den Kristall. Das bedeutet, daß ein Elektron mit einer solchen Ausbreitungsrichtung dann nichts von den anwesenden Atomen spürt!
- Für  $n \cdot \lambda > 2 \cdot d_{hkl}$  **können keine Lösungen existieren**, d. h. für Wellenlängen, die größer sind als zweimal die Gitterkonstante  $a$ , gibt es schlicht keine Möglichkeit der konstruktiven Interferenz (denn das größtmögliche  $d_{hkl} = a$  haben wir für die  $\{100\}$ -Ebene). Auch ein solches Elektron spürt nichts von den Atomen.
- Wie wir bald sehen werden, betrifft dieses Nichts-von-den-Atomen-Spüren praktisch alle für uns relevanten Leitungselektronen!

➤ Außerdem gilt offenbar, daß **eine** Ebenenschar **viele** Sekundärwellen hervorrufen kann – je nachdem, welche ganze Zahl  $n$  wir wählen.

- Letzteres können wir aber auch anders interpretieren, indem wir das  $n$  dem  $d_{hkl}$  zuordnen: Für  $n = 1, 2, 3, \dots$  können wir auch  $d_{hkl}$ ,  $\frac{1}{2}d_{hkl}$ ,  $(1/3)d_{hkl}$  usw. schreiben.
- Die Sekundärwelle 2. Ordnung (d. h. die für  $n = 2$ ) schreiben wir damit nicht der Ebenenschar  $\{hkl\}$  zu, sondern der Schar  $\{2h \ 2k \ 2l\}$ , die Sekundärwelle 3. Ordnung (d. h. die für  $n = 3$ ) der Schar  $\{3h \ 3k \ 3l\}$  usw. Auch deswegen wurde bei der Einführung der [Miller-Indizes](#) das "Kürzen" nicht erlaubt, d. h. wir unterscheiden zwischen der  $\{111\}$ -Ebene und der  $\{222\}$ -Ebene usw.



## Die Bragg-Bedingung in Vektorschreibweise

Das Bragg-Gesetz in obiger Formulierung ist eine Skalargleichung, in der statt dem Wellenvektor die skalare Wellenlänge steht. Eine Vektorgleichung wäre automatisch sehr viel allgemeiner und mächtiger; wir wollen deshalb jetzt das Bragg-Gesetz auf Wellenvektoren umschreiben. Das machen wir zunächst etwas unmathematisch durch eine Plausibilitätsbetrachtung.

- Dazu betrachten wir nochmals das obige Prinzipbild: Wir haben eine einfallende Welle, vollständig charakterisiert durch ihren Wellenvektor  $\underline{k}$  (und die hier uninteressante Amplitude), und eine gebeugte Welle mit  $\underline{k}'$ . Da wir nur **elastische Streuung** betrachten, d. h. keine Energieänderungen zulassen, gilt immer

$$|\underline{k}| = |\underline{k}'|$$

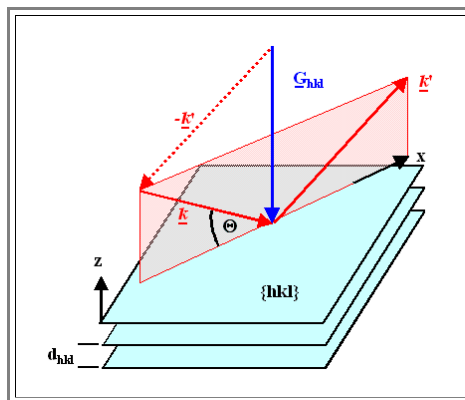
- Eine **Vektorbeziehung** zwischen  $\underline{k}$  und  $\underline{k}'$  kann dann im einfachsten Fall zum Beispiel so aussehen:

$$\underline{k} - \underline{k}' = \underline{G}$$

- Dabei ist  $\underline{G}$  ein zunächst noch undefinierter Vektor, in dem "irgendwie" das Gitter steckt, an dem die Welle gebeugt wird. Da die Wellenvektoren aber nicht im "normalen" Raum definiert sind (denn sie sind vom Typus "1 / Länge" und haben die Maßeinheit  $\text{m}^{-1}$ ), ist auch  $\underline{G}$  ein Vektor in diesem "anderen Raum".

Falls wir den Vektor  $\underline{G}$  immer so definieren können, daß für ein gegebenes Gitter alle Varianten der skalaren Bragg-Bedingung erfüllt sind, haben wir die gesuchte Vektorformulierung gefunden.

- Das ist einfach. Wir müssen nur die Vektorgleichung in Komponenten hinschreiben, um sofort zu sehen, wie sich  $\underline{G}$  bestimmt. Das folgende Bild hilft dabei:



- Wir wollen die Situation möglichst einfach beschreiben und wählen dazu das Koordinatensystem möglichst günstig. Als z-Richtung nehmen wir die Senkrechte auf der betrachteten Ebenenschar, und die x-Richtung legen wir in die Richtung, in der  $\underline{k}$  von der Senkrechten abweicht.
- Wegen des Reflexionsgesetzes gilt für die Komponenten von  $\underline{G}$  offenbar (da die y-Komponente keine Rolle spielt, lassen wir sie komplett weg):

$$\begin{pmatrix} G_x \\ G_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_x \\ k_z \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} k'_x \\ k'_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ k \sin\theta + k \sin\theta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 2k \sin\theta \end{pmatrix}$$

- Für  $\sin\theta$  verwenden wir die bereits abgeleitete **skalare** Bragg-Bedingung (siehe oben) mit  $n = 1$ , weil wir uns hier auf die Ebenenschar  $\{hkl\}$  beziehen (für  $n > 1$  bezögen wir uns auf Zwischenebenen, siehe oben). Außerdem ersetzen wir die Wellenlänge via  $\lambda = 2\pi/|\underline{k}| = 2\pi/k$  und erhalten so für die z-Komponente des Vektors  $\underline{G}$

$$G_z = 2k \sin\Theta = 2k \cdot \frac{\lambda}{2 \cdot d_{hkl}} = k \cdot \frac{2\pi}{k \cdot d_{hkl}} = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

Die Bragg-Bedingung lautet in *vektorieller Form* also vollständig so:

$$\underline{k} - \underline{k}' = \underline{G}_{hkl}$$

$$|\underline{k}| = |\underline{k}'|$$

In Worten bedeutet das:

- Eine Welle mit einem beliebigen Wellenvektor  $\underline{k}$  wird an der Ebenenschar  $\{hkl\}$  dann und *nur* dann gebeugt, falls die Differenz von einfallendem und gebeugtem Wellenvektor identisch ist zu einem Vektor  $\underline{G}_{hkl}$ , der die Ebenenschar  $\{hkl\}$  symbolisiert.
- Der Vektor  $\underline{G}_{hkl}$  hat zwei einfache Eigenschaften, die ihn eindeutig bestimmen:
  - 1.)  $\underline{G}_{hkl}$  steht senkrecht auf der Ebenenschar  $\{hkl\}$ .
  - 2.) Die Länge von  $\underline{G}_{hkl}$  ist proportional zum *reziproken* Abstand der Netzebenen, es gilt immer

$$|\underline{G}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

Im nächsten Modul schauen wir uns die Konsequenzen der Eigenschaften von  $\underline{G}_{hkl}$  für unsere Elektronenwellen näher an.

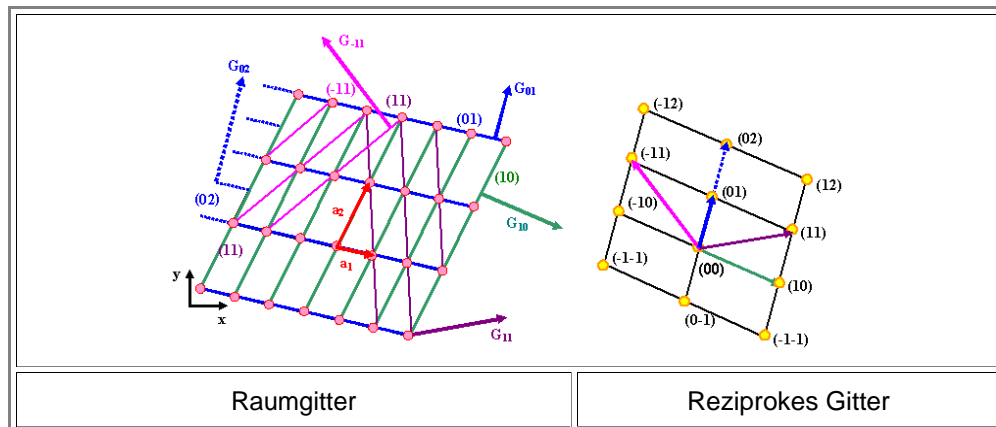
Zu diesem Abschnitt gibt es derzeit weder eine Übungsaufgabe noch schnelle Fragen.

## 8.2.2 Brillouin-Zonen und stehende Elektronenwellen

### Das reziproke Gitter

Wir haben mit der vektoriellen Formulierung der Bragg-Bedingung einen außerordentlich weitreichenden Schritt gemacht, denn wir haben **Netzebenenscharen  $\{hkl\}$**  durch **Vektoren  $\underline{G}_{hkl}$**  repräsentiert. Was folgt daraus für die Vektoren  $\underline{G}_{hkl}$ ?

- Wir wissen, daß  $\underline{G}_{hkl}$  kein "normaler" Vektor ist, weil er (genau wie ein Wellenvektor) die Einheit  $\text{m}^{-1}$  hat. Alle Vektoren  $\underline{G}_{hkl}$  liegen also in einem eigenen Raum.
  - Nehmen wir nun alle möglichen Netzebenen  $\{hkl\}$  eines gegebenen Gitters, konstruieren die jeweiligen Vektoren  $\underline{G}_{hkl}$  und tragen all diese Vektoren in ihrem eigenen Raum von dem gemeinsamen Ursprung an auf, so definieren die Endpunkte aller dieser Vektoren ebenfalls ein **Gitter**.
  - Dieses Gitter nennen wir das **reziproke Gitter**, die Vektoren  $\underline{G}$  heißen **reziproke Gittervektoren**.
- Das reziproke Gitter läßt sich in eindeutiger Weise aus den Raumgitter konstruieren (d. h. die Umkehrung gilt auch). Das reziproke Gitter ist damit vollkommen äquivalent zum Raumgitter, d. h. es enthält exakt dieselbe Information wie das Raumgitter.
- Es ist aber für **alle** Phänome, die sich mit Wellen in Kristallen befassen, ungleich wichtiger als das Raumgitter, da sich die Mathematik darin sehr viel einfacher gestaltet (oder sie sich überhaupt nur im reziproken Gitter durchziehen läßt).
  - Das reziproke Gitter läßt sich anschaulich rein geometrisch anhand der definierenden Eigenschaften der reziproken Gittervektoren konstruieren; dies ist im folgenden zweidimensionalen Beispiel gezeigt und wird kurz daran erläutert.



- Links ist das (zweidimensionale) Raumgitter gemalt – das sind die **rosafarbenen Punkte**. Weiterhin sind einige "Ebenen"**scharen** eingezeichnet (was hier natürlich Scharen paralleler Geraden sind); jede Schar hat eine eigene Farbe.
  - Auf **einer** Ebene der Ebenenschar, welche hier durch ihre Miller-Indizes  **$(hk)$**  gegeben ist, wird der reziproke Gittervektor konstruiert und eingezeichnet. Länge und Richtung dieses ersten reziproken Gittervektors können wir (noch) willkürlich wählen (damit legen wir die reziproke Skala in  $\text{m}^{-1}$  fest), die restlichen müssen sich an die dann definierte Skala halten.
  - Wir wiederholen die Prozedur auf den restlichen Ebenen (wobei wir darauf achten, ein rechtshändiges System zu konstruieren); damit bekommen wir einen Satz von Vektoren, den wir allgemein mit  $\underline{G}_{ij}$  bezeichnen. Alle  $\underline{G}_{ij}$  zeichnen wir jetzt von einem gemeinsamen Ursprung aus ein und erhalten damit das reziproke Gitter – siehe das Bild rechts.
- Die formale Definition sowie die Behandlung weiterer mathematischer Eigenschaften des reziproken Gitters schenken wir uns an dieser Stelle, da wir sie im Rahmen dieser Vorlesung nicht benötigen.

## Die Brillouin-Konstruktion der Beugung

Wir kehren jetzt gedanklich zu unseren Kristallelektronen zurück: Wir hatten uns einerseits klargemacht, daß man deren Zustände quantenmechanisch mit (modifizierten) ebenen Wellen beschreiben kann, aber andererseits haben wir gelernt, daß Wellen, die durch das Kristallgitter laufen, an demselben gebeugt werden – falls ihr Wellenvektor die Bragg-Bedingung erfüllt.

- Genau für diese Wellenvektoren interessieren wir uns besonders, denn nur die zugehörigen Elektronen werden in ihrem Verhalten von dem freier Teilchen abweichen.
- Alle anderen Elektronen merken ja nichts von den Atomen, denn ihre Wellen werden nicht gebeugt – d. h. sie unterliegen keiner Wechselwirkung und verhalten sich wie freie Teilchen.
- Die betroffenen Wellenvektoren nennen wir mal  $\mathbf{k}_{Br}$ . Schön wäre eine simple Formel (oder eine anschauliche Konstruktion), mit der man die  $\mathbf{k}_{Br}$  für ein gegebenes Gitter aus der Menge aller möglichen Wellenvektoren  $\mathbf{k}$  herausziehen könnte.

Moment mal: Was genau ist eigentlich die "Menge aller möglichen Wellenvektoren"? Wo finden wir die?

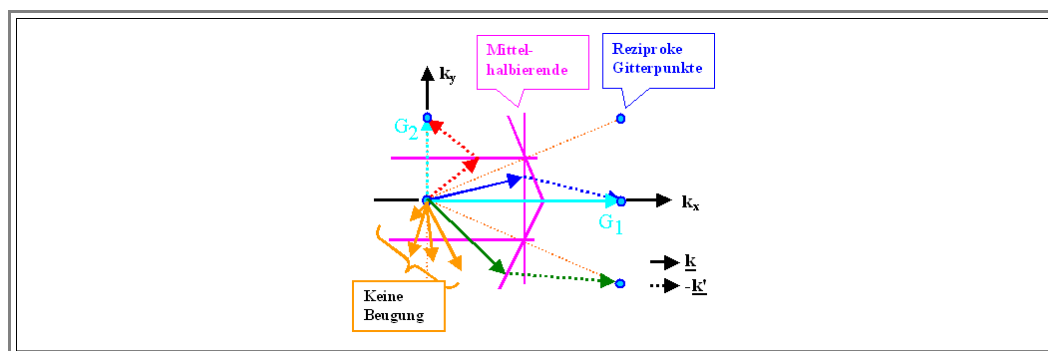
- Antwort: Sie gehören zum **reziproken Raum**! Von dem kennen wir zwar bislang nur die paar Vektoren, die das reziproke Gitter aufspannen, aber zwischen diesen Gitterpunkten ist noch viel Platz – so wie im "normalen" Raum viel Platz zwischen den "normalen" Gitterpunkten ist.
- Im Prinzip können wir alle Wellenvektoren, die wir als Lösung der Schrödingergleichung für das freie Elektronengas erhalten, beim reziproken Gitter mit einzeichnen; damit wählen wir das reziproke Gitter als Darstellungsraum für die nun folgende Brillouin-Konstruktion der Beugung.
- Das ist ja auch insofern naheliegend, weil die vektorielle Form der Bragg-Bedingung,  $\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{G}_{hkl}$ , unmittelbar auf die Vektoren des reziproken Gitters führt. Außerdem haben wir noch die Bedingung  $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$ .

Was sagen uns diese Gleichungen über die gesuchten Vektoren  $\mathbf{k}_{Br}$ ?

- Das ist einfach: Wir interpretieren die erste Gleichung um als Addition zweier Vektoren, indem wir sie als  $\mathbf{k} + (-\mathbf{k}') = \mathbf{G}_{hkl}$  schreiben. Die zweite Gleichung wiederum sagt, daß die beiden Vektoren, die wir addieren, gleich lang sind.
- Anschaulich bedeutet dies, daß wir (entsprechend der ersten Gleichung) vom Ursprung des reziproken Raumes starten und nach zwei Schritten bei einem Punkt des reziproken Gitters landen, wobei diese beiden Schritte (entsprechend der zweiten Gleichung) gleich groß sind.
- Klar ist: Alle als erster Schritt dienende Wellenvektoren  $\mathbf{k}$ , mit denen das klappt, sind die gesuchten  $\mathbf{k}_{Br}$ . Aber welche sind das?

Die Lösung besteht darin, daß wir auf jede Strecke, die vom Ursprung zu einem reziproken Gitterpunkt führt, die Mittelhalbierende zeichnen. Alle Wellenvektoren, die auf einer dieser Mittelhalbierenden enden, erfüllen die Bragg-Bedingung!

- Das schauen wir uns in einer simplen Graphik eines zweidimensionalen Gitters exemplarisch an:

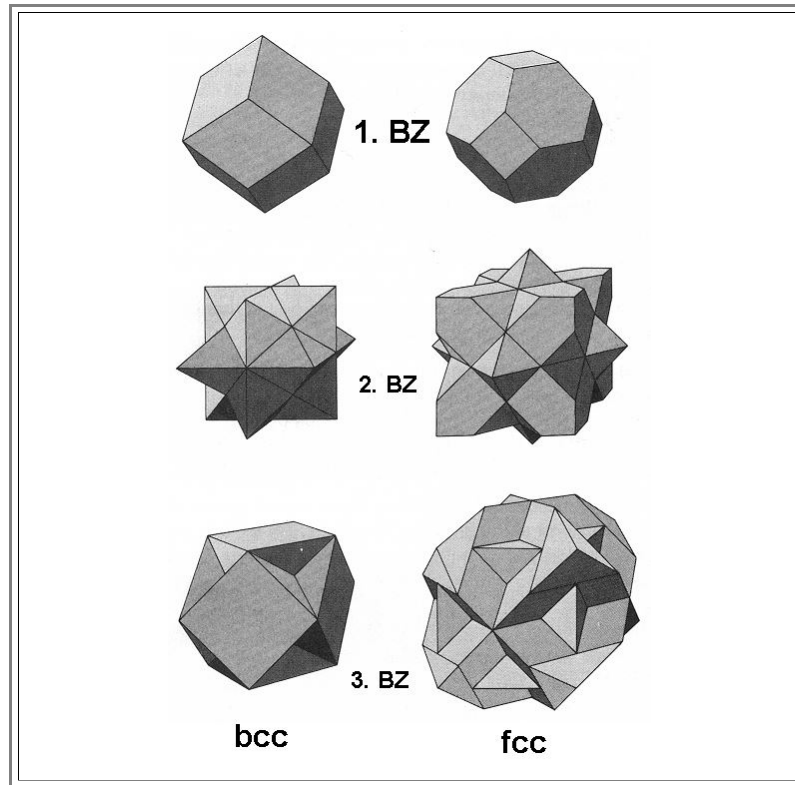


- Direkt sichtbar ist, daß jeder  $\mathbf{k}$ -Vektor, der auf einer der rosafarbenen Mittelhalbierenden endet, einen gleich langen Wellenvektor  $\mathbf{k}'$  produzieren "darf", der die Bragg-Bedingung  $\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{G}$  erfüllen kann. Eingezeichnet sind der Einfachheit halber die  $-\mathbf{k}'$ -Vektoren.
- Im dreidimensionalen Fall funktioniert das auch, bloß haben wir dann **Flächen** als Mittelhalbierende.
- Diese Flächen werden sich schneiden und ein System von ineinandergeschachtelten Polyedern bilden, je nachdem, wie weit entfernt vom Ursprung der jeweils betrachtete reziproke Gitterpunkt liegt.

## Die Brillouin-Zonen

Wir führen jetzt einen besonderen Namen für das **kleinstmögliche** dieser Polyeder (welches die **Elementarzelle** des reziproken Gitters ist) ein: Wir nennen sie die **erste Brillouin-Zone**, abgekürzt **1. BZ**.

- Nach der **1. BZ** kommt die **2. BZ**, danach die **3. BZ** und so weiter – wir betrachten einfach die sich ergebende Abfolge von ineinandergeschachtelten Polyedern, die sich automatisch ergibt, wenn man das Mittelhalbierenden-Rezept konsequent fortsetzt.
- Leicht gesagt, nicht ganz so leicht dreidimensional durchgeführt. Aber schon früh hat man Doktoranden gequält und perspektivische Zeichnungen erstellen lassen – in diesem Fall war es **1965** Herr **Lück** (und damals gab es noch keine Computergraphik!):



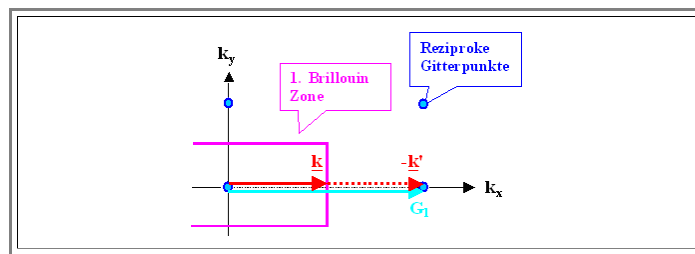
- Es ist schon ganz erstaunlich, wie man von einem einfachen Würfel durch sukzessive Anwendung eines einfachen Rezepts zu recht komplizierten Etern kommt. Aber das soll uns nicht stören; niemand muß diese Strukturen auswendig können.

Wir sehen jedoch eine **erste** Konsequenz für die Darstellung von Kristall-Elektronen-Wellenfunktionen im  **$\mathbf{k}$** -Raum:

- Die beim freien Elektronengas noch vorhandene **Kugelsymmetrie** geht verloren, dafür bekommen wir Symmetrieelemente des Gitters: Beim freien Elektronengas ist es völlig egal, in welche Richtung im reziproken Raum der  **$\mathbf{k}$** -Vektor zeigt, Funktionen wie  **$E(\mathbf{k})$**  oder  **$D(\mathbf{k})$**  sehen immer gleich aus. Im Kristall aber schneidet ein variierendes  **$\mathbf{k}$**  eine Brillouin-Zone nach der anderen, und wo diese Schnittpunkte liegen, hängt von der **Richtung** von  **$\mathbf{k}$**  ab – und damit davon, in welche Richtung im reziproken Gitter wir gucken!
- Da wir erwarten dürfen, daß immer dann, wenn  **$\mathbf{k}$**  eine **BZ** schneidet – d. h. die Bragg-Bedingung erfüllt und dann  **$\mathbf{k} = \mathbf{k}_{Br}$**  heißt –, mit der zugehörigen Energie  **$E(\mathbf{k}_{Br})$**  oder der Zustandsdichte  **$D(\mathbf{k}_{Br})$**  etwas "passiert", wird dieses "etwas" also in **verschiedenen** Richtungen der reziproken Gitters bei **verschiedenen** (Beträgen der) Wellenvektoren stattfinden.

## Stehende Wellen als Ergebnis der Beugung

Betrachten wir den einfachen Fall einer Welle, die im obigen Bild in  **$\mathbf{G}_1$** -Richtung läuft **und** die Bragg-Bedingung erfüllt:



- Offenkundig erfüllen auch die Wellenvektoren  $\underline{k}'$  die Bragg-Bedingung – es wird also ständig hin- und rückgebeugt. Für den speziellen Fall (Wellenvektor  $\underline{k}_{Br}$  wie oben gezeigt auf der  $k_x$ -Achse) gilt also

<b>Wellenvektor <math>\underline{k}_{Br}</math> der "hin"laufenden Welle:</b>	$\underline{k}_{Br} = \frac{\underline{G}_1}{2}$
<b>Wellenvektor <math>\underline{k}'_{Br}</math> der "rück"laufenden = gebeugten Welle:</b>	$\underline{k}'_{Br} = -\frac{\underline{G}_1}{2}$

- Die **Wellenfunktion** für diese hin und her gebeugten Elektronen ergeben sich konsequenterweise durch eine **Überlagerung** der Wellenfunktionen der hin- und rücklaufenden Wellen.
  - Das muß man hier einfach so hinnehmen, aber es ist bei Elektronenwellen auch nicht anders als bei Wasserwellen: Wenn eine Wasserwelle ans Ufer läuft und dort reflektiert ("gebeugt") wird, überlagern sich hin- und rücklaufende Wellen.
  - Das Ergebnis der Überlagerung zweier in entgegengesetzten Richtungen laufender ebener Wellen gleicher Wellenlänge ist elementar einfach und bekannt: Wir erhalten eine **stehende Welle**.
  - Das können wir sofort mathematisch nachvollziehen, indem wir  $\psi(\underline{k}_{Br}, \underline{r}) = \psi_0 \cdot e^{i\underline{k}_{Br} \cdot \underline{r}}$  und  $\psi(-\underline{k}_{Br}, \underline{r}) = \psi_0 \cdot e^{-i\underline{k}_{Br} \cdot \underline{r}}$  **überlagern**, d. h. **addieren** oder **subtrahieren** (und dabei der Einfachheit halber die Amplituden = 1 setzen).
- Welches Vorzeichen ist bei der Überlagerung das richtige? Zwar behaupten manche Leute, daß Geben seliger denn Nehmen sei, aber **mathematisch** sind **+** und **-** jedoch gleichberechtigt.
  - Die Antwort ist also: Beide Vorzeichen sind richtig und gleichberechtigt, denn beide Überlagerungen liefern gleichberechtigte Lösungen für die Schrödingergleichung "mit eingeschalteter Beugung".
  - Verallgemeinern wir noch ein bißchen mehr, stellen wir fest, daß es für **alle** Elektronen mit Wellenvektoren, die auf den Rändern irgendeiner Brillouinzone liegen, **zwei** mögliche Lösungen der Schrödingergleichung gibt, die wir mit  $\psi^+$  und  $\psi^-$  bezeichnen wollen. Sie lauten:

$\psi^+ \propto \exp\left(i \cdot \frac{\underline{G}}{2} \cdot \underline{x}\right) + \exp\left(-i \cdot \frac{\underline{G}}{2} \cdot \underline{x}\right)$
$\psi^- \propto \exp\left(i \cdot \frac{\underline{G}}{2} \cdot \underline{x}\right) - \exp\left(-i \cdot \frac{\underline{G}}{2} \cdot \underline{x}\right)$

- $\underline{G}$  ist dabei der jeweilige reziproke Gittervektor, der auf das betrachtete Stück Brillouinzone führt.
- Hübsch, aber noch etwas inhaltsleer. Das ändert sich aber sofort, wenn wir für die mittels  $\psi^+$  und  $\psi^-$  beschriebenen Elektronen jetzt mal schnell die **Aufenthaltswahrscheinlichkeit** ausrechnen, d. h.  $|\psi^+|^2$  und  $|\psi^-|^2$  bilden.
  - Wir erhalten folgendes Ergebnis:

$$|\psi^+|^2 \propto \cos^2 \left( \frac{G}{2} \cdot x \right)$$

$$|\psi^-|^2 \propto \sin^2 \left( \frac{G}{2} \cdot x \right)$$

- Wir haben jetzt **Maxima** und **Minima** der Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die Elektronen, deren Wellenvektoren die Bragg-Bedingung erfüllen (während für all die Elektronen, die von der Beugung nichts merken, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit nach wie vor **überall konstant** ist).
- Für die Stellen im Gitter, bei denen die Maxima/Minima liegen, gilt:

<b>Maxima der <math>\psi^+</math>-Elektronen:</b>	$x_{\max}^+ = \frac{2n\pi}{G}$	$n = 0, 1, 2, 3, \dots$
<b>Maxima der <math>\psi^-</math>-Elektronen:</b>	$x_{\max}^- = \frac{(2n+1)\pi}{G}$	$n = 0, 1, 2, 3, \dots$

Was bedeutet das?

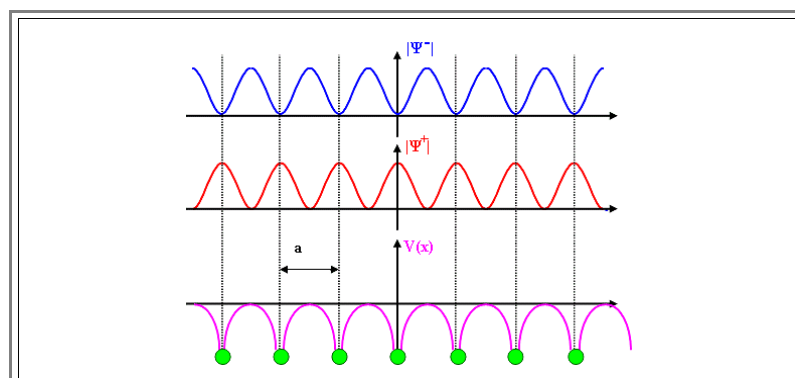
- Zur Veranschaulichung betrachten wir einen besonders einfachen Fall und nehmen für **G** den ersten reziproken Gittervektor in einem kubischen Gitter, **G<sub>100</sub>**.
- Dessen Betrag** ist **|G| = 2π/a**; **a** ist die Gitterkonstante.
- Damit erhalten wir für die maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen, die als Welle in den Grundrichtungen der Elementarzelle laufen **und** die Bragg-Bedingung erfüllen:

$$x_{\max}^+ = n \cdot a \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$x_{\max}^- = n \cdot a + a/2 \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

- Machen wir nun aus dem **Gitter** den einfachstmöglichen **Kristall**, indem wir auf jeden Gitterpunkt **ein** Atom setzen, erhalten wir ein bemerkenswertes Ergebnis:

Die  $\psi^+$ -Elektronen haben ihre maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Ort der Atome, die  $\psi^-$ -Elektronen genau dazwischen. Graphisch sieht das so aus:



- Die Atome sind in Grün eingezeichnet. Die lilafarbene Kurve unten zeigt den **lokalen** Verlauf der potentiellen Energie **V(x)** entlang einer **<100>**-Richtung.

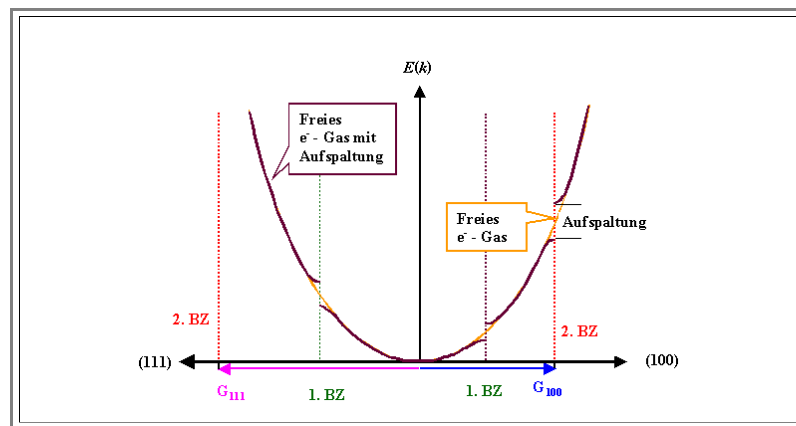
- Die roten und blauen Kurven entsprechen den beiden Lösungen  $|\psi^+|^2$  und  $|\psi^-|^2$  und beschreiben damit die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen.

Das hat jetzt weitreichende Konsequenzen für die **Gesamtenergie** dieser Elektronen. Sie "spüren" das atomare Potential, d. h. ihre Gesamtenergie ist wohl noch konstant, aber nicht mehr **rein kinetisch** – im Gegensatz zum Fall der Laufende-Wellen-Elektronen, für die sich das atomare Potential sozusagen wegmittelt.

- Dabei "erleben" die  $\psi^-$ - und  $\psi^+$ -Elektronen aber verschiedene Potentiale – und das wird sich dann in ihrer Gesamtenergie bemerkbar machen, weil sich die **effektive potentielle Energie** der beiden Elektronensorten unterscheidet.
- Die  $\psi^+$ -Elektronen befinden sich gewissermaßen "im Potentialtrichter" und spüren daher noch stark die Bindungskräfte der Atome; dadurch ist ihre Gesamtenergie leicht abgesenkt.
- Die  $\psi^-$ -Elektronen sind dagegen freier, sie spüren keine oder zumindest nur stark verringerte Bindungskräfte; ihre Gesamtenergie ist daher leicht erhöht.
- Deshalb ist die zum durch  **$k_B$**  charakterisierten Zustand gehörende **Gesamtenergie** nicht mehr **eindeutig**, sondern nimmt **zwei** Werte an!

Fazit: Die Energie für Wellenvektoren auf den **Rändern** der **BZ** nimmt **zwei** Werte an; wir haben eine **Energieaufspaltung**.

- Wir werden also in jedem Fall die Energie als Funktion des Wellenvektors an all den Stellen, an denen die Wellenvektoren auf den Rändern (und in der Nähe) einer **BZ** liegen, modifizieren müssen.
- Für **verschiedene** Richtungen im reziproken Gitter wird das an **verschiedenen** Stellen geschehen.
- Das **kann** qualitativ, in einer Art "Prinzipkurve", nur so aussehen (nach **rechts** ist eine **(100)**-Richtung des reziproken Gitters, nach **links** eine **(111)**-Richtung gezeigt):



- Die orangefarbene Parabel ist die Energie der quasi-freien Elektronen, denn für diese gilt (wie wir uns im vorigen Modul in Erinnerung gerufen haben)  $E(\mathbf{k}) \sim k^2$ .
- An den Schnittpunkten der  $E(\mathbf{k})$ -Kurve mit den Rändern der **BZ** haben wir **zwei** Energiewerte. Falls wir keine pathologisch-unstetige Funktion erhalten wollen, kommen wir nicht umhin, die Parabel wie gezeichnet zu modifizieren.

Fazit: In einer gewissen Umgebung am Rand einer BZ weichen die  $E(\mathbf{k})$ -Kurven von der einfachen Parabel des freien Elektronengases ab, denn für die quasi-freien Kristallelektronen kann es Energiewerte geben, die sie unter keinen Umständen annehmen können – wir haben dann im Spektrum der möglichen Energiewerte eine **Energielücke**.

- An dieser Stelle sollte uns dämmern, was es in einem Halbleiter mit der fundamentalen Bandlücke auf sich hat. Dies und noch mehr schauen wir uns im nächsten Modul näher an.

Zu diesem Abschnitt gibt es derzeit weder eine Übungsaufgabe noch schnelle Fragen.

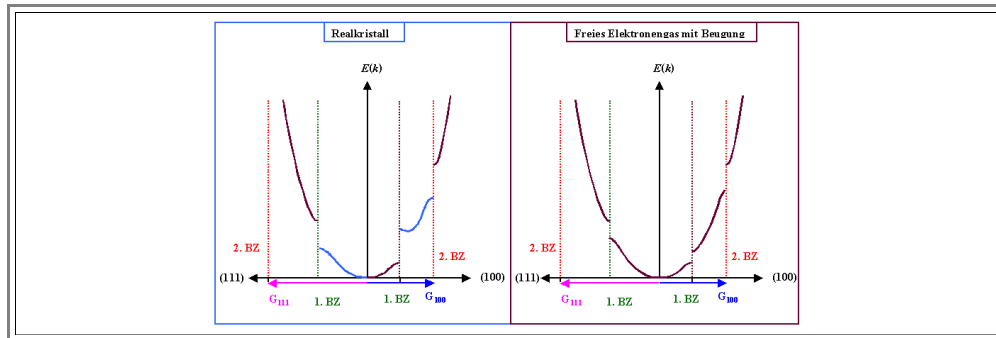


## 8.2.3 Bandlücke und Zustandsdichte

### Wir basteln ein Banddiagramm

Im vorhergehenden Modul haben wir uns klargemacht, wie die  $E(\mathbf{k})$ -Kurven eines realen Kristalls *prinzipiell* aussehen.

- Jetzt möchten wir aber wissen, wie sie *wirklich* aussehen. Dazu fließen einige prinzipielle Erkenntnisse ein, die von den Festkörperphysikern mit harten Rechnungen bzw. mühsamen Messungen erarbeitet wurden.
- Was damit gemeint ist, sehen wir sofort, wenn wir einfach unsere "Prinzipkurve" und die reale Kurve eines realen Kristalls einander gegenüberstellen:



Aha: Im Grunde brauchen wir nur zwei, "irgendwie" auch ohne lange Rechnung verständliche Verallgemeinerungen!

1. Die *Größe* der Aufspaltung, d. h. die Breite der **Energielücke**, ist kristall- und richtungsspezifisch. Das ist im linken Ast für die Kurve in der 1. BZ angedeutet.

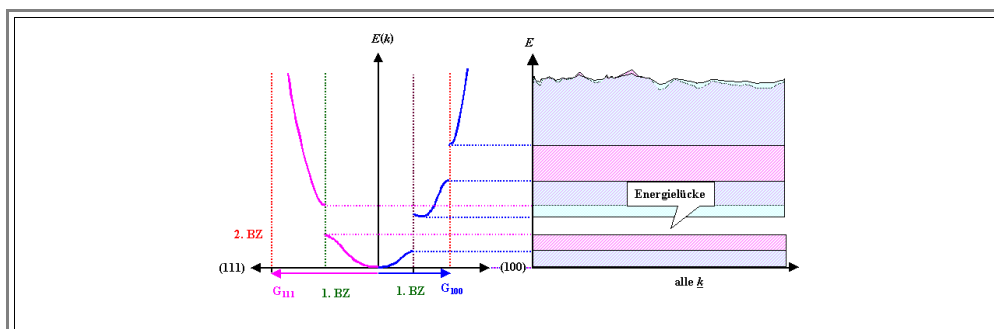
- Das heißt z. B., daß die Energielücke in der  $\{100\}$ -Richtung des **Si** verschieden sein wird von der im **Ge** oder im **GaAs** oder ... (immer im reziproken Gitter natürlich).
- Es heißt auch, daß die Energielücke in der  $\{100\}$ -Richtung des **Si** verschieden sein wird von der Energielücke in der  $\{111\}$ -Richtung des **Si** (oder der  $\{110\}$ -Richtung oder der  $\{hkl\}$ -Richtung). Allerdings sind natürlich Kristallsymmetrien gewahrt, d. h. die *geschweiften* Klammern sind absichtlich gesetzt.

2. Der genaue Verlauf der  $E(\mathbf{k})$ -Kurve kann sich kräftig von der einfachen Parabel des freien Elektronengases unterscheiden. Das ist im rechten Ast für die Kurve in der 2. BZ angedeutet.

- Insbesondere muß das **Minimum** oder **Maximum** des Energiewertes für irgendeinen Zweig, so wie im rechten Ast gezeigt, nicht unbedingt auf dem Rand einer BZ liegen. *Das wird weitreichende Konsequenzen haben!*

Unterstellen wir einfach, daß die richtigen Kurven für einen gegebenen Kristall in allen Details bekannt sind, dann haben wir alles, was wir brauchen. Das Problem ist nur: Viele Kurven in all diese Richtungen – es wird äußerst unübersichtlich!

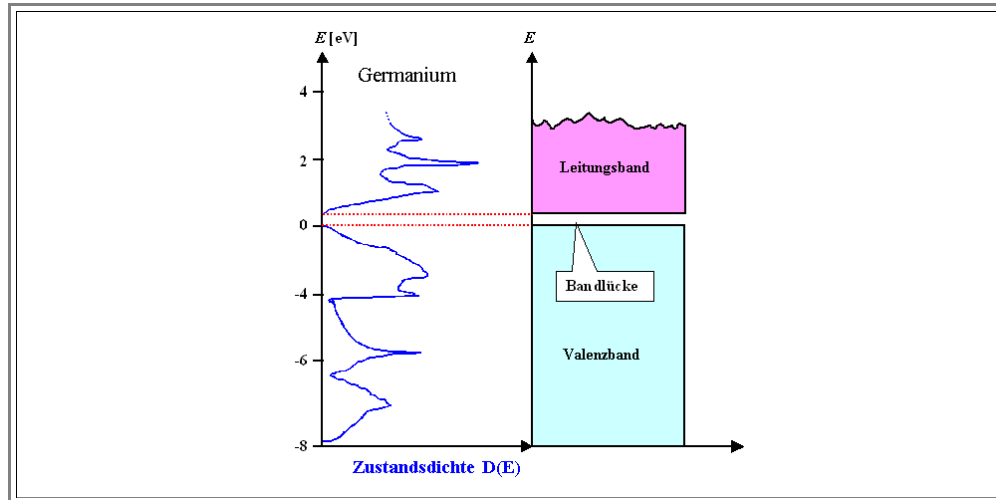
- Wir gehen deshalb zu einer *stark vereinfachten* Darstellung der Energien von Kristallelektronen über: Wir betrachten nur noch, welche Energiewerte erlaubt und welche verboten sind – und das ganz und gar unabhängig von der Richtung im reziproken Raum. Das Ergebnis ist dann ein **Banddiagramm**.
- Wie man vorgeht, ist im nächsten Bild schematisch gezeigt:



- Wir projizieren einfach *alle* erlaubten Energiewerte für *alle* Richtungen auf die Energieachse und unterscheiden nur zwischen "erlaubten" und "nicht erlaubten" Energiebereichen.
- Gezeigt ist zwar nur die Projektion von *zwei* Ästen der Dispersionskurve, die zwei *Teilbänder* ergeben; wir können die Vorgehensweise aber natürlich "leicht" auf *alle* Äste ausdehnen. Die dadurch erhaltenen "*Bänder*" *aller* möglichen Energiewerte geben dem Diagramm den Namen: Es heißt **Banddiagramm**.
- Die Energielücke ist prominent zu sehen, wir nennen sie ab jetzt auch **Bandlücke** (bzw. im Laborslang auch "**Bandgap**").

Es gibt zwar nach wie vor zu jeder beliebigen herausgegriffenen Energie (mehrere) bestimmte  $\mathbf{k}$ -Werte, aber die interessieren uns nicht mehr im Detail; wir merken uns lediglich die Tatsache an sich, daß es sie gibt.

- Da wir das Banddiagramm als stark vereinfachte Darstellung der Gesamtheit der  $E(\mathbf{k})$ -Kurven betrachten, steht an der  $\mathbf{x}$ -Achse keine Achsenbezeichnung, da sie keinerlei Information mehr enthält. (Das in der Zeichnung oben angegebene "alle  $\mathbf{k}$ " ist rein symbolisch zu verstehen!)
- Wir können sogar einen Schritt weitergehen und z. B. auch " $\mathbf{x}$ " oder " $\mathbf{z}$ " oder  $\langle 110 \rangle$  an die Abszisse schreiben, d. h. eine Darstellung der erlaubten Energien im **Ortsraum** wählen – das Banddiagramm sieht weiterhin genauso aus. (Davon werden wir später bei der Beschreibung einer Diode oder anderer Bauelemente viel Gebrauch machen!)
- Wir können es leicht wieder etwas komplizierter (aber damit auch aussagekräftiger) machen und die Abszisse für die Zustandsdichte  $D(E)$  nutzen. Auf die Details gehen wir hier und jetzt nicht weiter ein (sie folgen schon ein klein wenig weiter unten), sondern nehmen einfach nur schon mal das Ergebnis an einem konkreten Beispiel (Germanium) zur Kenntnis:



- Aufpassen: Wir haben es bei der Zustandsdichte  $D(E)$  zwar mit einer Funktion " $D$  von  $E$ " zu tun, in der hiesigen Darstellung sind aber die Achsen absichtlich vertauscht – die Funktionswerte  $D$  sind auf der Abszisse, die Werte der Variablen  $E$ , von der sie abhängen, auf der Ordinate zu finden.
- Auf diese Art der Darstellung von Funktionen, die von der Energie abhängen, werden wir im Zusammenhang mit dem Banddiagramm übrigens noch öfters stoßen; wir tun gut daran, uns an die zugehörige Denkweise zu gewöhnen, denn wir werden sie später selber verwenden – in einer sehr wichtigen Übungsaufgabe.
- In Form der Zustandsdichte "überlebt" immerhin ein Teil der Eigenschaften der  $E(\mathbf{k})$ -Kurven die Vereinfachung der Bandstruktur zum Banddiagramm. Aber auch die Details der Zustandsdichte interessieren uns nur selten; wir merken uns lediglich die Tatsache an sich, daß es sie gibt.
- Ein Detail der Zustandsdichte ist allerdings sehr wichtig: In der Bandlücke des **idealen** Kristalls ist die Zustandsdichte per definitionem  $= 0$ .
- Das läßt sich aber durch gezielte Abweichungen von der Idealität gezielt ändern, wie wir später noch sehen werden!

### Entstehung der Zustandsdichte

Wir fangen, um Zustandsdichten zu verstehen, nochmal ganz von vorne an:

- Wir haben **ein** Atom, z. B. ein **Si-Atom**. Wir lösen die Schrödingergleichung für seine **14** Elektronen und bekommen  $\infty$  viele Lösungen oder **Zustände**  $\psi_{n,l,m}(\mathbf{x},\mathbf{y},\mathbf{z})$ , die nach den Quantenzahlen  $n, l, m$  sortiert werden, außerdem eine Energie  $E_{n,l,m}$  für jeden Zustand.
- Wir wissen, daß auf jedem Zustand zwei und nur zwei Elektronen sitzen können: Eines mit "Spin rauf" (bzw. vierte Quantenzahl  $s = +\frac{1}{2}$ ) und eines mit "Spin runter" (bzw.  $s = -\frac{1}{2}$ ).
- Bei näherer Betrachtung der Lösung stellen wir fest, daß verschiedene Zustände dieselbe Energie haben können. Auf einem Energieniveau haben dann mehr als zwei Elektronen Platz; wir nennen das betreffende Energieniveau dann so-und-so-viel-fach entartet.

In einem schematischen Potentialtopfbild stellen wir das so dar:



Wir haben das übrigens im Ansatz auch schon mal gemacht: In [Übung 2.3.1](#), die wir aber "damals" noch nicht so ernst genommen haben.

Was haben wir in dieser Übung gemacht? Das schauen wir uns jetzt nur der Spur nach an; es wird uns aber sehr deutlich machen, wie man zu den Zustandsdichten in den Bändern kommt.

**1. Schritt:** Wir haben statt einem *periodischen* Potential in einer *Näherung* (noch vollständig unklarer Güte), erstmal ein *konstantes* Potential genommen, und damit erstmal nur eine *eindimensionale Schrödingergleichung* aufgestellt.

**2. Schritt:** Löse die Schrödingergleichung. Die Lösungen waren einigermaßen einfach zu erhalten. Wir bekamen (erweitert auf dann drei Dimensionen) die Wellenfunktionen oder *Zustände*:

$$\psi(\underline{r}) = \left( \frac{1}{L} \right)^{3/2} \cdot \exp(i \cdot \underline{k} \cdot \underline{r})$$

$$k_x = \pm \frac{n_x \cdot 2\pi}{L} \quad k_y = \pm \frac{n_y \cdot 2\pi}{L} \quad k_z = \pm \frac{n_z \cdot 2\pi}{L}$$

$$E = \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2m_e}$$

Die Quantenzahlen sind die  $n_{x,y,z}$  die auf den Wertebereich  $n_{x,y,z}=0, \pm 1, \pm 2, \dots n_y$  beschränkt sind. Wir haben also formal folgende Zustände und Energien

- $\psi_{n_x, n_y, n_z}(\underline{r}) = \psi_{\underline{k}}(\underline{r})$ .
- $E_{n_x, n_y, n_z} = E_{\underline{k}}$

wobei wir als Index für die Quantenzahlen der einfacheren Schreibweise wegen auch gleich den hier diskreten *Wellenvektor*  $\underline{k}$  als eine Art vektorieller Quantenzahl schreiben.

**3. Schritt:** Interpretation der Lösungen als *ebene Wellen* mit Impuls  $\hbar \underline{k}$  und rein kinetischer Energie  $E = \hbar^2 \cdot k^2 / 2m_e$ . Das interessiert uns hier aber nicht mehr so sehr.

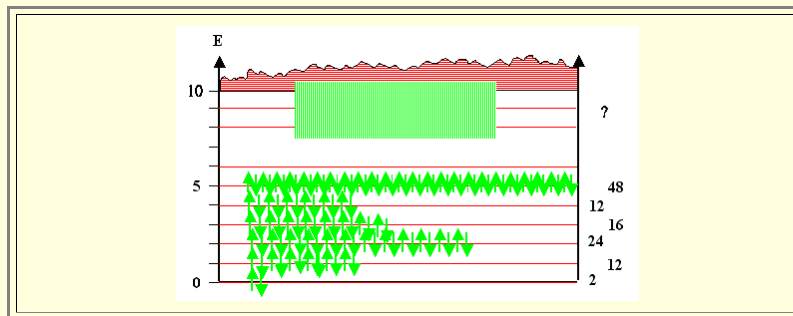
**4. Schritt:** Berechnung der Energieniveaus und des Entartungsgrades.

Das ist der Punkt, an dem wir hier besonders interessiert sind. Die Vorgehensweise ist einfach: Wir fangen bei den kleinstmöglichen  $\underline{k}$ -Werten an und berechnen jeweils die Energie aus obiger Formel. Dabei fällt uns sofort auf, dass praktisch immer *Entartung* vorliegt, da ein-und derselbe Zahlenwert für  $k^2$  und damit  $E$  sich aus verschiedenen  $\underline{k}$ 's ergibt:

Quantenzustand			Energie (× Konstante )	Zustände		Zahl der e <sup>-</sup> pro E
<i>n<sub>x</sub></i>	<i>n<sub>y</sub></i>	<i>n<sub>z</sub></i>				
0	0	0	0		1	2
±1 0 0	0 ±1 0	0 0 ±1	1	2 2 2	6	12
±1 ±1 0	±1 0 ±1	0 ±1 ±1	2	4 4 4	12	24
±1	±1	±1	3		8	16
±2 0 0	0 ±2 0	0 0 ±2	4	2 2 2	6	12
Weiter ohne Details						
2	1	0	5			48
2	1	1	6			?

2	2	0	8			?
2	2	1	9			?
3	0	0				
und so <del>so</del> wie weiter?						

- Zeichnet man das schematisch auf, erhält man das folgende Energie und Besetzungsschema:



Damit haben wir alles was wir brauchen: Wir halten fest.

- Schon ein extrem einfaches Potential gibt uns ein "kompliziertes" Energieschema. Wir haben alle Energien von "0" bis "10" – außer der Energie "7". Warum das so ist, ist klar: "7" kann nicht als Summe dreier Quadratzahlen dargestellt werden.
- Der Entartungsgrad und damit die Zahl der Plätze  $N$  pro  $E$ -Niveau ist von  $E$ -Niveau zu  $E$ -Niveau recht verschieden - wir haben die Sequenz 1 - 6 - 12 - 8 - 6 - ....
- Auf Anhieb ist nicht so recht klar wie's weitergeht - es ist kein Bildungsgesetz für den Entartungsgrad erkennbar.

- Der dritte Punkt ist aber etwas irreführend. Aus der Abzählung wie in der Tabelle vorgenommen, lässt sich zwar in der Tat kein Bildungsgesetz für Energien und Entartungsgrad erkennen, aber wenn man ein bißchen genauer hinschaut findet man eine einfache Formel für die Zustandsdichte  $D(E) = dN/dE$ , die für *nicht zu kleine* Energien eine gute Näherung darstellt.

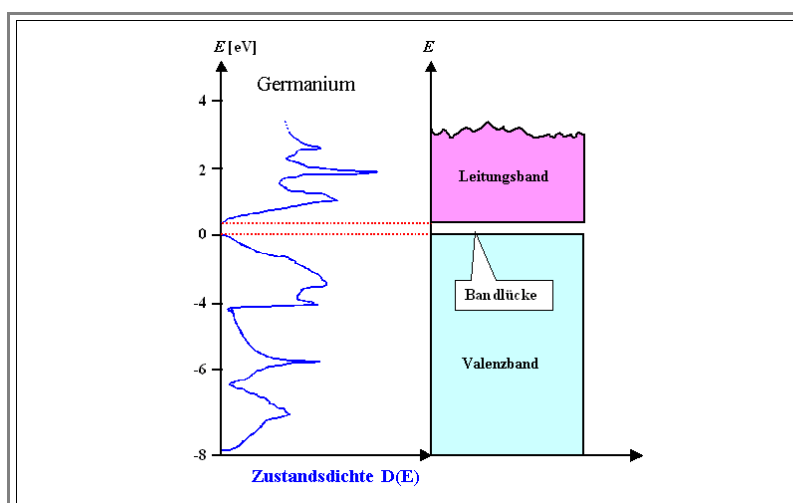
$$D(E) = \frac{1}{V_{\text{krist}}} \cdot \frac{N(E + \Delta E) - N(E)}{\Delta E} = \frac{1}{V_{\text{krist}}} \cdot \frac{dN(E)}{dE} = \frac{(2 \cdot m_e)^{3/2}}{2 \cdot \pi^2 \cdot \hbar^3} \cdot E^{1/2}$$

In Worten: Im Bereich  $E$  und  $E + \Delta E$  gibt es  $D(E) \cdot \Delta E$  Zustände und damit genau doppelt so viel Plätze pro  $\text{cm}^3$  für Elektronen

- Mehr wollten wir eigentlich gar nicht wissen.

Wie gut ist denn die Näherung mit konstantem Potential oder, wie man das allgemein nennt, die Näherung des "freien Elektronengases"?

- Erstaunlich gut! Aber notgedrungen doch noch weit weg von der Realität. Eine *reale* Zustandsdichte sieht zum Beispiel so aus (wir kennen sie von oben):



Woher hat man diese Kurven? In der Regel sind sie *gemessen*. Wie, das lassen wir mal dahingestellt.

- Heutzutage kann man Zustandsdichten von nicht zu komplexen Kristallen aber auch hinreichend genau rechnen – allerdings aber nicht mehr "von Hand".
- Was immer sich ergibt: das Prinzip ist dasselbe wie beim freien Elektronengas. Dass nicht immer alles in einfachen Formeln ausgedrückt werden kann, ist halt so.

Das einzige, was man sich merken muß, ist dies: Die Zustandsdichte (in Form einer Kurve) eines (Halbleiter) Materials ist letztlich ein "*Materialparameter*". Hat man diesen Parameter *einmal* gemessen oder gerechnet, hat man ihn für *alle Zeiten*.

Zu diesem Abschnitt gibt es derzeit weder eine Übungsaufgabe noch schnelle Fragen.

## 8.2.4 Merkpunkte zu Kapitel 8.2: Elektronenwellen und Bandstruktur

Von einer Beugung **am** Kristallgitter sind auch die Elektronen betroffen, die sich **im** Kristallgitter befinden – weil sie quantenmechanisch durch (modifizierte) ebene Wellen beschrieben werden.

- Für den Beugungswinkel  $\Theta_B$  gilt die **Bragg-Bedingung**  $\Rightarrow$
- Wenn die Bragg-Bedingung **nicht** erfüllt wird, läuft die Welle **unverändert** durch den Kristall.
- Daher verhalten sich Kristallelektronen, die von einer nicht gebeugten Welle beschrieben werden, wie freie Elektronen.
- In Vektorschreibweise lautet die Bragg-Bedingung:

$$\underline{k} - \underline{k}' = \underline{G}_{hkl} \quad \text{und} \quad |\underline{k}| = |\underline{k}'|$$

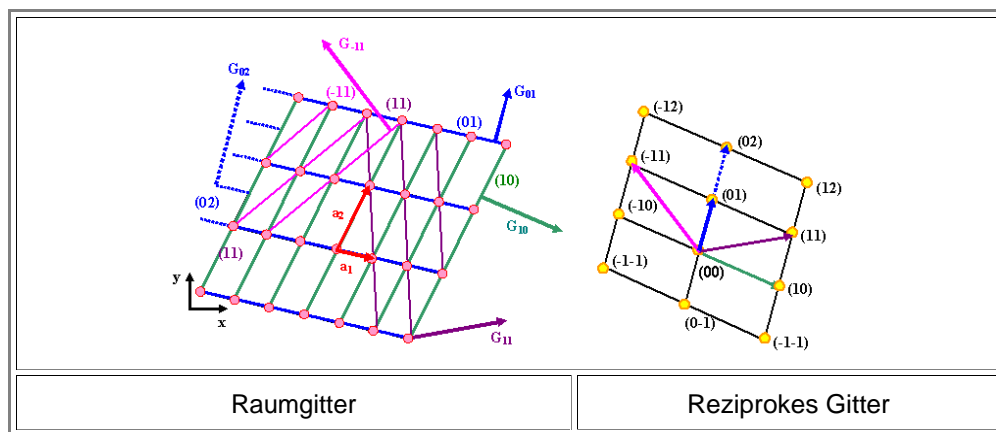
$$\sin \Theta_B = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot d_{hkl}}$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$|\underline{G}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

- Dabei ist  $\underline{G}_{hkl}$  ein Vektor des reziproken Gitters.

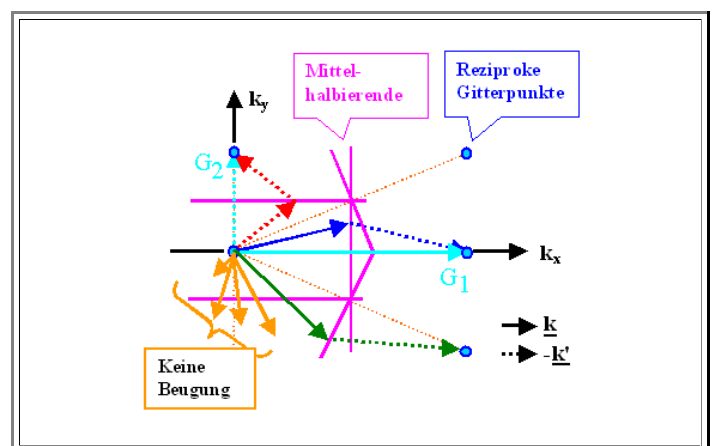
Das reziproke Gitter lässt sich in eindeutiger Weise aus den Raumgitter konstruieren:



- Das reziproke Gitter ist Teil des reziproken Raumes.

Die Vektorschreibweise der Bragg-Bedingung zeigt, daß auch die Wellenvektoren  $\underline{k}$  im reziproken Raum liegen.

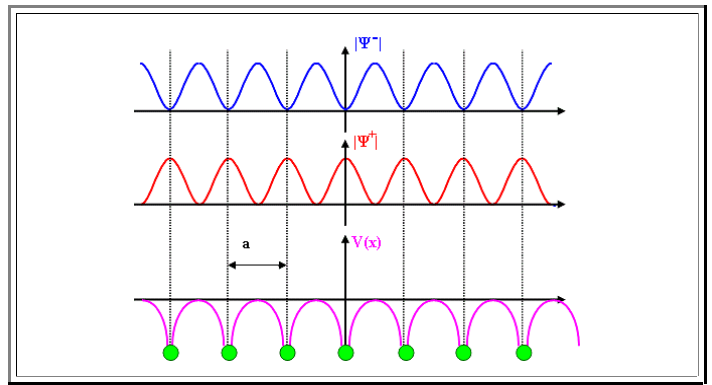
- Alle Wellenvektoren  $\underline{k}_{Br}$ , die die Bragg-Bedingung erfüllen, liegen auf der Mittelhalbierenden eines reziproken Gittervektors  $\Rightarrow$
- Im dreidimensionalen Fall haben wir **Flächen** als Mittelhalbierende.
- Diese Flächen schneiden sich und bilden ein System von ineinandergeschachtelten Polyedern, genannt **Brillouin-Zonen**.
- Das kleinstmögliche dieser Polyeder ist die erste Brillouin-Zone, abgekürzt **1. BZ**.





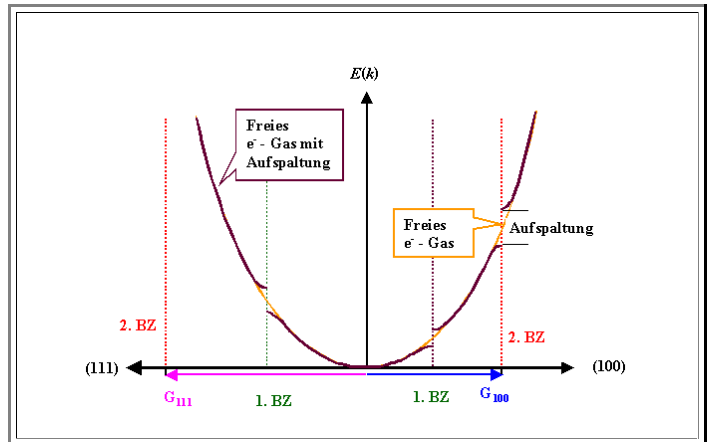
Die elektronischen Wellenfunktionen mit einem solchen Wellenvektor  $\mathbf{k}_{Br}$  sind stehende Wellen.

- Aufgrund der zugehörigen Aufenthaltswahrscheinlichkeitsverteilung ergibt sich für die betreffenden Elektronen ein Zusatzbeitrag der potentiellen Energie.
- Dabei gibt es zwei Möglichkeiten, je nach Lage der Maxima der Aufenthaltswahrscheinlichkeit *zwischen* den Atomen (blaue Kurve; Bereiche hohen Potentials) oder *nahe bei* den Atomen (rote Kurve; Bereiche niedrigen Potentials)  $\Rightarrow$
- Die Energie für Wellenvektoren auf den **Rändern** der **BZ** nimmt daher **zwei** Werte an; wir haben eine **Energieaufspaltung**.

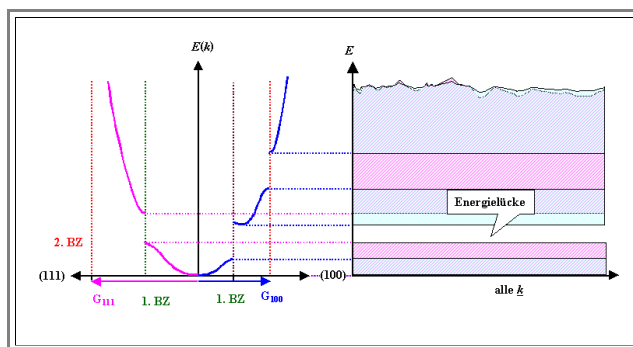


Die Energie als Funktion des Wellenvektors ist an all den Stellen, an denen die Wellenvektoren auf den Rändern (und in der Nähe) einer **BZ** liegen, durch die Aufspaltung modifiziert gegenüber dem parabelförmigen Verlauf beim freien Elektronengas.

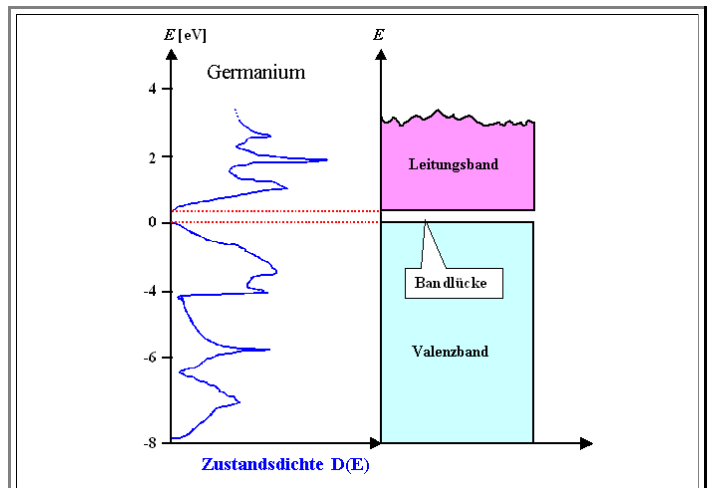
- Für **verschiedene** Richtungen im reziproken Gitter geschieht das an **verschiedenen** Stellen.
- Die orangefarbene Parabel im Bild rechts ist die Energie der quasi-freien Elektronen, denn für diese gilt  $E(\mathbf{k}) \sim k^2$ .
- An den Schnittpunkten der  $E(\mathbf{k})$ -Kurve mit den Rändern der **BZ** haben wir **zwei** Energiewerte.
- Bei realen Materialien kann sich genaue Verlauf der  $E(\mathbf{k})$ -Kurve erheblich von der einfachen Parabel des freien Elektronengases unterscheiden (und insbesondere weit mehr sein als eine bloße Aufspaltung).



Wegen der Kompliziertheit der vollständigen Bandstruktur geht man zu einer **stark vereinfachten** Darstellung der Energien von Kristallelektronen über: Es wird nur noch betrachtet, welche Energiewerte erlaubt und welche verboten sind – und das ganz und gar unabhängig von der Richtung im reziproken Raum. Das Ergebnis ist dann ein **Banddiagramm**:



- Das Banddiagramm ist eine stark vereinfachte Darstellung der Gesamtheit der  $E(\mathbf{k})$ -Kurven, daher steht an der **x**-Achse keine Achsenbezeichnung – sie enthält keinerlei Information mehr. (Das in der Zeichnung oben angegebene "alle  $\mathbf{k}$ " ist rein symbolisch zu verstehen!)
- An der Abszisse kann auch "**x**" oder "**z**" oder **<110>** stehen, dann ist es eine Darstellung der erlaubten Energien im **Ortsraum** – das Banddiagramm sieht weiterhin genauso aus. (Davon werden wir später bei der Beschreibung einer Diode oder anderer Bauelemente viel Gebrauch machen!)
- Aussagekräftiger ist es, auf der Abszisse die Zustandsdichte  $D(E)$  aufzutragen. Hier ist es an einem konkreten Beispiel (Germanium) gezeigt  $\Rightarrow$





- In der Bandlücke des **idealen** Kristalls ist die Zustandsdichte per definitionem **=0**. (Das läßt sich aber durch wohldosierte Abweichungen von der Idealität gezielt ändern, wie wir später noch sehen werden!)

## 8.3 Bändermodell und Materialeigenschaften

### 8.3.1 Isolatoren, Halbleiter und Metalle

#### Elektrische Leitfähigkeit in einem Band

Wir haben gesehen, daß es immer eine definierte Zahl von Zuständen in einem Teilband oder Gesamtband gibt. Diese Zustände wollen wir jetzt mit Elektronen besetzen.

Damit die Sache einfach bleibt, wählen wir zunächst  $T = 0 \text{ K}$ . Damit steht keine thermische Energie zur Verfügung, die Fermiverteilung ist kastenförmig, und die Elektronen besetzen die vorhandenen Zustände energetisch "von unten kommend", bis alle untergebracht sind.

Dies läßt für das letzte Band, in dem noch Elektronen untergebracht werden müssen, nur **zwei** Möglichkeiten zu:

1. **Alle** Zustände im Band sind besetzt, wir haben ein vollbesetztes oder "volles" Band.
2. **Nicht alle** Zustände im Band sind besetzt; wir haben ein teilbesetztes Band.

Trivial, aber wirkungsvoll. Betrachten wir die folgenden Behauptungen:

1. Elektronen in **vollbesetzten** Bändern können **nicht** zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen.
2. In **teilbesetzten** Bändern können nur Elektronen mit leeren Plätzen in der (energetischen) Nachbarschaft zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen.
3. Falls eine **ungerade** Zahl von Elektronen auf ein Band zu verteilen sind, ist es immer nur **teilbesetzt**.

Hier versteckt sich offenbar eine Klassifizierung **aller** Materialien (nun ja: aller *kristallinen* Materialien, denn nur solche haben Bänder) in **Leiter** und **Nichtleiter**, wobei nur einige wenige grundlegende Eigenschaften der Bandstruktur gefragt sind. Machen wir uns zunächst die Punkte 1. bis 3. klar:

Zu 1. Das kennen wir eigentlich schon; das haben wir vor kurzem behandelt. Hier das Zitat:

- "Nur Elektronen, die um sich herum **unbesetzte Zustände** finden, können überhaupt "was tun". Der Rest tut nichts!"
- In einem **voll besetzten** Band gibt es per definitionem keine leeren Plätze; die Elektronen in diesem Band können also auf nichts (???) reagieren. Die Fragezeichen schränken "das Nichts" etwas ein; wir werden sie später klären.
- Nochmals: Diese Aussagen sind eine direkte Folge der Tatsache, daß Elektronen **Fermionen** sind, also dem **Pauli-Prinzip** unterliegen. Für **Bosonen**, also z.B. Photonen, gilt diese Einschränkung (natürlich) nicht. Man stelle sich einmal vor, was passieren würde, wenn man in einen gegebenen Raum nur **ein** Photon mit einer bestimmten Frequenz hineinpacken dürfte!

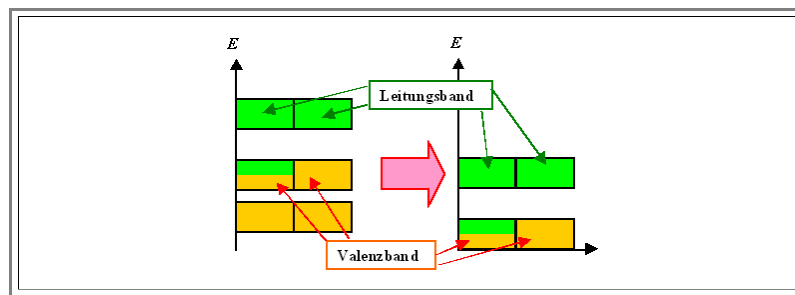
Zu 2. Das versteht sich jetzt von selbst. Wir können das sogar ein bißchen genauer fassen, denn wir wissen schon, daß die Zahl der reaktionsfähigen Elektronen mit der Aufweichungszone der Fermiverteilung zusammenhängt.

Zu 3. Jeder Zustand eines Atoms kann immer **zwei Elektronen aufnehmen** – eines mit Spin "up", und eines mit Spin "down".

- Das gilt auch für die Zustände in einem Band, die sich ja aus den Atomzuständen durch Aufspaltung entwickeln. Damit passen immer (2 mal Zahl der Zustände) Elektronen in ein Band – eine immer **gerade** Anzahl.
- Damit müßten **alle** Elemente mit einer **ungeradzahligen** Anzahl von Elektronen, d.h. mit einer ungeradzahligen Ordnungszahl, im kristallinen Zustand Leiter sein.
- Na ja – ein Blick auf das Periodensystem hilft weiter. Stimmt schon – außer vielleicht für die kristallinen Halogene; aber da werden bei der Kristallisation auch keine "richtigen" Bindungen eingegangen. **Aber**: Die meisten Elemente mit einer **geradzahligen** Anzahl von Elektronen sind **auch** Leiter – also ein besonders tolles Kriterium ist das nicht.

Immerhin, wir haben erste Zusammenhänge zwischen Bandstruktur und elektronischen Eigenschaften. Klarer wird das alles erst, wenn wir die **Energielücken** ins Spiel bringen.

Das schauen wir uns schnell an:



- Links ist eine beliebige Bandstruktur mit sogar **3** Bändern gezeigt; nochmals unterteilt in die zwei Varianten: Letztes besetztes Band ist teilbesetzt bzw. vollbesetzt. Orange symbolisiert hier besetzte Plätze, im Grünen ist noch was frei.

Wir treffen jetzt zwei einfache Vereinbarungen:

1. Das **letzte besetzte Band** heißt **Valenzband**. Dabei ist es unerheblich, ob es voll- oder teilbesetzt ist. Das Band direkt darüber heißt **Leitungsband**. Es ist (zunächst noch) **immer** leer (zur Erinnerung: Wir betrachten nach wie vor den Fall  $T = 0 \text{ K}$ ). Das ist eine etwas vereinfachte Definition; aber für unsere Zwecke ausreichend.
2. Bänder unterhalb des Valenzbandes zeichnen wir nicht mehr. Die dort sitzenden Elektronen können sowieso nichts tun, sie sind uninteressant, und wir lassen sie zukünftig einfach weg.

Damit erhalten wir die rechts gezeigte Bandstruktur, mit der wir zukünftig arbeiten wollen.

## Isolatoren, Halbleiter und Metalle

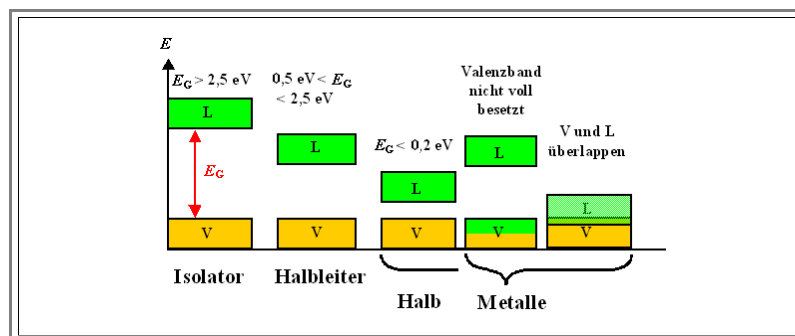
Wir brauchen nur noch **eine** Zutat, um die in der Überschrift genannten Materialklassen im Bändermodell sortieren zu können: Wir müssen **Band-Band-Übergänge** betrachten.

- In anderen Worten: Erhält ein Elektron soviel Energie von irgendwoher, daß es die Energielücke zwischen Valenzband und Leitungsband überwinden kann, dann kann es **unter Umständen** vom Valenzband ins Leitungsband springen. Und dort kann es jetzt munter Strom leiten – was es im Valenzband, falls es voll besetzt war, **nicht** konnte.
- Solche **Band-Band-Übergänge**, hervorgerufen durch thermische Energie ( $k_B T$  = wie groß bei Raumtemperatur  $T_{RT}$ ?) oder Licht ( $E = h\nu$  = wie groß für sichtbares Licht?), **ändern** somit die elektronischen Eigenschaften des Materials. Sie sind der Dreh- und Angelpunkt der gesamten Halbleitertechnik, und wir werden uns noch intensiv damit beschäftigen.

Hier reicht es zunächst völlig, einen simplen Zusammenhang **qualitativ** zu verstehen (quantitativ machen wir das in Kürze):

- Ist die Energielücke sehr groß, wird es bei normalen Temperaturen kaum möglich sein, sie durch thermische Anregung zu überwinden. Ist sie sehr klein, ist es einfach – siehe die Aufgabe unten.

Damit haben wir zwanglos folgende **Klassifikation** von **Isolatoren**, **Halbleitern** und **Leitern** anhand von **Banddiagrammen**:



**Isolatoren** sind alle Materialien, die ein vollbesetztes Valenzband **und** eine **große** Bandlücke  $E_G$  haben. Die angegebenen Zahlen sind natürlich nur Richtwerte, keine scharfen Definitionen.

- Selbst bei hohen Temperaturen werden es die Elektronen nicht schaffen, ins Leitungsband zu wechseln; Stromfluß kann nicht stattfinden.
- Der spezifische Widerstand liegt bei  $(10^{10} \dots 10^{20}) \Omega \text{cm}$  (wie mißt man sowas?). Quarzglas ( $\text{SiO}_2$ ) soll bei  $10^{19} \Omega \text{cm}$  liegen, Phenolharze ("Pertinax") schaffen nur  $(10^9 \dots 10^{11}) \Omega \text{cm}$ .

Ein volles Valenzband und ein **mittelgroßes "Bandgap"**, um auch mal den gebräuchlichen englischen Ausdruck einzuführen, ergibt **Halbleiter**.

- Die thermische Energie bei Raumtemperatur reicht aus, um **einigen wenigen** Elektronen den Sprung ins Leitungsband zu ermöglichen – **etwas** Stromleitung kann stattfinden. Wir erwarten, daß die Zahl der Elektronen im Leitungsband und damit die Leitfähigkeit mit wachsender Temperatur stark zunimmt.

- **Perfekte** Halbleiterkristalle haben bei Raumtemperatur spez. Widerstände von ca.  $(10^1 \dots 10^8) \Omega\text{cm}$ ; **Si** liegt z. B. bei etwa  $3 \cdot 10^5 \Omega\text{cm}$ ; **GaAs** bei  $10^8 \Omega\text{cm}$ . Das sind aber keine besonders tiefschürfende Zahlen, da sie stark temperaturabhängig und extrem stark "dreck"abhängig sind. Bei  $T = 0 \text{ K}$  ist die Leitfähigkeit aber immer Null.
- Mit gezielt eingebrachtem "Dreck" (das nennt man dann "**dotieren**") kann man den spez. Widerstand halbwegs temperaturunabhängig einstellen, bei **Si** z. B. typischerweise im Bereich  $(10^{-2} \dots 10^3) \Omega\text{cm}$ .

Ein nicht voll besetztes Valenzband definiert ein **Metall**.

- Wenn man genauer schaut, ist ein nicht voll besetztes Valenzband manchmal besser zu beschreiben als ein Überlapp zwischen vollbesetztem Valenzband und leerem Leitungsband; auch das ergibt einen **Leiter**. Falls eine Energielücke zwar vorliegt, aber sehr klein ist (der Wert **0,2 eV** ist in diesem Zusammenhang nur ein Anhaltspunkt und vollständig willkürlich), haben wir sogenannte **Halbmetalle**.
- Das ist aber hier nicht wirklich wichtig und dient nur dazu, klar zu machen, dass in Banddiagrammen sehr viel, oder genauer gesagt, **alle** relevante Information steckt.

In Metallen haben wir jedenfalls bei Raumtemperatur in allen Fällen immer genügend Elektronen, die bewegungsfähig sind, und damit auch eine gute Leitfähigkeit.

- Der spezifische Widerstand von Metallen liegt bei Raumtemperatur (\*) im Bereich  $10^{-6} \Omega\text{cm}$ ; hier einige genauere Zahlen:

<b>Silber:</b> $\rho_{\text{Ag}} = 1,63 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$	(bester Leiter)
<b>Kupfer:</b> $\rho_{\text{Cu}} = 1,7 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$	aber $\rho_{\text{Messing}} = 5,2 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$
<b>Zink:</b> $\rho_{\text{Zn}} = 5,9 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$	
<b>Aluminium:</b> $\rho_{\text{Al}} = 2,7 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$	
<b>Natrium:</b> $\rho_{\text{Na}} = 4,2 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$	
<b>Blei:</b> $\rho_{\text{Pb}} = 21 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$	
<b>Quecksilber:</b> $\rho_{\text{Hg}} = 95,8 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$	Nicht so toll!

- (\*) Da der spezifische Widerstand mit der Dichte (= Anzahl pro Volumen) frei beweglicher Elektronen und ihrer Beweglichkeit zusammenhängt (wie sieht noch mal die Formel dazu aus?) und sowohl Anzahl als auch Beweglichkeit wiederum von der Temperatur abhängen, hängt auch der spezifische Widerstand von der Temperatur ab.

Einfach und sehr flächendeckend. Aber: Wir betrachten nach wie vor **perfekte** Kristalle. Wie die Bandstruktur eines **realen** Polykristalls aussieht, der voll ist mit Defekten aller Art, steht noch auf einem anderen Blatt.

- Die typischen Halbleiter **Si** und **Ge** wurden früher (ca. 1. Hälfte 20. Jahrhundert) auch eher den Metallen zugerechnet, da ihre Leitfähigkeit so schlecht nicht war. Das war aber eine Folge der zwar faszinierenden, jedoch nicht so recht faßbaren und deshalb etwas verpönten "**Dreckeffekte**".
- Diese Dreckeffekte enthalten aber die Grundlagen der Halbleitertechnik, wir werden sie noch ausführlich kennenlernen.

Wie kann man die Leitfähigkeit **eines** gegebenen Materials manipulieren? Wie kann man für technische Anwendungen das herstellen, was man braucht?

- Die Temperatur wird bei Isolatoren und Metallen nicht viel vermögen (ist auch unpraktisch). Die Dichten der frei beweglichen Elektronen sind nahe an null oder bereits recht hoch; viel läßt sich daran nicht ändern.
- Es bleibt damit nur die gezielte Nutzung der "**Dreckeffekte**".
- Nützt aber nicht viel bei Isolatoren und Metallen. Selbst einige leitende Ausscheidungen in Isolatoren werden die Leitfähigkeit nicht erhöhen, solange keine leitende Pfade zwischen diesen Ausscheidungen bestehen; und Defekte in Metallen werden zwar die Beweglichkeit etwas herabsetzen aber damit die Leitfähigkeit **immer nur schlechter machen**. In Metallen sind es auch nur verhältnismäßig "kleine" Effekte – maximal 2 Größenordnungen. Das ist klein, wenn man bedenkt, daß die Leitfähigkeit einen Bereich von gut 25 Größenordnungen umfaßt!

Letztlich erhalten wir für **Metalle** ein für uns hier uninteressantes Verhalten. Sie leiten halt, so gut sie es als idealer Kristall könnten, und wir können das technisch immer nur verschlechtern. Damit können wir sie hier als **abgehakt** betrachten. Auch Isolatoren können wir mit Blickrichtung auf die **Leitfähigkeit** abhaken (in Blickrichtung auf die **Dielektrizitätskonstante** haben wir sie auch schon abgehakt).

- Was bleibt, sind die **Halbleiter**. Sie werden uns für den Rest dieser Vorlesung beschäftigen!

Zeit für eine gehaltvolle Übung

## Übungsaufgabe

### Aufgabe 8.3-1

### 8.3.2 Direkte und indirekte Band-Band-Übergänge

#### Energieerhaltung beim Band-Band-Übergang

Wir betrachten jetzt nur noch **Halbleiter**. Sie unterscheiden sich von Isolatoren zunächst **nur** durch die Möglichkeit, daß die bei Raumtemperatur verfügbare thermische Energie  $(k_B T)_{RT} \approx 1/40 \text{ eV}$  ausreicht, um einigen wenigen Elektronen den Sprung vom (vollen) Valenzband ins (leere) Leitungsband zu ermöglichen.

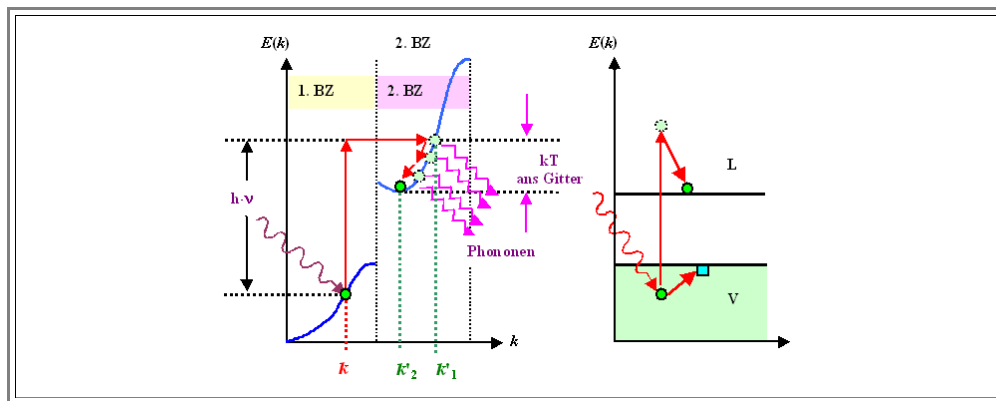
- Der Übergang von Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband sowie der umgekehrte Prozeß, der Übergang von Elektronen im Leitungsband zu freien Plätzen im Valenzband, sogenannte **Band-Band-Übergänge**, sind also unmittelbar verantwortlich für die elektrische Leitfähigkeit der Halbleiter. Wir müssen sie etwas näher betrachten.

- Jeder solcher Übergang bedeutet einen Wechsel von einem Zustand mit einem Wellenvektor  $\mathbf{k}_1$  zu einem neuen Zustand mit einem Wellenvektor  $\mathbf{k}_2$ . Dabei ändern sich **Energie** und **Impuls** des Elektrons.

- Da aber der Energie- und der Impulserhaltungssatz auch in der Quantentheorie gelten, müssen wir uns mit den damit verbunden Konsequenzen beschäftigen.

Wir betrachten zunächst den **Energieerhaltungssatz**. Der Klarheit halber nehmen wir **Photonen**, also Licht, mit der eindeutig definierten Energie  $E_{\text{Photon}} = h \cdot \nu$ , um Elektronen aus dem Valenz- ins Leitungsband zu lupfen.

- Das Photon trifft ein Elektron irgend"wo" im Valenzband unseres Halbleiters. Das "wo" bezieht sich dabei sowohl auf den Ort im Ortsraum als auch im  $\mathbf{k}$ -Raum. In der folgenden Zeichnung hat das "getroffene" Elektron den Zustand  $\mathbf{k}$ ; damit ist alles über den Zustand "vorher" gesagt:



- Für den Zustand "danach" gibt es nun zwei Möglichkeiten:

- 1.) Die Energie des Photons **reicht aus**, um das Elektron mindestens bis zur Unterkante des nächsthöheren Bandes zu heben.

- 2.) Die Energie des Photons reicht dafür **nicht** aus.

- Eine weitere Möglichkeit gibt es nicht, da das untere Band das Valenzband und also komplett gefüllt ist; freie Plätze stehen nur im oberen Band (dem Leitungsband) zur Verfügung.

Zur **ersten** Möglichkeit: Falls die Photonenenergie groß genug ist, um das Elektron mindestens bis zur Unterkante des nächsthöheren Bandes zu heben, wird das mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auch passieren.

- Im obigen  $E(\mathbf{k})$ -Diagramm gibt es aber bei der Energie  $h\nu$  über dem Start-Zustand  $\mathbf{k}$  gar keinen Zustand; wir müssen das Elektron also in den energetisch passenden Zustand in der **2. BZ** "transferieren" (roter Pfeil nach rechts). Dadurch hat das Elektron dann einen anderen (größeren) Wellenvektor.

- Das Elektron "sitzt" also nun im Zustand  $\mathbf{k}_1$  im sonst leeren Leitungsband. Da es nun für unser Elektron jede Menge freie Plätze bei kleineren Energien gibt, wird es nicht lange auf seinem ersten Platz bleiben, sondern sich von Platz zu Platz "nach unten" sinken lassen, bis es das Energieminimum des Leitungsbandes bei  $\mathbf{k}_2$  erreicht hat; angedeutet durch die kleinen roten Pfeile nach unten.

- Die Überschußenergie geht dabei portionsweise ins Gitter, d. h. der Kristall wird ein bißchen wärmer. In der Zeichnung ist das formal-abstrakt so dargestellt, daß das hinunterhüpfende Elektron **Phononen** emittiert. (Phononen sind die Teilchen, die quantisierten Gitterschwingungen entsprechen – analog zu den Photonen als Lichtteilchen.)

- Dieser Prozeß heißt Thermalisierung. Er erfolgt sehr schnell – in  $10^{-13}$  bis  $10^{-11}$  Sekunden ist alles vorbei.

Zur **zweiten** Möglichkeit: Falls die Photonenenergie **nicht** groß genug ist, um das Elektron mindestens bis zur Unterkante des nächsthöheren Bandes zu heben, passiert **nichts**! Und das ist eine sehr wichtige Aussage!

- Denn das bedeutet, daß es für  $h\nu < E_g$  **keine** Absorption des Photons geben kann. Für Photonen mit kleinerer Energie als die der Bandlücke ist der (perfekte) Kristall komplett **durchsichtig**!

- Es sind also auch fundamentale optische Eigenschaften im Banddiagramm enthalten!

Die Darstellung im Banddiagramm rechts ist natürlich wieder viel einfacher, weil wir uns nicht um die  $\underline{k}$ -Werte kümmern. Dafür können wir hier eine andere wichtige Sache einfacher wiedergeben als im  $E(\underline{k})$ -Diagramm: Das ins Leitungsband transferierte Elektron hinterläßt einen *unbesetzten Platz im Valenzband*, ein "Loch"; es ist als kleines blaues Quadrat eingezeichnet.

- Das Loch ist der einzige freie Platz, auf den das Elektron aus dem Leitungsband zurück ins Valenzband springen könnte. Weil aber auf diesen freien Platz sehr leicht auch die anderen Elektronen im Valenzband springen können, die energetisch höher sitzen als das Loch, rückt das Loch ziemlich fix an die Oberkante des Valenzbandes.
- Das geschieht sehr schnell – denn auch hier geht es um Thermalisierung. Weiter unten (und in den folgenden Abschnitten) mehr zu den Löchern, jetzt wir müssen uns erst noch um folgendes Thema kümmern:

## Impulserhaltung beim Band-Band-Übergang

Wir müssen nun den Impuls des *Systems vorher* und *nachher* betrachten. Das ist erheblich schwieriger als die Betrachtung der Energie, da der quantenmechanische Impuls von Photon, Kristall und Elektron nicht so unmittelbar klar ist wie die Energie.

- Wir müssen hier etwas an der Oberfläche bleiben und werden einige "Dinge" einfach postulieren. Trotzdem läßt sich *eine* wichtige Beziehung leicht verständlich machen:
- In der Quantenmechanik ist der Impuls *immer* gegeben durch

$$\text{Impuls} = \underline{p} = \hbar \cdot \underline{k}$$

- Das gilt für Elektronen, Photonen und Phononen. Da die Wellenlängen von (Licht-)Photonen immer sehr viel größer sind als die der Elektronen und Phononen ( $\lambda$  von Photonen liegt im Bereich von  $1\ \mu\text{m}$ , bei Elektronen und den hier wichtigen Phononen eher im **nm**-Bereich), ist ihr Wellenvektor entsprechend viel kleiner. *Damit können wir den Impuls der Photonen in 1. Näherung schlicht komplett vernachlässigen*.
- Zum Merken:

**Photonen** haben **Energie**, aber kaum Impuls.  
**Phononen** haben **Impuls**, aber kaum Energie.  
**Elektronen** haben **Impuls** *und* **Energie**.

Es geht damit nur noch um den Impuls des Elektrons "vorher" (im Valenzband; Wellenvektor  $\underline{k}$ ) und "nachher" (im Leitungsband; Wellenvektor  $\underline{k}'$ ).

- Für den Unterschied schreiben wir  $\Delta \underline{p}$ , die Differenz des Impulses nachher minus dem vorher. Wir haben:

$$\Delta \underline{p} = \hbar \cdot (\underline{k}' - \underline{k})$$

- Diese Differenz ist auf jeden Fall nicht null, und das ist ein Problem, denn der Impulserhaltungssatz sagt, daß diese Impulsdifferenz exakt ausgeglichen werden muß – und das bedeutet, daß der Impulserhaltungssatz für das Elektron **ohne dritten Partner** (der sich um diese Impulsdifferenz kümmert) **nicht** zu erfüllen ist.

Das Besondere an dieser Situation ist zudem, daß im perfekten Kristall auch der Impulserhaltungssatz von der Perfektheit des Kristalls beeinflusst ist; ohne weitere Herleitung nehmen wir zur Kenntnis, daß der **Impulserhaltungssatz im Kristall** lautet:

$$\underline{k}' - \underline{k} = \underline{G}$$

$\underline{G}$  = reziproker Gittervektor

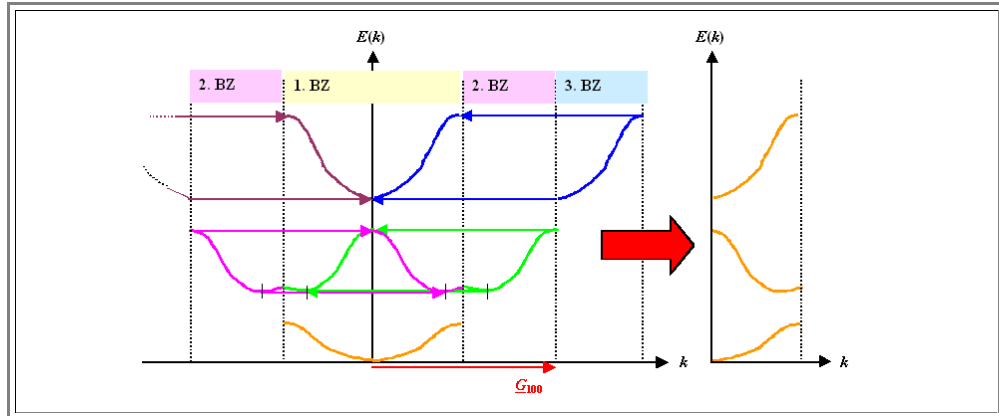
- Das sollte uns nun sehr bekannt vorkommen. Es ist die gute alte **Bragg-Bedingung** – mit einer Verallgemeinerung:

$$|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'| \text{ braucht nicht mehr erfüllt zu sein!}$$

- Das bedeutet, daß wir jetzt auch **inelastische Streuung** zulassen – und also bildet das Kristallgitter als Ganzes den erforderlichen dritten Partner, ohne den der Impulserhaltungssatz für das Elektron nicht zu erfüllen wäre. Deshalb spricht man hier auch vom **Kristallimpulserhaltungssatz**.
- Ob das nun einfach oder kompliziert ist, sei dahingestellt, es hat jedenfalls einschneidende Konsequenzen!

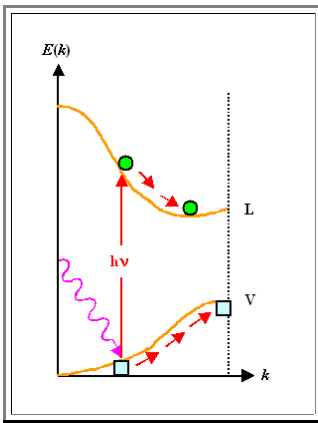
## Reduziertes Banddiagramm

- Wenn wir die Darstellung des Band-Band-Übergangs im  $E(\mathbf{k})$ -Diagramm oben wieder betrachten, bedeutet Impulserhaltung nun, daß der nach rechts weisende rote Pfeil entweder die Länge null oder *die Länge eines reziproken Gittervektors* haben muß.
- Das hat er aber sicher nicht, denn in der Zeichnung wäre der kürzestmögliche reziproke Gittervektor so lang wie beide Brillouin-zonen zusammen – man erinnere sich, daß die Ränder der Brillouin-zonen bei der Hälfte der reziproken Gittervektoren liegen!
- Die Konsequenz ist einfach: Der oben gezeichnete Band-Band-Übergang *kann gar nicht stattfinden*, denn er verletzt den Kristallimpulserhaltungssatz!
- Um Energie- *und* Kristallimpulserhaltung gleichzeitig zu erfüllen, müßten wir also im  $E(\mathbf{k})$ -Diagramm solange mit *zwei* vorgegebenen Strecken (den beiden roten Pfeilen) an der Dispersionskurve rauf- und runterfahren, bis wir zwei  $\mathbf{k}$ -Werte finden, bei denen alles paßt. Das tun wir aber nicht, sondern wir lassen uns etwas einfallen, das die Arbeit sehr stark erleichtert.
- Die  $E(\mathbf{k})$ -Diagramme lassen sich sehr viel platzsparender zeichnen, wenn man eine kleine Vereinbarung bezüglich eines zeichentechnischen "Tricks" trifft: Wir malen alle Zweige der  $E(\mathbf{k})$ -Kurven der diversen Brillouin-Zonen in die 1. Brillouin-Zone. Man weiß ja, zu welcher BZ irgendein Ast gehört – man muß nur von unten kommend abzählen.
- Praktisch geht das ganz einfach: Wir verschieben jeden Ast solange um reziproke Gittervektoren nach innen, bis er in die 1. BZ fällt. Das sieht so aus:



- Diese "Sparversion" der  $E(\mathbf{k})$ -Kurven heißt **reduzierte Darstellung** oder *reduziertes Banddiagramm*. (Es ist die allgemein übliche Form des Banddiagramms, daher läßt man das "reduziert" in der Praxis wieder weg.)
- Damit sparen wir nicht nur eine Menge Platz, sondern die von Impuls- und Energieerhaltungssatz *erlaubten Übergänge liegen jetzt einfach senkrecht übereinander*. (Zur Erinnerung: Das liegt daran, daß ein Photon praktisch keinen Impuls hat und sich also bei einem solchen Übergang der Kristallimpuls nicht ändert.)

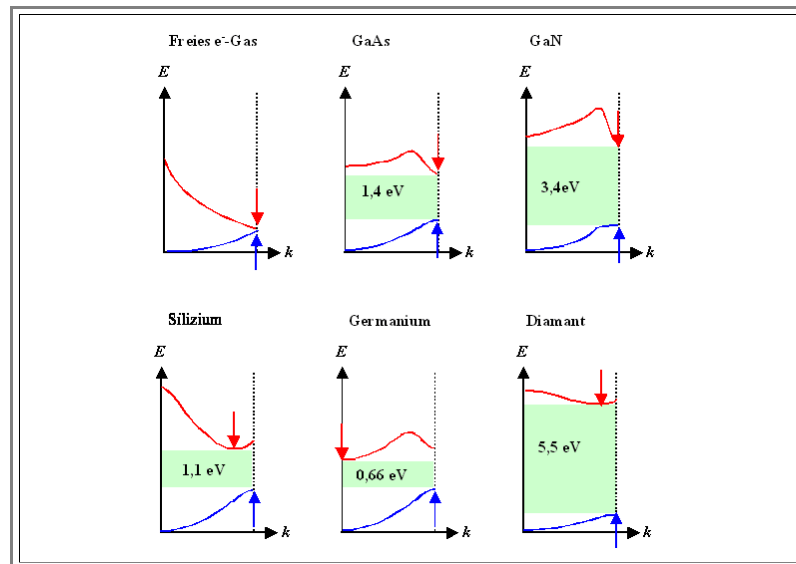




- Das ist leicht einzusehen: Jeder Übergang, der energetisch paßt, erfüllt automatisch den Kristallimpulserhaltungssatz, denn die diversen Äste der  $E(k)$ -Kurve unterscheiden sich ja genau durch einen reziproken Gittervektor.
- Die Absorption eines Photons sieht jetzt also so aus wie links dargestellt. Die Länge des Pfeils mit der Energie  $h\nu$  muß nur noch an die passende Stelle zwischen den zwei Ästen gezeichnet werden.
- Wir wollen diese Vereinbarung, für Band-Band-Übergänge das **reduzierte** Bandschema zu verwenden, zukünftig automatisch einhalten. (Dies ist im übrigen auch durch die harte Theorie zu rechtfertigen, die unter der Bezeichnung "Bloch-Theorem" bekannt ist.)
- Band-Band-Übergänge zeichnen wir zukünftig auch im einfachen Banddiagramm nur noch senkrecht nach oben – **und nach unten**. Denn alles, was wir bisher gelernt haben, gilt selbstverständlich nicht nur für die Schaffung eines Elektron-Loch-Paares durch den Übergang eines Elektrons vom Valenz- ins Leitungsband, sondern auch für die Rekombination, die Wiedervereinigung von Elektron und Loch.
- Versuchen wir, das im obigen Bild einzutragen, **bekommen wir ein Problem**: Nach der Thermalisierung von Elektron und Loch sitzen sie im gezeichneten Beispiel nicht mehr **senkrecht übereinander**! Ein Übergang nach unten und damit Rekombination ist ohne Verletzung des Kristallimpulserhaltungssatzes nicht möglich!
- Das ist eine ziemlich aufregende Erkenntnis – mit weitreichenden Konsequenzen, wie wir gleich sehen werden.

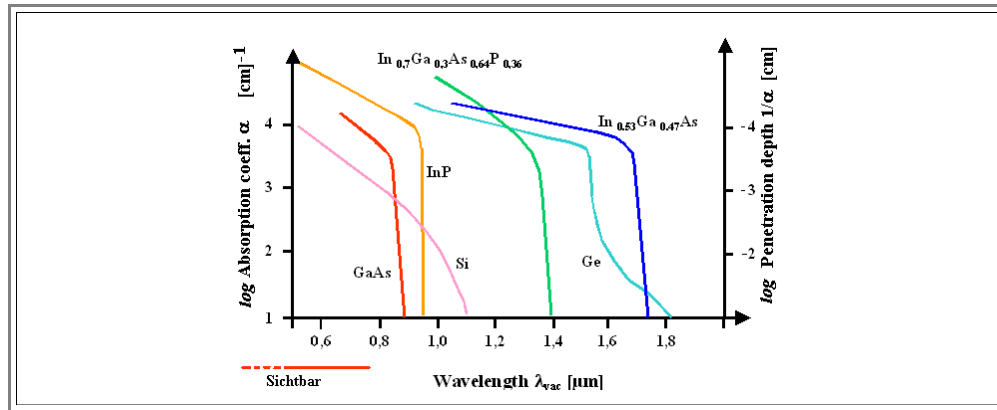
## Direkte und indirekte Halbleiter

- Der entscheidende Punkt ist, daß es in einem reduzierten Banddiagramm ganz generell genau zwei Möglichkeiten für die Bandkanten gibt, durch welche die fundamentale Bandlücke definiert wird:
- 1.) Das Maximum des Valenzbandes sitzt im  $k$ -Raum **genau unter** dem Minimum des Leitungsbandes.
  - 2.) Das Maximum des Valenzbandes und das Minimum des Leitungsbandes liegen bei **verschiedenen  $k$ -Werten**.
- Wir schauen uns mal an, wie das (schematisch) in **realen** Materialien aussieht:



- In der oberen Reihe sind Minima und Maxima übereinander; wir nennen Materialien mit dieser Eigenschaft **direkte Halbleiter**. Das freie Elektronengas als Referenz gehört formal auch dazu.
- Die untere Reihe zeigt **indirekte Halbleiter** (wir zählen Diamant mal dazu, obwohl das eigentlich ein Isolator ist). Man beachte, daß auch Germanium ein indirekter Halbleiter ist, denn Maximum und Minimum liegen eben **nicht** beim selbem  $k$ -Wert und lassen sich auch nicht durch Addition oder Subtraktion von reziproken Gittervektoren untereinander bringen.
- Wie kommt man darauf? Kann man denn einem Halbleiter "ansehen", ob er eine direkte oder indirekte Bandlücke hat?
- Im Prinzip ja: Man muß nur schauen, wie sich die Lichtabsorption als Funktion der Frequenz bzw. Wellenlänge (d. h. der Farbe des Lichtes) verhält. Setzt sie bei einer bestimmtem Frequenz bzw. Wellenlänge schlagartig und kräftig ein, handelt es sich um einen direkten Halbleiter. Denn sobald  $h\nu = E_g$ , wird Absorption möglich.

- In einem indirekten Halbleiter kann bei  $h\nu = E_g$  nicht kräftig absorbiert werden, denn es gibt bei dieser Energie ja keine unmittelbare Impulserhaltung. Erst bei höheren Photonenenergien, die  $h\nu = E_{\text{direkt}}$  entsprechen, dem direkten Übergang mit der kleinsten Energie, wird die Absorption kräftig einsetzen. Im Bereich zwischen  $E_g$  und  $E_{\text{direkt}}$  wird zwar auch absorbiert (über einen "Umweg"), aber nur schwach.
- Dieser Unterschied wirkt sich auf den Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  aus;  $\alpha$  ist definiert über die exponentielle Abschwächung von Licht beim Durchdringen des Materials: Je größer  $\alpha$ , desto geringer die Eindringtiefe des Lichtes.
- Hier ein paar Beispiele für Messungen (vor allem mit infrarotem Licht) der Wellenlängenabhängigkeit von  $\alpha$  bei einigen Materialien; man beachte die Form der jeweiligen "Absorptionskante":



- Si** und **Ge** sind die einzigen indirekten Halbleiter in diesem Diagramm, man sieht den weichen Einsatz der Absorption sehr deutlich. Beim Germanium sieht man darüber hinaus den Einfluß der direkten Bandlücke, die bei etwas höherer Energie liegt (siehe die obige Bandstruktur; beim Silizium "funktioniert" das nicht, weil dort höher im Leitungsband kein lokales Minimum vorliegt).
- Damit soll's erst mal genug sein; wir werden später auf dieses Thema zurückkommen.

Zu diesem Abschnitt gibt es derzeit weder eine Übungsaufgabe noch schnelle Fragen.

### 8.3.3 Effektive Zustandsdichte und Boltzmann-Näherung

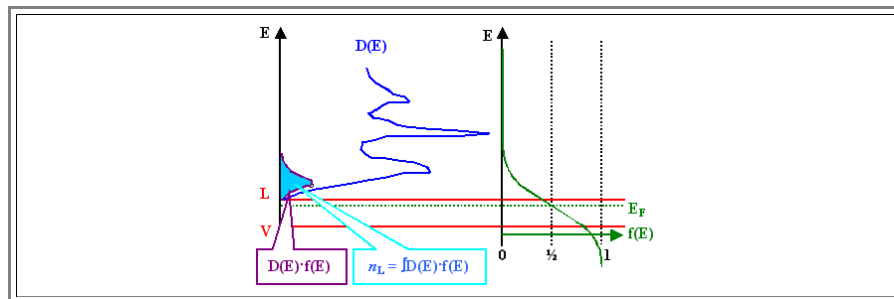
#### Die Grundformeln für die Ladungsträgerdichte

Wie groß ist die Dichte  $n_L$  der Elektronen im Leitungsband eines Halbleiter mit jetzt gegebener Zustandsdichte?

- Einfach:** Die Antwort auf eine Frage dieser Art ist *immer* dieselbe: (Volumen)dichte der Plätze ( $N(E) = D(E) \cdot \Delta E$ ) *mal* Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron drauf sitzt (Fermiverteilung;  $f(E; E_F, T)$ ) und dann aufsummieren (= integrieren). In Formeln also

$$n_L = \int_{E_L}^{\infty} D(E) \cdot f(E; E_F, T) \cdot dE$$

- Für Puristen: Wir dürfen bis  $\infty$  integrieren, da die Fermiverteilung bei großen Energien sowieso alles auf null setzt. Das sieht man ganz gut in dem folgenden Bildchen:



- Für alle: Man tut gut daran, sich die Zeit zu nehmen, um dieses Bildchen gut zu durchdenken und wirklich gut zu verstehen – und zwar bezüglich seiner Aussage, wie  $n_L$  rechnerisch zustandekommt.

Wir machen uns das Leben einfach und benutzen zwei Näherungen:

- Die **Boltzmann-Näherung**  $f(E; E_F, T) \approx \exp[-(E - E_F)/(k_B T)]$ . Das ist eine gute Näherung, solange die Fermienergie einige  $k_B T$  unter der betrachteten Energie  $E$  liegt.
- Die Näherung der **effektiven Zustandsdichte**. Das ist eine gute Näherung, solange die Fermienergie einige  $k_B T$  unter der betrachteten Energie  $E$  liegt – s.o. Wir ersetzen das Integral dann durch die simple Formel:

$$n_L \approx N_{\text{eff}} \cdot \exp[-(E_L - E_F)/(k_B T)]$$

- Für die 2. Näherung benutzen wir schlicht die Tatsache, daß ein bestimmtes Integral letztlich eine **Zahl** ist, und die kann man unter den gegebenen Umständen auch wie gezeigt schreiben. Damit müssen wir jetzt als neuen (und einfacheren) Materialparameter die **effektiven Zustandsdichten**  $N_{\text{eff}}$  für die verschiedenen Halbleiter bestimmen – getrennt für Leitungs- und Valenzband; statt einer Kurve nur noch eine Zahl.
- Das tun wir durch Nachschauen in der Literatur. Hier sind die wichtigsten **effektiven Zustandsdichten**; für **Si** auch noch mit der (immer vorhandenen) Temperaturabhängigkeit:

Halbleiter	Effektive Zustandsdichte (in $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )	
	Leitungsband	Valenzband
Silizium (Si)	24	15
Germanium (Ge)	10	6
Galliumarsenid (GaAs)	0,5	7
Galliumnitrid (GaN)	0,5	3

T / K	100	200	300	500	1000
Silizium: $N_{\text{eff}}(T)$ (in $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )	4,59	13,0	23,9	51,3	145

- Wir nehmen zur Kenntnis, daß die effektiven Zustandsdichten im Leitungs- und Valenzband etwas verschieden sind, werden aber, um die Dinge einfach zu halten, diese Unterschiede in Zukunft ignorieren.

Wir nehmen auch noch gerade so zur Kenntnis, daß man, je nachdem, wo man nachschaut, etwas verschiedene Zahlen findet. Ab und zu wird die Zustandsdichte auch noch mal mit verbesserten Methoden nachgemessen; wenn man es genau wissen will, kommt man also nicht darum herum, erst mal die neueste wissenschaftliche Literatur zu konsultieren.

Wir beschließen diesen Abschnitt mit den **drei** Grundformeln, die wir noch sehr oft brauchen werden:

**Dichte  $n_e^L$  der mit Elektronen besetzten Plätze im Leitungsband**

$$n_e^L = N_{\text{eff}} \cdot \exp\left(-\frac{E_L - E_F}{k_B T}\right)$$

**Dichte  $n_h^V$  der Löcher, also der **nicht** besetzten Plätze im Valenzband**

$$n_h^V = N_{\text{eff}} \cdot \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right)$$

**Massenwirkungsgesetz**

$$n_e^L \cdot n_h^V = N_{\text{eff}}^2 \cdot \exp\left(-\frac{E_L - E_V}{k_B T}\right) = \text{const.}(T) = n_i^2(T)$$

**$n_i(T)$ : intrinsische Ladungsträgerdichte**

Bei einem intrinsischen Halbleiter liegt im thermodynamischen Gleichgewicht die intrinsische Ladungsträgerdichte vor, und zwar sowohl im Leitungs- wie im Valenzband:

$$n_h^V = n_i = n_e^L$$

Das gibt uns Gelegenheit für eine schöne Übungsaufgabe:

### Übungsaufgabe 8.3-2

Massenwirkungsgesetz

Außerdem haben wir natürlich noch die schnellen Fragen:

### Fragebogen

Schnelle Fragen zu 8.3.3

### 8.3.4 Leitfähigkeit intrinsischer Halbleiter

#### Die Leitfähigkeit des Leitungsbandes

Elektronen im Leitungsband haben jede Menge freie Plätze in der (Energie)-Nachbarschaft, sie können also auf Kräfte durch Änderung ihres Wellenvektors (=Zustand) reagieren.

Die damit verbunden spezifische Leitfähigkeit  $\sigma_L$  *im Leitungsband* ist durch unsere immer gültige Formel gegeben:

$$\sigma_L = e \cdot n_L \cdot \mu_L$$

Mit  $e$  = Elementarladung,  $\mu_L$  = Beweglichkeit und  $n_L$  = Dichte der Elektronen im Leitungsband.

Wir verzichten auf das Vorzeichen bei der Ladung, da die Leitfähigkeit immer positiv ist.

Wir kennen  $n_L$  für intrinsische Halbleiter. Wie steht es aus mit der Beweglichkeit  $\mu$ ? Falls wir auch dafür Werte herleiten können, haben wir die Schlüsselfrage der Halbleitertechnik beantwortet.

Wir hatten uns bereits überlegt, welche physikalischen Prozesse die Beweglichkeit bestimmen, und kamen zu dem Schluß, daß es im wesentlichen die mittlere freie Weglänge zwischen Stößen ist.

Die wesentlichen Stoß"partner" waren Phononen und Defekte. Defekte gibt es im perfekten intrinsischen Halbleiter nicht, und Stöße mit Phononen können (und wollen) wir hier nicht näher behandeln.

Wir werden hier also keine Herleitung der Beweglichkeit leisten können und trösten uns damit, daß wir zumindest *wissen*, daß sie nicht sehr temperaturabhängig ist.

Woher wissen wir das? Durch kurzes Nachdenken! Denn was immer auch Phononen genau sind, sie enthalten die thermische Energie des Kristalls.

Die steigt aber bestenfalls *linear* mit der Temperatur – die Wärmekapazität eines Kristall haben wir behandelt, wenn auch nur am Rande (Übungsaufgabe).

Also wird die Zahl der Phononen allenfalls mit irgendeiner *niedrigen Potenz* der Temperatur ansteigen vielleicht mit  $T$ , mit  $T^{3/2}$  oder auch  $T^2$ .

Wie auch immer – der Clou an der Sache ist, daß wir die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit kaum merken werden, verglichen mit der *exponentiellen* Zunahme der Ladungsträgerdichte mit der Temperatur!

Die Beweglichkeit ist damit an *dieser* Stelle einfach nicht so spannend.

Das heißt aber nicht, daß die Beweglichkeit grundsätzlich uninteressant wäre. Für Halbleiterbauelemente, die auch noch bei höchsten Frequenzen arbeiten sollen, ist sie ein extrem spannender Materialparameter – **Si** verliert hier beispielsweise das Rennen gegen **GaAs**.

Falls wir jetzt aber unterstellen, daß wir einen experimentellen Zahlenwert für die Beweglichkeit haben, und dann die Leitfähigkeit des Leitungsbandes ausrechnen, würden wir (in einem Idealexperiment) eine interessante Beobachtung machen:

Die *gemessene* Leitfähigkeit ist ziemlich genau doppelt so groß wie die für das Leitungsband *berechnete* Leitfähigkeit!

*Aha!* Alles klar? Wir müssen natürlich jetzt auch die *Leitfähigkeit im Valenzband* betrachten!

#### Löcher und die Leitfähigkeit des Valenzbandes

Ein *voll besetztes* Valenzband hat die Leitfähigkeit *null*. So viel ist sicher.

Das Valenzband ist aber nicht mehr voll besetzt, falls Elektronen im Leitungsband sitzen. Für jedes Elektron im Leitungsband fehlt eines im Valenzband; wir haben die freien Plätze bereits früher **Löcher** genannt.

Das bedeutet jetzt aber, daß für jedes Elektron im Leitungsband jetzt auch genau ein Elektron im Valenzband seinen Zustand ändern kann, indem es in ein benachbartes Loch "springt".

Das ist formal sehr ähnlich zum Leerstellendiffusionsmechanismus, nur daß die Löcher jetzt nicht nur Löcher im Ortsraum sind (wie die Leerstellen), sondern auch (und das ist wichtiger) im  $k$ -Raum bzw. Zustandsraum.

Hier nehmen wir einfach zur Kenntnis, daß es auch im Valenzband genau  $n_L$  Ladungsträger gibt, die auf äußere Kräfte reagieren können.

Ob wir diese *Ladungsträger* "*negativ geladene Elektronen, die in ein Loch hüpfen können*" nennen oder "*positiv geladenen Löcher*", ist Geschmackssache.

Ob wir dann sagen, daß sich unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes eine ganze Kaskade, ein ganzes irgendwie korreliertes Ensemble von (negativ geladenen) Elektronen via Löcher zum Pluspol bewegt, *oder* die individuellen positiv geladenen Löcher zum Minuspol, ist ebenfalls Geschmackssache.

- Weiterhin gibt es **keinen** Grund, warum die Elektronen im Valenzband ganz andere Beweglichkeiten haben sollten als die im Leitungsband – alle Elektronen stoßen sich schließlich mit denselben Phononen oder Defekten. Die Lochfetischisten schließen daraus, daß die Beweglichkeit der Löcher (und damit auch ihre Masse) dieselbe ist wie die der Elektronen im Valenzband.

In vornehmen Kreisen ist unbestritten, daß guter Geschmack die unauffällige Eleganz präferiert, das anscheinend Einfache. Das sind hier ganz klar die Löcher, wir werden also ab sofort folgende Aussage verinnerlichen und anwenden:

**Die freien Plätze im Valenzband heißen Löcher.  
Löcher benehmen sich im Kristall für alle  
praktischen Zwecke wie  
positiv geladene Elektronen.**

Damit ist klar: Die Leitfähigkeit des Valenzbandes  $\sigma_V$  ist in intrinsischen Halbleitern ungefähr gleich groß wie  $\sigma_L$ , die Leitfähigkeit im Leitungsband. Die gesamte Leitfähigkeit  $\sigma$  des **intrinsischen** Halbleiterkristalls wird damit

$$\sigma = \sigma_L + \sigma_V = e \cdot n_L \cdot \mu_L + e \cdot n_V \cdot \mu_V \approx 2\sigma_L$$

### Darstellung der Stromleitung im Banddiagramm

Im Banddiagramm läßt sich die Stromleitung, d.h. der Transport elektrischer Ladungen von hier nach da, sehr gut und einleuchtend darstellen.

- Um elektrische Ströme zu erhalten, brauchen wir ein **elektrisches Feld  $E$** , bzw eine **Spannung  $U$** , bzw. eine Potentialdifferenz  $\Delta V$  zwischen hier und da. Falls wir "da" erden, ist  $\Delta V = V$ .
- Wir ersparen uns hier den üblichen Krampf mit den limitierten Buchstaben und benutzen den Buchstaben **E** auch für das elektrische Feld - aber dann in Magenta!

Bleiben wir eindimensional wie auch sonst, haben wir nun ein Stück Halbleiter mit verschiedenem elektrischem Potential bei  $x = 0$  und  $x = L$ .

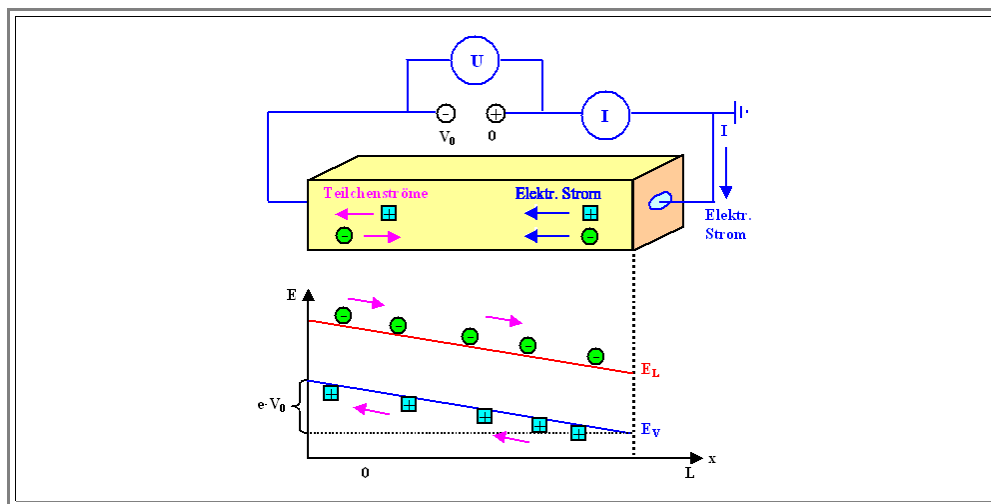
- Im Banddiagramm betrachten wir die Energie der Elektronen im Kristall. Was bedeutet es, wenn jetzt ein elektrisches Potential  $V(x)$  vorliegt?
- Ganz einfach: Wir müssen zu der aus den Bindungen im Kristall kommenden Energie  $E$ , die wir bisher ausschließlich betrachtet haben, noch die elektrostatische Energie  $-e \cdot V(x)$  addieren, und erhalten jetzt eine **ortsabhängige** Energie  $E(x)$ .
- Denn das elektrische Potential mal der betrachteten Ladung gibt ja gerade die potentielle Energie dieser Ladung in dem zu  $V$  gehörenden elektrischem Feld an.

Den Zusammenhang zwischen Ladungen  $\rho(x,y,z)$ , elektrischem Potential  $V(x,y,z)$  und elektrischem Feld  $E(x,y,z)$  gibt dabei **immer** die **Poisson-Gleichung**

$$-\Delta V = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = \nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_r \epsilon_0}$$

Aber das müssen wir hier gar nicht so genau wissen. Wir betrachten einfach ein Stück Halbleiter, an dessen einen Ende ( $x = 0$ ) das elektrische Potential den Wert  $V(0) = -V_0$  hat, während das andere Ende ( $x = L$ ) geerdet ist, d.h.  $V(L) = 0$ . Die Maßeinheit ist natürlich Volt.

- Damit ergibt sich ein Banddiagramm, das wir erst mal zur Kenntnis nehmen und dann besprechen. (In der Abbildung fehlt an der Spannungsquelle das Minuszeichen vor dem  $V_0$ .)



Das Bild zeigt eine Fülle von Einzelheiten, die wir jetzt im Detail besprechen:

- Im oberen Teil ist perspektivisch das **Material** gezeigt – mit den elektrischen Kontakten und dem Stromkreis. Man sollte niemals ein **Banddiagramm** und eine **Darstellung im Ortsraum** verwechseln – auch wenn auf einer hohen Abstraktionsebene beides nur noch ein Rechteck ist.
- Eingezeichnet ist ebenfalls, wie sich negativ und positiv geladene Teilchen bewegen werden. Wichtig dabei ist, daß, trotz unterschiedlicher **Teilchenstromrichtung**, beide Ladungen dieselbe **elektrische Stromrichtung** ergeben.
- Weiterhin ist klar, daß bei konstanter Leitfähigkeit der Spannungsabfall im Material linear erfolgt. Dies bedeutet, daß das **lokale** elektrische Potential  **$V(x)$**  linear von  $-V_0$  auf **0** ansteigt.

Damit kann man das Banddiagramm zeichnen:

- Links sind Valenz- und Leitungsband um  $e \cdot V_0$  angehoben; rechts ist alles beim alten. Dazwischen nimmt die Energieanhebung linear ab – wie gezeichnet.
- Warum nimmt die Energie ab? Es war doch gerade gesagt worden, daß das Potential ansteigt.
- Nach wie vor betrachten wir die Energie von Elektronen in den beiden Bändern – man erhält sie immer durch **Addition** der "Kristallenergie" und des lokal vorliegenden elektrostatischen Potentials, und bei letzterem ist die negative Ladung des Elektrons relevant; dadurch verläuft die Energie entgegengesetzt zum Potential.

Wir haben damit eine fundamentale Sache eingeführt, die sogenannte **Bandverbiegung**. So nennen wir es, wenn Leitungs- und Valenzband nicht exakt horizontal verlaufen.

- Gleichzeitig erkennen wir eine **fundamentale Regel**: Bandverbiegungen sind **immer** mit **elektrischen Feldern** im Material gekoppelt.
- Denn ein elektrisches Feld ist schlicht der Gradient des elektrischen Potentials, und ohne Gradient im Potential gibt es keine Bandverbiegung.

Rein graphisch wird schon anschaulich, was nun geschieht: Die Elektronen im Leitungsband werden sich zur tiefsten Energie begeben – sie laufen in einem Energiediagramm immer **bergab**. Da sie beweglich sind, wird das auch geschehen.

- Die **Elektronen** im Valenzband werden sich auch zur tiefsten Energie begeben. Da aber nur ein kleiner Teil beweglich ist – die mit einem Loch als Nachbar – laufen die **Löcher** entgegengesetzt, immer den Energieberg **hinauf**. Das ist eingezeichnet.

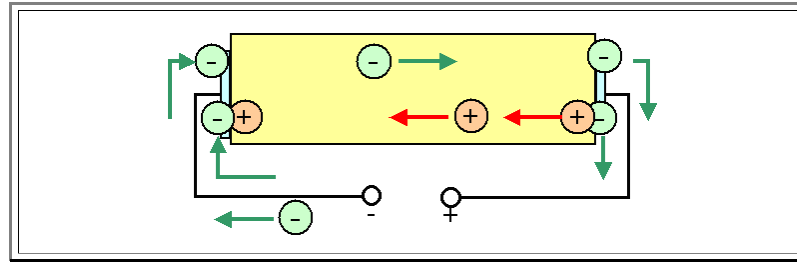
Wir sehen also auch im Banddiagramm, daß jetzt Ladungen fließen. Wir sehen es sogar viel anschaulicher als im Ortsraum. Wo aber liegt nun die Fermienergie? **Sie ist nicht eingezeichnet**!?

- Das hat einen einfachen, aber **sehr wichtigen** Grund: **Es gibt im strengen Sinn keine Fermienergie mehr** – denn wir haben nicht mehr **Gleichgewicht**: Mit **Stromfluß** haben wir **Ungleichgewicht**.
- Denn Stromfluß bedeutet immer Ungleichgewicht oder Nicht-Gleichgewicht. Es gibt zeitliche Änderungen von Systemparametern: Der Halbleiter wird warm, in der Batterie ändert sich die chemische Zusammensetzung, usw.
- Die Fermienergie war aber nur für **Gleichgewicht** definiert; sie existiert nicht für Nicht-Gleichgewicht.

Ein letzter Punkt: Das Banddiagramm zeigt **nicht**, was mit den Elektronen und Löchern geschieht, wenn sie bei ihrer Berg- und Talfahrt an das Ende des Kristall gelangen.

- Wir wissen aber, was geschehen muß: Die Spannungsquelle ist eine **Ladungspumpe**, sie befördert die Elektronen, die bei  $x = L$  ankommen, durch den äußeren Stromkreis wieder zurück nach  $x = 0$ .
- Löcher allerdings, kann die Spannungsquelle **nicht** durch einen Metalldraht pumpen. Sie wird deshalb bei  $x = 0$  Elektronen ins Valenzband geben, die mit den Löchern rekombinieren, und bei  $x = L$  diese Elektronen herausnehmen, d.h. Löcher injizieren. (Das mag hier noch ziemlich seltsam erscheinen, wir werden diese Prozesse aber irgendwann besser verstehen.)

- Die Zeichnung zeigt die Ströme im Halbleiter und im Draht; die Pfeile geben dabei die Bewegungsrichtung der Teilchen an, nicht die technische Stromrichtung. Für Löcher sind beide Richtungen identisch, für Elektronen sind sie umgekehrt.



- Wir haben jetzt einen ersten Eindruck bekommen, wie man mit Banddiagrammen arbeiten kann. Wer testen möchte, wie weit er das verstanden hat, versucht mal, sich die folgende Frage zu beantworten, bevor die Lösung angeklickt wird:
  - Was passiert im Banddiagramm, wenn wir wie oben eine Spannung anlegen, aber die Kontaktelektroden mit einer "unendlich dünnen" isolierenden Schicht überziehen?
  - Das bedeutet, wir haben zwar den Potentialunterschied zwischen  $x = 0$  und  $x = L$ , aber Stromfluß kann dank der Isolierschicht *nicht* stattfinden.
- Die [Antwort](#) auf diese Frage findet sich in einem eigenen Modul, das man unbedingt konsultieren sollte

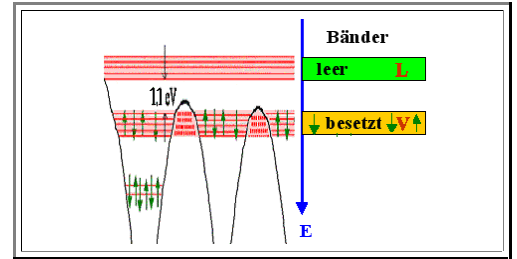
Zu diesem Abschnitt gibt es derzeit weder eine Übungsaufgabe noch schnelle Fragen.



### 8.3.5 Merkpunkte zu Kapitel 8.3: Bändermodell und Materialeigenschaften

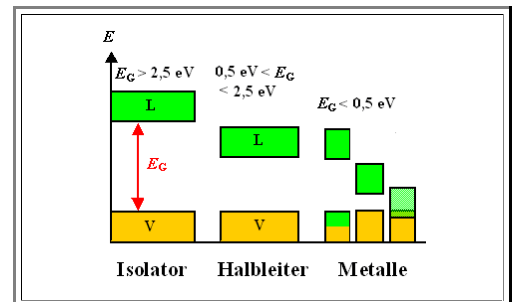
Die allgemeinste Bandstruktur hat als bei großen Energien ein volles oder teilgefülltes **Valenzband V**, getrennt durch eine **Energielücke  $E_G$**  vom (fast) leeren **Leitungsband L** (oder englisch **C**).

- Bänder oder Zustände unterhalb des Valenzbandes sind per definitionem immer voll besetzt und damit "tot" – nichts kann passieren.
- Bänder oder Zustände oberhalb des Leitungsbandes enthalten keine Elektronen und sind damit "tot" - nichts kann passieren
- Zwei Bänder genügen, mit der weiteren Abstraktion, dass  **$E_G=0$  eV** erlaubt ist.
- Wo immer die Elektronen sich befinden - nur in der Aufweichungszone um die Fermienergie können sie "was tun".



Die Bandstruktur bestimmt zunächst die Leitfähigkeit.  $\Rightarrow$

- Isolatoren:** Große Bandlücke ( **$E_G \geq 2,5$  eV**). Valenzband komplett voll, Leitungsband komplett leer. Es gibt keine Ladungsträger, die "was tun" könnten.
- Leiter:** (=Metalle). Bandlücke  **$E_G \leq 0,5$  eV**, insbesondere aber  **$=0$  eV**, oder Valenzband nicht voll gefüllt. Es gibt viele Elektronen an der "Fermikante", die beweglich sind (Bewegung=Zustand ändern=anderen Platz besetzen, der dazu frei sein muss).
- Halbleiter:** Bandlücke  **$0,5$  eV  $\leq E_G \leq 2,5$  eV**. Bei endlicher Temperatur reicht die thermische Energie  **$k_B T$**  um hinreichend viele Elektronen ins Leitungsband zu werfen. Im Valenzband bleiben bewegliche pos. geladenen **Löcher** zurück.



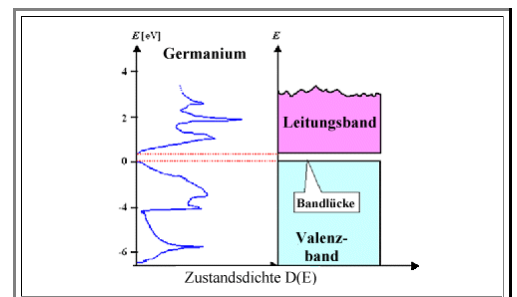
Zugehörige typische Leitfähigkeiten  $\Rightarrow$

- $\rho_{Met}$**  ist nicht "einstellbar". Defekte oder Legieren machen  $\rho$  immer nur größer.  **$\rho_{Ag}$**  ist bei **RT** durch nichts zu unterbieten. Großes Problem für **ET&IT**!
- $\rho_{HL}$**  ist in weiten Grenzen (mindestens 4 Größenordnungen) einstellbar durch **Dotieren**.

<b><math>\rho_{Ag} = 1,63 \cdot 10^{-6} \Omega \text{cm}</math></b>
<b><math>\rho_{HL} \approx 1 \Omega \text{cm}</math></b>
<b><math>\rho_{Iso} \geq 1 \text{ G}\Omega \text{cm}</math></b>

Hier ist noch was zu tun:

- Dichte der Elektronen bei **E**=Zahl der vorhandenen Plätze (=Zustandsdichte  **$D(E)$** ) mal Wahrscheinlichkeit der Besetzung (=f(E)=Wert der Fermiverteilung bei **E**): Gesamtzahl durch Aufsummieren=Integrieren.
- Zustandsdichten** sind komplizierte Funktionen aber trotzdem "nur" **Materialkonstanten**.
- Vereinfachung durch **effektive Zustandsdichten  $N_{eff}$**  (Zahl statt Kurve) und **Boltzmann-Näherung** der Fermiverteilung.
- Dichte der Löcher über Wahrscheinlichkeit für Nichtbesetzung  **$=1 - f(E)$** .



## 8.4 Zusammenfassungen zu Kapitel 8

### 8.4.1 Merkpunkte zu Kapitel 8: Leitfähigkeit und Bändermodell

Das **Ohmsche Gesetz** ist nur sinnvoll für **spezifische** Größen:

- $j$  = **Stromdichte**
- $E$  = **Feldstärke**
- Wesentliche Materialkonstante ist: **Leitfähigkeit**  $\sigma$  oder **spez. Widerstand**  $\rho$ .

$$j = \sigma \cdot E$$

$$\sigma = 1 / \rho$$

Typische Werte sind wichtig!

- Man muss mit den ca. **1  $\mu\Omega\text{cm}$**  guter reiner Metalle (**Ag, Cu**) leben, man kann sie immer nur verschlechtern (Defekte, Legieren, ...), aber nie besser machen.

$$\rho \text{ (Metall)} \approx 1 \mu\Omega\text{cm}$$

$$\rho \text{ (Halbleiter)} \approx 1 \Omega\text{cm}$$

$$\rho \text{ (Isolator)} \approx 1 \text{ G}\Omega\text{cm}$$

Elektrische Stromdichte ist ein **Netto**strom geladener Teilchen, gegeben durch Zahl der Ladungen=Teilchen, die pro Sekunde mit einer mittleren **Netto**geschwindigkeit  $v_D$  durch einen **cm<sup>2</sup>** fließen.

$$j = q \cdot n \cdot v_D$$

- Das lässt sich immer so schreiben  $\Rightarrow$
- Die Driftgeschwindigkeit  $v_D$ , verursacht durch das elektrische Feld, ist aber extrem klein gegenüber der mittleren thermischen Geschwindigkeit  $v_{\text{therm}}$
- Für die Leitfähigkeit ergibt sich sofort  $\Rightarrow$
- Damit ist ein neuer, sehr wichtiger Materialparameter, die **Beweglichkeit**  $\mu$  definiert.
- Das Ohmsche Gesetz ist nun hergeleitet, in der "Materialform" schreibt es sich  $\Rightarrow$

$$\sigma := \frac{q \cdot n \cdot v_D}{E} = \text{constant}$$

$$\frac{v_D}{E} = \mu = \text{constant} \quad (\text{Beweglichkeit})$$

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu$$

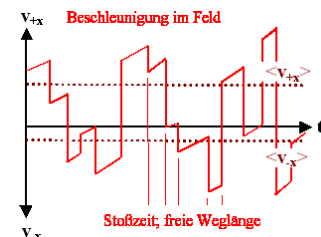
Die Konzentrationen  $n_{\text{Met}}$  der Ladungsträger in Metallen  $n_{\text{Met}}$  und Isolatoren  $n_{\text{Iso}}$  sind von der Größenordnung her bekannt: Ungefähr Dichte Atome bzw um Null.

- Es bleibt, die Beweglichkeit  $\mu$  zu bestimmen
- Bei Halbleitern ist  $n_{\text{Halb}}$  noch nicht klar, hier brauchen wir  $n_{\text{Halb}}$  und  $\mu_{\text{Halb}}$ .

$$n_{\text{Met}} \approx \text{Atome}$$
$$n_{\text{Iso}} \approx 0$$

Eine relativ simple Betrachtung des Herumwuselns von Elektronen in Kristallen ergibt folgende Beziehungen:

- Stöße zwischen Elektronen und den den Hauptstoßpartner "Phononen"=Träger der thermischen Energie=anderes Wort für (quantisierte) Gitterschwingungen und Kristallgitterdefekten (Fremdatomen, Korngrenzen, Versetzungen, Ausscheidungen, ...) sorgen für eine im Mittel konstante Driftgeschwindigkeit.
- Charakteristische Parameter dazu sind die (mittlere) **Stoßzeit**  $\tau$  und die **mittlere freie Weglänge**  $l = v\tau$ .
- Die Beweglichkeit ist dann direkt gegeben (d.h. proportional) zu  $l = v\tau$  oder  $\tau$ . (Formel muss man nicht wissen).



Die Temperatur bestimmt **klassisch** sowohl  $v$  (über  $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2} k_B T$ ) als auch (über Stöße mit "Phononen") zum Teil die Beweglichkeit.

- Für eine gegebene Elektronenkonzentration (z. B. typisches Metall) und eine gemessene Leitfähigkeit kann man damit alle Größen ausrechnen, aber  $\Rightarrow$
- Elektronen können **nicht** mit beliebigen Geschwindigkeiten=Energie=Zuständen existieren; sie können z. B. bei  $T=0\text{ K}$  nicht alle bewegungslos sein.
- Trotzdem behalten alle obigen Formeln **außer**  $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2} k_B T$  auch in der nachfolgenden "richtigen" Betrachtung ihre Bedeutung – wir müssen nur die Geschwindigkeit richtig bestimmen.

**Es kommt Unsinn raus!**

**Pauli-Prinzip!**

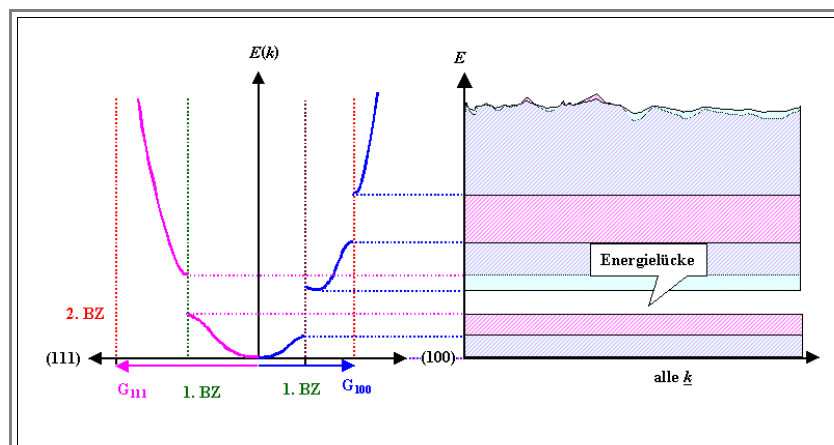
**Der Gleichverteilungssatz gilt nicht für Fermionen!**

Als Fermionen unterliegen die Elektronen der Fermiverteilung, und sie sind nicht völlig frei in der Wahl ihres Energiezustands, denn in einem kristallinen Festkörper sind sie quantenmechanisch als **Elektronenwellen** zu beschreiben.

- Aus der Fermiverteilung folgt eine fundamentale und weitreichende Eigenschaft der Elektronen:  $\Rightarrow$
- Aus der quantenmechanischen Beschreibung als Elektronenwellen resultiert eine **Bandstruktur  $E(k)$** , welche den Zusammenhang zwischen der Energie  $E$  eines Elektrons und seinem Wellenvektor  $k$  angibt. Dabei kann es bestimmte Energiebereiche geben, zu denen kein einziger Wellenvektor paßt – wir haben es mit einer **Bandlücke** zu tun. Es gilt:  $\Rightarrow$
- Die Bandstruktur  **$E(k)$**  kann auf die **Zustandsdichte  $D(E)$**  umgerechnet werden; Näheres dazu weiter unten. Die Bandlücken sind die Energiebereiche, in denen die Zustandsdichte gleich null ist.
- Wegen der Kompliziertheit der vollständigen Bandstruktur geht man zu einer stark vereinfachten Darstellung der Energien von Kristallelektronen über: Es wird nur noch betrachtet, welche Energiewerte erlaubt und welche verboten sind – und das ganz und gar unabhängig von der Richtung im **reziproken Raum** der  $k$ -Vektoren. Das Ergebnis ist dann ein **Banddiagramm** :

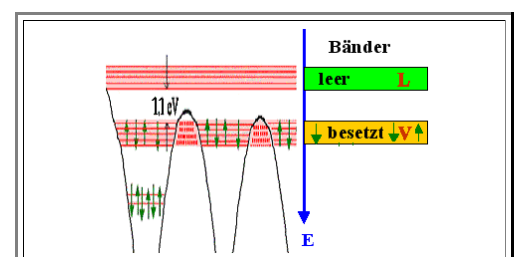
**Nur Elektronen im Aufweichungsbereich der Fermiverteilung sind "handlungsfähig"!**

**Die Bandstruktur der Elektronen in einem Kristall bestimmt die elektronischen Eigenschaften!**



Die allgemeinste Bandstruktur hat als bei großen Energien ein volles oder teilgefülltes **Valenzband  $V$** , getrennt durch eine **Energiefücke  $E_G$**  vom (fast) leeren **Leitungsband  $L$**  (oder englisch **C**).

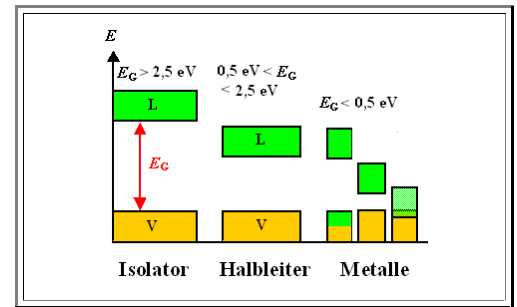
- Bänder oder Zustände unterhalb des Valenzbandes sind per definitionem immer voll besetzt und damit "tot" – nichts kann passieren.
- Bänder oder Zustände oberhalb des Leitungsbandes enthalten keine Elektronen und sind damit "tot" – nichts kann passieren
- Zwei Bänder genügen, mit der weiteren Abstraktion, daß  **$E_G=0\text{ eV}$**  erlaubt ist.



- Wo immer die Elektronen sich befinden – nur in der Aufweichungszone um die Fermienergie können sie "was tun".

Die Bandstruktur bestimmt zunächst die Leitfähigkeit.  $\Rightarrow$

- Isolatoren:** Große Bandlücke ( $E_G \geq 2,5 \text{ eV}$ ). Valenzband komplett voll, Leitungsband komplett leer. Es gibt keine Ladungsträger, die "was tun" könnten.
- Leiter:** (=Metalle). Bandlücke  $E_G \leq 0,5 \text{ eV}$ , insbesondere aber  $=0 \text{ eV}$ , oder Valenzband nicht voll gefüllt. Es gibt viele Elektronen an der "Fermikante", die beweglich sind (Bewegung = Zustand ändern = anderen Platz besetzen, der dazu frei sein muß).
- Halbleiter:** Bandlücke  $0,5 \text{ eV} \leq E_G \leq 2,5 \text{ eV}$ . Bei endlicher Temperatur reicht die thermische Energie  $k_B T$ , um hinreichend viele Elektronen ins Leitungsband zu werfen. Im Valenzband bleiben bewegliche pos. geladenen **Löcher** zurück.



Zugehörige typische spezifische Widerstandswerte  $\Rightarrow$

- $\rho_{\text{Met}}$  ist nicht "einstellbar". Defekte oder Legieren machen  $\rho$  immer nur größer.  $\rho_{\text{Ag}}$  ist bei RT durch nichts zu unterbieten. Großes Problem für ET&IT!
- $\rho_{\text{HL}}$  ist in weiten Grenzen (mindestens 4 Größenordnungen) einstellbar durch **Dotieren**.

$$\rho_{\text{Ag}} = 1,63 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm} = 1,63 \mu\Omega\text{cm}$$

$$\rho_{\text{HL}} \approx 1 \Omega\text{cm} (\approx 1000 - 0,001) \Omega\text{cm}$$

$$\rho_{\text{Iso}} \geq 10^9 \Omega\text{cm} = 1 \text{ G}\Omega\text{cm}$$

## 8.4.2 Was man wissen muss

Wir verstehen, wie **elektrischer Strom** mit dem **Netto-Teilchenströmen** zusammenhängt, und dass nur **Stromdichte  $j$**  und **elektr. Feldstärke  $E$**  im Zusammenhang mit Materialien sinnvolle Größen darstellen.

Wir verstehen das **Ohmsche Gesetz** in der nachfolgenden Form, und dass es implizit **behauptet**, dass die **spez. Leitfähigkeit  $\sigma = 1/\rho$**  ( $\rho = \text{spez. Widerstand}$ ) eine **Materialkonstante** ist.

$j = \sigma \cdot E = \frac{E}{\rho}$	$j = q \cdot n \cdot v_D$	$\sigma = q \cdot n \cdot \mu$
Ohmsches Gesetz Muss man wissen	Stromdichte und Driftgeschwindigkeit geladener Teilchen Muss man nicht wissen, aber verstehen	Materialdefinition der spez. Leitfähigkeit Muss man wissen

Wir können  $\sigma = q \cdot n \cdot \mu$  erläutern:

Die Ladungsträgerdichte  $n$  ist:

1.  $n_{\text{Met}} \approx$  Dichte der Atome für **Metalle**,
2.  $n_{\text{Iso}} = 0 \text{ cm}^{-3}$  für **Isolatoren**,
3.  $n_{\text{HL}} = N_{\text{eff}} \cdot \exp[-(E_L - E_F)/(k_B T)] \text{ cm}^{-3} \approx N_{\text{Dot}} \text{ cm}^{-3}$  für Halbleiter

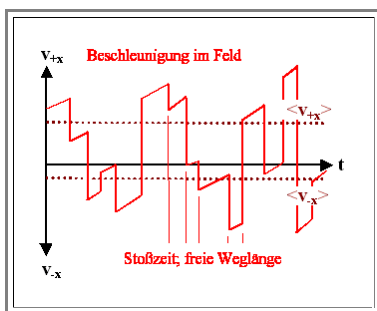
Bei Halbleitern ist dabei schon Wissen eingeflossen, das wir uns erst im nächsten Kapitel erarbeiten.

Die **Beweglichkeit  $\mu$**  bringt zum Ausdruck, dass die Driftgeschwindigkeit  $v_D$  im elektrischen Feld trotz konstanter Kraft auf die Ladung konstant ist; es gilt  $\mu = v_D/E$ .

Statt der klassisch dazu notwendigen Reibung haben wir Stöße der Ladungsträger (Elektronen oder **Löcher**) mit hauptsächlich thermischen Gitterschwingungen (Phononen genannt) und Defekten wie atomaren Fehlstellen (insbesondere Fremdatome), Versetzungen, Korngrenzen etc.

Die relevanten sinnvollen Größen in diesem Zusammenhang sind **mittlere Stoßzeiten  $\tau$**  und **mittlere freie Weglängen  $l \propto \tau \propto \mu$** . Die Beweglichkeit ist also schlicht ein Maß für die Stoßerei.

Das folgende Bild können wir interpretieren:



Stoßzeit und mittlere freie Weglänge sind klar.

Was das elektrische Feld  $E$  macht, ist klar.

Dass ohne Feld  $\langle v_{+x} \rangle = \langle v_{-x} \rangle = v_D$  und  $\langle v \rangle = 0 \text{ cm/s}$ , ist nicht nur klar, wir wissen sogar, wie man  $\langle v_{\text{therm}} \rangle$  **klassisch** mit dem **Gleichverteilungssatz** ausrechnen kann, und warum man in den obigen Gleichungen höllisch aufpassen muss, ob da ein Vektor oder ein Skalar steht.

Wir haben sogar ein Gefühl für Zahlen:  $v_D$  liegt eher bei **cm/s**, während  $v_{\text{therm}}$  eher bei zigtausenden **cm/s** liegt (bei RT).

Wenn wir die mittlere freie Weglänge ausrechnen (mit gemessenen  $\sigma$ -Werten), wird uns klar, dass Elektronen sich nicht mal ungefähr als klassische Teilchen verhalten (mittlere freie Weglängen wären viel zu klein), und warum sie noch viel schneller sein müssen, als aus dem klassischen Gleichverteilungssatz ( $\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k_B T$ ) errechnet.

Wir können das im Umfeld der Begriffe "**Pauli-Prinzip**", "**Zustände**" und "**Besetzung von Zuständen**" erläutern und die Problematik aufzeigen, insbesondere bei sehr tiefen Temperaturen.

Wir verstehen, dass alle gelernten Begriffe trotzdem ihre Bedeutung behalten: Dass die "Hintergrundgeschwindigkeit"  $v_{\text{therm}}$  nicht "stimmt", ist für die Hauptformel  $\sigma = q \cdot n \cdot \mu$  egal, sofern  $n$  = Konzentration der beweglichen Ladungsträger bedeutet.

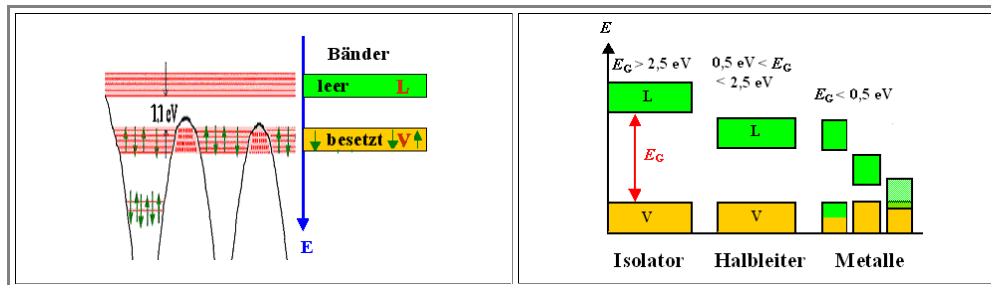
Damit haben wir **Metalle** und **Isolatoren** "erledigt" und insbesondere verstanden, dass man an  $n_{\text{Met}}$  nicht nennenswert "drehen" kann, dass die Beweglichkeit immer mit zunehmender Temperatur runtergeht (und dass man dagegen nichts tun kann), und dass alle üblichen Tricks (Defekte, Legieren, ...) die Beweglichkeit und damit  $\sigma$  immer nur schlechter machen.

Wir kennen typische Zahlen (für  $\rho$ ):

- $\rho$  (Metall)  $\approx 1 \mu\Omega\text{cm}$ .
- $\rho$  (Halbleiter, dotiert)  $\approx 1 \Omega\text{cm}$ .
- $\rho$  (Isolator)  $\gg 1 \Omega\text{cm}$ .

Es bleiben "nur" noch die Halbleiter.

Wir haben uns überzeugt, dass wir Halbleiter (und den Rest auch nochmal) sinnvollerweise über das Bändermodell angehen, die beiden nachfolgenden Bilder können wir sofort verstehen und ggf. im Detail erläutern:



Der Begriff der Zustandsdichte ist uns halbwegs klar (und nach dem nächsten Kapitel vollständig klar), und wir können im Schlaf folgenden Spruch aufsagen:

**Dichte der Elektronen bei Energie  $E$  = Zahl der vorhandenen Plätze (= Zustandsdichte  $D(E)$ ) mal Wahrscheinlichkeit der Besetzung (=  $f(E)$  = Wert der Fermiverteilung bei  $E$ ). Gesamtzahl durch Aufsummieren = Integrieren.**

Wir können das zur Not auch in Formeln hinschreiben (inkl. der blauen, die wir aber erst in den nächsten Kapiteln lernen)

$$n_e^L(T) = \int_{E_L}^{\infty} D(E) \cdot f(E; E_F, T) dE$$

$$= N_{\text{eff}} \cdot \exp[-(E_L - E_F)/(k_B T)]$$

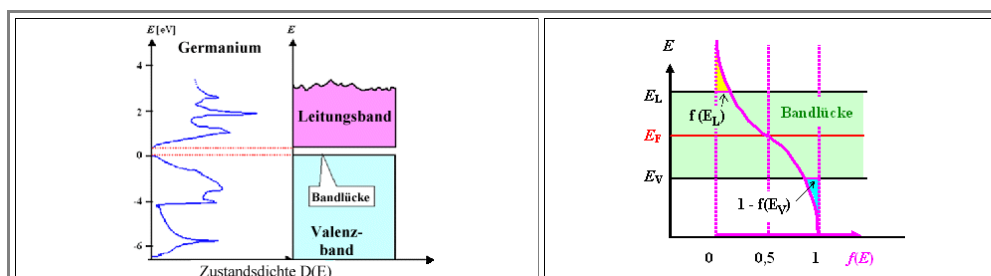
$$\leq N_{\text{Dot}} \quad \text{für Majoritäten}$$

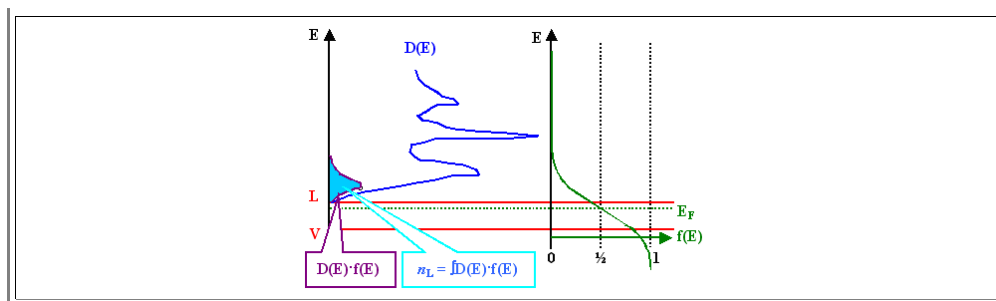
$$n_{\text{Min}} = \frac{n_i^2}{n_{\text{Maj}}}$$

$$= \frac{n_i^2}{N_{\text{Dot}}}$$

Wir wissen auch schon, dass Zustandsdichten zwar nicht so leicht zu rechnen sind, aber letztlich bekannte Materialparameter (in Form einer Kurve) darstellen. Das nachfolgende Germanium-Bild ist uns klar.

Wir könnten sogar mit den beiden nachfolgenden oberen Bildern das untere Bild qualitativ konstruieren und mit obiger Formel begründen.





Wir könnten das Ganze auch für **Löcher** (= unbesetzte Plätze im Valenzband) machen, und wir sind uns über die Bedeutung von  $1 - f(E)$  in diesem Zusammenhang im Klaren.

Wir wissen aber auch, wie man sich mit **effektiven Zustandsdichten** (ein Materialparameter in Form einer **Zahl**) und der **Boltzmann-Näherung** für  $f(E)$  das Leben stark vereinfachen kann, und wir haben die folgenden Formeln verinnerlicht und immer parat:

$n_e^L(T) = N_{\text{eff}} \cdot \exp[-(E_L - E_F)/(k_B T)]$	$n_h^V(T) = N_{\text{eff}} \cdot \exp[-(E_F - E_V)/(k_B T)]$	$\Rightarrow n_e \cdot n_h = n_i^2$
Dichte der Elektronen im Leitungsband	Dichte der Löcher im Valenzband	Massenwirkungsgesetz

Es ist uns klar, dass das **Massenwirkungsgesetz** rechts außen aus den beiden Formel links unmittelbar folgt; wir verzeihen auch dem Menschen, der den blöden Namen geprägt hat.

Nebenbei haben wir uns an das Konzept der Löcher gewöhnt.

## **Ergänzung: 9. Halbleiter**

### **9.1 Majoritäten und Minoritäten**

[9.1.1 Elektronen, Löcher und Massenwirkungsgesetz](#)

[9.1.2 Dotieren und die Fermienergie](#)

[9.1.3 Generation, Rekombination, Lebensdauer und Diffusionslänge](#)

[9.1.4 Merkpunkte zu Kapitel 9.1: Majoritäten und Minoritäten](#)

### **9.2 Leitungseigenschaften dotierter Halbleiter**

[9.2.1 Beweglichkeit und Leitfähigkeit bei dotierten Halbleitern](#)

[9.2.2 Darstellung der Stromleitung im Banddiagramm](#)

[9.2.3 Merkpunkte zu Kapitel 9.2: Leitungseigenschaften dotierter Halbleiter](#)

### **9.3 Raumladungszonen und Kontakte**

[9.3.1 Grundsätzliches](#)

[9.3.2 Oberflächenzustände und Bandverbiegung](#)

[9.3.3 Bandverbiegung und Raumladungszone](#)

[9.3.4 Merkpunkte zu Kapitel 9.3: Raumladungszonen und Kontakte](#)

### **9.4 Der pn-Übergang**

[9.4.1 Grundsätzliches](#)

[9.4.2 Ströme am pn-Übergang im Gleichgewicht](#)

[9.4.3 Die Kennlinie des pn-Übergangs](#)

[9.4.4 Merkpunkte zu Kapitel 9.4: Der pn-Übergang](#)

### **9.5 Zusammenfassungen zu Kapitel 9**

[9.5.1 Merkpunkte zu Kapitel 9: Halbleiter](#)

[9.5.2 Was man wissen muss](#)



## Ergänzung: 9. Halbleiter

**Hinweis:** Der Inhalt dieses Kapitels ist seit dem Sommersemester 2023 nicht mehr Bestandteil der Lehrveranstaltung "Grundlagen der Materialwissenschaft für Elektro- und Informationstechniker". Dieses Kapitel steht aber für Interessierte hier weiterhin zur Verfügung.

### 9.1 Majoritäten und Minoritäten

#### 9.1.1 Elektronen, Löcher und Massenwirkungsgesetz

##### Bestimmung der Elektronendichte im Leitungsband

Wir beginnen mit einer kleinen Wiederholung:

- Die thermische Energie bei Raumtemperatur ( $k_B T_{RT}$ ) ist **im Mittel 1/40 eV**. Das heißt aber auch, daß sie hin und wieder **lokal** viel höher sein wird. Insbesondere wird sie gelegentlich hoch genug sein, um ein Elektron aus dem Valenzband des **Si** über die Energielücke von **1,12 eV** ins Leitungsband zu heben. Dort hat's genügend freie Plätze; ein Elektron **darf** da hin!
- Wie man sich das mit realen Atomen so vorstellen kann, ist im [Link](#) gezeigt.

Wir ventilieren jetzt ganz offenbar die Frage, wieviele der **Plätze** (= Zustände) im Leitungsband bei der Temperatur **T** **besetzt** sind. Die Antwort darauf gibt immer dieselbe [Fundamentalformel](#):

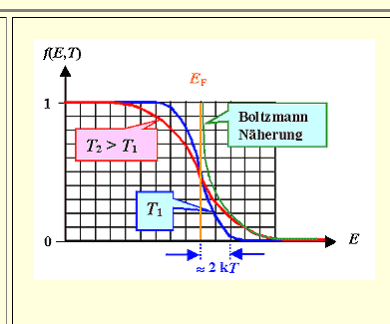
Dichte der Elektronen bei Energie **E** =  
Zahl der vorhandenen Plätze (= Zustandsdichte **D(E)**)  
mal Wahrscheinlichkeit der Besetzung (= **f(E)**: Wert der Fermiverteilung bei **E**).  
Gesamtzahl durch Aufsummieren = Integrieren.

- Weil die Zustandsdichte jedes Materials nahezu unveränderlich ist, ergibt sich die tatsächliche Besetzung der Plätze aus der Fermiverteilung. Also machen wir erst mal eine kurze Wiederholung der Eigenschaften von **f(E)**; was folgt, muß jetzt im Schlaf beherrscht werden!

##### Wiederholung zur Fermiverteilung

- Die Fermiverteilung **f(E; E<sub>F</sub>, T)** gibt die absolute **Wahrscheinlichkeit** dafür, daß ein Platz bei der Energie **E** und Temperatur **T** in einem System von Fermionen (= Elektronen), das durch die Fermienergie **E<sub>F</sub>** charakterisiert wird, **besetzt** ist.
- Ein System, bei dem die Besetzung der verfügbaren Plätze der Fermiverteilung folgt, ist automatisch im **thermodynamischen Gleichgewicht**, d. h. es hat die kleinstmögliche **freie Energie** **G = U – TS** und "tut" dann gar nichts mehr.
- Die Fermiverteilung sieht für alle Systeme zu jeder Zeit und überall im Universum gleich aus:

$$f(E; E_F, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1}$$



- Die **Fermienergie** **E<sub>F</sub>** ist die Energie, bei der gilt: **f(E=E<sub>F</sub>; E<sub>F</sub>, T) = 1/2**. Man darf die Fermienergie auch mit der Energie des letzten besetzten Platzes bei sehr kleinen Temperaturen gleichsetzen; damit läuft man aber hin und wieder in Probleme (z.B. bei Halbleitern und Isolatoren).
- Die Breite der **"Aufweichungszone"**, in der die Fermiverteilung deutlich von 0 oder 1 verschieden ist, beträgt ca. **4 k<sub>B</sub> T**.
- Nur bei **T = 0 K** ist Fermiverteilung exakt gleich 0 oder 1; bei endlichen Temperaturen nähert sie sich diesen Werten asymptotisch an.

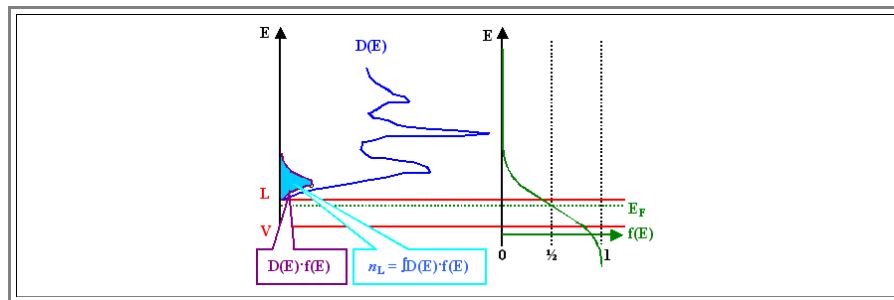
- Die Fermiverteilung ist bzgl. der Fermienergie "punktsymmetrisch":  
 $f(E=E_F - \Delta E; E_F, T) = 1 - f(E=E_F + \Delta E; E_F, T)$ .
- $1 - f(E; E_F, T)$  ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Platz **nicht** besetzt ist.
- Für  $(E - E_F) > 2 k_B T$  kann man die Fermiverteilung durch die **Boltzmann-Näherung** ersetzen:

$$f(E, T) \approx \exp \left( - \frac{E - E_F}{k_B T} \right)$$

Der Einfachheit halber werden wir mit **effektiver Zustandsdichte** und **Boltzmann-Näherung** arbeiten. Wie kommen wir dazu? Für die Dichte der Elektronen im Leitungsband haben wir:

$$n_e^L = \int_{E_L}^{\infty} D(E) \cdot f(E; E_F, T) \cdot dE$$

- Für Puristen: Wir dürfen bis  $\infty$  integrieren, da die Fermiverteilung bei großen Energien sowieso alles auf null setzt. Das sieht man ganz gut in dem folgenden Bildchen:



- Für alle: Man tut gut daran, sich die Zeit zu nehmen, um dieses Bildchen gut zu durchdenken und wirklich gut zu verstehen – und zwar bezüglich seiner Aussage, wie  $n_L$  rechnerisch zustandekommt.

Wir machen uns das Leben einfach und benutzen zwei Näherungen:

- Die **Boltzmann-Näherung**  $f(E; E_F, T) \approx \exp[-(E - E_F)/(k_B T)]$ . Das ist eine gute Näherung, solange die Fermienergie einige  $k_B T$  unter der betrachteten Energie  $E$  liegt.
- Die Näherung der **effektiven Zustandsdichte**. Das ist eine gute Näherung, solange die Fermienergie einige  $k_B T$  unter der betrachteten Energie  $E$  liegt – s.o. Wir ersetzen das Integral dann durch die simple Formel:

$$n_e^L \approx N_{\text{eff}}^L \cdot \exp[-(E_L - E_F)/(k_B T)]$$

- Für die 2. Näherung benutzen wir schlicht die Tatsache, daß ein bestimmtes Integral letztlich eine **Zahl** ist, und die kann man unter den gegebenen Umständen auch wie gezeigt schreiben.
- Anders ausgedrückt: Die letzte Gleichung **definiert** die effektive Zustandsdichte  $N_{\text{eff}}^L$ .

Damit müssen wir jetzt als neuen (und einfacheren) Materialparameter die **effektiven Zustandsdichten**  $N_{\text{eff}}^L, V$  für die verschiedenen Halbleiter bestimmen – getrennt für Leitungs- und Valenzband; statt der Funktion  $D(E)$  nur noch eine **Zahl**.

- Das tun wir durch Nachschauen in der Literatur. Hier sind die wichtigsten **effektiven Zustandsdichten**; für **Si** auch noch mit der (immer vorhandenen) Temperaturabhängigkeit:

Halbleiter	Effektive Zustandsdichte (in $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )	
	Leitungsband	Valenzband
Silizium (Si)	24	15
Germanium (Ge)	10	6
Galliumarsenid (GaAs)	0,5	7
Galliumnitrid (GaN)	0,5	3

T / K	100	200	300	500	1000
Silizium: $N_{\text{eff}}(T)$ (in $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )	4,59	13,0	23,9	51,3	145

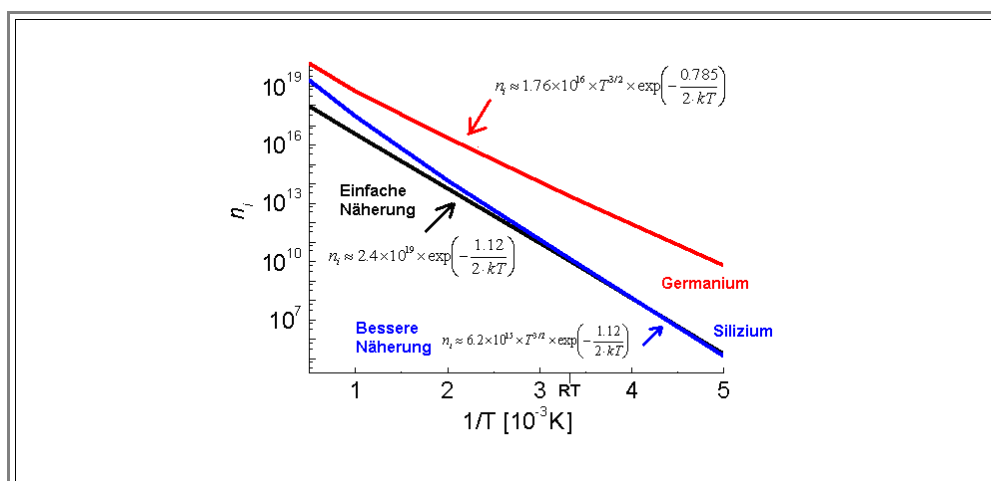
- Wir nehmen zur Kenntnis, daß die effektiven Zustandsdichten im Leitungs- und Valenzband etwas verschieden sind, werden aber, um die Dinge einfach zu halten, diese Unterschiede in Zukunft ignorieren.
- Wir nehmen auch noch gerade so zur Kenntnis, daß man, je nachdem, wo man nachschaut, etwas verschiedene Zahlen findet. Ab und zu wird die Zustandsdichte auch noch mal mit verbesserten Methoden nachgemessen; wenn man es genau wissen will, kommt man also nicht darum herum, erst mal die neueste wissenschaftliche Literatur zu konsultieren.

Wir fassen zusammen: Für die Dichte der Elektronen im Leitungsband haben wir folgenden formelmäßigen Ausdruck:

$$n_e^L \approx N_{\text{eff}}^L \cdot \exp\left(-\frac{E_L - E_F}{k_B T}\right)$$

Schön – aber was bedeutet das, ganz praktisch gesehen?

- Das bedeutet vor allem, daß die Dichte der Elektronen im Leitungsband mindestens **exponentiell mit der Temperatur ansteigt**. In einem **Arrhenius-Diagramm**, das wir für solche Funktionen grundsätzlich nehmen (auch wenn der Vorfaktor  $N_{\text{eff}}$  noch temperaturabhängig ist), sieht das wie unten gezeigt aus.
- Dabei ist eine noch bessere Näherung aufgetragen, bei der die **rechnerische Temperaturabhängigkeit** der eff. Zustandsdichte in der Form  $N_{\text{eff}} = N_{\text{eff}}^* \cdot T^{3/2}$  berücksichtigt ist. Warum in den Boltzmannfaktoren der Gleichungen in der Graphik die Energie der halben Bandlücke steht, wird sich uns gleich noch erschließen.



Das können wir nachrechnen – wir brauchen dazu nur die effektive Zustandsdichte  $N_{\text{eff}}$  und die Fermienergie  $E_F$ .

- Kein Problem. Für  $N_{\text{eff}}$  haben wir Zahlen (siehe oben), und daß die Fermienergie in der Mitte der Bandlücke liegt, schauen wir uns gleich noch genauer an (und werden uns dem auch in einer Übungsaufgabe widmen).
- Bei Raumtemperatur haben wir damit immerhin  $n_e^L = 2,4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \cdot \exp[-1,12 \text{ eV} / (2 \cdot 0,025 \text{ eV})] = 6,6 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$  bewegliche Elektronen im Leitungsband (wir wissen selbstverständlich: Bandlücke von Si = 1,12 eV ( $k_B T_{\text{RT}} = 1/40 \text{ eV}$ ; atomare Dichte =  $5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ). Die Kurve ist oben gezeigt, sie liegt vor allem bei RT relativ zu der besseren Näherung nicht so schlecht.

Damit können wir uns erste Gedanken über die **spezif. Leitfähigkeit**  $\sigma = e \cdot n_e^L \cdot \mu_e$  der Elektronen im Leitungsband machen.

- Fragt sich nur, was die Elektronen im **Valenzband** jetzt tun. Es ist ja *nicht* mehr voll gefüllt und damit "isolierend", denn wir haben dort jetzt genauso viele freie Plätze, wie wir Elektronen im Leitungsband haben.
- Aha!** Alles klar? Falls wir die Leitfähigkeit eines Stücks Si wissen wollen, müssen wir auch die **Leitfähigkeit im Valenzband** betrachten!

## Löcher und die spezifische Leitfähigkeit des Valenzbandes

Ein **voll besetztes** Valenzband hat die Leitfähigkeit **null**. So viel ist sicher.

- Das Valenzband ist aber nicht mehr voll besetzt, falls Elektronen im Leitungsband sitzen. Für jedes Elektron im Leitungsband fehlt eines im Valenzband; wir haben die freien Plätze **bereits früher Löcher** genannt.
- Das bedeutet jetzt aber, daß für jedes Elektron im Leitungsband jetzt auch genau ein Elektron im Valenzband seinen Zustand ändern kann, indem es in ein benachbartes Loch "springt".

Wir werden den "Löchern" noch oft begegnen und uns an sie gewöhnen, hier nehmen wir einfach zur Kenntnis, daß es auch im Valenzband **freie** Ladungsträger gibt, die auf äußere Kräfte reagieren können.

- Ob wir diese **Ladungsträger** "**negativ geladene Elektronen, die in ein Loch hüpfen können**" nennen oder "**positiv geladene Löcher**", ist Geschmackssache.
- Da Geschmäcker verschieden sind, gibt es auch Leute, die zu Löchern **Defektelektronen** sagen.
- Wir werden uns in den Formeln an der englischen Bezeichnung "**holes**" orientieren und den Index "**h**" verwenden (das vermeidet auch jegliche Konfusion mit der Bedeutung "**L** = Leitungsband").
- Ob wir dann sagen, daß sich unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes eine ganze Kaskade von Elektronen bewegt, also ein ganzes irgendwie korreliertes Ensemble von (negativ geladenen) Elektronen, die via Löcher zum Pluspol laufen, **oder** individuelle positiv geladene Löcher zum Minuspol, ist ebenfalls Geschmackssache.

In vornehmen Kreisen ist unbestritten, daß guter Geschmack die unauffällige Eleganz präferiert, das scheinbar Einfache. Das sind hier ganz klar die Löcher. Wir werden also ab sofort folgende Aussage verinnerlichen und anwenden:

**Die freien Plätze im Valenzband heißen Löcher.  
Löcher benehmen sich im Valenzband  
für alle praktischen Zwecke wie  
positiv geladene Elektronen.**

Damit ist klar: Die Leitfähigkeit des Valenzbandes  $\sigma_V$  ist in intrinsischen Halbleitern ungefähr gleich groß wie  $\sigma_L$ , die Leitfähigkeit im Leitungsband. Die gesamte Leitfähigkeit  $\sigma$  des **intrinsischen** Halbleiterkristalls wird damit

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_h = e \cdot \mu_e \cdot n_e + e \cdot \mu_h \cdot n_h \approx 2\sigma_L$$

Nochmal: Obwohl sie so heißen, als ob dort etwas nicht ist, darf man ein Loch als eine Art positiv geladenes Elektron betrachten. (Aber Vorsicht – das macht Löcher nicht zu **Positronen**!)

- In voller Schönheit betrachtet, sind Löcher keine "echten" Teilchen, sondern **Quasiteilchen**: Ein Quasiteilchen ist ein **kollektiver Anregungszustand** in einem System aus vielen, miteinander wechselwirkenden Teilchen; im Fall der Löcher sind das die Elektronen im Valenzband. (Das ist übrigens der tiefere Grund, warum es Löcher **nur** im Valenzband gibt!)

- Aber:** Während Elektronen, wenn sie können, energetisch tiefer sinken, steigen Löcher auf – wie Luftblasen im Wasser!

### Dichte der Löcher im Valenzband

Nachdem wir jetzt die Dichte der Elektronen im Leitungsband kennen, geht es nun um die Frage, wie groß  $n_h$  ist, die Dichte der Löcher im Valenzband.

- Die Antwort ist natürlich sehr einfach: Genauso groß wie die Dichte der Elektronen im Leitungsband, denn für jedes Elektron im Leitungsband ist ja genau ein Loch im Valenzband entstanden.

Nun stellen wir uns aber kurz mal unwissend und fragen, wie man  $n_V$  ausrechnen **würde**, falls man  $n_L$  nicht schon kennt. Die Antwort lautet natürlich so:

**Dichte der **Löcher** bei Energie  $E$  =  
Zahl der vorhandenen Plätze (= Zustandsdichte  $D(E)$ )  
mal Wahrscheinlichkeit der **Nichtbesetzung** (=  $1 - f(E)$ ).  
Gesamtzahl durch Aufsummieren = Integrieren.**

- In Formeln analog zu denen der Elektronen erhalten wir:

$$n_h = \int_{-\infty}^{E_V} D(E) \cdot [1 - f(E; E_F, T)] \cdot dE$$

$$\approx N_{\text{eff}} \cdot \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right)$$

Damit haben wir relativ einfache (Näherungs-)Formeln für die beiden Ladungsträgerdichten.

Allerdings müssen wir, um Zahlenwerte zu erhalten, noch den Wert der Fermienergie  $E_F$  bestimmen.

### Massenwirkungsgesetz und Lage der Fermienergie

Für die bisher betrachteten **perfekten Halbleiterkristalle** stammen alle Elektronen des Leitungsband aus dem Valenzband. Für diese perfekten Halbleiter, die wir ab jetzt **intrinsische Halbleiter** nennen wollen, gilt also:

$$n_e = n_h =: n_i$$

Die offenbar **materialspezifische** Ladungsträgerdichte  $n_i$  nennen wir die **intrinsische Ladungsträgerdichte**.

Intrinsische Ladungsträgerdichten sind temperaturabhängige **Materialparameter**; hier sind mal ein paar (im Zweifel **gemessene**) Werte für Raumtemperatur (RT):

Halbleiter	Ge	Si	GaAs	GaP	C (Diamant)
Energielücke (in eV)	0,661	1,12	1,424	2,26	≈5,5
$n_i(\text{RT})$ (in $\text{cm}^{-3}$ )	$2 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{10}$	$2,1 \cdot 10^6$	2	≈ $10^{-27}$

Wir sehen daran, daß bei einer gegebenen Temperatur die **intrinsische Ladungsträgerdichte**  $n_i$  exponentiell von der **Energielücke**  $E_g$  abhängt: Je größer  $E_g$ , desto geringer  $n_i$ .

Das ist insofern "logisch", weil die Ladungsträger ja die Energielücke überwinden müssen, und die Wahrscheinlichkeit, daß das rein thermisch klappt, wird um so geringer, je größer der Sprung ist.

Was wir uns spätestens jetzt ganz fest merken:

$$\text{Energielücke im Si} = 1,12 \text{ eV} \approx 1 \text{ eV.}$$

Mit den beiden allgemeinen Gleichungen für die beiden Ladungsträgerdichten von oben (und mit bekannten eff. Zustandsdichten) kann man natürlich auch  $n_i$  auch **ausrechnen**. Vorher müssen wir aber die Lage der Fermienergie bestimmen.

Mit der **obigen Formel** haben wir die Dichte der Löcher im Valenzband auch vollkommen unabhängig von unserem Vorwissen, daß diese in perfekten (= intrinsischen) Halbleitern gleich der Dichte der Elektronen im Leitungsband ist. Damit können wir zwei sehr wichtige Schlüsse ziehen – mit Durchführung der Rechnung in einer **Übung**!

1. Multipliziert man die beiden Ladungsträgerdichten, kann man das hier gezeigte **Massenwirkungsgesetz** ableiten:

### Massenwirkungsgesetz

$$n_e \cdot n_h = n_i^2$$

Das machen wir mal in einer Übung, die man unbedingt zumindest anschauen sollte:

## Übungsaufgabe 9.1-1

### Fermienergie und Massenwirkungsgesetz

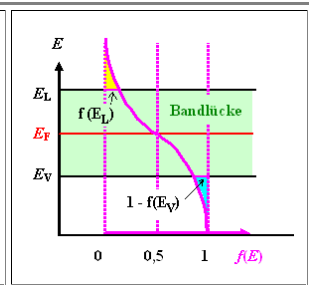
"**Massenwirkungsgesetz**" (**MWG**) ist keine besonders tolle Bezeichnung für obige Gleichung, weil nicht Massen, sondern allenfalls Ladungsdichten wirken. Der Name hat historische Gründe und bezieht sich natürlich auf das Massenwirkungsgesetz der Chemie.

Das **MWG** ist eine unglaublich wichtige Gleichung! Sie erlaubt, die Ladungsträgerdichte in einem Band sehr einfach zu berechnen, sofern man die Dichte im jeweils anderen Band kennt. Das ist für intrinsische Halbleiter zwar trivial, aber nicht mehr für die sehr viel wichtigeren **dotierten** Halbleiter!

2. Die bislang noch "unbekannte" Fermienergie  $E_F$  hat man aus der Übung erhalten durch Gleichsetzen der beiden Ladungsträgerdichten.

Das Ergebnis lautet:

$$E_F = \frac{E_L + E_V}{2}$$



Schaut man die Formel lange genug an, stellt man fest, daß die Fermienergie genau in der Mitte der Energielücke liegt!

Man kann sich das – wie rechts gezeigt – auch graphisch klar machen: Die beiden farbig markierten "Zwickel" der Fermiverteilung in den Bändern müssen gleich groß sein, damit sich gleich große Ladungsträgerdichten ergeben.

Aus Symmetriegründen liegt die Fermienergie, also die Energie, bei der  $f(E=E_F) = 1/2$  ist, in der Mitte der Energielücke.

Das sollte man sich merken, denn mit der graphischen Konstruktion werden wir später viel arbeiten.

Die entscheidende Energiebarriere in der Boltzmann-Näherung ist damit dem Betrag nach immer  $1/2 (E_L + E_V)$ .

Damit bekommen wir für die **intrinsische Ladungsträgerdichte**  $n_i$  (die Gleichungen in der [Abbildung oben](#)):

$$n_h = n_e = n_i = N_{\text{eff}} \cdot \exp\left(-\frac{E_L - E_F}{k_B T}\right) = N_{\text{eff}} \cdot \exp\left(-\frac{2E_L - (E_L + E_V)}{2k_B T}\right) = N_{\text{eff}} \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right)$$

Wir sehen also, daß bei einer gegebenen Temperatur die **Energielücke**  $E_g$  und die **intrinsische Ladungsträgerdichte**  $n_i$  in der Tat exponentiell voneinander abhängen.

Wir sehen aber auch, daß  $n_i$  stark temperaturabhängig ist (siehe auch dazu die [obige Abbildung](#)).

### Intrinsische Leitfähigkeit

Zuletzt bleibt noch die Frage nach der tatsächlichen Leitfähigkeit, die uns die intrinsische Ladungsträgerdichte beschert. Weil  $n_i$  stark temperaturabhängig ist, gilt das folglich auch für die intrinsische Leitfähigkeit.

Die  $n_i$ -Angaben in der obigen Tabelle gelten für Raumtemperatur; verglichen mit der Ladungsträgerdichte von Metallen, sind das eher kleine Werte. Dementsprechend klein ist auch die resultierende Leitfähigkeit – trotz der z. T. deutlich größeren Beweglichkeit  $\mu$  von Halbleitern (weniger Kristalldefekte). Daher gilt:

**Die meisten intrinsischen Halbleiter sind Isolatoren!**

Eine merkliche Leitfähigkeit setzt erst ein, wenn die Temperatur so groß wird, daß sehr viele Elektronen den Sprung vom Valenz- ins Leitungsband schaffen. Das ist der Fall, sobald die Aufweichungszone so groß ist wie die Bandlücke; die Situation oben bei den in die Bänder hineinragenden "Zwickeln" der Fermiverteilung ist bereits so gezeichnet.

Diese Situation bekommt einen eigenen Namen: Es handelt sich um den Fall der **Eigenleitung**. In Formeln gilt: Eigenleitung setzt voraus, daß

$$4 k_B T \quad E_g$$

Frage an alle: Ab welcher Temperatur tritt bei Silizium Eigenleitung auf? – Wer diese Frage richtig beantwortet (dafür genügt bereits eine einfache Überschlagsrechnung im Kopf), versteht sofort, vor was für einem großen Problem man bei der Nutzung von Halbleitern steht, bzw. warum man um das Dotieren von Halbleitern nicht herumkommt.

## Fragebogen

### Schnelle Fragen zu 9.1.1

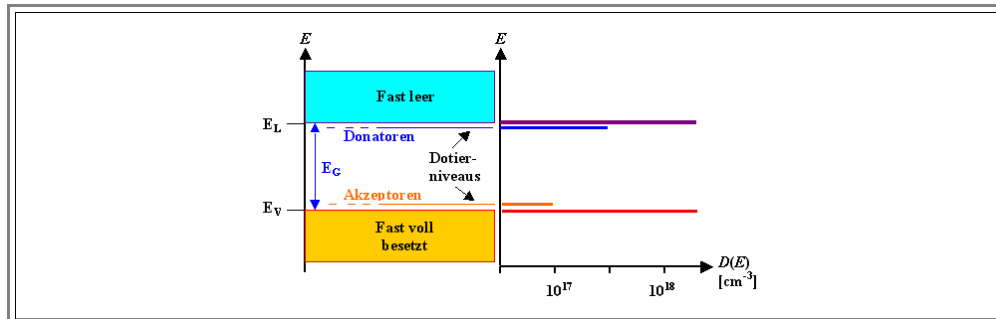


## 9.1.2 Dotieren und die Fermienergie

### Dotieren von Halbleitern und Wichtigkeit der Fermienergie

Technisches Dotieren erfolgt in **Si** durch die Substitution eines **Si**-Atoms entweder durch die fünfwertigen Elemente **P** und **As** oder durch das dreiwertige Element **B**.

- Einziger Zweck ist, eine genau definierte Dichte (per  $\text{cm}^3$ )  $N_{\text{Dot}}$  an Zuständen für Elektronen dicht an den **Bandkanten** zu erzeugen. Das sieht schematisch dann so aus:



Wo immer ein Dotieratom ins Kristallgitter eingebaut ist, hat sich die Welt für die Elektronen geändert. Die dort vorhandenen Zustände können sich von denen im perfekten Kristall unterscheiden – warum auch nicht?

- Insbesondere können, und bei den drei genannten Dotierelementen werden, wohl definierte Energieniveaus in der Energielücke auftreten. Bei Dotierelementen sind diese Energieniveaus *per definitionem* dicht an den Bandkanten – der Abstand liegt rund und roh um die **50 meV**.
- Was Dotierelemente können, können auch Defekte *aller Art*: Sie bewirken Energieniveaus "*aller Art*". Sind diese Niveaus mehr in Bandmitte, spricht man von "deep levels", tiefen Niveaus, **tiefen Störstellen** – oder auch gleich von Dreck und nutzlosem Material, denn diese Niveaus wirken verheerend (was wir aber jetzt noch nicht im Detail verstehen können).

Es ist qualitativ leicht einzusehen, daß fünfwertige Elemente wie **P** und **As** ein zusätzliches Energieniveau dicht an der Leitungsbandkante einfügen, während das dreiwertige Element **B** ein zusätzliches Niveau dicht oberhalb der Valenzbandkante einführt.

- **P** und **As** bringen **5** äußere Elektronen ein, können aber nur **4** davon in die Bindung mit den benachbarten **Si**-Atomen investieren. Das **5.** Elektron, sozusagen die Mitgift des **P**-Atoms für die Ehe mit dem **Si**-Kristall, ist nur noch lose an sein **P**-Atom gebunden, ein bißchen Energie (ca. **50 meV**) reicht schon, um es ins **Leitungsband** des **Si** zu heben. Dort ist es jetzt ein Leitungsbandelektron wie jedes andere auch, frei beweglich und nicht mehr am **P**-Atom lokalisiert. Im [Link](#) kann man sich das schematisch illustriert ansehen.
- Das Phosphoratom ist nach Verlust seines **5.** Elektrons jetzt einfach positiv geladen (**P<sup>+</sup>**). Im Gegensatz zu seinem negativ geladenen Elektron, das sich im Leitungsband herumtreibt, ist es aber **ortsfest** und kann sich (bei **RT**) nicht bewegen. Daher ist es kein **Ion** im eigentlichen Sinn; im allgemeinen Sprachgebrauch wird es aber trotzdem gelegentlich so genannt.
- Das **B**-Atom bringt nur **3** Elektronen ein; eine der vier Bindungen zu den **Si**-Nachbarn kann deshalb nicht mit zwei Elektronen gefüllt werden. Anders ausgedrückt, das **B**-Atom hat ein **Loch** als Mitgift für die Ehe mit dem **Si**-Kristall. Diese Loch ist nur lose gebunden. Ein bißchen Energie (ca. **50 meV**) reicht schon, um es ins **Valenzband** des **Si** zu "heben". Dort ist es jetzt ein Valenzbandloch wie jedes andere auch, frei beweglich und nicht mehr am **B**-Atom lokalisiert.
- Die Symmetrie ist offensichtlich. Was "wirklich" passiert, ist natürlich, daß ein Elektron aus dem Valenzband auf das vom **B**-Atom eingebrachte Dotierniveau dicht oberhalb der Valenzbandkante springt. Im Ausgangszustand (neutrales **B**-Atom) ist dieses Niveau ja unbesetzt.
- Das Loch ist jetzt im Valenzband und das Bor-Atom hat ein Elektron abgekriegt – es ist jetzt also einfach negativ geladen, gewissermaßen ein "ortsfestes Bor-**Ion**" **B<sup>-</sup>**. Im [Link](#) kann man sich das schematisch illustriert ansehen.

Im obigen Bild ist das alles schematisch so eingezeichnet.

- Wir haben ein zusätzliches Niveau an der Stelle, an der das Atom sitzt. Da uns das aber zu viel Zeichenarbeit abverlangt, ziehen wir einfach einen ganzen Strich quer durch. Auf jeder halbwegs vernünftigen Längenskala würden die Dotieratomniveaus sowieso dicht an dicht sitzen.
- Den Abstand zu den jeweiligen Bandkanten zeichnen wir aber unverhältnismäßig groß – sonst können wir bei eindlicher Strichstärke keine **zwei** Linien sehen.
- Die effektiven Zustandsdichten kennen wir auch; sie sind (ausnahmsweise) zusätzlich eingezeichnet. An den Bandkanten haben wir die **effektiven Zustandsdichten des Siliziums** (hier um die  $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ), die Dotieratome bringen pro Atom genau einen Zustand ein, die effektive (oder auch exakte) Zustandsdichte ist also identisch zu der von uns *technisch* bestimmten Dichte  $N_{\text{Dot}}$  der Dotieratome. Deswegen kennen wir sie!



Im Beispiel des Bildes sind es  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  **Donatoren** (=P oder As) und  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  **Akzeptoren** (=B).

Damit haben wir zwei neue Fachwörter, die wir unbedingt kennen müssen:

**Donatoren** können ein Elektron ins **Leitungsband** abgeben (ein Donator gibt was her).

Das zugehörige Energieniveau sitzt dicht unterhalb der Leitungsbandkante.

**Akzeptoren** können ein Elektron aus dem Valenzband aufnehmen (ein Akzeptor nimmt etwas an), wodurch ein Loch im **Valenzband** entsteht.

Das zugehörige Energieniveau sitzt dicht oberhalb der Valenzbandkante

Selbstredend gilt das hier am Beispiel des **Si** Ausgeführte für **alle** Halbleiter.

Allerdings müssen wir für jeden Halbleiter die geeigneten Dotierdefekte oder Dotieratome finden. Das ist nicht immer leicht oder überhaupt möglich. Falls wir geeignete Defekte haben, müssen wir immer noch Mittel und Wege finden, um die richtigen Mengen an die richtigen Stellen zu bringen.

Dotieren ist der Dreh- und Angelpunkt der **Halbleitertechnologie**, **aber**: it ain't easy, man!

Wir haben nur noch zwei Fragen:

**Wieviele Plätze der Dotierniveaus sind jetzt eigentlich mit Elektronen (oder Löchern) besetzt?**

**Und wie wirkt sich das auf die Besetzung der Plätze im Valenz- und Leitungsband aus?**

In andern Worten: Wir wollen wissen, wo genau die Fermienergie jetzt liegt.

Warum das so wichtig ist, machen wir uns an einem Stück Silizium (mit nahezu perfekter Materialqualität) klar, aus dem man eine integrierte Schaltung, einen Chip, machen kann. Wir wissen bereits:

Die Bandlücke  $E_g = 1,12 \text{ eV}$  ist eine **Materialkonstante**.

Die Zustandsdichtefunktion  $D(E)$  oder die daraus ableitbare effektive Zustandsdichte  $N_{\text{eff}}$  ist eine **Materialkonstante**.

Die **intrinsische Ladungsträgerdichte**  $n_i = N_{\text{eff}} \cdot \exp[-E_g/(2k_B T)]$  im Valenz- und Leitungsband ist eine **Materialkonstante**.

Wir müssen aber technisch irgendwas mit dem Silizium tun, damit ein **IC** daraus wird, wir müssen seine Eigenschaften (lokal) ändern. Die drei oben genannten Parameter sind aber unabänderliche Konstanten – was bleibt?

Es bleiben **2** Möglichkeiten:

**1. Wir dotieren den Halbleiter gezielt und ändern dadurch die **Fermienergie**  $E_F$  so, wie wir das wollen.**

**2. Wir verdrecken den Halbleiter unabsichtlich und ändern die Fermienergie  $E_F$  **und** die Minoritätsladungsträgerlebensdauer  $\tau$  irgendwie.**

Aha! Noch'n Parameter, der bisher nicht vorkam – die **Minoritätsladungsträgerlebensdauer**. Wir werden in Kürze lernen, was das bedeutet.

Das war's dann aber. Es bleibt bei diesen zwei technisch manipulierbaren Parametern; es wird auch sonst kein neuer mehr kommen.

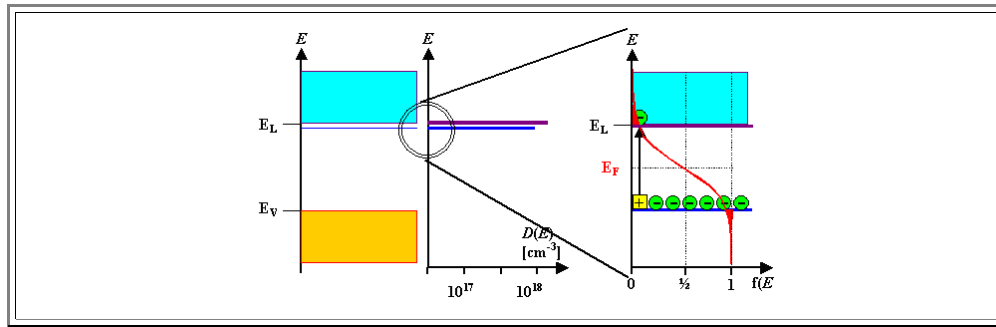
Die Fermienergie ist spätestens jetzt der zentrale Begriff der Halbleiterei. Auch wenn sie zunächst unanschaulich und abstrakt erscheint, bleibt keine Wahl: man muß die Fermienergie in Halbleitern einfach verinnerlichen!

### **Lage der Fermienergie in dotierten Halbleitern und Ladungsträgerdichte in den Bändern**

Wir können die Lage der Fermienergie halbwegs richtig **ohne Rechnen** und nur durch Nachdenken herausfinden.

Dazu betrachte wir zunächst ein Stück **Si** bei  $\approx 0 \text{ K}$ , das nur **Donatoren** in einer Dichte  $N_D$  enthält, die ungefähr der effektiven Zustandsdichte des Leitungsbands von  $\approx 4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  entspricht.

Das sieht dann in Anlehnung an das Bild oben so aus:



Bei  $T \approx 0 \text{ K}$  sitzen alle Elektronen bei ihren Atomen – das Valenzband ist voll, das Leitungsband ist leer, und alle Dotieratome haben ihr 5. Elektron auf dem Niveau dicht unterhalb des Leitungsbandes sitzen.

- Wir erhöhen jetzt die Temperatur ein kleines bißchen – gerade so weit, daß einige wenige Elektronen des Donatorniveaus ins Leitungsband wechseln können, aber Elektronen aus dem Valenzband das noch nicht schaffen. Im Bild ist das für **ein** Elektron gezeigt. Wir haben jetzt **1** bzw. ein bißchen allgemeiner  $n_L$  Elektronen im Leitungsband und  $n_L = N_D^+$  unbesetzte Plätze auf dem Donatorniveau und damit  $N_D^+$  positiv geladene Donatoren – und immer noch ein volles Valenzband.
- Wir haben auch – wie immer – für die jeweiligen Dichten die Beziehung  $n_L = N_{\text{eff}} \cdot f(E_L)$  und  $N_D^+ = N_D \cdot \{1 - f(E_D)\}$ .
- Das bedeutet, daß die beiden roten "Zwickel" im obigen Bild (rechts) ungefähr gleichgroß sind – und damit **muß** die Fermienergie ungefähr in der Mitte zwischen Leitungsbandkante und Donatorniveau liegen! Für das folgende nehmen wir mal an, daß sie **genau in der Mitte liegt**.

Damit können wir für tiefe Temperaturen, bei denen noch kaum Elektronen aus dem Valenzband es ins Leitungsband schaffen, für die Ladungsträgerdichte im Leitungsband schreiben:

$$n_L(\text{Dot}) \approx N_D \cdot \exp\left(-\frac{E_L - E_D}{2k_B T}\right)$$

- Wie groß ist jetzt die Dichte  $n_V$  der Löcher im Valenzband? Nach dem, wie wir uns das überlegt haben, **gleich null**. Aber halt mal – wir hatten dafür doch schon eine **völlig allgemeine Gleichung** namens **Massenwirkungsgesetz** :

$$n_V = \frac{n_i^2}{n_L}$$

- Durch Dotieren haben wir  $n_L$  jetzt viel größer gemacht als im intrinsischen Fall. Damit wird  $n_V$  jetzt viel kleiner – das ist genau das, was die Formel sagt.

Zeit für einen neuen Eintrag im Halbleiterwörterbuch: Falls wir Halbleiter dotieren, ist die Dichte der Elektronen im Leitungsband und die der Löcher im Valenzband **nicht** mehr gleich groß, sondern (sehr) verschieden. Wir definieren:

- 1. Wir nennen **alle** Halbleiter, die **mehr** Elektronen im Leitungsband als Löcher im Valenzband haben **"n-dotiert"** oder **n-leitend**, bei einem bestimmten Material (hier: Silizium) auch einfach **n-Si**, da **negative** bewegliche Ladungen überwiegen.
- Den umgekehrten Fall (mehr Löcher als Elektronen) nennen wir **"p-dotiert"** oder **p-leitend**, bei einem bestimmten Material (hier: Silizium) auch einfach **p-Si**, da **positive** bewegliche Ladungen überwiegen.
- Achtung:** Eine n- oder p-Dotierung bedeutet **nicht**, daß ein Material als Ganzes negativ oder positiv geladen ist!!
- Achtung:** Es kommt hier auf die korrekte Groß-/Kleinschreibung an, denn "p-dotiert" bzw. "p-Dotierung" bedeutet etwas anderes als "P-dotiert" bzw. "P-Dotierung"! Letzteres ist "Dotierung mit P = Phosphor", und im Silizium ist das ein Fall von n-Dotierung!
- 2. Wir nennen diejenigen Ladungsträger, die die Mehrheit haben, die **Majoritätsladungsträger** oder kurz **Majoritäten**. Die anderen sind dann die **Minoritätsladungsträger** oder kurz **Minoritäten**.
- In Kurzform für **Silizium** (und **nur** für Silizium):

**Donatoren: P und As  $\Rightarrow$  n-Si**

$\Rightarrow$  **Majoritäten** sind Elektronen im Leitungsband. **Minoritäten** sind Löcher im Valenzband.

**Akzeptor: B  $\Rightarrow$  p-Si**

$\Rightarrow$  **Majoritäten** sind Löcher im Valenzband. **Minoritäten** sind Elektronen im Leitungsband.

Jetzt kommen die Fragen:

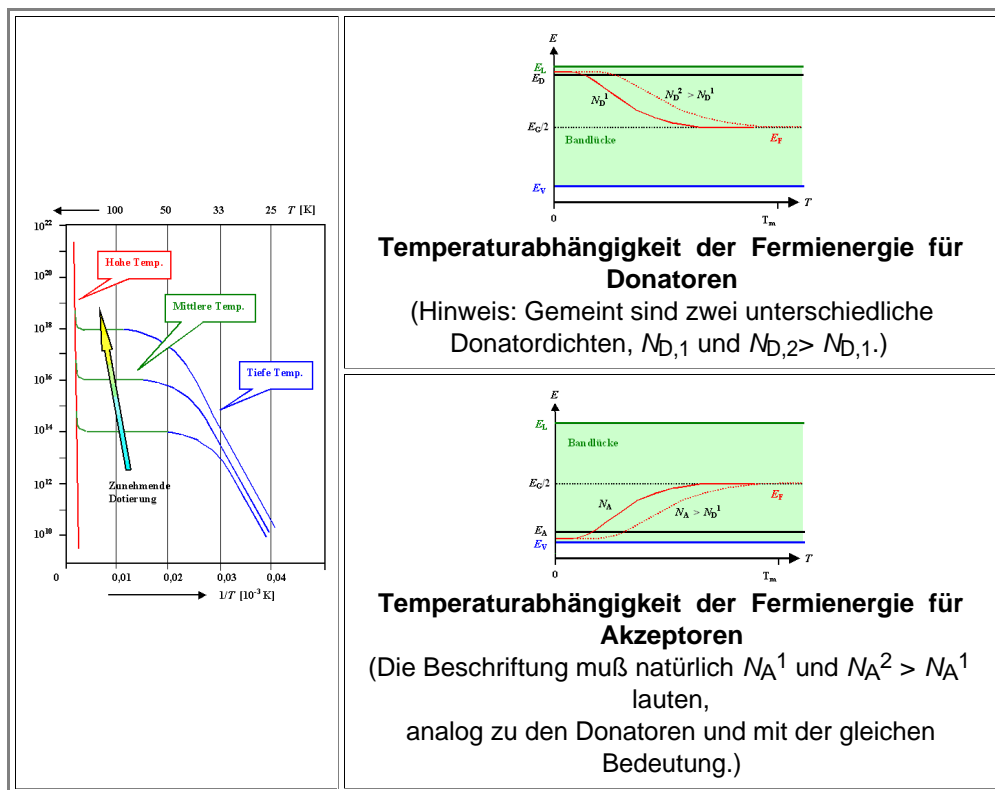
**Frage 1.** Wie lange gilt denn die oben gemachte Näherung, daß nur Elektronen vom Donatorniveau es ins Leitungsband schaffen? Wenn man die Temperatur immer mehr erhöht, werden irgendwann ja auch mal nennenswerte Mengen an Elektronen vom Valenzband "hochgeschickt", die Konzentration ist dann höher als berechnet.

- Dieselbe Frage, nur anders formuliert: Wie ändert sich die Lage der Fermienergie mit der Temperatur? Denn woher auch immer die Elektronen im Leitungsband kommen, es gilt  $n_L = N_{\text{eff}} \cdot \exp[-(E_L - E_F)/(k_B T)]$ . Soll die Konzentration  $n_L$  größer werden als mit der Näherung [von oben](#) berechnet, muß die Fermienergie ...?
- Zeit für [eine Übung](#). (Hinweis: Solange die Fermienergie oberhalb des Donatorniveaus liegt, sind noch nicht alle Donatoratome umgeladen worden, d. h. noch nicht alle Donatorelektronen ans Leitungsband abgegeben worden.)
- Wir nehmen gleich noch mit, daß die Beantwortung der Fermienergiefrage für **alle** Dotierungen und **alle** Temperaturen usw. die Frage nach der Ladungsträgerkonzentration beantwortet.

**Frage 2.** Wie funktioniert p-Dotierung?

- Die Antwort ergibt sich aus der nächsten [schnellen Übung](#).

Um eine lange Geschichte kurz zu machen, hier die Antwort auf **Frage 1**:



Die linke Graphik ist extrem wichtig. Deshalb erarbeiten wir sie uns in einfacher (und ungefährender) Weise in einer Übungsaufgabe:

## Übungsaufgabe 9.1-2

Ladungsträgerdichte und Temperatur

Die rechte Graphik zeigt, was die Fermienergie als Funktion der Temperatur so treibt. Es ist nicht so schwer zu verstehen, leider kann man das nicht analytisch rechnen. Wie's geht, ist für Interessenten in einem [eigenen Modul](#) gezeigt.

- Wir nehmen einfach nur so zur Kenntnis, daß in **Si** die **Majoritäts** ladungsträgerdichte in einem vernünftigen Temperaturbereich in hinreichend guter Näherung schlicht identisch ist zur Dotierstoffkonzentration!

- Warum? Weil beim **Silizium** es glücklicherweise gerade so läuft, daß um die Raumtemperatur herum die Donatoren ihre Elektronen fast zu **100 %** schon ins Leitungsband geschickt haben, aus dem Valenzband aber noch nicht viel "hochkommt". Das passiert erst bei  **$T > 100\text{ °C}$** . In Halbleitern mit anderen Energielücken ist das anders!
  - Dies bedeutet, daß im interessanten Temperaturbereich die Ladungsträgerdichte sowohl halbwegs konstant ist als auch durch Dotieren genau eingestellt werden kann – und das sind genau die Anforderungen, die die Halbleitertechnik nun mal stellt!
- ⚡ Für uns bedeutet das: Wir benutzen **ab sofort** nur noch zwei extrem simple und extrem wichtige Gleichungen für die Ladungsträgerdichte:

$$\begin{aligned}n_{\text{Maj}} &= N_{\text{Dot}} \\ n_{\text{Min}}(T) &= \frac{n_i^2(T)}{N_{\text{Dot}}}\end{aligned}$$

- ⚡ Jetzt fehlt uns nur noch **eine** wichtige Grundgleichung; die werden wir uns schon im nächsten Modul verschaffen.

[Fragebogen](#)

Schnelle Fragen zu 9.1.2

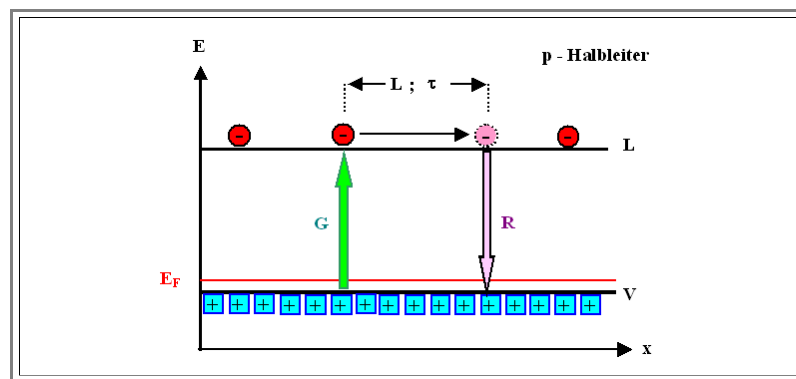
### 9.1.3 Generation, Rekombination, Lebensdauer und Diffusionslänge

#### Generations- und Rekombinationsrate

Als wir uns im Zusammenhang mit "[Random Walk](#)" mit Besoffenen beschäftigt haben, kam der Begriff der [Lebensdauer](#) zum ersten Mal hoch.

- Das war die Zeit, die zwischen Beginn des "random walk" lag (Start = **Generation** des statistisch herumirrenden Teilchens; z. B. Verlassen der Kneipe) und dem Ende (z. B. durch Aufgelesen werden von der Polizei). Das setzen wir jetzt um auf unsere Elektronen und Löcher.
- Dazu haben wir zunächst den Elementarprozeß der Erzeugung oder der **Generation** eines Elektron-Loch-Paares, der darauf folgenden Wanderung durch das Kristallgitter und der dann nach einer (mittleren) Zeit  $\tau$ , die wir **Lebensdauer** genannt haben, erfolgenden Wiedervereinigung von Loch und Elektron; einen Prozeß, den wir **Rekombination** nennen.
- Generation** und **Rekombination** sind neben der **Dotierung** der Schlüssel zur Halbleiterphysik und -technik; wir müssen uns damit befassen.

Wir betrachten das mal im Banddiagramm. Wir führen dazu eine Bildbetrachtung durch und interpretieren den unten gezeigten Lebenslauf einer **Minorität** in einem **p-Typ**-Halbleiter.



Aus einer eingehenden Kontemplation dieses Bildes lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen:

- Es enthält **redundante Information**. Sowohl die Lage der Fermienergie als auch die symbolisch eingezeichneten Majoritätsladungsträger "Löcher" als auch die Beschriftung sagen alle dasselbe: Wir haben einen **p-Typ-Halbleiter** vor uns.
- Das Verhältnis Majoritäten : Minoritäten ist ungefähr **4 : 1**. Damit hätten wir nur eine sehr schwache Dotierung. Es liegt damit nahe, daß der Künstler die Zahl der Löcher und Elektronen **symbolisch** meint. Denn ein realistisches Verhältnis von z. B. **1.000.000 : 1** ist in dieser Kunstform offenbar nicht darstellbar.
- Im linken Bereich ist ein **Generationseignis** zu sehen. Während der neu erzeugte Minoritätsladungsträger – das **Elektron** – eindeutig zu identifizieren ist, bleibt der zugehörige Majoritätsladungsträger "Loch" anonym, er ist in der Masse der anderen Löcher nicht zu identifizieren. Der Künstler will wohl einen Hinweis darauf geben, daß sich bei der Generation eines Ladungsträgerpaares bei den **Majoritäten** so gut wie nichts ändert, während bei den **Minoritäten** die Änderungen deutlich spürbar sind.
- Im Zentrum des Bildes folgen wir dem Schicksal des frisch generierten **Minoritäts**ladungsträger. Nachdem er sich eine Länge  $L$  von seinem Geburtsort entfernt hat, geht er durch **Rekombination** wieder ins Nirwana ein – das Elektron ist (im Leitungsband) spurlos weg. Wiederum fehlt jeder Hinweis auf den Rekombinationspartner aus der Masse der Löcher. Darüber hinaus ist der dreidimensionale "random walk" in minimalistischen Manier auf einen Pfeil reduziert.
- Es läßt sich noch ein letzter Hinweis auf die Vorgänge in und zwischen den Bändern finden: **Alle** Minoritäten (und auch die Majoritäten) sind sich völlig gleich – wir sehen rote Kreise, die für sich genommen völlig ununterscheidbar sind.

Soviel Information steckt in einem simplen Banddiagramm – man muß sie nur zu interpretieren wissen! Nüchtern betrachtet, nehmen wir jetzt folgende Punkte zur Kenntnis:

- Ganz offensichtlich ist das, was sich bei den **Minoritäten** abspielt, viel wichtiger als die Vorgänge bei den Majoritäten. Denn jede Änderung bei Ladungsträgerkonzentrationen bewirkt bei den Minoritäten immer sehr viel größere Abweichungen vom Gleichgewicht als bei den Majoritäten. Und es sind immer die Abweichung vom Gleichgewicht, die Reaktionen aller Art antreiben!
- Obwohl wir bisher immer nur **einen** Generationsvorgang mit anschließender Rekombination betrachtet haben, sollte uns doch klar sein, daß, wenn **ein** wie auch immer generiertes Elektron nach einer Zeit  $\tau$  rekombiniert, solches dann notwendigerweise analog für **alle** Elektronen gilt! Denn **alle** Elektronen sind gleich und keine sind gleicher!

Damit würden praktisch **alle** Minoritätsladungsträger nach ein paar Lebensdauern  $\tau$  verschwunden sein (denn die "Abbaurate" folgt natürlich dem allgemeinen Gesetz zum [Zerfall angeregter Zustände](#)). Die **Rekombinationsrate**  $R$ , d.h. die Zahl der pro Sekunde (und  $\text{cm}^{-3}$ ) rekombinierenden Minoritätsladungsträger, ist damit einfach

$$R = \frac{n_{\text{Min}}}{\tau}$$

Zeit für eine kleine [Übung](#).

Da aber im **Gleichgewicht** die Konzentration aller Ladungsträger konstant ist, können wir eine erste, sehr wichtige Schlußfolgerung ziehen:

Im Gleichgewicht ist die **Generationsrate**  $G$ , d.h. die Zahl der pro Sekunde (und  $\text{cm}^{-3}$ ) generierten Minoritätsladungsträger, genau gleich groß wie die **Rekombinationsrate**, d.h.

$$G_{\text{GG}} = R_{\text{GG}} = \frac{n_{\text{Min}}}{\tau}$$

Das läßt sich leicht verstehen: Wenn von einem Bankkonto ein bestimmter Betrag pro Zeiteinheit abgehoben wird – z.B. **1 € pro Tag** oder **1 000 000 € pro Tag** –, dann wird der Kontostand (im Mittel) nur dann konstant bleiben (im Mittel), wenn genau soviele Geld pro Zeiteinheit überwiesen wird.

Das Beispiel paßt genau! Und es sagt uns darüberhinaus ganz plastisch, daß aus der Größe der Ab- und Zuflüsse kein wie auch immer gearteter Schluß auf den **Kontostand** gezogen werden kann, wie auch umgekehrt ein wie auch immer gearteter unveränderter Kontostand nichts über die **Höhe** der Zu- und Abflüsse aussagt.

Damit haben wir im (nur so rumliegenden) Halbleiter nicht nur ein **Gleichgewicht**, wir haben immer ein **dynamisches Gleichgewicht**.

Jeder Minoritätsladungsträger wird irgendwann (und irgendwo) generiert, läuft (im Mittel) eine Diffusionslänge durch den Kristall und verschwindet dann wieder durch Rekombination.

Das gilt natürlich im Prinzip auch für die Majoritätsladungsträger. Von denen ist aber die weitaus überwiegende Anzahl im (dynamischen) Gleichgewicht mit den **Dotieratomen**, und die paar, die sich mit Minoritäten abgeben, spielen für die Gesamtanzahl keine Rolle.

## Lebensdauer, Diffusionslänge und Beweglichkeit

Schauen wir uns das Ganze noch etwas genauer an. Wir wiederholen obige Aussage mal etwas ausführlicher:

Jeder Minoritätsladungsträger wird generiert und läuft dann (im Mittel) eine **Diffusionslänge**  $L$  durch den Kristall. Dazu braucht er (im Mittel) die Zeit  $\tau$ , die wir ab jetzt **Minoritätsladungsträgerlebensdauer** oder kurz **Lebensdauer** nennen, und verschwindet dann wieder durch Rekombination.

Der Zusammenhang zwischen Lebensdauer und Diffusionslänge ist dabei [wie bei jedem "Random walk"](#) durch die folgende Beziehung gegeben:

$$L = (D \cdot \tau)^{1/2} = (\mu_{\text{B}} T / e \cdot \tau)^{1/2}$$

$D$  ist dabei der **Diffusionskoeffizient** der Elektronen oder Löcher, den wir über die [Einstein-Smoluchowski-Beziehung](#) auch durch die Beweglichkeit  $\mu$  ausdrücken können.

Den **Diffusionskoeffizienten** der Elektronen oder Löcher haben wir schon mal [kurz kennengelernt](#), er ist einfach mit den Stößen und damit mit dem "Random Walk" gekoppelt.

Da wir  $\mu$  jetzt [kennen](#), kennen wir jetzt auch  $D$ . Damit können wir bei Kenntnis von  $L$  oder  $\tau$  die jeweils andere Größe berechnen.

Es bleibt noch, eine etwas quantitativere Vorstellung davon zu bekommen, wie groß  $L$  oder  $\tau$  in einem gegebenen Material sein wird.

Hier kommt jetzt etwas vollständig Neues: Es gibt bezüglich dieser Frage zwei Sorten von Halbleitern:

**Direkte Halbleiter:**  $L$  und  $\tau$  sind *klein* (ungefähr ns /  $\mu\text{m}$ )  
Bei der Rekombination eines Elektron-Loch-Paares entsteht **Licht**  
mit  $h\nu = E_g$ .  
**Indirekte Halbleiter:**  $L$  und  $\tau$  sind *groß* und stark defektabhängig  
(ungefähr  $\mu\text{s} \dots \text{ms}$  / 500  $\mu\text{m}$ )  
Bei der Rekombination eines Elektron-Loch-Paares entsteht (fast) nur  
*Wärme*.

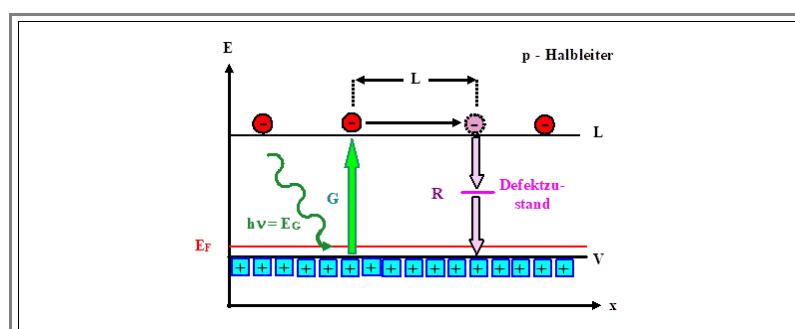
Die gebräuchlichen Halbleiter ordnen sich in diese Schema (direkt/indirekt) so ein (zur Erbauung mit noch ein paar mehr Daten):

Material	Si	Ge	GaAs	InP	InSb	GaP	GaN	SiC	Diamant
<b>Kristall</b>									
Kristallstruktur	Dia- mant	Dia- mant	Dia- mant	Dia- mant	Dia- mant	Dia- mant	Wurtzit (hex.)	viele Varianten, kub./hex./rhom.	Dia- mant
Gitterkonstante [nm]	0,5431	0,565	0,565	0,587	0,648	0,545	a=0,319 c=0,518	a=0,30 c viele Werte	0,357
<b>Einige Zahlen zu Ladungsträgern</b>									
Energielücke [eV]	1,12	0,66	1,42	1,35	0,17	2,26	3,4	2,39–3,26	5,47
Typ	indirekt	indirekt	direkt	direkt	direkt	indirekt	direkt	indirekt	indirekt
$N_{\text{eff}}$ in L [ $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ]	28 (32)	10,4	0,47	0,54	0,042				
$N_{\text{eff}}$ in V [ $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ]	10 (18)	6	7	2,9					
$n_i$ [ $10^6 \text{ cm}^{-3}$ ]	6 600 13.000	20.000.000	2,2	5,7					
Beweglichkeit (undotiert) [ $\text{cm}^2/(\text{Vs})$ ]									
$\mu_n$	1 500	1.900	8.500	5.000	80.000	300		500–1.000	200–2.200
$\mu_p$	450	3.900	450	200	1.250	150		20–50	1.800–2.100
Lebensdauer [ $\mu\text{s}$ ]	2500		0,01	0,005					
<b>Dielektrische Eigenschaften</b>									
Dielektrizitätskonst.	11,9	16	13,1	12,4	17,7	11,1		9,7–10	5,5
Durchbruchsfeldstärke [kV/cm]	300		350	400					

● Traurig, traurig: Unser Hauptmaterial **Si** ist für die **Optoelektronik** nicht geeignet – es *kann* kein Licht rauskommen, wenn man Strom durchschickt!

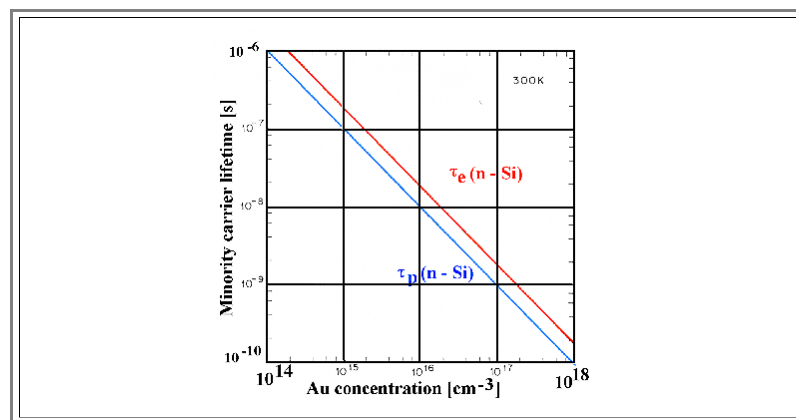
Die Frage, die sich jetzt aufdrängt, ist klar: Warum, o Herr, hast du *zwei* Sorten gemacht?

● Die Antwort ist einfach, nur die Begründung liegt weit jenseits unserer Möglichkeiten. Schauen wir uns das obige Bild noch mal für den Spezialfall der Generation per Licht in *indirekten* Halbleitern an. Dabei beachten wir, daß, was immer auch passiert, der Energie- *und* der Impulserhaltungssatz *immer* befriedigt werden. Ersteren haben wir schon mehrfach bemüht, letzteren noch nicht.





- Bei der Generation im obigen Beispiel ist der Energierhaltungssatz befriedigt, wenn das Photon mindestens die Energie der Bandlücke  $E_g$  mitbringt. Der Impulserhaltungssatz ist auch ohne Probleme machbar (müssen wir einfach glauben). Das gilt bei der Generation sowohl für *direkte* als auch für *indirekte* Halbleiter.
  - Bei der Rekombination kommt der große Unterschied. In *direkten* Halbleitern kann sie problemlos erfolgen, sobald ein Elektron am selben Ort auf ein Loch trifft. Die Energie geht in die Erzeugung eines Photons, und der Impulshaltungssatz macht keine Probleme – im Gegensatz zu den indirekten Halbleitern!
  - Wenn in einem *indirekten* Halbleiter ein Junge auf ein Mädchen trifft... sorry: ein Elektron auf ein Loch – passiert gar nichts! Bei einer Rekombination würde der Impulserhaltungssatz verletzt werden, und das geht nicht, also passiert nichts.
  - Die beiden brauchen einen Vermittler, einen dritten Partner, der auch Impuls aufnehmen kann. Das sind Defekte mit Zuständen im Bandgap. Die Rekombination findet dann schematisch so wie eingezeichnet statt.
  - Damit ist die Rekombination schwierig. Die Teilchen müssen lange wandern, bis sie am *selben* Ort ein Gegenteilchen *und* den dritten Partner finden. Lebensdauer und Diffusionslänge sind groß; Licht kommt keines raus.
- Wie groß oder klein *genau* sind denn  $L$  und  $\tau$ ? Das ist eine der "guten" Fragen, die nicht so leicht zu beantworten sind. Wer sich traut, schaut via Link in eine [Vorlesung für Fortgeschrittene](#), der Rest (*und* die Mutigen) merkt sich nur einen einzigen Zusammenhang:
- Die Lebensdauer in *indirekten* Halbleitern, insbesondere also in *Silizium*, ist extrem sensitiv auf Kristallgitterdefekte, insbesondere auf *atomare Fehlstellen*. Wir schauen uns das an einem Beispiel an (die rote Kurve bezieht sich natürlich auf p-Si):



- Die Lebensdauer verringert sich linear mit der Goldkonzentration. Selbst bei der kleinen Konzentration von  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  ( $\approx 2 \text{ ppb}$ ) beträgt sie nur  $1 \mu\text{s}$ . Bis zu einer Lebensdauer von  $1 \text{ ms}$  wie oben angegeben fehlen noch drei Größenordnungen – die Goldkonzentration müßte also bei  $2 \text{ ppt}$  liegen, um die Millisekunde zu erreichen.
- So ist es auch! "Life time killer" wie Gold (und viele andere metallische Fremdatome, am schlimmsten **Fe**, **Ni**, **Cu**, **Ti**) sind allesamt "tiefe Störstellen" mit Energieniveaus für Elektronen, die tief in der Bandlücke liegen (d. h. in etwa in der Mitte; "tief" wird hier im Unterschied zu "flach" verwendet, was sich auf die typischen Dotierniveaus bezieht). Der Halbleitertechnologe fürchtet sie wie der Teufel das Weihwasser!
  - An dieser Stelle liegt eine der Wurzeln der extremen Reinheits- und Perfektionsanforderungen der *Si-Technologie*. [Kristalle verschmutzen gern](#) (bei höherer Temperatur). Der Kampf für Reinheit ist deshalb immer ein Kampf gegen die **Entropie** – und das kostet Energie (und vor allem viel Geld).
  - Hier steckt auch das Grundproblem der **Si-Solarik**: Gute Solarzellen kann man nur aus **Si** mit möglichst großer Diffusionslänge und damit Lebensdauer machen. Und diese Sorte **Si** *kann* einfach nicht beliebig billig sein!

## Fragebogen

Schnelle Fragen zu 9.1.3



## 9.1.4 Merkpunkte zu Kapitel 9.1: Majoritäten und Minoritäten

Die einfache Formel für die Ladungsträgerdichte (*effektive Zustandsdichten* und *Boltzmann-Näherung*) in *intrinsischen Halbleitern* ist ziemlich gut.

- Wir werden deshalb nur noch mit dieser Formel rechnen (bis wir eine noch einfachere Formel haben werden).  $\Rightarrow$
- Für die jetzt vertrauten *Löcher* ergeben sich (immer mit entsprechendem Vorzeichenwechsel) völlig symmetrische Beziehungen.

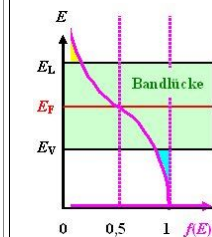
$$n_e \approx N_{\text{eff}} \cdot \exp\left(-\frac{E_L - E_F}{k_B T}\right)$$

$$n_h \approx N_{\text{eff}} \cdot \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right)$$

Die *Fermienergie*  $E_F$  für *intrinsische Halbleiter* folgt aus  $n_e = n_h$  oder – allgemeiner – aus der notwendigen Ladungsneutralität.

- Die Fermienergie liegt in der Mitte der Bandlücke.
- Das lässt sich sowohl leicht errechnen, als auch graphisch sofort erkennen: Die "Zwickel" müssen gleich groß sein.
- Der gezeigte Fall, daß die "Zwickel" so weit in die Bänder hineinragen, entspricht der *Eigenleitung*; sie tritt bei Temperaturen auf, für die  $4 k_B T \approx E_g$  gilt.

$$E_F = \frac{E_L + E_V}{2}$$



Löcher benehmen sich im wesentlichen wie *positiv geladene* Elektronen. Ihr Beitrag zur Leitfähigkeit ist damit  $\Rightarrow$

- Löchern kann neben einer Dichte und einer pos. Ladung auch eine *Beweglichkeit*  $\mu_h$  zugeordnet werden; sie ist ähnlich zu der der Elektronen.
- Während Elektronen, wenn sie können, energetisch tiefer sinken, steigen Löcher aber auf – wie Luftblasen im Wasser!

$$\sigma_h = +e \cdot n_h \cdot \mu_h$$

$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_e + \sigma_h \approx 2\sigma_e$$

Das *Massenwirkungsgesetz* ergibt sich aus obigen Konzentrationsgleichungen; es ist sehr wichtig!

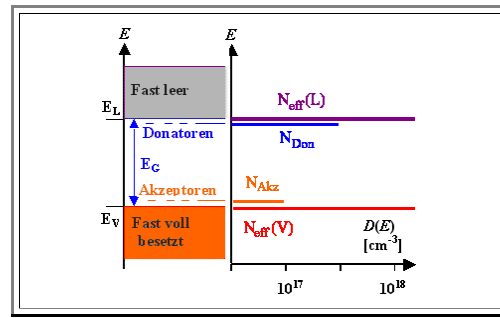
- Dabei ist  $n_i = n_e = n_h$  die *intrinsische Ladungsträgerdichte* für ideal-perfekte Halbleiter, bei denen Elektronen- und Löcherkonzentration per definitionem gleich groß sein müssen.
- $n_i$  ist eine *Materialkonstante*, direkt verknüpft mit der *Energielücke*  $E_g$ .

$$n_e \cdot n_h = n_i^2$$

Halbleiter	Ge	Si	GaAs
Energielücke [eV]	0,661	1,12	1,424
$n_i(RT)$ [cm <sup>-3</sup> ]	$2 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{10}$	$2,1 \cdot 10^6$

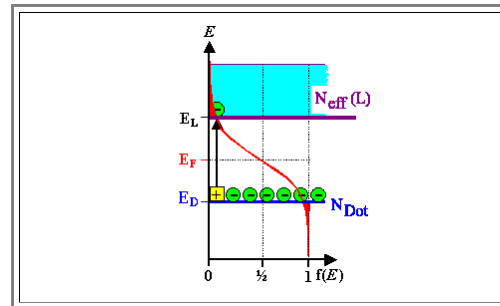
*Dotieren*=gezieltes Einbringen von Dotierstoffen (als substitutionelle atomare Fehlstellen) mit Elektronenzuständen in der Energielücke dicht an den Bandkanten.

- **Donatoren** (in **Si** entweder **P** oder **As**) haben einen am Atom lokalisierten **besetzten** Zustand dicht unterhalb der Leitungsbandkante. Das dort "sitzende" Elektron kann leicht ins Leitungsband springen und ist dann frei **beweglich**. Zurück bleibt ein **ortsfestes** positiv geladenes **P<sup>+</sup> -Ion**.
- **Akzeptoren** (in **Si** immer **B**) haben einen am Atom lokalisierten **unbesetzten** Zustand für Elektronen dicht **oberhalb** der Valenzbandkante. Elektronen aus dem Valenzband können leicht auf diesen Zustand springen und ihn besetzen. Wir haben insgesamt ein frei **bewegliches** Loch im Valenzband und ein negativ geladenes **ortsfestes B<sup>-</sup> -Ion**.



Entscheidend ist, wie immer, die Lage der Fermienergie.

- Bei kleinen **T** kommen alle Elektronen in **L** von den Dotierniveaus; **E<sub>F</sub>** muss zwischen Donatorniveau **E<sub>D</sub>** und dem Leitungsband sitzen.
- Das gilt auch noch bei höheren Temperaturen: **E<sub>F</sub>** ist in der Nähe des Dotierniveaus.
- Wir haben mit Dotieren sehr viel mehr Ladungsträger einer Sorte als im undotierten intrinsischen Halbleiter, bei dem beide Dichten gleichgroß sind.



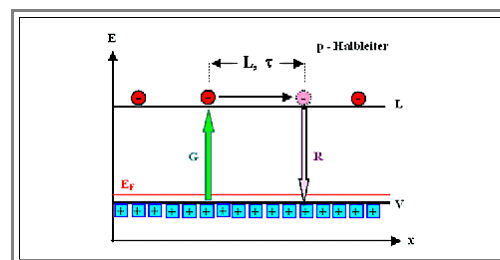
- Die Dichte **n<sub>Maj</sub>** der **Majoritätsladungsträger** ist in **Si** bei **RT** guter Näherung identisch zur Dichte der Dotieratome **N<sub>Dot</sub>**.
- Die Dichte der **Minoritätsladungsträger** **n<sub>Min</sub>** folgt aus dem **Massenwirkungsgesetz**.
- **Donatoren: P und As** ⇒ **n-Si**  
⇒ **Majoritäten** sind Elektronen im Leitungsband.  
**Minoritäten** sind Löcher im Valenzband.
- **Akzeptoren: Nur B** ⇒ **p-Si**  
⇒ **Majoritäten** sind Löcher im Valenzband.  
**Minoritäten** sind Elektronen im Leitungsband.

$$n_{\text{Maj}} = N_{\text{Dot}}$$

$$n_{\text{Min}}(T) = \frac{n_i^2(T)}{N_{\text{Dot}}}$$

Ladungsträger in den Bändern werden durch **Generation** erzeugt (immer thermisch, bei Beleuchtung auch durch Licht), laufen etwa eine Diffusionslänge weit per "random walk" durch den Kristall, und verschwinden wieder durch **Rekombination**.

- Beide Prozesse werden durch Raten beschrieben; Maßeinheit: **s<sup>-1</sup>**  
**G**=**Generationsrate**  
**R**=**Rekombinationsrate**
- Da im Gleichgewicht die Ladungsträgerdichte konstant ist, muss gelten: **G=R** sowohl für Minoritäten als auch für Majoritäten.



Von Interesse ist vor allem die Rekombinationsrate  $R_{\text{Min}}$  der Minoritäten, da Änderungen der Ladungsträgerdichte bei den Minoritäten sehr viel stärker "durchschlagen"

- Es gilt unmittelbar  $\Rightarrow$
- Dabei ist  $\tau$  die Minoritätsladungsträgerlebensdauer (kurz Lebensdauer); leicht zu visualisieren und mit der Diffusionslänge  $L$  gekoppelt durch  $\Rightarrow$
- Daraus folgt die dritte wichtige Halbleitergleichung  $\Rightarrow$

$$R = \frac{n_{\text{Min}}}{\tau}$$
$$L = (D \cdot \tau)^{1/2}$$

Im Gleichgewicht:

$$G = R = \frac{n_{\text{Min}}}{\tau}$$

Es gibt bezüglich der Rekombination zwei Arten von Halbleitern.

- Direkte Halbleiter:** Rekombination ist leicht; die Überschussenergie produziert ein *Photon*, d.h. es wird Licht mit  $h\nu = E_G$  emittiert. Direkte Halbleiter sind die Grundlage für die *Optoelektronik*
- Indirekte Halbleiter:** Rekombination ist schwer; die Überschussenergie produziert *Phononen*, d.h. es wird Wärme erzeugt. *Silizium ist ein indirekter Halbleiter*.

**Direkte Halbleiter:**

$L$  und  $\tau$  sind *klein*  
(ungefähr **ns** /  $\mu\text{m}$ )

Prominente Vertreter: **GaAs**, InP, GaN.

**Indirekte Halbleiter:**

$L$  und  $\tau$  sind *groß* und stark defektabhängig  
(ungefähr  **$\mu\text{s}$  -  $\text{ms}$**  / **500  $\mu\text{m}$** )

Prominente Vertreter: **Si**, Ge, SiC.

## 9.2 Leitungseigenschaften dotierter Halbleiter

### 9.2.1 Beweglichkeit und Leitfähigkeit bei dotierten Halbleitern

#### Beweglichkeit

Um von der Ladungsträgerdichte  $n$  zur **Leitfähigkeit**  $\sigma = q \cdot n \cdot \mu$  zu kommen, brauchen wir noch die **Beweglichkeit**  $\mu$  der Ladungsträger.

Die **Beweglichkeit**  $\mu$  haben wir schon behandelt; wir hatten:

1. Die **Definition** von  $\mu$ .
2. Den **Zusammenhang zwischen  $\mu$  und fundamentalen Größen** wie Driftgeschwindigkeit, mittlere freie Weglänge oder Zeit zwischen zwei Stößen.

Zur Beweglichkeit gäbe es noch eine Menge zu sagen, z. B. daß sie mit dem **Diffusionskoeffizienten**  $D$  der Elektronen oder Löcher direkt verknüpft ist. Wir werden diese Beziehung noch brauchen, hier ist sie:

$$D = \frac{\mu \cdot k_B T}{e}$$
$$\mu = \frac{D \cdot e}{k_B T}$$

Kein Geringerer als **Einstein** (und **Smoluchowski**) hat diese Beziehung abgeleitet, sie heißt deshalb auch **Einstein-Smoluchowski-Beziehung**.

Was ist der Diffusionskoeffizient eines Elektrons oder Lochs? Im **Kapitel 4.2.1** "Atomare Fehlstellen und Diffusion" kam sowas nicht vor. Ja, schon – aber indirekt im **Kapitel 4.2.3** "Random Walk und Diffusionslänge", wo wir (ohne das groß zu betonen) jedem per "Random Walk" sich bewegenden "Etwas" – Elektronen, Leerstellen, Säuer – einen Diffusionskoeffizienten  $D$  und eine Diffusionslänge  $L$  zugeordnet haben. Die wichtige Beziehung war  $L = (D\tau)^{1/2}$

Dies alles, plus einige weiterführende Betrachtungen sind in **einem eigenen Modul** noch einmal zusammengestellt. Dort wird auch die Einstein-Smoluchowski Beziehung abgeleitet.

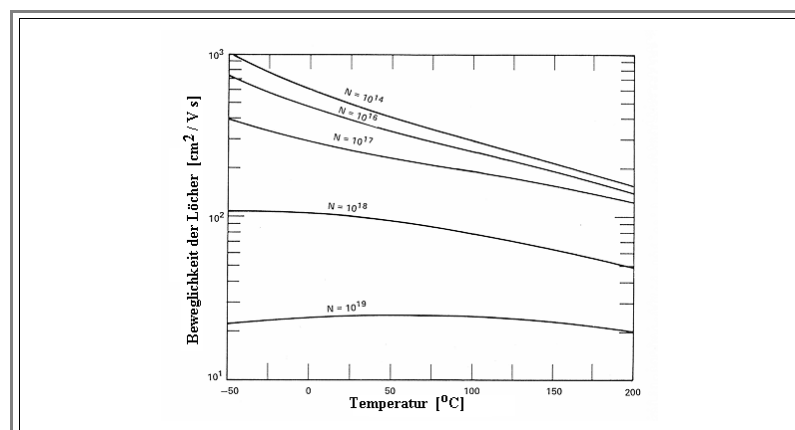
Wie auch immer, hier müssen wir nur zwei Dinge betrachten:

1. Die Beweglichkeit nimmt mit **zunehmender Temperatur** **ab**. Das haben wir bereits für den intrinsischen Fall betrachtet, und daran wird sich auch bei dotierten Halbleitern nicht viel ändern können.
2. Die Beweglichkeit wird durch Stöße mit Fremdatomen verringert. Dotieratome sind Fremdatome, wir müssen uns also fragen ob Dotierung die Beweglichkeit beeinflusst.

Die Antwort auf die Frage in Punkt 2 ist: **Ja!** Die Beweglichkeit wird durch Dotieren **herabgesetzt** (das ist schlecht, da wir damit offenbar auch die Grenzfrequenz eines Bauelementes herabsetzen).

Aber gleichzeitig wird die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit verringert, da Stöße mit Phononen mit zunehmender Dotierkonzentration eine immer kleinere Rolle spielen.

Was wir insgesamt erhalten, sieht typischerweise so aus:



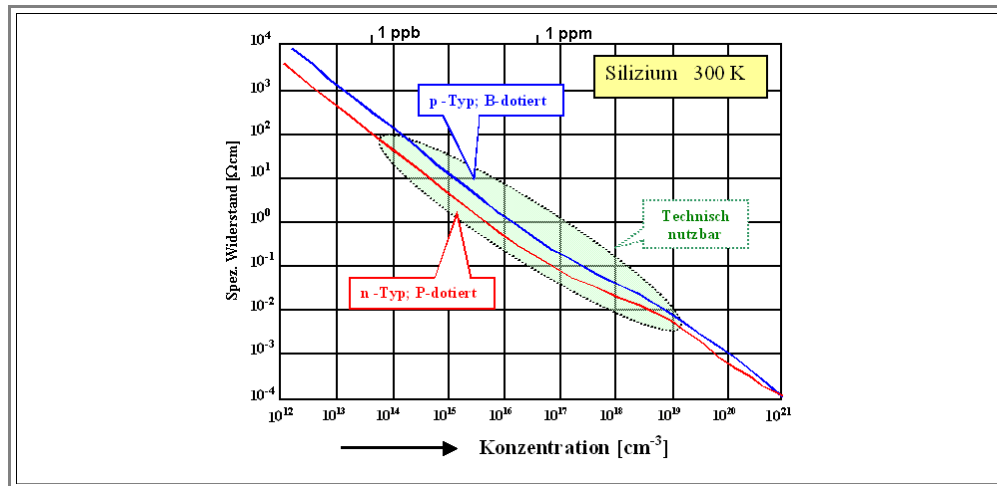
Die Beweglichkeit wird durch Dotieren bei Raumtemperatur im Extremfall um etwa eine Größenordnung reduziert; dabei ist die Abnahme von  $\mu$  erst bei höheren Dotierstoffkonzentrationen ( $> 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) richtig spürbar.

- Die Kurven für Elektronen sind ähnlich, aber im Absolutwert kann schon mal ein Faktor **10** auftauchen – je nach Halbleiter und detaillierter Bandstruktur. Die Beweglichkeit der Elektronen im Silizium ist beispielsweise ungefähr einen Faktor **3** größer als die der Löcher.

### Leitfähigkeit

Nehmen wir die ungefähr lineare Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte, und die vergleichsweise kleine, aber nichtlineare Abhängigkeit der Beweglichkeit von der **Dotierstoffkonzentration** und multiplizieren beides miteinander, erhalten wir die **spezifische Leitfähigkeit**  $\sigma$  oder den spezifischen Widerstand  $\rho=1/\sigma$  als Funktion der Dotierstoffkonzentration (bzw. -dichte).

- Für Silizium sieht das dann so aus:



Das sind so mit die wichtigsten Kurven der modernen Menschheit. Auf ihnen beruht die **komplette Silizium-Technologie**.

- Jede Produktherstellung in der **Si** Technologie beginnt mit einer sorgfältigen Überlegung, mit welchem Dotiertyp und welcher Grunddotierung man startet (i.d.R. so im Bereich **(0,5 . . . 10) Ωcm**)
- Bei der Herstellung eines **Chips**, also einer **integrierten Schaltung**, wird dann lokal noch bis zu **10** mal anders dotiert – darauf beruht die **Funktion der Bauelemente**.
- Die **Funktion des Systems**, nur um das hier gleich mal zu unterscheiden, beruht dann darauf, wie man die Bauelemente miteinander **verbindet**. Das findet dann im wesentlichen nicht mehr **im Si** statt, sondern **auf dem Si**.

### Fragebogen

Schnelle Fragen zu 9.2.1

## 9.2.2 Darstellung der Stromleitung im Banddiagramm

Im Banddiagramm lässt sich die Stromleitung, d.h. der Transport elektrischer Ladungen von hier nach da, sehr gut und einleuchtend darstellen.

- Um elektrische Ströme zu erhalten, brauchen wir ein **elektrisches Feld  $E$** , bzw eine **Spannung  $U$** , bzw. eine Potentialdifferenz  $\Delta V$  zwischen hier und da. Falls wir "da" erden, ist  $\Delta V = U$ .
- Wir ersparen uns hier den üblichen Krampf mit den limitierten Buchstaben und benutzen den Buchstaben **E** auch für das elektrische Feld - aber dann in **Magenta**!

Bleiben wir eindimensional wie auch sonst, haben wir nun ein Stück Halbleiter mit verschiedenem elektrischem Potential bei  $x = 0$  und  $x = L$ .

- Im Banddiagramm betrachten wir die Energie der Elektronen im Kristall. Was bedeutet es, wenn jetzt ein elektrisches Potential  $V(x)$  vorliegt?
- Ganz einfach: Wir müssen zu der aus den Bindungen im Kristall kommenden Energie **E**, die wir bisher ausschließlich betrachtet haben, noch die elektrostatische Energie  $-e \cdot V(x)$  addieren, und erhalten jetzt eine **ortsabhängige** Energie **E(x)**.
- Denn das elektrische Potential mal der betrachteten Ladung gibt ja gerade die potentielle Energie dieser Ladung in dem zu  $V$  gehörenden elektrischem Feld an.

Den Zusammenhang zwischen Ladungen  $\rho(x,y,z)$ , elektrischem Potential  $V(x,y,z)$  und elektrischem Feld  $E(x,y,z)$  gibt dabei **immer** die **Poisson-Gleichung**

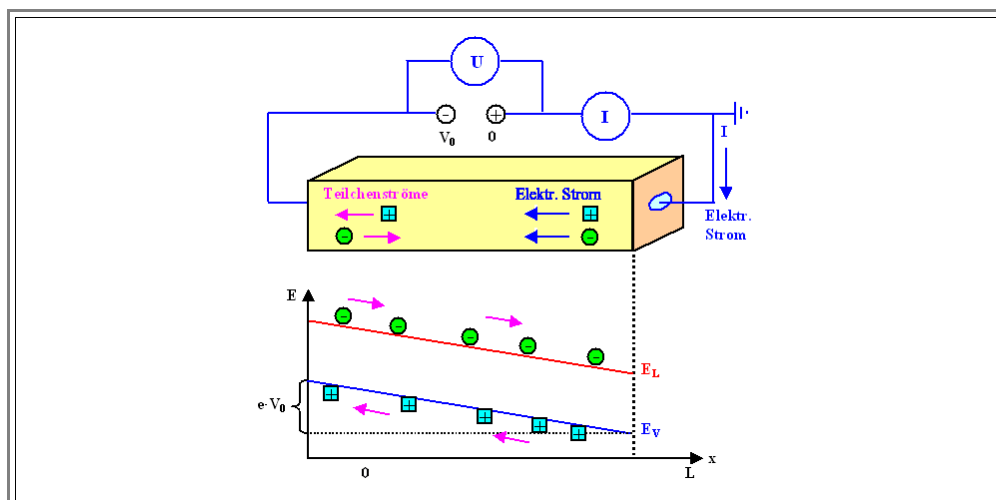
$$\Delta V = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -\nabla \cdot \mathbf{E} = -\frac{\rho}{\epsilon \epsilon_0}$$

Aber das müssen wir hier gar nicht so genau wissen. Wir betrachten einfach ein Stück Halbleiter, an dessen einen Ende ( $x = 0$ ) das elektrische Potential den Wert  $V(0) = -V_0$  hat, während das andere Ende ( $x = L$ ) geerdet ist, d.h.  $V(L) = 0$ . Die Maßeinheit ist natürlich Volt.

- Was jetzt kommt ist wichtig. Also nochmal: Wir betrachten ein homogenes Stück Material – z. B. einen zylindrischen Draht – mit irgendeiner Leitfähigkeit  $\sigma$  und damit einem Widerstand  $R$ . An einem Ende ist er geerdet (d. h. die Spannung ist **0 V** per Definition), an anderen Ende liegt die Spannung **U** Volt an. Außerdem fließt noch ein Strom  $I = UI/R$ .
- Spannung anlegen bedeutet: An einem Ende (z. B. dem negative Pol) hat es mehr negative Ladungen als am anderen Ende. Im System gibt es räumliche **Nettoladung**.
- Zwischen den beiden Enden fällt die Spannung ab. Das kann sie bei der beschriebenen Anordnung nur **gleichmäßig** tun – sie fällt **linear** von einem Ende zum andern von **U V** auf **0 V**.
- Betrachten wir nicht die **Spannung** oder das "Spannungspotential" **U** sondern die elektrostatische Energie **eU**, die eben auch Potential heißt, haben wir exakt denselben Verlauf, nur auf einer **eV** Skala statt auf einer **V** Skala.

Das wenden wir jetzt auf ein homogenes Stück Halbleiter mit konstantem Querschnitt an.

- Es ergibt sich das folgende Banddiagramm, das wir erst mal zur Kenntnis nehmen, und dann diskutieren.



Das Bild zeigt eine Fülle von Einzelheiten, die wir jetzt im Detail diskutieren:

- Im oberen Teil ist perspektivisch das **Material** gezeigt – mit den elektrischen Kontakten und dem Stromkreis. Man sollte niemals ein **Banddiagramm** und eine **Darstellung im Ortsraum** verwechseln – auch wenn auf einer hohen Abstraktionsebene beides nur noch ein Rechteck ist.
- Eingezeichnet ist ebenfalls, wie sich negativ und positiv geladene Teilchen bewegen werden. Wichtig dabei ist, daß trotz unterschiedlicher **Teilchenstromrichtung**, beide Ladungen dieselbe **elektrische Stromrichtung** ergeben.
- Weiterhin ist klar, daß bei konstanter Leitfähigkeit der Spannungsabfall im Material linear erfolgt. Dies bedeutet, daß das **lokale elektrische Potential  $eV(x)$**  linear von  **$eV_0$**  auf  **$0\text{ eV}$**  abnimmt.

Damit kann man das Banddiagramm zeichnen:

- Links sind Valenz- und Leitungsband auf der Energieskala um  $|-e \cdot V_0|$  angehoben; rechts ist alles beim alten. Dazwischen nimmt die Energieanhebung linear ab - wie gezeichnet. **Aufpassen! Das "-" Vorzeichen ist richtig, wenn man die Energieachse nach unten legt (Nullpunkt oben, Energiewerte dann alle negativ)**
- Das ist leicht zu verstehen, denn nach wie vor betrachten wir im Banddiagramm die gesamte **Energie** von Elektronen in den beiden Bändern (Im Valenzband in Form von Löchern). Die Gesamtenergie erhält man immer durch **Addition** der Beiträge, hier der "**Kristallenergie**", d. h. der Energie, die die Elektronen auf ihren Zuständen im Kristall haben, und der Energie des lokal vorliegenden elektrostatischen **Potentials**.

Wir haben damit eine fundamentale Sache eingeführt, die sogenannte **Bandverbiegung**. So nennen wir es, wenn Leitungs- und Valenzband nicht exakt horizontal verlaufen.

- Gleichzeitig erkennen wir eine **fundamentale Regel**:

**Bandverbiegungen sind immer  
mit elektrischen Feldern im Material gekoppelt.**

- Denn ein elektrisches Feld ist schlicht der **Gradient des elektrischen Potentials**, und ohne Gradient im Potential gibt es keine Bandverbiegung.

Rein graphisch wird schon anschaulich was nun geschieht: Die Elektronen im Leitungsband werden sich zur tiefsten Energie begeben - sie laufen in einem Energiediagramm immer **bergab**. Da sie beweglich sind, wird das auch geschehen.

- Die **Elektronen** im Valenzband werden sich auch zur tiefsten Energie begeben. Da aber nur ein kleiner Teil beweglich ist – die mit einem Loch als Nachbar – laufen die **Löcher** entgegengesetzt, immer den Energieberg **hinauf**. Das ist eingezeichnet.
- Falls viele Elektronen "unten" wären, gäbe es **unten** einen Überschuß an negativer Ladung, oder, im Umkehrschluß, es gäbe **oben** einen Überschuß an positiver Ladung. Zeichnen wir nicht den Fluß der negativen Ladung nach unten ein, müssen wir den Löchern jetzt eine **positive** (Elementar)ladung nach oben mitgeben. Das ist eingezeichnet.

Wir sehen also auch im Banddiagramm, daß jetzt Ladungen fließen. Wir sehen es sogar viel anschaulicher als im Ortsraum. Wo aber liegt nun die Fermienergie? **Sie ist nicht eingezeichnet!?**

- Das hat einen einfachen, aber **sehr wichtigen** Grund: **Es gibt im strengen Sinn keine Fermienergie mehr** – denn wir haben nicht mehr **Gleichgewicht**. **Mit Stromfluß** haben wir **Ungleichgewicht**!
- Denn Stromfluß bedeutet immer Ungleichgewicht oder Nicht-Gleichgewicht. Es gibt zeitliche Änderungen von Systemparametern: Der Halbleiter wird warm, in der Batterie ändert sich die chemische Zusammensetzung, usw.
- Die Fermienergie war aber nur für **Gleichgewicht** definiert; sie existiert nicht für Nicht-Gleichgewicht.

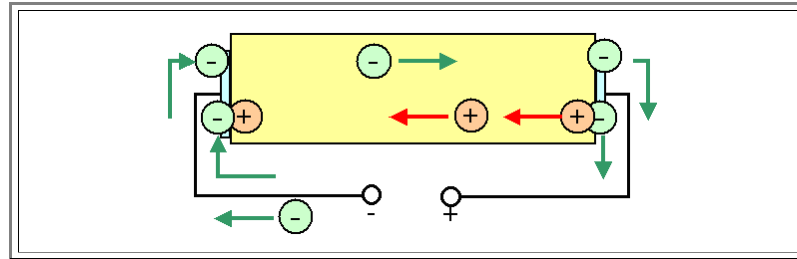
Das fassen wir mal zusammen

#### **Bandverbiegung bedeutet:**

- Leitungs- und Valenzband sind keine horizontale Linien mehr, sondern "verbogen".
- Grund: Zusätzliches elektrisches Potential.
- Damit gilt: Verbiegung = Anwesenheit elektrisches Feld  **$E$** .
- Elektronen und Löcher spüren im Feld  **$E$**  die Kraft  **$qE$** .
- Damit: Elektronen laufen in nicht-horizontal Bändern abwärts, Löcher aufwärts.
- Falls dann **Netto**strom fließt, ist der Halbleiter nicht mehr im Gleichgewicht.
- Kein Gleichgewicht bedeutet: Fermieenergie ist nicht mehr (streng) definiert.
- Gründe für Bandverbiegungen sind **Nettoladungen** irgendwo im System.

Ein letzter Punkt: Das Banddiagramm zeigt **nicht**, was mit den Elektronen und Löchern geschieht, wenn sie bei ihrer Berg- und Talfahrt an das Ende des Kristall gelangen.

- Wir wissen aber, was geschehen muß: Die Spannungsquelle ist eine **Ladungspumpe**, sie befördert die Elektronen, die bei  $x = L$  ankommen, durch den äußeren Stromkreis wieder zurück nach  $x = 0$ .
- Löcher allerdings kann die Spannungsquelle **nicht** durch einen Metalldraht pumpen. Sie wird deshalb bei  $x = 0$  Elektronen ins Valenzband geben, die mit den Löchern rekombinieren, und bei  $x = L$  diese Elektronen herausnehmen, d.h. Löcher injizieren. Das mag hier noch ein bißchen seltsam erscheinen, wir werden diese Prozesse aber bald besser verstehen.
- Die Zeichnung zeigt die Ströme im Halbleiter und im Draht; die Pfeile geben dabei die Bewegungsrichtung der Teilchen an, nicht die technische Stromrichtung. Für Löcher sind beide Richtungen identisch, für Elektronen sind sie umgekehrt.



- Wir haben jetzt einen ersten Eindruck bekommen, wie man mit Banddiagrammen arbeiten kann. Wer testen möchte, inwieweit er das verstanden hat, versuche mal, sich die folgende Frage zu beantworten, bevor die Lösung angeklickt wird:
  - Was passiert im Banddiagramm, wenn wir wie oben eine Spannung anlegen, aber die Kontaktelektroden mit einer "unendlich dünnen" isolierenden Schicht überziehen?
  - Das bedeutet, wir haben zwar den Potentialunterschied zwischen  $x = 0$  und  $x = L$ , aber Stromfluß kann dank der Isolierschicht **nicht** stattfinden.
- Die Antwort auf diese Frage findet sich in einem [eigenen Modul](#), den man unbedingt konsultieren sollte.

<h2 style="margin: 0;">Fragebogen</h2>
<h3 style="margin: 0;">Schnelle Fragen zu 9.2.2</h3>



## 9.2.3 Merkpunkte zu Kapitel 9.2: Leitungseigenschaften dotierter Halbleiter

Die Leitfähigkeit  $\sigma = \sum_i q_i \cdot n_i \cdot \mu_i$  umfaßt die jetzt bekannten Ladungsträgerkonzentrationen  $n$  und deren Beweglichkeit  $\mu$

- Die in ihren Bändern beweglichen Elektronen und Löcher **diffundieren**, d. h. führen einen "random walk" aus, mit einer **Diffusionskonstante  $D$**
- Diffusionskonstante und Beweglichkeit beschreiben beide "random walk", müssen also korreliert sein. Die Beziehung zwischen beiden heißt "**Einstein** (-Smoluchowski) **Beziehung**".

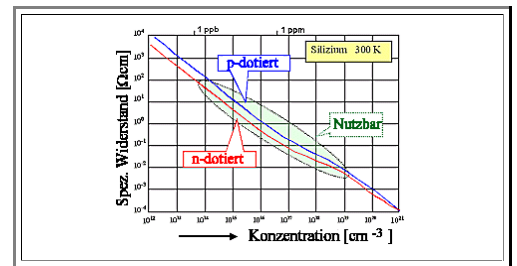
$$D = \frac{\mu \cdot k_B T}{e}$$

$$\mu = \frac{D \cdot e}{k_B T}$$

**Einstein  
Beziehung**

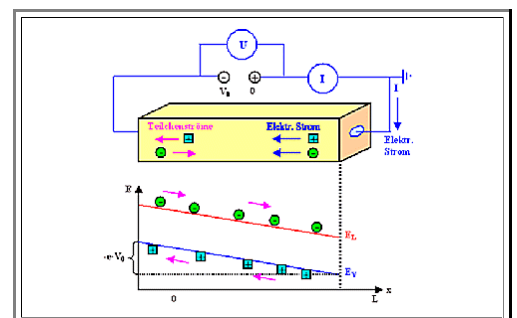
Beweglichkeiten sind an Stöße gekoppelt. Wichtige Stoßpartner waren "Phononen" (=thermische Gitterschwingungen) und Kristalldefekte.

- Dotieratome sind Defekte. Sie verringern damit die Beweglichkeit (und damit die Leitfähigkeit ein bißchen) aber erhöhen die Ladungsträgerdichte (und damit die Leitfähigkeit enorm)
- Der Gesamteffekt der Dotierung von **Si** bei **RT** ist in der Masterkuve gezeigt:  $\Rightarrow$
- Die "Beulen" im ansonsten ziemlich linearen Verlauf kommen von der Änderung der Beweglichkeit mit  $N_{\text{Dot}}$ ; die Unterschiede zwischen **n**- und **p**-Dotierung stammen von verschiedenen Beweglichkeiten der Löcher und Elektronen.



Legt man eine Spannung  $U$  an einen Halbleiter, addiert (oder, je nach Vorzeichen, subtrahiert) man die Energie  $eU$ .

- Die Bandkanten rutschen entsprechend rauf oder runter.
- Fällt die Spannung gleichmäßig über den Halbleiter ab, erhält man eine Bandverbiegung wie gezeigt:  $\Rightarrow$
- Entscheidende Punkte sind:
  - Leitungs- und Valenzband sind "verbogen".
  - Grund: Zusätzliches elektrisches Potential.
  - Verkipfung = elektrisches Feld  $E$ .
  - Elektronen laufen abwärts, Löcher aufwärts.
  - Falls **Nettostrom**, kein Gleichgewicht mehr.
  - Gründe für Bandverbiegungen sind: **Nettoladungen** irgendwo im System.



## 9.3 Raumladungszonen und Kontakte

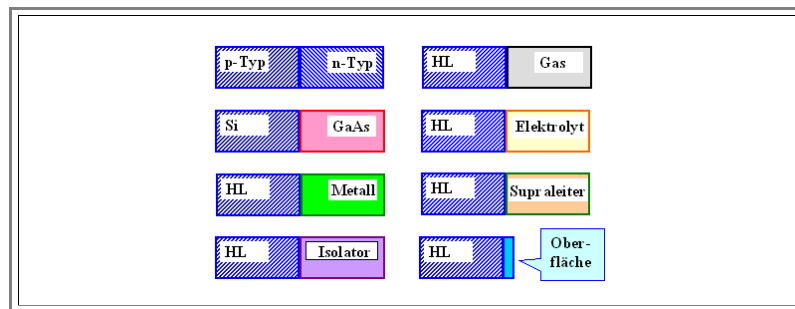
### 9.3.1 Grundsätzliches

#### Der Kontakt als solcher

Es gibt keine **Halbleiterbauelemente** ohne **Halbleiterkontakte**!

- Eine vielleicht verblüffende Behauptung. Aber man muß sich nur klarmachen, daß selbst ein popeliger **Photowiderstand** – also ein Stück Halbleiter, dessen Widerstand mit zunehmender Beleuchtung zwangsweise kleiner wird – zwei Anschluß**drähte** braucht, und Drähte sind normalerweise aus **Metall**.
- Wir haben also minimal zwei Kontakte zwischen dem Halbleiter und einer (oder zwei) Metallsorten.
- Es wäre schon sehr naiv, jetzt anzunehmen, daß der Kontakt Halbleiter-Metall **keine** besondere Eigenschaften hat, d.h. daß Elektronen ungehindert vom Halbleiter ins Metall strömen können oder umgekehrt. Spätestens wenn man sich überlegt, wie das mit den Löchern wäre, muß man ins Grübeln kommen.

Was ist ein Kontakt? **Idealerweise** sowas:



- Wir haben einen geometrisch einfachen und sauber definierten Übergang zwischen einem Material I und einem Material II (das im Extremfall des "**Gases**" auch ein stark verdünntes Gas oder sogar Vakuum sein kann).
- Wir betrachten weiterhin den **strukturellen** Defekt Phasengrenze als elektronisch uninteressant, d.h. die **strukturellen** Einflüsse der Phasengrenzstruktur auf Elektronen und Löcher vernachlässigen wir hier. Das ist, um es deutlich auszudrücken, ein **massiver Fehler** bei fast allen Kontakten – nur nicht bei denen, die wir hier behandeln.
- Wir betrachten auch Kontakte, die ein bißchen abstrakt sind, zum Beispiel den "Kontakt" des Volumens eines Halbleiters mit seiner eigenen Oberfläche. Das ist sinnvoll, falls die dünne Schicht der oberflächennahen Atome andere elektronische Eigenschaften hat als das Volumen.

Da wir über eine gewisse Allgemeinbildung verfügen, wissen wir natürlich schon, daß die **gesamte Festkörperelektronik von Kontakten beherrscht wird** (oder von "**Übergängen**", nur ein anderes Wort für Kontakt). Die zugehörigen Stichworte sind:

- Der **pn-Übergang**, der Kontakt zwischen verschiedenen Dotierungstypen desselben Halbleiters – in anderen Worten: die klassische **Diode** und, für zwei aufeinanderfolgende pn-Übergänge, der klassische **Bipolartransistor**.
- Der **MOS-Kontakt**, d.h. die Materialfolge **Metall-Oxid-Halbleiter** (=Semiconductor); zusammen mit pn-Übergängen gibt das einen **MOS-Transistor**, das Arbeitspferd der **MOS-** und **CMOS -Technik**, d.h. fast aller **integrierten Schaltungen**.
- Der **Schottky-Kontakt**; etwas unbekannter, aber einfach ein Halbleiter-Metall-Kontakt, der **Dioden** eigenschaften hat.
- Der **ohmsche Kontakt**, normalerweise nicht besonders erwähnt, aber besonders wichtig: Ein Metall-Halbleiter-Kontakt, der **keine** Diodeneigenschaften hat, sondern eine lineare Strom-Spannungs-Kurve mit kleiner Steigung (d.h. kleinem Widerstand) zeigt.
- Die **Heteroübergänge**, also der Kontakt zwischen zwei verschiedenen Halbleitern (mit verschiedener Bandlücke), ohne die es keine vernünftige **Optoelektronik** gäbe.

Wir sehen ganz klar: Wir müssen uns mit Halbleiterkontakten intensiv beschäftigen!

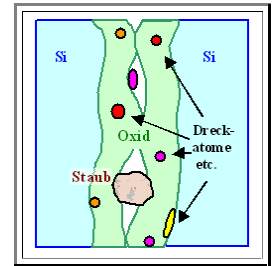
Das tun wir Schritt für Schritt – es ist nicht unbedingt einfach! Zum Beispiel wird ein quantitatives Verständnis eines **MOS-Transistors** hier unsere Kräfte überfordern, aber den **pn-Übergang** können wir packen – im **4. Schritt**.

- Vorher aber überlegen wir ansatzweise, wie ein **realer Kontakt** aussehen wird.

## Der reale Kontakt

Wer sich bis hierher sein (oder ihr) kindliches Gemüt noch bewahrt hat, darf natürlich auch jetzt noch annehmen, daß ein **pn-Kontakt** hergestellt wird, indem man zum Beispiel ein Stück **n-Si** nimmt und auf ein Stück **p-Si** drückt.

- Das gibt zwar schon einen Kontakt, aber halt keinen **pn-Kontakt**. Wir müssen hier die Dinge auf **atomarer** Ebenen betrachten, und ein solcher Kontakt sieht dann so aus →
- Wir haben eine wilde Mischung aus allem möglichen – sicherlich erstmal einen Oxid-Oxid-Kontakt, da **Si** (und auch sonst jeder Halbleiter) an Luft immer mit einer dünnen Oxidschicht bedeckt ist, die ca. **2 nm** dick sein wird (damit ist auch der Maßstab in nebenstehendem Bild definiert).
- Da die Oberflächen nie atomar eben sein werden, berühren sich die Materialien sowieso nur punktuell; in den Zwischenräumen finden wir automatisch die in der Luft herumschwebenden Staubeilchen – und dazu zählen auch die nur sehr schwer faßbaren "Partikel" mit nur einigen **nm** Größe.
- Da das Oxid unkontrolliert an Luft entstanden ist, wird noch so mancher Dreck eingebaut sein – atomar oder in Form kleiner Partikel.
- Auch bei allen anderen Kontaktsorten, die wir in dieser Art herstellen würden, müssen wir ähnliche Probleme erwarten.



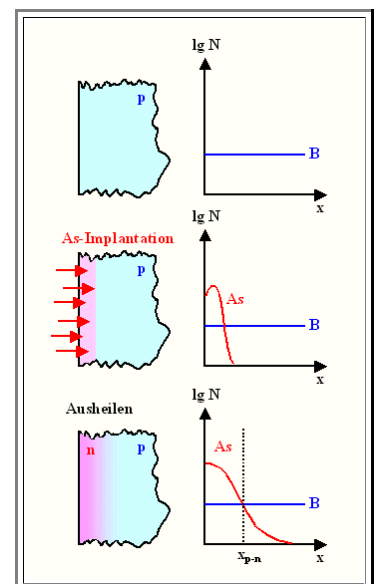
Wir würden **immer** einen "Kontakt" mit der Abfolge Material 1 / Dreck / Material 2 erhalten. Andere Leute jedoch, die uns schon einiges voraus haben und wissen was sie tun, erhalten mit dieser "Technik" manchmal etwas Sinnvolles (natürlich nur im Vakuum und bei hochreinen Oberflächen; Stichwort: "wafer bonding") – aber das sprengt den hiesigen Rahmen.

Was für **elektronische** Eigenschaften können wir bei so einem Kontakt erwarten?

- Richtig! Jedenfalls nichts, was man einigermaßen einfach verstehen kann.
- Ein Gutteil der Halbleitertechnologie beschäftigt sich deshalb damit, wie man **vernünftige** reale Kontakte herstellt, die dem gewünschten **idealen** Verhalten wenigstens nahe kommen. Das ist oft ziemlich schwierig oder gar unmöglich, und viele im Prinzip spannende Bauelemente scheitern an der Kontaktproblematik.

Wir betrachten jetzt als einziges Beispiel, wie man einen **realen pn-Übergang** herstellt.

- Wir fangen mit einem **Silizium-Wafer** (d.h. einer sehr perfekten einkristallinen **Si**-Scheibe) an, der eine bestimmte Grunddotierung hat – im Beispiel ist es Bor (**B**); der Wafer ist also **p**-leitend.
- Wir wollen dicht unter der linken Oberfläche einen **pn-Übergang** realisieren. In der Realität integrierter Schaltungen gilt für die Tiefe  $x_{pn}$  des **pn**-Übergangs beispielsweise  $x_{pn} \ll 1 \mu m$ .
- Da es **keine** sinnvolle Möglichkeit gibt, das Bor **lokal** wieder herauszuholen (wer eine weiß, wird ganz schnell sehr reich), haben wir nur **eine** Option: Wir bringen **mehr As** (oder **P**) in den Kristall ein, als Boratome vorhanden sind. Als Dotierung wirkt nämlich immer nur (näherungsweise) die Differenz der Donator- und Akzeptorkonzentration.
- Die **As**-Atome können **implantiert** werden, d.h. sie werden mit einer Ionenkanone (und Energien im Bereich **1 keV ... 200 keV**) regelrecht in den Kristall hineingeschossen. Dieser Prozeß heißt **Ionenimplantation**.
- Dabei wird aber das Kristallgitter kurz und klein geschlagen – wenn das Material nicht sogar amorph geworden ist, enthält der Kristall jetzt untolerierbar viele Kristallgitterdefekte.
- Die müssen **"ausgeheilt"** werden – durch längeres Erhitzen. Dabei diffundieren aber die **As**-Atome munter durch die Gegend, das implantierte **Konzentrationsprofil** wird verschmiert, und der **pn-Übergang** verschiebt sich zunehmend in die Tiefe.



Falls das ziemlich kompliziert klingt, liegt das daran, daß es ziemlich kompliziert **ist**; außerdem muß man viele Parameter optimieren.

- Aber so und nicht anders wird's (fast immer) gemacht – mit entsetzlich vielen Varianten und Komplikationen.

- Wenn alles richtig gemacht wurde, erhalten wir einen **pn**-Übergang, der sich nahezu exakt so verhalten wird, wie wir es in Kürze theoretisch vorhersagen werden!

## Fragebogen

**Schnelle Fragen zu 9.3.1**

### 9.3.2 Oberflächenzustände und Bandverbiegung

Es mag ein bißchen abwegig erscheinen, als ersten Kontakt den etwas abstrakten Übergang von Volumen und Oberfläche zu behandeln, Es ist aber schlicht das einfachste Beispiel für das, was wir lernen müssen.

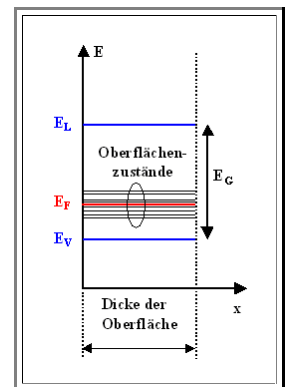
- Die Eigenschaften des Volumens kennen wir schon – es sind die Eigenschaften des idealen dotierten Halbleiters.
- Was ist an der Oberfläche anders? Was ist überhaupt "**die Oberfläche**" eines Kristalls genau?

Die letzte Frage läßt sich leicht beantworten:

- Zunächst gibt es an Luft überhaupt keine Halbleiter**oberfläche** – bestenfalls eine Halbleiter-Halbleiteroxid-**Grenzfläche**. Genau betrachtet meinen wir mit "Oberfläche" also die **Grenzfläche** Halbleiter / Halbleiteroxid. Aber diese Feinheiten sind für diese Betrachtung egal; wir nehmen einfach zur Kenntnis:
- "Die "Oberfläche" oder Grenzfläche umfaßt alle Atomschichten (von der Oberfläche aus gerechnet), deren Bindungsverhältnisse oder Bindungssymmetrien anders sind als im Volumen.
- Die erste Atomlage gehört auf jeden Fall dazu, meist aber auch noch die 2. und 3. Lage. Unsere Oberflächen haben also eine **Dicke** von ca. **0,3 nm . . . 1 nm**.

In dieser Oberflächenschicht gibt es nicht abgesättigte Bindungen, Bindungen mit anderen Atomen, Bindungen mit anderen Bindungsenergien – alles mögliche. In anderen Worten: Elektronen in Zuständen, die von den Volumenzuständen irgendwie **verschieden** sind. Und die Kurzform, um all diese Möglichkeiten elegant auszudrücken, ist schlicht und einfach die Aussage:

- In der Energielücke der Oberfläche(nsicht) gibt es Zustände, eben **Oberflächenzustände**, die im Volumen nicht vorhanden sind.
- In anderen Worten: Während wir davon ausgehen, daß die "Oberfläche" noch die grundsätzliche Bandstruktur des Volumens hat, werden den Elektronen aber viel mehr Möglichkeiten von Energiezuständen geboten - und einige davon werden bestimmt in der Bandlücke liegen.
- Damit können wir der Oberfläche eine Bandstruktur zuschreiben wie nebenstehend gezeigt.
- Wir wissen natürlich nicht, wieviele Zustände sich bei welcher Energie befinden, aber das ist für das folgende auch gar nicht so wichtig.
- Wir wissen aber eines – und das ist schon eingezeichnet: Wenn es nicht zu wenige Zustände sind, wird die **Fermienergie** mitten in den Zuständen liegen **müssen**; ob noch ein paar Dotierungsatome da sind, spielt keine Rolle mehr.
- Im übrigen gilt das natürlich (qualitativ) genauso für interne Grenzflächen wie Korn- und Phasengrenzen.

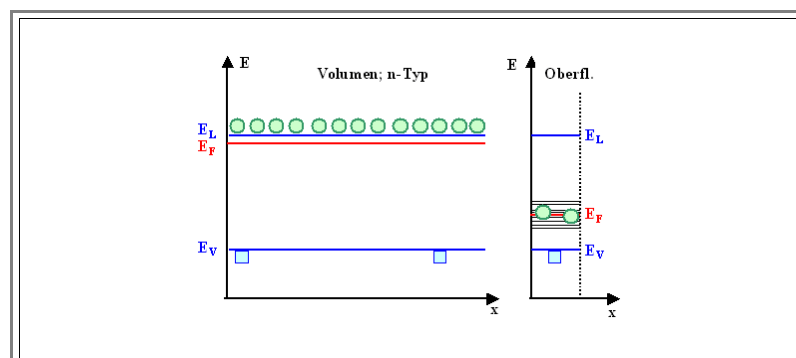


Was geschieht nun, wenn wir das Volumen und die Oberfläche in **Kontakt** bringen?

- Mit der Antwort auf diese Frage erschließen wir uns die Halbleitertechnik; wir wollen uns deshalb die Antwort detailliert in mehreren Stufen erarbeiten.

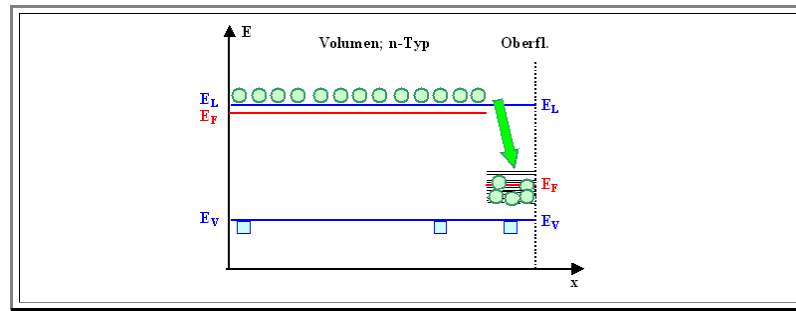
Zunächst betrachten wir die Banddiagramme **vor** dem Kontakt. Gottseidank ist es im **Gedankenversuch** problemlos möglich, die Oberfläche getrennt vom Volumen zu betrachten (in der Praxis geht das natürlich nicht).

- Wir haben folgende Ausgangssituation:



- Links ist ein **n-Typ** Halbleiter eingezeichnet, die grünen Kreise und blauen Quadrate symbolisieren fast wie zuvor die Majoritäts- und Minoritätsladungsträger; also Elektronen und bzw. Löcher. Das "fast" bezieht sich auf die mit konstanter Bosheit geänderten Farben der Elektronen, Löcher, Bandkanten etc. Damit wird nämlich eine wichtige Eigenschaften der Elektronen und Löcher symbolisch zum Ausdruck gebracht: Sie sind nicht wirklich grün, rot oder blau; sie **sind** einfach nur.
- Rechts ist die Oberfläche wie gehabt.

Nun bringen wir die Oberfläche in direkten "idealen" Kontakt zum Volumen, und betrachten was dabei passiert:



- So sieht es in der Sekunde Null beim Kontakt aus. Der entscheidenden Punkt ist nun, daß die (frei beweglichen) Elektronen im Leitungsband des Volumens jetzt plötzlich neue Plätze zur Verfügung haben, auf die sie sich setzen können: Die noch freien Plätze der Oberflächenzustände.
- Diese Plätze liegen energetisch tiefer; und es gibt eine ganze Menge davon. Man hat auch - als Elektron im Leitungsband - kein Problem mit der Impulserhaltung wie beim Sprung auf einen freien Platz (ein Loch) im Valenzband; denn an der Oberfläche läßt sich der Impulserhaltungssatz immer irgendwie erfüllen
- Noch besser: Selbst wenn man sich als **direkter** Halbleiter um den Kristallimpulserhaltungssatz sowieso nicht zu kümmern braucht, muß man jetzt auch nicht auf der Lauer liegen, bis man mal **im Ortsraum** auf ein Loch trifft, man muß nur zur Oberfläche gehen; dort sind die freien Plätze **ortsfest** immer vorhanden – sie können nicht weglaufen wie Löcher im Valenzband, die Oberfläche ist schließlich ziemlich gut lokalisiert.

Es gibt also viele gute Gründe, warum Elektronen aus dem Leitungsband sich auf die freien Plätze der Oberflächenzustände setzen werden; dies ist durch den Pfeil symbolisiert.

- Aber für all diese Vorteile ist ein Preis zu bezahlen: Besetzt ein Elektron einen freien Platz in den Oberflächenzuständen, ist es nicht mehr frei – es ist jetzt ebenfalls **lokalisiert** und unbeweglich!
- Dadurch ist die Oberfläche jetzt **negativ geladen**, denn es gibt keine Verschiebungen von positiven Ladungen, die diesen Effekt kompensieren könnten. Denn die wenigen Minoritätslöcher, die irgendwo herumvagabundieren, können nur wenig bewirken.

Eine **negativ geladene Oberfläche** hat aber einen klaren Effekt auf die Elektronen des Volumens: Sie werden elektrostatisch abgestoßen; d.h. ins Volumeninnere getrieben.

- Anders, aber völlig äquivalent ausgedrückt, können wir auch sagen: Ihr elektrostatisches **Potential**, d.h. ihre Gesamtenergie, wird in dem von den Oberflächenladungen ausgehenden elektrischen Feld erhöht.
- Nachdem sich also das erste Elektron auf einen der bequemen Plätze an der Oberfläche gesetzt hat, muß das zweite Elektron, das dahin will, schon ein bißchen Energie aufwenden um gegen die elektrostatische Abstoßung des ersten Elektrons dahinzugelangen. Es wird sich also möglichst weit weg vom ersten Elektron auf einen Platz an der Oberfläche begeben und dadurch immer noch einen Nettoenergiegewinn haben.
- Für jedes weitere Elektron wird es jetzt immer ein bißchen schwieriger. Es muß immer mehr Energie aufgebracht werden, um ins gelobte Land zu kommen.
- Irgendwann wird der Punkt erreicht sein, wo sich die Reise nicht mehr lohnt: Die Energie, die man hineinstecken muß um gegen die elektrostatische Abstoßung zur Oberfläche zu gelangen, ist identisch zur Energie, die man gewinnen kann, indem man einen energetisch tiefer liegenden Platz besetzt. Den Elektronen wird es dann gleichgültig sein, wo sie sich befinden.

Dieser Zustand ist dann und nur dann erreicht, wenn die Fermienergie überall dieselbe ist! Das ist so wichtig, dass wir es groß notieren

**Im Gleichgewicht ist die  
Fermienergie  
überall gleich groß**

Wie kann man das erreichen? Wie "macht" der Kontakt die Fermienergie überall gleich groß?

- Der erste Gedanke ist vielleicht, sie im Volumen etwas herunterzusetzen, und in der Oberfläche etwas hinauf - bis es halt paßt.
- Fragt sich nur wie. Denn das würde z.B. bedeuten, daß sich überall im Volumen jetzt die Ladungsträgerdichte ändert - auch **km** weit weg von der Oberfläche. Das ist nicht nur beliebig unwahrscheinlich, es ist auch vollkommen unklar wie das gehen soll.

Also so geht es nicht. Wir müssen berücksichtigen, daß wir jetzt elektrische Felder haben! Ladungsneutralität ist nicht mehr überall **lokal** gewährleistet, sondern nur noch **global**. **Lokal** ist unser Halbleiter jetzt geladen.

- Die Oberfläche ist eindeutig **negativ** aufgeladen, und irgendwo im Kristall müssen die **positiven** Gegenladungen sein, denn **global** haben wir natürlich immer noch Ladungsneutralität.



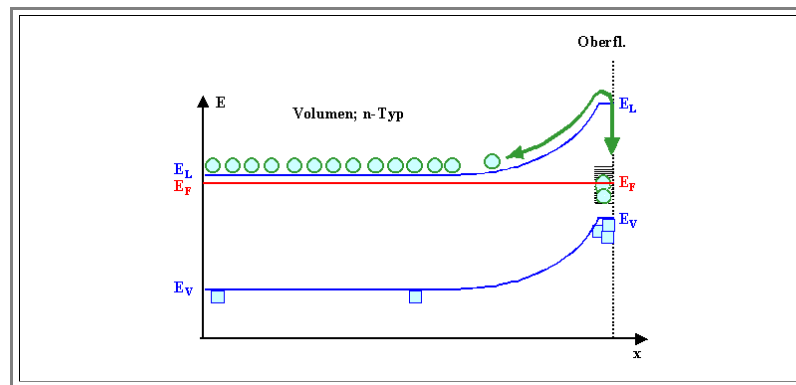
In einem elektrischen Feld erfährt eine Ladung aber eine Kraft  $-q \cdot E$ , und damit muß Arbeit geleistet werden um die Ladung zwischen zwei Punkten  $x_1$  und  $x_2$  zu verschieben. Die dazu notwendige Arbeit entspricht der potentiellen elektrostatischen Energie  $E_{el}$ , sie ist gegeben durch

$$E_{el} = -q \int_{x_1}^{x_2} E \cdot dx = -q \cdot U_{1-2}$$

Dabei ist  $U_{1-2}$  die **Spannung** zwischen den Punkten  $x_1$  und  $x_2$ . Legen wir einen Punkt ins Unendliche (im Halbleiter), dann ist  $U_{1-2}$  einfach das elektrische Potential  $V$  beim anderen Punkt, der natürlich auf der Oberfläche liegt.

Wir müssen also die Banddiagramme lokal um den Betrag  $-q \cdot V$  verschieben; wir müssen die Bänder **verbiegen** – auch das hatten wir schon.

Wir schauen uns mal an, was wir erhalten und diskutieren es dann.



Wir haben in Oberflächennähe eine **Bandverbiegung**, dort muß ein **elektrisches Feld** vorhanden sein.

- Da wir **Gleichgewicht** haben, ist die Konzentration der Elektronen und Löcher überall im wesentlichen durch den Abstand der jeweiligen Bandkante von der Fermienergie gegeben; die Elektronenkonzentration nimmt dementsprechend im Bereich der Bandverbiegung sehr schnell ab.
- Die Bandverbiegung zeigt graphisch unmittelbar, direkt, und quantitativ richtig die Höhe der Energiebarriere, die ein Elektron bewältigen muß um zur Oberfläche zu gelangen. Sie zeigt es auch für den Rückweg.
- Angedeutet ist weiterhin, daß **dynamisches Gleichgewicht** vorliegt. Einigen Elektronen pro Zeiteinheit wird der Sprung über die Barriere gelingen; wir erwarten einen zeitlich konstanten Elektronenstrom (und damit auch einen elektrischen Strom), der vom Volumen zur Oberfläche fließt. Aber wir werden einen genau gleichgroßen Strom haben, der von der Oberfläche ins Volumen fließt - der Nettostrom ist **= 0**.
- Bei den Löchern passiert vorzeichengedreht dasselbe. Es spielt hier aber keine große Rolle, weil wir in diesem Beispiel nur wenige Löcher haben.

Zu einem elektrischen Feld gehört immer ein Potentialunterschied; schließlich ist ein elektrisches Feld schlicht der Gradient eines Potentials.

- Beim Kontakt Volumen - Oberfläche entwickelt sich also ein **Kontaktpotential** oder eine **Kontaktspannung**, die direkt durch die Differenz der Fermienergien (dividiert durch Elementarladung) gegeben ist.
- Das gilt, wir ahnen es, im Prinzip für **jeden** Kontakt. Jetzt drängt sich (hoffentlich) die Frage auf: Kann man diese Kontaktspannung messen? Indem man die zwei Tastspitzen eines Voltmeters an die beiden Enden hält?
- Die Antwort kann nur sein: **Nein!!!** Denn wenn das Voltmeter ausschlagen würde, könnte man auch elektrische Leistung entnehmen, und dann hätten wir ein **Perpetuum mobile**!

Wir würden schon deshalb keine Spannung messen, weil an der Oberfläche am anderen Ende natürlich genau dieselbe Kontaktspannung entsteht, die Differenz der Potentiale zwischen den Oberflächen ist dann Null.

- Aber man kann sich leicht Fälle ausdenken, bei denen das nicht so klar ist. Wenn man nicht einfach blind dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik trauen will ("Es gibt kein Perpetuum mobile"), ist es gar nicht so einfach zu verstehen, warum man eine Kontaktspannung nicht so einfach messen kann. Mehr dazu im [Link](#).

Was wir außerdem erkennen ist, dass jede Ladung auf der Oberfläche, die dasselbe Vorzeichen hat wie die Ladung der Majoritäten, diese "nach innen" drückt. Dabei ist es egal, wie genau die Ladung auf die Oberfläche gekommen ist.

- Wenn wir z. B. Elektronen auf die Oberfläche bringen, indem wir sie mit dem negativen Pol einer Spannungsquelle verbinden, passiert exakt dasselbe. Falls wir die Elektronen der Spannungsquelle daran hindern müssen ins Silizium hineinzufließen, machen wir einfach eine "unendlich dünne" isolierende Schicht dazwischen.
- Wir können damit die Konzentration der Majoritäten  $n_{Maj}$  direkt unter der Oberfläche verkleinern. Damit erhöhen wir aber automatisch die Konzentration der Minoritäten  $n_{Min}$ , denn es gilt das [Massenwirkungsgesetz](#)  
 $n_{Maj} \cdot n_{Min} = n_i^2$ .

- Mit List und Tücke können wir das so weit treiben, dass in einem dünnen Bereich unter der Oberfläche sogar  $n_{\text{Min}} > n_{\text{Maj}}$  gilt; wir haben unser **Si** dann in die **Inversion** getrieben (und den **MOS** Transistor erfunden).

Vielleicht hat es nicht jede/jeder gemerkt: Wir haben uns damit ein fundamentales **Rezept** erarbeitet, um das Banddiagramm beliebiger Übergänge im Gleichgewicht konstruieren zu können!

1.	Zeichne die Fermienergie als horizontale Linie; markiere den Kontakt.
2.	Zeichne "weit" links vom Kontakt das Banddiagramm von Material 1; weit rechts das von Material 2; immer relativ zu der bereits festgelegten Fermienergie.
3.	Verbinde Leitungs- und Valenzband durch eine "gefühlsmäßig" gezeichnete Bandverbiegung.

- Das klappt *immer!* Und da wir unser "Gefühl" jetzt ganz schnell kräftig schärfen werden; wird die Bandverbiegung gar nicht so falsch werden.

So weit so gut. Aber zwei Fragen müßten sich jetzt aufdrängen:

- 1. Was bestimmt, wie *tief* das elektrische Feld ins Volumen eindringt; also die Ausdehnung der Bandverbiegung?
- 2. Was bestimmt die *Form* der Bandverbiegung - warum ist sie gekrümmt und nicht z.B. linear gezeichnet?

Die eine oder der anderen hat vielleicht sogar noch ein paar weitere Fragen. Wenn nicht jetzt, dann später. Die Antworten darauf finden sich - je nachdem - im Link.

[Fragebogen](#)

Schnelle Fragen zu 9.3.2

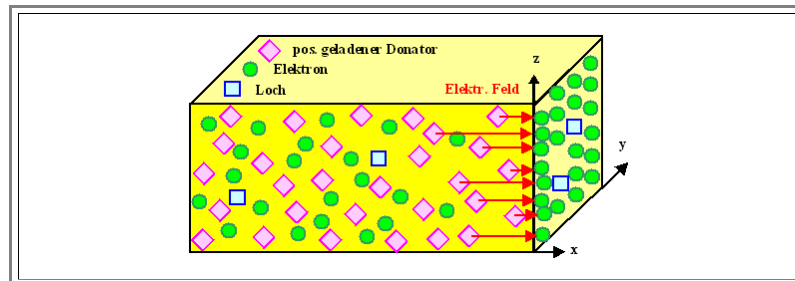


### 9.3.3 Bandverbiegung und Raumladungszone

#### Die einfache Sichtweise

Um die genaue Form der Bandverbiegung **berechnen** zu können, tun wir gut daran, uns die Situation ausnahmsweise mal nicht im Banddiagramm, sondern im gewöhnlichen **Ortsraum** anzuschauen.

- Berechnen heißt, die **Poisson-Gleichung**, in der die Ladungsdichte mit dem elektrischen Potential verknüpft wird, für den betrachteten Fall zu lösen.
- Dazu müssen wir erstmal wissen, wo sich die diversen Ladungen befinden.



Die beweglichen Elektronen sind in Oberflächennähe zurückgedrängt (soweit die Bandverbiegung eben reicht), die wenigen Löcher können wir vergessen – aber was **immer** bleibt, sind die **ortsfesten Dotieratome**, in unserem Fall positiv geladene **Donatoren**.

- Offenbar sind diese ortsfesten positiven Ladungen die Partner der in die Oberfläche gewanderten ehemaligen Volumenelektronen: Von ihnen gehen die **Feldlinien** aus, die auf den negativen Ladungen der Oberfläche enden.
- Im Bereich der Bandverbiegung haben wir also noch eine feste, zeitlich unveränderliche **Verteilung von Ladungen im Raum**, wir nennen das ganz Gebilde von nun an **Raumladungszone RLZ** (engl. **Space Charge Region, SCR**). Die **Raumladungszone** ist ein **fundamentaler Begriff der Halbleitertechnologie**, der in den elementaren Wortschatz gehört.

Die Ausdehnung oder Breite **d<sub>RLZ</sub>** der Raumladungszone (=Ausdehnung der Bandverbiegung) ist also letztlich dadurch bestimmt, wie weit man ins Innere des Materials gehen muß, bis man genügend positive geladenen Donatorionen gefunden hat, um die negativen Oberflächenladungen zu kompensieren.

- Es ist also jetzt schon klar, daß in nur leicht dotierten Halbleitern (=wenig Dotieratome) die Raumladungszone breiter sein muß, als in stark dotierten.

Die **Ausdehnung** oder Breite **d<sub>RLZ</sub>** der Raumladungszone läßt sich auf **zwei** Arten berechnen

- Wir lösen die zugehörige **Poisson-Gleichung**. Das werden wir auch – aber noch nicht sofort.
- Wir denken scharf nach und greifen auf etwas zurück, das wir bereits kennen. Das werden wir als erstes versuchen.

Was wir bereits kennen, ist ein **Plattenkondensator**: Zwei Platten mit der Fläche **F** im Abstand **d** enthalten die Ladung **±Q**, dazwischen ist noch ein nichtleitendes Material mit der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_r$ . Der Kondensator hat die Kapazität **C**, gegeben durch

$$C = \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot F}{d}$$

- Dabei ist  $\epsilon_0$  die **dielektrische Suszeptibilität des Vakuums**. Zwischen den Platten ist dann ein elektrisches Feld  **$E = -dU/dx$** ; **U** ist die anliegende Spannung

??? Was nützt das? Nun ja – das **Bild oben** zeigt bei genauer Betrachtung eine Anordnung, die ziemlich viel Ähnlichkeiten mit einem Plattenkondensator aufweist.

- Rechts ist negative Ladung auf einer dünnen "Platte".
  - Links ist positive Ladung; allerdings nicht auf einer Platte, sondern "verschmiert". Das entspricht einer "Verschmierung" des Abstands **d** der Platten zwischen **d = 0** und **d = d<sub>RLZ</sub>**; eine Platte ist sozusagen aus Wellblech.
  - Zwischen den "Platten" ist ein Material, das nur sehr schlecht leitet – denn in der **RLZ** gibt es kaum freie Ladungsträger.
  - Im Material zwischen den "Platten" ist ein elektrisches Feld.
- Mit ein bißchen Nachdenken erkennt man also: Eine Raumladungszone ist einem Kondensator nicht nur ähnlich – sie **ist ein Kondensator**, oder allgemeiner gesagt, sie hat eine in **Farad** meßbare Kapazität.

Das einzige Problem ist der "verschmierte" Plattenabstand. Wir trauen uns einfach mal und beschließen: In so einem Fall nehmen wir einfach einen **mittleren** Plattenabstand  $\langle d \rangle = \frac{1}{2} \cdot d_{RLZ}$ .

Für die Kapazität unseres **RLZ**-Kondensators haben wir jetzt zwei Gleichungen:

$$C_{RLZ} = \frac{2 \cdot \epsilon_{Si} \cdot \epsilon_0 \cdot F}{d_{RLZ}}$$

$$C_{RLZ} = \frac{Q}{U_K} = \frac{Q}{\Delta E_F / e} = \frac{e \cdot (N_D \cdot F \cdot d_{RLZ})}{\Delta E_F / e} = \frac{e^2 \cdot (N_D \cdot F \cdot d_{RLZ})}{\Delta E_F}$$

Die 1. Gleichung ist klar, die 2. bis nach dem ersten Gleichheitszeichen auch. Was danach kommt, muß vielleicht erklärt werden:

1. Wir **kennen** die an unserem Raumladungskondensator anliegende Spannung **U**, hier genauer mit **U<sub>K</sub> = Kontaktspannung** bezeichnet.

Denn die **Spannung** zwischen zwei Punkten ist die Differenz des **elektrostatischen Potentials** der beiden Punkte, und damit der Unterschied in der **elektrostatischen Energie** dividiert durch die Ladung (= **e** in unserem Fall).

Der Unterschied in der elektrostatischen Energie ist aber gerade der Unterschied der Fermienergien vor dem Kontakt (=  $\Delta E_F$ ), denn genau um diesen Betrag haben wir ja die Energieachsen verschoben. Damit gilt **U<sub>K</sub> =  $\Delta E_F / e$** .

2. Wieviele Ladungen **Q** haben wir auf unseren "Platten"?

Von den negativen Ladung auf der Oberfläche wissen wir es nicht, aber von den positiven Ladungen in der Raumladungszone wissen wir es schon: Es sind genau so viele Elementarladungen, wie wir ionisierte Dotieratome in der **RLZ** haben.

Falls alle Dotieratome ionisiert sind (wovon wir **jetzt ja immer ausgehen**), braucht man also nur die **Dichte N<sub>D</sub>** mit dem Volumen **F · d<sub>RLZ</sub>** der Raumladungszone zu multiplizieren, um die Zahl der in der **RLZ** enthaltenen ionisierten Dotieratome zu erhalten; damit es eine Ladung wird muß noch mit **e** multipliziert werden.

Was wir jetzt im Kasten oben haben sind 2 Gleichungen für die 2 Unbekannten **C<sub>RLZ</sub>** und **d<sub>RLZ</sub>**.

Die Lösung ist beliebig einfach, wir erhalten

$$d_{RLZ} = \left( \frac{2 \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \Delta E_F}{e^2 \cdot N_D} \right)^{1/2}$$

$$C_{RLZ} / F = \left( \frac{2 \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot e^2 \cdot N_D}{\Delta E_F} \right)^{1/2}$$

Das war nicht so schwer! Und wir haben eine relativ einfache Formel für die Weite der **RLZ** erhalten.

Wie **vorhergesagt**, nimmt **d<sub>RLZ</sub>** zu, wenn die Dotierkonzentration abnimmt – mit **(1/N<sub>D</sub>)<sup>1/2</sup>**, um genau zu sein.

Weiterhin nimmt **d<sub>RLZ</sub>** zu, wenn die Differenz der Fermienergien größer wird – auch das ist klar.

Allerdings stehen zwei Fragen im Raum. Erst die einfachere der beiden:

**Frage 1:** Stimmt das überhaupt? Immerhin haben wir aus der **RLZ** nur durch Tricksen einen Plattenkondensator machen können. Oder anders herum gefragt: Wie gut ist die Gleichsetzung des "mittleren" Abstands der Kondensatorplatten mit der halben **RLZ**-Weite?

**Antwort:** Die Formel stimmt exakt! Das weiß "man" (und wir gleich auch), aus der Lösung der Poissongleichung für diesen Fall – wir erhalten nämlich das gleiche Ergebnis.

**Frage 2:** Was ist denn die Dielektrizitätskonstante **ε<sub>r</sub>** von **Si**? **Si** ist ja schließlich ein Halbleiter und kein Dielektrikum?

**Antwort:** **Jedem** Material kann man eine Dielektrizitätskonstante zuschreiben – es ist nur nicht immer sinnvoll, es in einen Kondensator zu stecken. Wir haben das auch schon mal angesprochen.

Wir wollen uns das Leben aber nicht unnötig schwer machen, sondern uns zwei Möglichkeiten zur eindeutigen **Messung** der Dielektrizitätskonstante eines beliebigen Halbleiters überlegen:

- 1. Wir stecken das Material bei  $T = 0 \text{ K}$  in den Plattenkondensator. Dann fließt garantiert kein Strom, da alle Halbleiter jetzt Isolatoren sind. Die Dielektrizitätskonstante ist eindeutig meßbar; selbst wenn wir ein bißchen aufwärmen, sollte es noch klappen; wir müssen nur zur Auswertung der Messung dem "reinen" Kondensator den durch die beginnende Leitfähigkeit gebildeten Widerstand parallel schalten und entsprechend berücksichtigen.
- 2. Wir erinnern uns, daß alle Halbleiter für Licht mit  $h\nu < E_g$  vollständig durchsichtig sind – und dann einen **Brechungsindex**  $n_{\text{Opt}}$  haben, der (wie wir wissen sollten) durch folgende Gleichung gegeben wird:

$$n_{\text{Opt}} = \left( \epsilon_{\text{Halbleiter}} \right)^{1/2}$$

- Der Brechungsindex ist also nur eine etwas andere Form der (frequenzabhängigen) Dielektrizitätskonstante. Spätestens damit läßt sich unser gesuchtes  $\epsilon_r$  auch bei hohen Temperaturen bestimmen.

Was wir finden werden, ist, daß Halbleiter typischerweise relativ große Dielektrizitätskonstanten haben – sie liegen irgendwo zwischen **10 . . . 20**.

- Damit haben wir eigentlich die **Raumladungszone** – ihr Zustandekommen und ihre Ausdehnung – schon ziemlich gut verstanden. Was noch fehlt, ist die formale Berechnung und die genaue Form der Bandverbiegung.
- Jetzt muß eben doch die **Poisson-Gleichung** gelöst werden.

## Die formale Sichtweise

Die **Poisson-Gleichung** verkoppelt Ladungsdichten  $\rho(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$  und das elektrostatische Potential  $V(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ , sie lautet

$$\Delta V = - \frac{\rho}{\epsilon \epsilon_0}$$

- $\Delta$  ist der Laplace-Operator;  $\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ ;  $\rho(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$  ist die lokale Ladungsdichte; immer als (vorzeichenrichtige) Summe von positiven und negativen Ladungen im Volumenelement  $dV$  bei  $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$  zu nehmen.
- Für gegebenes  $\rho(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$  erhält man durch zweimalige Integration der Differentialgleichung das elektrostatische Potential, einmalige Integration (oder Differentiation des Potentials) liefert die elektrische Feldstärke

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) = - \nabla V(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$$

Das ist für unseren eindimensionalen Fall eine einfache Übung – so einfach, daß wir es in einer Übungsaufgabe machen. Der Link führt dabei auf eine passende Aufgabe in einem anderen Skript.

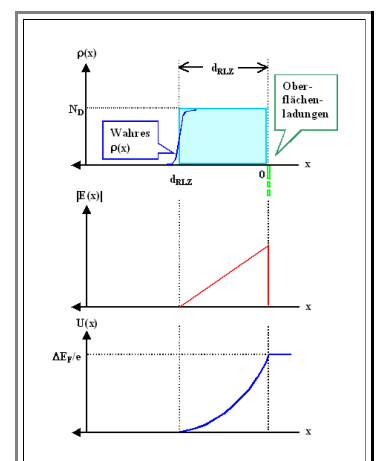
### Übung 9.3-1

Lösung der Poissongleichung

Hier schauen wir uns nur an, wie die Lösung prinzipiell aussehen muß:

- Wir haben in der **RLZ** eine konstante Ladungsdichte  $\rho(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) = N_D$ ; das ist durch das hellblaue Rechteck angedeutet. Außerhalb der **RLZ** ist sie (im Halbleiter) = 0.
- Die negativen Ladungen auf der Oberfläche bilden eine Art Delta-Funktion (grün angedeutet); wir brauchen sie hier aber erstmal nicht zu berücksichtigen.
- Natürlich wird die Ladungsdichteverteilung nicht streng rechteckig sein sondern, wie angedeutet, eine weiche Flanke haben. Aber auch das ignorieren wir erstmal, da es nur minimalen Einfluß auf die Lösungen nimmt.

Zu lösen ist also die eindimensionale Differentialgleichung für eine Ladungskonzentration  $N_D$  zwischen  $x = 0$  und  $x = d_{\text{RLZ}}$ .



$$\frac{d^2 V}{dx^2} = - \frac{e N_D(x)}{\epsilon \epsilon_0}$$

- Dazu müssen wir nur zweimal integrieren. Die erste Integration liefert die **Feldstärke**; wir erhalten eine Gerade – wie mit der roten Kurve *qualitativ* angedeutet. Für die *quantitativen* Parameter müssen wir die Übungsaufgabe machen.
- Die zweite Integration liefert das **elektrostatische Potential** oder die **Kontaktspannung**, falls wir das linke Ende auf  $U_K = 0$  setzen. Wir erhalten eine *Parabel*. Damit wäre die Form der Bandverbiegung jetzt auch klar.
- Zur quantitativen Berechnung braucht man zwei Randbedingungen.
  - Eine davon ist auch unmittelbar klar: Die gesamte Potentialdifferenz muß  $\Delta E_F/e$  sein, denn das ist die Potentialverschiebung, die bei Gleichgewicht vorliegen muß. Über die zweite denken wir selbst ein bißchen nach – auch sie ist in der Zeichnung enthalten.
  - Die Breite der Raumladungszone ergibt sich letztlich aus den Randbedingungen. Qualitativ ist im rechten Bild zwar alles klar, aber um *obige Formel* zu erhalten, muß man jetzt halt rechnen.
- Wie versprochen, haben wir aus unserem etwas seltsamen Kontakt von Volumen und Oberfläche eine ganze Menge Honig gesaugt. Aber es ist noch mehr davon da!
  - Und darauf wollen wir schnell noch einen kurzen Blick werfen.

## Volumen-Oberflächen-Kontakt mit zusätzlicher externer Spannung

- Was passiert, wenn wir sowohl das Volumen als auch die Oberfläche mit einem ohmschem Kontakt versehen und dann eine *äußere Spannung*  $U_{\text{ext}}$  anlegen?
  - *Wie* wir das tun, d.h. wie wir Volumen und Oberfläche *kontaktieren*, müssen wir beim Gedankenversuch nicht wissen. Um die Lage einfach zu machen, *erden* wir das Volumen (d.h. wir definieren  $V_{\text{Vol}} = 0$ ), so daß nur an der Oberfläche die zusätzliche Spannung  $\pm U_{\text{ext}}$  anliegt. Mit dem  $\pm$  Zeichen soll angedeutet werden, daß man die gesamte Spannung vergrößern oder verkleinern kann – je nach Vorzeichen der angelegten externen Spannung.
  - Je nach Vorzeichen der Spannung muß das Vorzeichen des Potentials gewählt werden. Man kann die Konventionen auswendig lernen, oder man kann sich schlicht daran halten, dass pos. Spannung die Elektronen "anzieht", d.h. das Potential senkt. Das bedeutet, daß man in den nachfolgenden Formeln nur das Minuszeichen braucht, falls man  $U$  mit Vorzeichen einsetzt; eine negative Spannung führt dann zum  $+$ .
  - Damit haben wir aber auch die zusätzliche elektrostatische *Energie*  $-eU_{\text{ext}}$  für die Elektronen. Und was das bedeutet, wissen wir schon:
- Wir müssen das Banddiagramm der Oberfläche lokal um den Betrag  $-eU_{\text{ext}}$  verschieben; dazu müssen wir die Bänder *zusätzlich* verbiegen.
  - Solange kein Strom fließt, ist alles wie gehabt, wir müssen nur die *externe Spannung*  $U_{\text{ext}}$  zur *Kontaktspannung*  $U_K = -\Delta E_F/e$  addieren, um die gesamte am Kontakt anliegende Spannung  $U$  zu erhalten:

$$U = \frac{\Delta E_F}{-e} - U_{\text{ext}}$$

- Je nach Vorzeichen von  $U$  wird also die insgesamt anliegende Spannung vergrößert oder verkleinert.
- Alle Formeln können beibehalten werden, wir müssen nur  $U_K$  durch  $U$  ersetzen und erhalten

$$d_{\text{RLZ}} = \left( \frac{2 \cdot \epsilon_{\text{Si}} \cdot \epsilon_0 \cdot (\Delta E_{\text{F}} - eU_{\text{ext}})}{e^2 \cdot N_{\text{D}}} \right)^{1/2}$$

$$C_{\text{RLZ}} / F = \left( \frac{2 \cdot \epsilon_{\text{Si}} \cdot \epsilon_0 \cdot e^2 \cdot N_{\text{D}}}{\Delta E_{\text{F}} - eU_{\text{ext}}} \right)^{1/2}$$

Das ist schon mal nicht schlecht! Wir könnten einen **abstimmbaren Kondensator** bauen! Durch die Größe der anliegenden Gleichspannung kann man die Kapazität des Kontakts ändern und dann das Wechselspannungsverhalten gezielt einstellen, z.B. die Resonanzfrequenz eines Schwingkreises.

Aber halt! Leider nur im Gedankenversuch! Wir wollen aber nicht nur gedanklich Radio hören und Fernsehen gucken, sondern real. Dazu müssen wir dann aber in den nächsten Unterkapiteln **reale** Kontakte machen.

Es bleibt noch mindestens eine Frage, die sich jetzt wieder mit Macht aufdrängen müßte:

- Kann man die Kontaktspannung  **$U_{\text{K}}$  messen** – im Gedankenversuch natürlich! Wird ein Voltmeter an unseren ja bereits vorhandenen Kontakten eine Spannung anzeigen?
- Noch härter gefragt: Kann man mit der Kontaktspannung einen Strom durch einen externen Widerstand treiben? Dann hätten wir ein Perpetuum mobile!

Damit ist die Antwort auf obige Fragen klar: **Nein** und nochmals **nein**!

- Nur: Warum die Antwort **nein sein muß**, ohne den **1. Hauptsatz** zu bemühen, ist nicht so recht klar.
- Die Antwort findet sich for Wagemutige in einem [Extra-Modul](#). Aber erst selbst nachdenken! Hinweis: Man kann Gedankenversuche auch überstrapazieren.

Wir wollen aber an dieser Stelle jetzt nicht mehr tiefer in die Materie eindringen, sondern dies bei realen Kontakten tun, die wir tatsächlich herstellen können, nicht nur im Gedankenversuch.

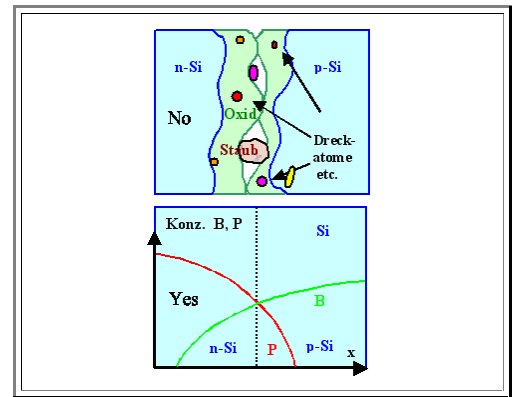
## Fragebogen

### Schnelle Fragen zu 9.3.3

### 9.3.4 Merkpunkte zu Kapitel 9.3: Raumladungszonen und Kontakte

Kontakte oder "junctions" machen Bauelemente.

- Es gibt **kein** Halbleiterbauelement ohne Halbleiter-Metall Kontakt und so gut wie keines ohne "**pn-Kontakt**".
- Kontakte bei Halbleiterbauelementen macht man nicht durch "kontaktieren" im Sinne von "Zusammendrücken" sondern durch (extrem trickreiche) Halbleitertechnologie.
- Ein **pn**-Übergang liegt vor an der Stelle, an der die Akzeptor- und Donatorkonzentration gleich groß ist.
- "**Ohmsche Kontakte**", die man immer braucht, sind idealerweise eigenschaftslos, d. h. sie lassen bei jeder Spannung und Polarität den vollen Strom durch. Sie sind aber oft recht schwer zu machen.

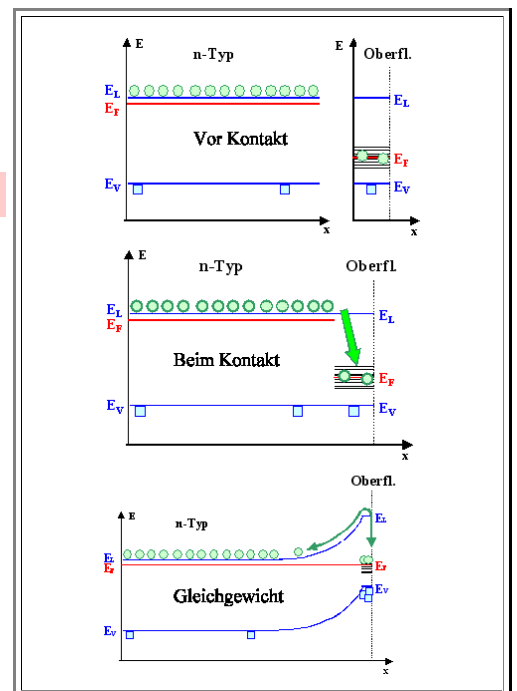


Links und rechts von einem Übergang können vor Kontakt unterschiedliche Fermienergien vorliegen.

- ⇒ Es gibt unterschiedliche Ladungsträgerkonzentrationen.
- ⇒ Es gibt unterschiedliche Zustände in der Energielücke bei "homo"-Kontakten wie dem **pn**-Übergang im **Si**.
- Beispiel:** "Kontakt" **Si** mit der Oberfläche des **Si**-Kristalls.

Es ist extrem wichtig, das Bild zu verstehen!

- Vor Kontakt: "Irgendwie" verschiedene **Si**-Varianten = verschiedene Zustände in der Energielücke = verschiedene Fermienergien.
- In der (Pico)sekunde nach (gedachtem) Kontakt fließen Elektronen auf jetzt verfügbare Zustände mit niedrigerer Energie (im Beispiel nach rechts zu den Oberflächenzuständen); Löcher laufen auf neu verfügbare (mit Elektronen besetzte) Plätze mit höherer Energie.
- In der Nähe des Kontakts herrscht keine Ladungsneutralität mehr. Im Beispiel lädt die Oberfläche sich negativ auf durch den Zustrom von Elektronen, die jetzt aber **auf** der Oberfläche lokalisiert sind.
- Im Volumen nahe der Oberfläche bleiben die ortsfesten positiv geladenen Donatoratome zurück; sie bilden eine **Raumladung** mit der Dichte  $N^+_{Don}$ .
- Dadurch entsteht ein **elektrisches Feld**, das die zur Oberfläche strebenden Elektronen zurücktreibt.
- Die rechte Seite des Banddiagramms geht deshalb energetisch "hoch", es entsteht eine **Bandverbiegung**.



Entscheidend ist das Banddiagramm für **Gleichgewicht**. Einige Definitionen dazu, die alle im Grunde dasselbe sagen:

- Gleichgewicht** liegt vor, sobald es genausoviel Energie kostet gegen das Feld anzulaufen, wie man durch "Tieferfallen" an der Oberfläche gewinnen kann.
- Gleichgewicht** liegt vor, sobald energetisch nichts mehr zu gewinnen ist. ⇒ Die Fermienergie ist überall dieselbe.

⇐ **Vollständig äquivalente Formulierungen**

**Damit Rezept für Banddiagramm-Erstellung:**

1.

**Zeichne die Fermienergie als horizontale Linie; markiere den Übergang.**

**Zeichne "weit" links davon das Banddiagramm von**

● **Gleichgewicht** liegt vor, sobald der nach rechts fließende Elektronen**strom** genau so groß ist wie der zurückfließende Strom.

● Ströme fließen, weil es für Elektronen auf beiden Seiten eine Wahrscheinlichkeit  $\exp(-\Delta E/kT)$  gibt, die **Energiebarriere**  $\Delta E$  zur jeweils anderen Seite zu überwinden.

2. **Material 1; weit rechts das von Material 2; immer relativ zu der bereits festgelegten Fermienergie.**

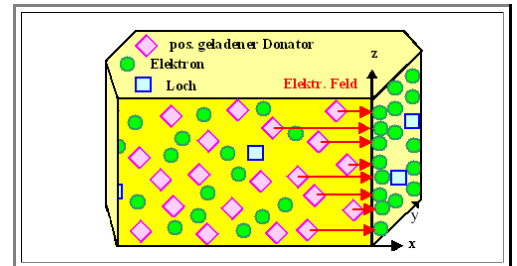
3. **Verbinde Leitungs- und Valenzband durch eine "gefühlsmäßig" gezeichnete Bandverbiegung.**

■ Eine Darstellung im **Ortsraum** verdeutlicht das Konzept der **Raumladungszone**.

● Es gibt "Ladungen im Raum", da die ionisierten Dotieratome nicht beweglich sind und "ihre" Ladungsträger jetzt woanders sind.

● Das **elektrische Feld** beginnt und endet auf den jetzt separierten Ladungen.

● Wir haben unvermeidlich einen geladenen **Kondensator** mit der Kapazität **C<sub>RLZ</sub>**.



■ Die Weite **d<sub>RLZ</sub>** der Raumladungszone (**RLZ** oder "**SCR**" für "space charge region") ergibt sich sofort aus dem Kondensatormodell:

● Wir haben Fläche **F** und (mittleren) Abstand der "Kondensatorplatten" =  $\frac{1}{2}d_{RLZ}$

● Der Potentialunterschied in Volt = anliegende **Spannung** ist  $\Delta E_F/e$

● Die **Ladung** auf den Platten ist gleich der **Zahl** der ionisierten Dotieratome = gleich **Dichte** mal **Volumen** =  $N_D \cdot V$  der positiv geladenen Donatorionen im Volumen  $V = F \cdot d_{RLZ}$ .

● Aus den beiden Gleichungen für die Unbekannten **d<sub>RLZ</sub>** und **C<sub>RLZ</sub>** folgt sofort die Weite der **RLZ** ⇒

$$C_{RLZ} = \frac{2 \cdot \epsilon_{Si} \cdot \epsilon_0 \cdot F}{d_{RLZ}}$$

$$C_{RLZ} = \frac{Q}{U_K} = \frac{Q}{\Delta E_F/e}$$

$$= \frac{e^2 \cdot (N_D \cdot F \cdot d_{RLZ})}{\Delta E_F}$$

$$d_{RLZ} = \left( \frac{2 \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \Delta E_F}{e^2 \cdot N_D} \right)^{1/2}$$

■ Legt man zusätzlich zu der "eingebauten" Spannung oder **Kontaktspannung**  $\Delta E_F/e$  noch eine externe Spannung **U<sub>ext</sub>** an, muß die Gesamtspannung **U** in die Formel eingesetzt werden. (Auf Vorzeichen aufpassen!)

● Falls jetzt Strom fließt, haben wir **kein** Gleichgewicht mehr!

● Falls **kein** (oder nur vernachlässigbarer kleiner) Strom fließt, haben wir jetzt ⇒

$$U = \frac{\Delta E_F}{-e} + U_{ext}$$

$$d_{RLZ} = \left( \frac{2 \epsilon_{Si} \epsilon_0 (\Delta E_F + e U_{ext})}{e^2 \cdot N_D} \right)^{1/2}$$

$$\frac{C_{RLZ}}{F} = \left( \frac{2 \epsilon_{Si} \epsilon_0 e^2 N_D}{\Delta E_F + e U_{ext}} \right)^{1/2}$$



Formal-mathematisch wird die **Poisson-Gleichung** gelöst (Grundgleichung der Elektrostatik).

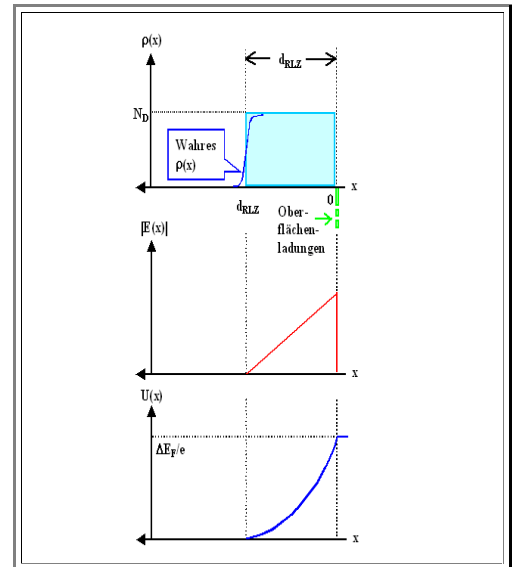
- Die Poisson-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen Ladungsdichte  $\rho$ , elektr. Feld  $\mathbf{E}$  und elektr. Potential  $V$ .

$$\Delta V(x, y, z) = - \frac{\rho}{\epsilon \epsilon_0}$$

$$\nabla V(x, y, z) = - \mathbf{E}(x, y, z)$$

Lösungsweg eindimensional:

- Ladungsdichte**  $\rho = N_{\text{Dot}}$  in  $d_{\text{RLZ}} = \text{const.}$
- Feld**  $\mathbf{E}$  = einmal integrieren = Gerade. Randbedingung:  $E(x = d_{\text{SCR}}) = 0 \text{ V/cm}$
- Potential**  $V$  = zweimal integrieren = Parabel. Randbedingung  $V(d_{\text{SCR}}) = 0 \text{ eV}$ ; Potentialdifferenz =  $\Delta E_F / e$



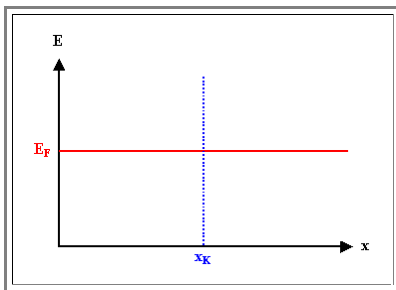


## 9.4 Der pn-Übergang

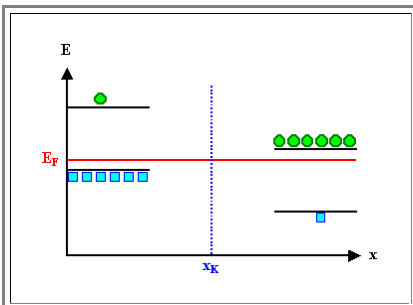
### 9.4.1 Grundsätzliches

#### Das Banddiagramm im Gleichgewicht

- Der **pn-Kontakt** oder **pn-Übergang** ist ein Kontakt zwischen einem **p-** und einem **n-**dotierten Halbleiter *derselben* Sorte.
- Also ein Kontakt **p-Si/n-Si** oder **p-GaAs/n-GaAs**, nicht jedoch z.B. ein Kontakt **p-Si/n-GaAs** – das gibt es auch, wir nennen es aber einen **Heteroübergang**.
  - Und das ist gut so! Heteroübergänge sind nämlich schwierig, und **pn-Übergänge** sind einfach – vergleichsweise jedenfalls.
- Wenn man überlegt, was uns das **20. Jahrhundert** so alles beschert hat, wird der **Transistor** (und damit der **pn-Übergang**) als "**Paradigma**" in jeder Liste ziemlich weit vorne stehen – beim Kühlschrank, der Atombombe, dem Flugzeug, der Antibabypille, dem Automobil und den Antibiotika.
- Damit verbunden sind die Namen John **Bardeen** (1908–1991), Walter **Brattain** (1902–1987) und William **Shockley** (1910–1979); alles Physik-Nobelpreisträger; einer sogar ein zweifacher (welcher wohl und warum?).
- Wir benutzen jetzt einfach unser Rezept zur Konstruktion beliebiger Kontakte und konstruieren uns das Banddiagramm eines **pn-Übergangs**:

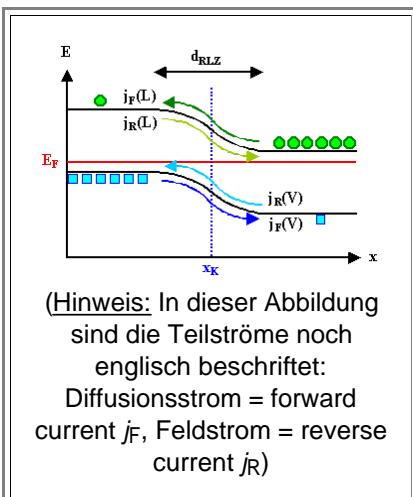


1. *Zeichne die Fermienergie als horizontale Linie; markiere den Kontakt.*



2. *Zeichne "weit" links vom Kontakt das schematische Banddiagramm von Material 1 und weit rechts das von Material 2 – immer relativ zu der zuvor festgelegten Fermienergie.*

- Links ist hier also **p-Si**, rechts ist **n-Si**. Die Dotierung links und rechts ist ähnlich, angedeutet durch gleich viele Majoritätsladungsträger.



3. *Verbinde Leitungs- und Valenzband durch eine "gefühlsmäßige" gezeichnete Bandverbiegung.*

- Die Elektronen und Löcher sind beweglich, sie können jetzt im Prinzip von einer Seite zur anderen fließen (nicht jedoch die ortsfesten geladenen Dotieratome). Sie tun das auch – unser "Rezept" beruht ja gerade darauf, daß sich Ladungen verschieben.
- Aber auch nachdem die notwendigen Verschiebungen stattgefunden haben, werden Elektronen und Löcher noch von einer Seite zur anderen fließen – sie diffundieren schließlich ziellos durch die Gegend und "wissen" nichts von einem **pn-Übergang**; sie spüren nur das damit verbundene elektrische Feld.
- Es fließen als ständig Ströme. Das ist im Bild schon berücksichtigt; wir haben **Strompfeile** eingemalt, die andeuten sollen, daß es sich um ein **dynamisches Gleichgewicht** handelt, wie schon besprochen. Auch die Weite der Raumladungsgzone (= Bereich der Bandverbiegung) ist angegeben.

Soweit das Rezept. Wir haben damit relativ schmerzlos das Banddiagramm eines **pn**-Übergangs konstruiert. Aber was ist denn eigentlich physikalisch passiert? Welche Ladungen sind in der Raumladungszone? Wie soll man sich das Ganze vorstellen?

- Nun – genauso wie beim Kontakt zwischen Volumen und Oberfläche, nur daß die vielen Elektronen des **n-Si** jetzt **überall** im **p-Si** viele freie, energetisch tiefer liegende Plätze finden, nicht mehr nur in einer dünnen Schicht wie zuvor. Für die Löcher des **p-Si** ist es genau umgekehrt.
- Die Möglichkeit, durch Besetzung der energetisch tiefer liegenden Plätze Energie zu gewinnen, ist also genauso da wie beim Oberflächen-Volumen Kontakt, und das kann man als treibende Kraft für das Eindringen der jeweiligen Majoritätsladungsträger in die andere **Si**-Hälfte betrachten.

Daß im Bereich der Raumladungszone **keine** (als Symbol für sehr wenige) Elektronen und Löcher eingezeichnet sind, hat zwei Gründe:

1. Die Fermienergie ist weiter weg von den Bandkanten, damit geht die Gleichgewichtskonzentration exponentiell runter und erreicht etwa in der Mitte den (kleinen) Wert  $n_i$ .
2. Majoritätsladungsträger, die von weiter weg in die **RLZ** hineinwandern, werden durch das große elektrische Feld schnell wieder hinausgepölt – das ist der eingezeichnete Strom!

Wir können die Situation aber auch ein bißchen weniger pauschal und ein bißchen mehr aus Sicht der Ladungsträger betrachten. Das ist sehr nützlich zum tieferen Verständnis und für spätere Berechnungen.

- Dazu müssen wir uns klar machen, daß Elektronen und Löcher ziemlich beschränkt sind – sie wissen nichts von Konzentrationen und Konzentrationsgradienten, von freier Enthalpie und Plätzen niedrigerer Energie, von ihrer Sterblichkeit via Lebensdauer oder wie, wann, wo und weshalb sie generiert wurden – es ist also ein bißchen so wie bei Erstsemestern oder Geisteswissenschaftlern.
- Ein Elektron (und ein Loch genauso) läuft nur ziemlich stur durch den Kristall und stößt sich mit dieser und jenem. Falls diese oder jener gerade paßt, rekombiniert es mit ihm. Ansonsten spürt es allenfalls noch vorhandene elektrische Felder, die in seiner Bewegung wie Bergauf- oder Bergab-Situationen wirken.

Warum dann der Drang zu den energetisch tieferen Plätzen?

- Einfach: Weil dort beim pn-Überang weniger Kollegen sind. Und jede Zufallsbewegung produziert nun mal ganz automatisch einen Diffusionsstrom in Richtung der kleineren Konzentration, **obwohl** jedes Teilchen für sich völlig "random" läuft. Das haben wir uns ausführlich angesehen!
- Kollektivphänomene sind eben nicht nur bei Menschen, sondern auch bei Teilchen oft nicht aus dem Verhalten einzelner Mitglieder einer Gruppe unmittelbar zu erkennen. Und auch bei Ladungsträgern muß man genau darauf achten, ob man die Einzelgänger oder das Kollektiv betrachtet.

Es ist also nur der Konzentrations**gradient**, der die Elektronen ins **p**-Gebiet (und die Löcher ins **n**-Gebiet) treibt. Hätten wir **neutrale** Atome, also ein typisches Diffusionsproblem, wäre nach einiger Zeit die Konzentration ausgeglichen und hätte überall denselben Wert. Bei unseren geladenen Teilchen verhindern dies aber zwei Faktoren:

- 1. Falls sich ein Elektron ins **p-Si** begibt, gibt es dort keine Ladungskompensation für die zusätzliche negative Ladung, denn positiv geladene Donatoren gibt es im **p-Si** eben nicht. Zwar haben wir viele positiv geladene Löcher, aber die sind bereits mit den negativ geladenen Akzeptoren austariert und können keine Zusatzladungen kompensieren.
- Wir haben jetzt zuviel negative Ladungen im **p-Si** und, wegen der Symmetrie mit den Löchern, zuviel positive Ladungen im **n-Si**. Wiederum verschieben sich die Potentiale, und wir bauen ein elektrisches Feld auf. Die Diffusion erfolgt jetzt "bergauf", irgendwann käme sie zum Stillstand.
- 2. Die ins **p-Si** gewanderten Elektronen und die ins **n-Si** gewanderten Löcher sind dort **Minoritätsladungsträger**, sie **addieren** sich zu den bereits vorhandenen Minoritäten, die in der jeweiligen Gleichgewichtskonzentration vorliegen.
- Wiederum gilt aber: Alle Ladungsträger sind gleich, sie werden also genau wie die bereits vorhandenen Minoritäten nach Ablauf ihrer Lebensdauer  $\tau$  rekombinieren und weg sein – sie verschwinden einfach; der Berg wird flacher, Nettodiffusion kann wieder stattfinden.

Selbstverständlich wird sich jetzt ein **Gleichgewicht** einstellen, und es werden genauso viele Elektronen und Löcher per Diffusion nachgeliefert, wie per Rekombination verschwinden. Denn die **Generationsrate**, die uns sonst die Minoritäten produziert, hat keinen Grund sich zu ändern.

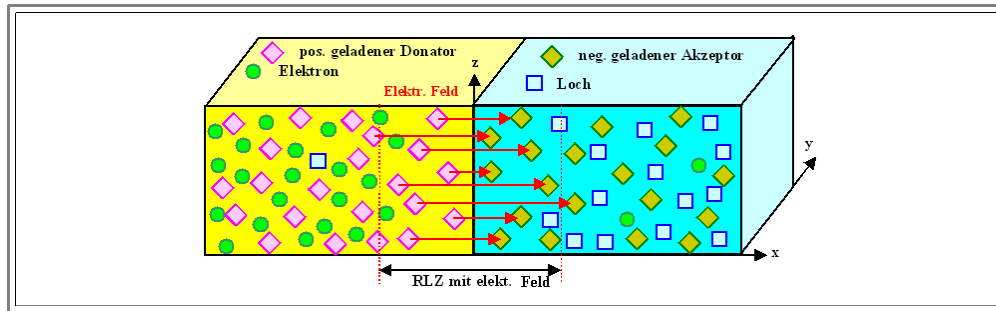
- Der letzte Satz enthält einen tiefen Gedanken, dem wir hier aber nicht weiter nachgehen wollen – wer tiefdenken will, betätigt den [Link](#).
- Es fließt also ein ständiger **Strom** an Elektronen vom **n-Si** ins **p-Si**, und der muß – immer im Gleichgewicht – durch einen entgegengesetzt gleichgroßen Strom kompensiert werden, soviel ist klar (denn sonst läge kein Gleichgewicht vor).

Man könnte natürlich auch sagen: Was soll's – der Gesamtstrom ist **= 0**, das wissen wir; warum die ganze Philosophie um gleichgroße Hin- und Rückströme und so weiter?

- Das ist zwar nicht falsch, aber genauso ungeschickt wie zu sagen: Solange sich mein Kontostand nicht ändert, findet kein Geldtransfer statt, es wird **nichts** eingezahlt und abgehoben. Das wäre nicht nur in der Regel nachweislich falsch, es wäre auch eine kurzsichtige Denke; insbesondere, wenn Einzahlungen und Abhebungen recht groß sind.

- Denn auch wenn sie sich im Gleichgewicht genau kompensieren – eine kleine Störung, und die Effekte werden sofort drastisch. Es ist schon besser, die Teilströme immer im Auge zu behalten.

Das wird uns noch ausführlich beschäftigen, jetzt wollen wir aber erst mal ein Ortsdiagramm des **pn**-Übergangs anschauen.



In Grunde ist alles wie gehabt – aber, wie schon gesagt, die **Ströme** werden uns noch ausführlich beschäftigen.

Um genauere Aussagen über das Banddiagramm zu bekommen, müssen wir natürlich wieder die **Poisson-Gleichung** lösen. Qualitativ ist das wieder ganz einfach; es ist in einem [eigenen Modul](#) behandelt. Quantitativ bringt es gegenüber der alten Übung nur mehr Rechenarbeit, aber nichts wirklich Neues. Was wir aber auch so mit großer Gewißheit vermuten können, ist:

- Die Form wird sich wohl aus Parabeln zusammensetzen lassen. Aber das ist eigentlich ziemlich egal, denn die Form einer **Energiebarriere** – und um eine solche handelt es sich ja – hat uns noch nie besonders interessiert.
- Die Gesamtausdehnung  $d_{RLZ}$  wird wohl wieder mit  $(1/N_D)^{1/2}$  skalieren – nur für die Dotierkonzentration  $N_D$ , die ja links und rechts verschieden sein kann, müssen wir wohl eine Art Mittelwert verwenden. So ist es; was herauskommt, ist einfach

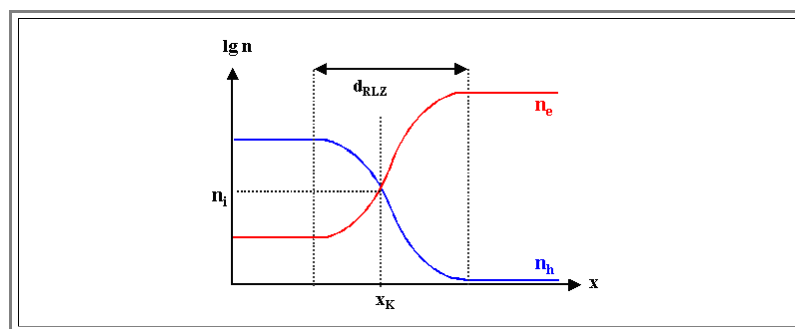
$$d_{RLZ} = \frac{1}{e} \left( 2 \cdot \epsilon_{Si} \cdot \epsilon_0 \cdot \Delta E_F \cdot \left( \frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_D} \right) \right)^{1/2}$$

Wie groß ist nun so eine Raumladungszone unter realistischen Umständen? Nun – man kann's mit der Formel leicht ausrechnen, man kann aber auch [die Illustration anschauen](#).

- Wir merken uns nur: Sie kann im Extremfall im **100 µm** oder auch nur **10 nm** breit sein. Der typische Wert ist aber um **1 µm**.

Bevor wir uns jetzt den Strömen widmen, wollen wir aber noch schnell die Konzentrationen der Ladungsträger im Gleichgewicht qualitativ anschauen.

- Wir beginnen wieder mit dem fertigen Bild, und schauen ob wir per Bildbetrachtung eine sinnvolle Interpretation hinbekommen.



- Links gibt es viele Löcher und wenige Elektronen; das ist eindeutig das **p**-dotierte Gebiet.
- Rechts ist entsprechend das **n**-Gebiet. Da die Elektronenkonzentration im **n**-Gebiet höher ist als die Löcherkonzentration im **p**-Gebiet, ist die **n**-Seite höher dotiert als die **p**-Seite; der **pn**-Übergang ist also **asymmetrisch**.
- In der Raumladungszone gehen die Konzentrationen "irgendwie" vom hohen auf den niedrigen Wert. Unvermeidlich werden sie sich aber in einem Punkt schneiden. Dieser Punkt ist mit " $n_i$ " markiert, also mit der intrinsischen Ladungsträgerkonzentration. Warum? Weil wir immer noch **Gleichgewicht** haben und damit das [Massenwirkungsgesetz](#) immer gilt. Gleichheit von Elektronen- und Löcherkonzentration kann damit nur bei  $n_i$  vorliegen.
- In der Raumladungszone sind immer noch alle Dotieratome vorhanden, aber nicht mehr durch eine entsprechende Anzahl von Majoritätsladungsträgern elektrisch neutralisiert.

Im Grunde ergeben sich natürlich alle Konzentrationen aus dem Abstand der Fermienergie zu den jeweiligen Bändern; der Abstand ergibt sich aus der Bandverbiegung, und diese aus der Lösung der Poisson-Gleichung – wer will, kann sich ans Werk machen, mit oder ohne Näherungen, für jede Temperatur.

- Viel Spaß! Aber was wollen wir eigentlich ausrechnen? In erster Linie eigentlich die Strom-Spannungs-Kennlinie eines **pn**-Übergangs.
- Das bekommen wir aber mit dieser Art von Rechnung gar nicht. Stromfluß heißt nämlich *Nicht*gleichgewicht – wir müssen erstmal wieder scharf nachdenken!
- Das tun wir jetzt aber erst im nächsten Unterkapitel.

## Fragebogen

### Schnelle Fragen zu 9.4.1

## 9.4.2 Ströme am pn-Übergang im Gleichgewicht

### Die Herkunft der Teilströme

- Im vorhergehenden Unterkapitel haben wir betont, daß über einen **pn-Übergang** ständig Ströme fließen, und daß wir in der Außenwelt davon nur nichts merken, weil sie sich gegenseitig aufheben.
- Wir haben auch festgehalten, daß es genauso naiv (um nicht zu sagen: falsch wäre) zu behaupten, daß dann eben **keine** Ströme fließen – wie es falsch ist zu behaupten, daß bei unverändertem Kontostand keine Einzahlungen und Abhebungen erfolgt sind.
  - Wir müssen uns also die diversen Ströme etwas genauer anschauen. Dazu betrachten wir nochmal das zuständige Banddiagramm und geben dann den diversen Teilströmen erstmal Namen.
  - Betrachten wir erstmal die Elektronen im Leitungsband. Rechts ist das **n**-Gebiet, und wir haben einen  $j_D(L)$  genannten Elektronenstrom eingezeichnet, der energetisch bergauf fließt.
  - Das ist der durch den Konzentrationsgradienten der Elektronen getriebene Strom, wir nennen ihn deshalb gerne auch **Diffusionsstrom**. Die "bergauf"-Situation ergibt sich, weil er "gegen" das elektrische Feld in der **RLZ** des **pn-Übergangs** fließen muß.
  - Die diesen Strom tragenden Elektronen finden sich nach ihrer Bergaufwanderung als Minoritätsladungsträger im **p**-Gebiet wieder, wo sie noch eine Weile herumwandern (für im Mittel  $\tau$  Sekunden, um genau zu sein) und dabei (im Mittel) eine Diffusionslänge  $L$  weit kommen. Letztlich verschwinden sie durch Rekombination, deswegen nennt man den Diffusionsstrom auch gerne **Rekombinationsstrom**. Das ist aber nur ein anderer Name für dieselbe Sache.
  - In Kürze sind wir ein bißchen schlauer und wissen, daß dieser Strom der wesentliche Anteil an dem **Durchlaßstrom** einer aus einem **pn-Übergang** gefertigten **Diode** ist, und deswegen nennt man ihn auch im Gleichgewicht so. (Übrigens lautet seine englische Bezeichnung zwar **forward current**, aber das macht ihn nicht zu einem "**Vorwärtsstrom**" – man hüte sich vor direkten Übertragungen aus dem Englischen! So heißt ein Lehrbuch auf englisch "textbook", aber ein "Textbuch" enthält das Libretto einer Oper.)
- 
- (Hinweis: In dieser Abbildung sind die Teilströme noch englisch beschriftet: Diffusionsstrom = forward current  $j_F$ , Feldstrom = reverse current  $j_R$ )
- Welche Bezeichnung man benutzt, ist reine **Geschmackssache**. Unser Geschmack (der von dem von Prof. Föll abweicht; J.-M. Wagner) tendiert zum **Diffusionsstrom**, abgekürzt  $j_D(L)$ , und diese Bezeichnung werden wir von nun an beibehalten. (Darin unterscheidet sich dieses von den übrigen Skripten; dort werden die quasi-englischen Bezeichnungen verwendet.)
- Das "**L**" deutet an, daß wir über den aus dem **Leitungsband** kommenden Diffusionsstrom reden, d.h. einen Elektronenstrom.
  - Für die Löcher gilt exakt dieselbe Überlegung; man darf nur nicht vergessen, daß für Löcher die **Bergab**-Bewegung die energetisch schwierigere ist – sie wollen immer nach oben!
  - Den Löcher-**Diffusions** - bzw. -**Rekombinations**- bzw. -**Durchlaßstrom** kürzen wir mit  $j_D(V)$  ab, denn damit ist klar, daß er aus dem Valenzband stammt.
- Den in die jeweils entgegengesetzte Richtung fließenden Strom im Leitungs- und Valenzband haben wir bisher nicht groß beachtet. Das wird sich gleich ändern, aber vorher wollen wir ihn benennen.
- Die wenigen Elektronen und Löcher, die von der **p**- oder **n**-Seite ins **n**- bzw. **p**-Gebiet fließen, werden von dem elektrischen Feld in der **RLZ** nicht behindert, sondern im Gegenteil beschleunigt – sie fließen energetisch bergab bzw. bergauf. Deswegen heißt dieser Strom auch **Feldstrom**.
  - Vergleichen wir die Situation mit der Bewegung von Elektronen "schwärmen" im elektrischen Feld, dann erkennen wir (hoffentlich), daß das elektrische Feld des **pn-Übergangs** den hier betrachteten Ladungsträgern, die ansonsten nur planlos durch den Gegend ziehen, eine **Driftgeschwindigkeit** verleiht – deswegen nennt man diesen Strom auch **Driftstrom**.
  - Die Ladungsträger, die uns den **Feld**- oder **Driftstrom** liefern, sind in ihrer jeweiligen Ursprungsheimat die **Minoritätsladungsträger**. Da wir Gleichgewicht haben, müssen alle Minoritäten, die auf ihrer (Zufalls-)Wanderung an den Rand der **RLZ** kommen und dann unweigerlich den Berg hinunterfallen (bzw., falls es Löcher sind: hinauffallen), ersetzt werden. Das kann nur durch (thermische) Generation im Ursprungsgebiet erfolgen. Deswegen nennen wir diesen Strom auch gerne **Generationsstrom**.



- Schließlich, falls wir konsequent sind, wird unser **Feld-**, **Drift-** oder **Generationsstrom** wohl auch der **Sperrstrom** sein (engl. "**reverse current**"), schließlich brauchen wir einen Gegenpart zum **Durchlaßstrom**, den wir **bereits eingeführt** haben.
- Welche Bezeichnung man benutzt, ist immer noch reine **Geschmackssache**. Unser Geschmack tendiert zum "**Feldstrom**", abgekürzt  $j_F(L)$  oder  $j_F(V)$ , je nachdem, ob wir das Leitungs- oder Valenzband betrachten; diese Bezeichnung werden wir von nun an beibehalten.
- Die eine oder andere bekommt jetzt vielleicht etwas **Teilchensortierungsbauchweh**.
  - Da behaupten wir gerade eben, daß uns durch den Sperrstrom Minoritäten **abhanden** kommen, die wir per Generation ersetzen müssen – aber ein paar Zeilen **weiter oben** haben wir festgestellt, daß wir **zuviel** Minoritäten haben, weil der Diffusionsstrom ständig welche liefert. Ja – wat denn nu?
  - Das ist keine Trivialfrage. Wir transmutieren sie mal in ein bekannteres Terrain: Verringern ständige Abhebungen nun den Kontostand, oder tun sie es nicht, falls völlig unabhängig auch Einzahlungen erfolgen?
  - In der richtigen Wissenschaft muß man sehr sorgfältig darauf achten, die Dinge nicht mehrfach zu mischen. In der Systematik getrennter Diffusions- und Feldstrombetrachtungen, wird nur **einmal** gemischt, nämlich dann, wenn wir die vier Teilströme (vorzeichenrichtig) addieren. Ansonsten aber müssen wir aber bei Betrachtung **eines** Teilstroms die anderen immer vergessen, sonst wird doppelt gemoppelt.
  - Selbstverständlich fließen nicht vier säuberlich getrennte Teilströme, sondern Elektronen wandern in **dem** Kristall herum (es gibt nur einen; die Kristallatome wissen nicht, ob sie zur **p**- oder zur **n**-Seite gehören). Und was sie individuell als Funktion ihrer Position und der dort herrschenden Bedingungen machen, mittelt und addiert sich statistisch zu **Strömen** (die ja immer Mittelwerte über viele Ladungsträger, Zeit und Raum sind). Einen klar definierten Teil der wandernden Elektronen haben wir schon abstrahiert und durch Löcher ersetzt; jetzt machen wir eine weitere Abstraktionen und ordnen definierte Teile der Elektronen jeweils einer Stromsorte zu.
- Die Trennung in Teilströme ist letztlich nur ein **buchhalterischer Trick**; man könnte es auch anders machen, die Freiheit hat man. Was man aber **nicht** darf, ist, die möglichen Bilanzierungssysteme oder die Einzelposten in einem System willkürlich oder absichtlich zu mischen. Denn dann sind willkürliche (oder auch absichtliche) Ergebnisse möglich.
  - Die trickreiche Vermischung von verschiedenen Bilanzierungssystemen ist durchaus weit verbreitet; gerade jetzt (Mitte **2002**) herrscht an der Börse und bei Anlegern eine gewisse Verwunderung darüber, daß Firmen, die gerade noch in ihre Bilanz große Gewinne hatten, plötzlich komplett bankrott sind. Ende **2007** und **2008** ("subprime loan crisis") ist die Verwunderung noch größer – irgendwie sind hunderte von Milliarden € weg, die die Banken kurz vorher noch glaubten zu haben.
  - Falls aber **wir** das tun, sind wir keine Ingenieure mehr, sondern allenfalls Meister der Geschäftsverwaltung (vornehm "Master of Business Administrations" oder **MBA**), wenn nicht sogar Politiker. Wollen wir das? Eben! **Wir** halten unsere Bilanzen ehrlich und die Teilströme säuberlich getrennt, und wir müssen uns dann auch nicht darüber streiten, ob wir jetzt zuviel oder zuwenig Einwanderer haben.

## Formeln für Diffusions- und Feldstrom im Gleichgewicht

- Wie groß sind denn nun unsere Diffusions- und Feldströme?
  - Hmmm - für den Diffusionsstrom ist das nicht so einfach zu sagen. Wir reden über den Anteil eines Gewusels von Elektronen/Löchern, die, falls sie zufällig gegen den Energieberg in der **RLZ** anrennen, genug Schwung haben, um die Steigung hinaufzukommen.
  - Die Höhe des Bergs, d.h. die Höhe  $\Delta E$  der Energiebarriere, wird dabei sicher eine entscheidende Rolle spielen. Wir können erwarten, daß der übliche Boltzmannfaktor  $\exp(-\Delta E/k_B T)$  auftaucht – aber so ganz klar sind die Verhältnisse noch nicht.
- Deshalb schauen wir uns jetzt erst mal den Feldstrom an – vielleicht sind die Verhältnisse da einfacher.
  - Was wir bei genauer Betrachtung sehen, sind relativ wenige Minoritätsladungsträger, die fast überall im Material geboren werden (durch Generation), dann ziellos durch den Kristall wandern (per "random walk") und schließlich nach Ablauf ihrer (mittleren) Lebensdauer  $\tau$  durch Rekombination sterben – an einem Ort, der (im Mittel) eine Diffusionslänge  $L$  von ihrem Geburtsort entfernt ist. Im feldfreien Bereich des Kristalls laufen diese Ladungsträger energetisch auf einer Ebene.
  - Einige dieser Ladungsträger werden aber auf ihrer Wanderung zufällig an den Rand der **RLZ** geraten. Was dann geschieht, ist exakt dasselbe, was einem **besoffenen Radfahrer** passiert, der auf einer Ebene in Schlangenlinien durch die Gegend fährt und plötzlich an eine Abhang gerät: Er fährt hinunter! Und zwar immer! Und zwar völlig unabhängig davon, wie weit hinunter es geht.
  - Wir brauchen keinen Boltzmannfaktor oder sonst was, um den energetisch bergab fließenden Strom zu berechnen. Es reicht völlig aus, zu wissen, **wieviele** besoffene Radfahrer – sorry: Elektronen oder Löcher – **pro Sekunde** an die Kante des Abhangs gelangen.
- Damit liegt folgender Ansatz für den Feldstrom nahe: Der Feldstrom ist proportional zur Ladungsträgerkonzentration, d.h.

$$j_F(L) \propto -e \cdot n_L$$

$$j_F(V) \propto +e \cdot n_V$$

falsch!!

- Die  $n_{L,V}$  sind die Konzentrationen der (Minoritäts-)Elektronen im Leitungsband bzw. (Minoritäts-)Löcher im Valenzband; die Elementarladung  $e$  brauchen wir, um aus einem Teilchenstrom einen elektrischen Strom (d.h. Ladungstransport) zu machen. – Aber:

### Dieser Ansatz ist falsch!!!!

Warum denn? Die Proportionalität zur Konzentration ist doch offensichtlich? Schon, aber betrachten wir doch noch mal das Radfahrerbild ganz genau:

- Überall auf der Energiehohebene fahren besoffene Radfahrer "random" durch die Gegend – bis sie nach Ablauf ihrer Lebensdauer  $\tau$  vom Fahrrad fallen oder den **pn**-Abhang runtersausen und (als Fahrradfahrer) nicht mehr existieren. Das hat aber eine einschneidende Konsequenz:

**Nach ein paar  $\tau$  gibt es keine Fahrradfahrer mehr!**

- Um eine **konstante Dichte** zu erreichen, müssen wir wohl ein paar Kneipen postulieren, die mit konstanter Generationsrate immer neue Radfahrer auf die Reise schicken.
- Damit haben aber nur **die** Jungs (und Mädels), die in der **Nähe des Abhangs** aus der Kneipe kommen, überhaupt eine "Chance", innerhalb ihrer Lebenszeit zufällig an die Kante zu gelangen. Wir können eine Art "Einzugsgebiet" definieren, das natürlich proportional zur Diffusionslänge  $L$  sein wird.

Der Feldstrom der den Berg hinunter Fahrenden muß deshalb proportional zu  $L$  sein; das ist einsichtig. Aber was ist mit der Konzentration  $n_{L,V}$ ?

- Sie nützt gar nichts. Wenn wir in **Onkel Dagoberts** Geldspeicher ein Loch bohren, ist der daraus abfließende Geldstrom nur für kurze Zeit proportional zur Geldkonzentration im Speicher; nach kurzer Zeit ist er null – der Speicher ist leer.
- Sobald alle Radfahrer im Einzugsbereich der **RLZ**-Kante den Berg hinuntergerauscht oder sowieso vom Rad gefallen sind, ist der Strom versiegt.

Damit ist klar: Für "**steady state**", d.h. für einen konstanten Strom, kann man immer nur soviel pro Sekunde abziehen, wie neu generiert wird.

- Mehr Radfahrer als im Einzugsbereich pro Sekunde aus den Kneipen kommen, können nicht pro Sekunde den Berg hinunterfallen: **Der Strom muß also proportional zur Generationsrate sein, nicht zur Konzentration!**
- Die Generationsrate  $G$  (im Gleichgewicht) kennen wir aber: Sie ist genau so groß wie die Rekombinationsrate  $R$ , [wir hatten](#) folgende Formel:

$$G_{GG} = R_{GG} = \frac{n_{Min}}{\tau} = \frac{(n_i)^2}{N_{Dot} \cdot \tau}$$

Die letzte Gleichsetzung muß erklärt werden:

- Sie folgt aus dem [Massenwirkungsgesetz](#), das uns für die Minoritätsladungsträgerdichte die Beziehung  $n_{Min} \cdot n_{Maj} = (n_i)^2$  liefert, und aus der [üblichen Näherung](#)  $n_{Maj} \approx N_{Dot}$  für die Majoritätsladungsträgerdichte bei "mittleren" Temperaturen.
- Berücksichtigt man, daß die (negativ geladenen) Elektronen im Leitungsband aus dem **p**- in den **n**-Bereich in positiver **x**-Richtung fließen (und dementsprechend die Löcher im Valenzband von **n**- in den **p**-Bereich in negativer **x**-Richtung), so erhalten wir schließlich für die Feldströme :

$$j_F(L) = \frac{-e \cdot L \cdot n_{Min}(L)}{\tau} = \frac{-e \cdot L \cdot (n_i)^2}{N_A \cdot \tau}$$

$$j_F(V) = \frac{-e \cdot L \cdot n_{Min}(V)}{\tau} = \frac{-e \cdot L \cdot (n_i)^2}{N_D \cdot \tau}$$

- Eigentlich müßte statt dem Gleichheitszeichen "=" ein Proportionalitätszeichen " $\propto$ " stehen, denn wir wissen nur, daß  $j_F(L, V)$  proportional zur Diffusionslänge  $L$  ist. Wir wissen aber auch, daß die entsprechende Proportionalitätskonstante nicht sehr verschieden von 1 sein kann. "Richtige" Rechnungen zeigen nun, daß sie exakt = 1 ist – wir dürfen also getrost das Gleichheitszeichen benutzen.
  - $n_{\text{Min}}(L, V)$  kennzeichnet dabei die Minoritätsladungsträgerdichte im Leitungsband (dann sind es *Elektronen*) oder im Valenzband (dann sind es *Löcher*). Die zugehörige Dotierkonzentration ist die der *Akzeptoren* (für die Elektronen) und die der *Donatoren* (für die Löcher) – hier muß man etwas aufpassen!
- Das war gar nicht so schwer – jedenfalls leichter, als den Diffusionsstrom zu berechnen. *Aber das müssen wir nun gar nicht mehr tun* – denn im Gleichgewicht sind Diffusions- und Feldströme *in jedem Band für sich* identisch:

$$j_F(L) = -j_D(L) = \frac{-e \cdot L \cdot (n_i)^2}{N_A \cdot \tau}$$

$$j_F(V) = -j_D(V) = \frac{-e \cdot L \cdot (n_i)^2}{N_D \cdot \tau}$$

- Das ist doch schon was! Wir haben Gleichungen für Ströme, in die die wesentlichen Kenngrößen der Halbleiter eingehen:  $n_i$  definiert bei gegebener Temperatur die Energielücke (und damit das *Grundmaterial*),  $\tau$  sagt was über die Art der Bandstruktur (direkt/indirekt) und über die Perfektion des Kristalls, und  $N_{\text{Dot}}$  sagt was über die Technologie aus – was wir mit dem Material gemacht haben.
- Man beachte, daß die Elektronenströme und die Löcherströme verschieden groß sein werden – sie skalieren direkt mit der Dotierkonzentration.
  - Das wird noch mal sehr wichtig werden!

## Fragebogen

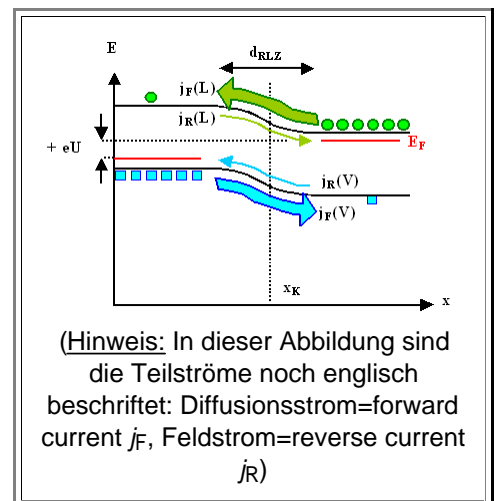
Schnelle Fragen zu 9.4.2



## 9.4.3 Die Kennlinie des pn-Übergangs

### Herleitung der "idealen" Kennlinienformel

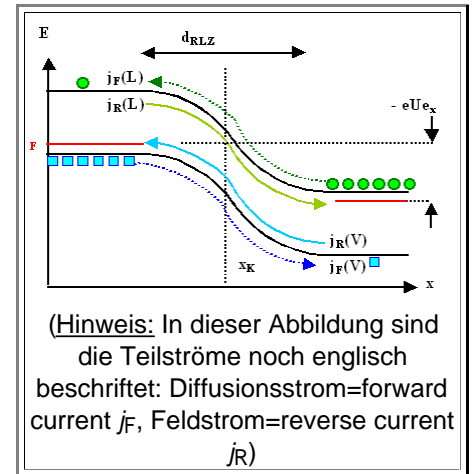
- Was geschieht am (idealen) **pn**-Kontakt, wenn wir, wie beim Volumen-Oberflächen-Kontakt, jetzt eine externe Spannung anlegen?
  - Im Gegensatz zu dem bereits erfolgten Gedankenversuch in dieser Richtung sollten wir das jetzt **wirklich** tun. Dafür gibt es zwei Gründe:
    1. Das geht! Ein Stück **Si** kann **man** kontaktieren (**wir** übrigens auch bald). Sowohl zu **p**- als auch zu **n-Si** können reale ohmsche Kontakte gemacht werden; es gibt weder technische noch begriffliche Schwierigkeiten.
    2. Wir erwarten, daß durch eine Diode **Strom fließen wird** (und dann **kein** Gleichgewicht vorliegen wird), und dazu braucht man selbst in einem Gedankenversuch einen geschlossenen Stromkreis mit Kontakten.
- Unsere frühere Überlegung, was geschieht, wenn ein externes Potential  $U_{\text{ext}}$  angelegt wird, bleibt aber unverändert:
  - Wir müssen die linke und rechte Seite des Kontakts um  $eU_{\text{ext}}$  gegeneinander verschieben.
  - Die Fermienergie ist dann aber nicht mehr konstant; im strengen Sinne gibt es sie gar nicht mehr! Wir können also nicht mehr mit Schritt 1 des Gleichgewichtsrezepts beginnen.
- Andererseits wird weit weg vom **pn**-Übergang nicht viel passieren, was vom Gleichgewichtszustand sehr verschieden ist. Falls jetzt Strom fließt, sind die Gebiete weit weg vom **pn**-Übergang simple Leiter oder besser gesagt ohmsche Widerstände, und ihr Banddiagramm ist schlimmstenfalls leicht gekippt, wie für diesen Fall bereits betrachtet.
  - Wir verlieren durch diese **Bahnwiderstände** links und rechts vom **pn**-Übergang also allenfalls einen kleinen Teil der angelegten Spannung; dies werden wir erstmal schlicht ignorieren.
- Damit können wir links und rechts vom **pn**-Übergang die Bandstruktur wie gewohnt zeichnen, wir können sogar die Fermienergie wieder einzeichnen, um anzudeuten, daß wir nicht weit weg vom Gleichgewicht sind.
  - Gegenüber der Gleichgewichtskonstruktion für  $U_{\text{ext}} = 0 \text{ V}$  müssen wir also nur eines der Bänder zusätzlich um  $eU_{\text{ext}}$  verschieben und die beiden Bänder dann wieder "nach Gefühl" verbinden. Das sieht dann so aus:
- Falls wir rechts den **Minuspol** der Spannungsquelle anschließen, erhöhen wir das Potential der Elektronen, die **n**-Seite rutscht um  $-eU_{\text{ext}} = +e|U_{\text{ext}}|$  nach oben (oder die **p**-Seite nach unten; wir sind frei bei der Wahl des Nullpunkts).
- Die Raumladungszone wird kleiner – "gefühlsmäßig", oder nach Formel –, falls wir statt  $\Delta E$  wieder  $\Delta E_{\text{delta}} - eU_{\text{ext}}$  einsetzen (für diesen Fall ist  $U_{\text{ext}}$  also positiv).
- Die Energiebarriere wird **kleiner**. Der **Diffusionsstrom** wird sich also deutlich erhöhen; es haben jetzt viel mehr Elektronen im **n-Si** und Löcher im **p-Si** genügend Energie, um vom eigenen Schwung getragen über den Berg zu kommen.
- Der **Feldstrom** bleibt jedoch unverändert. Die Zahl der pro Sekunde an die **RLZ**-Kante kommenden Minoritäten ist unverändert, und wie tief es hinuntergeht, spielt keine Rolle.
- Die Diffusionsströme in den jeweiligen Bändern sind also mit wachsender Spannung schnell deutlich größer als die Feldströme (die wir dann vernachlässigen können); wir haben einen **Nettostromfluß** in Durchlaßrichtung  $j_{\text{ext}}(U_{\text{ext}} > 0)$  im äußeren Stromkreis, der ziemlich heftig (vermutlich wohl exponentiell) von der externen Spannung abhängen wird und immer gegeben ist durch



$$j_{\text{ext}}(U_{\text{ext}} > 0) = \left( j_D(L) - |j_F(L)| \right) + \left( j_D(V) - |j_F(V)| \right) \approx j_D(L) + j_D(V)$$

- Falls wir die Polarität umdrehen, erhalten wir folgendes Banddiagramm:

- Das Potential der Elektronen (also die **n**-Seite) rutscht um  $eU_{\text{ext}}$  nach unten (oder die **p**-Seite nach oben).
- Die Raumladungszone wird größer – "gefühlsmäßig", oder nach Formel, falls wir statt  $\Delta E_F$  wieder  $\Delta E_F - eU_{\text{ext}}$  einsetzen (für diesen Fall ist also  $U_{\text{ext}}$  negativ).
- Die Energiebarriere wird **größer**. Der **Diffusionsstrom** wird also deutlich kleiner; wir können ihn vernachlässigen.
- Der **Feldstrom** bleibt jedoch unverändert. Die Zahl der pro Sekunde an die **RLZ**-Kante kommenden Minoritäten ist unverändert, und wie tief es hinuntergeht, spielt keine Rolle.
- Als **Nettostromfluß**  $j_{\text{ext}}(U_{\text{ext}} < 0)$  im äußeren Stromkreis bleibt in Sperrichtung also nur noch der Feldstrom. Er ist konstant und gegeben durch



$$j_{\text{ext}}(U_{\text{ext}} < 0) = \left( j_D(L) - |j_F(L)| \right) + \left( j_D(V) - |j_F(V)| \right) \approx - \left( |j_F(L)| + |j_F(V)| \right)$$

➤ Nicht unflott! Wir haben ein typisches Diodenverhalten: Für eine Spannungspolarität fließt ein mit der Spannung rasch zunehmender **Durchlaßstrom** durch die Diode, für die andere Polarität ein konstanter spannungsunabhängiger **Sperrstrom**.

- Durchlaßrichtung ist für **n**egative Polung am **n**-Bereich, **p**ositive Polung am **p**-Bereich – leicht zu merken.
- Ob die Energie für eine gegebene Polarität rauf- oder runtergeht, ist ebenfalls leicht zu merken: In Flußrichtung der Elektronen wird eine Energiebarriere niedriger, falls auf der anderen Seite ein positives Potential dazukommt; für Löcher natürlich umgekehrt.
- Alles, was uns noch fehlt, ist eine weitere Gleichung – wir müssen die Spannungsabhängigkeit des Diffusionsstromes beschreiben.
- Das können wir aber ziemlich einfach tun. Wir kennen zwei essentielle Eigenschaften des Diffusionsstromes:
- 1. Er fließt über eine Energiebarriere (oder Energieschwelle) der Gesamthöhe  $\Delta E_F \pm e|U_{\text{ext}}|$ . Er fließt überhaupt, weil die stromführenden Teilchen eine durch die Temperatur bedingte Energieverteilung haben und es einige damit schaffen können, die Energiebarriere zu überwinden. Damit muß er der allgemeinen Formel für diesen Fall gehorchen, d. h. wir brauchen irgendeinen Vorfaktor **c** und den entsprechenden **Boltzmannfaktor**, der die von der externen Spannung  $U_{\text{ext}}$  abhängige Energiebarriere  $\Delta E_F - eU_{\text{ext}}$  enthält.
- Damit ist schon alles klar – der Diffusionsstrom läßt sich wie folgt schreiben:

$$j_D(U_{\text{ext}}) = c \cdot \exp \left( - \frac{\Delta E_F - eU_{\text{ext}}}{k_B T} \right)$$

- 2. Ohne äußere Spannung, d.h. im Gleichgewicht für  $U_{\text{ext}} = 0$ , ist der Diffusionsstrom in jedem Band für sich gleich dem (negativen) Feldstrom, d.h.  $j_D(U_{\text{ext}}=0) = -j_F = |j_F|$ . Damit haben wir für  $j_D(U_{\text{ext}})$ :

$$j_D(U_{\text{ext}}) = c \cdot \exp \left( - \frac{\Delta E_F - eU_{\text{ext}}}{k_B T} \right) = c \cdot \exp \left( - \frac{\Delta E_F}{k_B T} \right) \cdot \exp \left( \frac{+ eU_{\text{ext}}}{k_B T} \right)$$

||

$$j_D(U_{\text{ext}}=0) = |j_F|$$

$$j_D(U_{\text{ext}}) = |j_F| \cdot \exp \left( \frac{+ eU_{\text{ext}}}{k_B T} \right)$$

Das war's. Wir müssen jetzt nur noch alles zusammensetzen und erhalten eine erste Form der **Diodengleichung** (ab hier wird beim externen Strom  $j$  der Index "ext" weggelassen):

$$j(U_{\text{ext}}) = \left( |j_F(L)| + |j_F(V)| \right) \cdot \left( \exp \left( \frac{eU_{\text{ext}}}{k_B T} \right) - 1 \right)$$

Üblicherweise wird der Vorfaktor  $(|j_F(L)| + |j_F(V)|)$  ganz simpel als  $j_0$  geschrieben – denn man weiß ja, daß es der Betrag des Feldstroms ist. Außerdem kann, wie schon beim Strom, auch bei der Spannung der Index "ex" weggelassen werden. Damit lautet die einfachste Form der Diodengleichung (was auch die übliche Kennliniengleichung ist):

$$j(U) = j_0 \cdot \left( \exp \left( \frac{eU}{k_B T} \right) - 1 \right)$$

Aber Vorsicht: Das sieht einfacher aus, als es ist, denn wir müssen immer die Konvention für die Vorzeichen der Ströme und Spannungen in der Diodengleichung berücksichtigen:

- **Ströme in Durchlaßrichtung** werden immer als **positiv** betrachtet.
- **Spannungen in Durchlaßrichtung** werden immer als **positiv** betrachtet.

Somit ergibt sich grundsätzlich ein **Vorzeichenwechsel** zwischen der über der Diode extern angelegten Spannung  $U_{\text{ext}}$  und der über dem **pn**-Kontakt ohne Stromfluß intern abfallenden Spannung  $U_{\text{bi}}$ , mit der man z.B. die Weite der Raumladungszone berechnet.

Zusätzlich wissen wir auch schon, wie groß die Sperrströme sind: Generationsrate (= Rekombinationsrate =  $n_{\text{Min}}(L) / \tau$ ) mal Einzugsgebiet (=  $L$ ) mal Ladung ( $\pm e$ ). Einsetzen ergibt die **klassische** Diodengleichung:

$$j(U_{\text{ext}}) = \left( \frac{e \cdot L \cdot n_{\text{Min}}(L)}{\tau} + \frac{e \cdot L \cdot n_{\text{Min}}(V)}{\tau} \right) \cdot \left( \exp \left( \frac{eU_{\text{ext}}}{k_B T} \right) - 1 \right)$$

Schreiben wir die Minoritätsladungsträgerdichte mit Massenwirkungsgesetz und Dotierung als  $n_{\text{Min}} = (n_i)^2 / N_{\text{Dot}}$ , erhalten wir:

$$j(U_{\text{ext}}) = \left( \frac{e \cdot L \cdot (n_i)^2}{N_A \cdot \tau} + \frac{e \cdot L \cdot (n_i)^2}{N_D \cdot \tau} \right) \cdot \left( \exp \left( \frac{eU_{\text{ext}}}{k_B T} \right) - 1 \right)$$

Da die Diffusionslänge  $L$  und die Lebensdauer  $\tau$  eng verwandt sind, kann man über die fundamentale Beziehung  $L = (D \cdot \tau)^{1/2}$  oder  $\tau = (L^2 / D)$  natürlich einen der beiden herauswerfen; man erhält dann zum Beispiel ...

... nach Eliminierung von  $\tau$ :

$$j(U_{\text{ext}}) = \left( \frac{e \cdot D \cdot (n_i)^2}{N_A \cdot L} + \frac{e \cdot D \cdot (n_i)^2}{N_D \cdot L} \right) \cdot \left( \exp \left( \frac{eU_{\text{ext}}}{k_B T} \right) - 1 \right)$$

... nach Eliminierung von  $L$ :

$$j(U_{\text{ext}}) = \left( \frac{e \cdot (n_i)^2}{N_A} \left( \frac{D}{\tau} \right)^{1/2} + \frac{e \cdot (n_i)^2}{N_D} \left( \frac{D}{\tau} \right)^{1/2} \right) \cdot \left( \exp \left( \frac{eU_{\text{ext}}}{k_B T} \right) - 1 \right)$$

Und so weiter – man kann den Vorfaktor, der die Feldströme enthält, in noch mehr Varianten schreiben – das kann man auch als intellektuelles Spiel sehen. Die erste Version ist vielleicht am klarsten bezüglich der Natur der Ströme, die letzte bezüglich der entscheidenden Parameter.

Schauen wir uns die wesentlichen Parameter noch einmal einzeln an:

- Der **Diffusionskoeffizient**  $D$  der Ladungsträger ist primär eine Materialkonstante. Er ist über die Einstein-Beziehung mit der Beweglichkeit  $\mu$  gekoppelt und damit etwas von Defekten, der Temperatur und der Dotierung abhängig.
- Die **intrinsische Ladungsträgerkonzentration**  $n_i$  ist eine echte Materialkonstante – sie spiegelt die Bandlücke wider – und natürlich sehr stark die Temperatur.
- Die **Diffusionslänge**  $L$  ist zunächst eine Funktion des Bandtyps (direkt oder indirekt) und dann ein Maß für die Kristallperfektion.
- Die **Dotierkonzentration**  $N_{\text{Dot}}$  ist der Technologieparameter – der **einzig** absichtliche! Mit ihm können wir hier nicht furchtbar viel bewirken; aber das wird sich noch ändern.
- Die **Temperatur**  $T$  steht explizit und implizit in der Formel. Einmal über  $n_i$ , ein zweites Mal über  $D$  bzw.  $\mu$ , ein dritte Mal über  $N_{\text{Dot}}$  – bei tiefen Temperaturen bricht die "mittlere Temperaturnäherung" zusammen! Auch wenn nicht jeder Informatiker und Elektrotechniker es gerne hört: Realisierte Informations- und Kommunikationstechnologie ist angewandte **Thermodynamik** (und selbstverständlich **Quantentheorie**).
- Die **externe Spannung**  $U_{\text{ext}}$  ist, wenn man so will, die Inputgröße, die Stromdichte  $j(U_{\text{ext}})$  ist die Outputgröße der Diode.

## Eigenschaften der Kennlinie

Zunächst halten wir erstmal fest: Ein **pn-Kontakt** ist **immer** eine **Diode**. Strom fließt nur, falls die Polarität der angelegten Spannung "stimmt".

Das ist inzwischen fast eine Trivialität, aber wir haben inzwischen die Ebene des Gedankenversuchs verlassen und sollten und darüber klar werden: Jeder von uns hat zu Hause so um die **100 000 000 - 10 000 000 000 pn-Übergänge** um sich herum, die als unsichtbare (aber nicht immer wirklich stumme) Diener für uns arbeiten.

Hätten wir nicht inzwischen eine intime Beziehung zur Kennlinienformel, könnte man sie fast für furchterregend halten. Wir aber verstehen sofort die möglichen einfachen Näherungen:

Für **positive** Spannungen am **p-Si** (leicht zu merken) ist der Exponentialterm sehr schnell sehr viel größer als 1; wir können die "-1" vergessen und erhalten für den **Durchlaßstrom einer Diode** in guter Näherung:

$$j_D \approx \left( |j_F(L)| + |j_F(V)| \right) \cdot \exp \left( \frac{eU_{\text{ext}}}{k_B T} \right)$$

In anderen Worten: Es handelt sich um eine simple Exponentialfunktion. Für  $eU_{\text{ext}} = k_B T$  (oder  $U \approx 1/40 \text{ V}$ ) ist der Durchlaßstrom um einen Faktor  $e$  größer als der Sperrstrom  $j_F$ , d.h. immer noch ziemlich klein; aber für  $U \approx 1 \text{ V}$  ist er schon sehr viel größer (um  $e^{40}$ !).

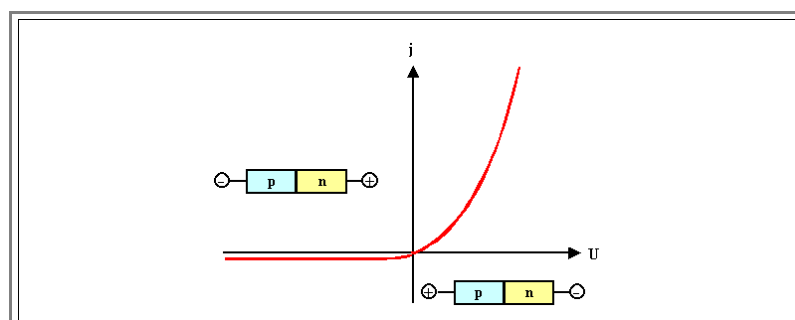
In Sperrichtung wird der Exponentialterm schnell gegen null tendieren, d.h. wir haben die extrem einfache Beziehung für den **Sperrstrom** (=Feldstrom):

$$j_F \approx j_F(L) + j_F(V)$$

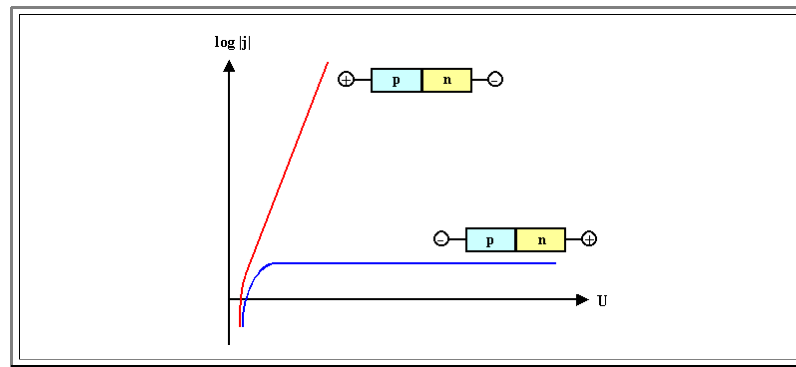
Einfacher geht's nicht.

Wie die Kennlinie jetzt aussieht, ist also hinreichend klar. Hier zwei Arten der Darstellung:

Zuerst die einfache **lineare** Auftragung.



- Hier die wesentlich aussagekräftigere Darstellung mit logarithmischer Stromdichte (und Beträge von Spannung und Strom)



Zahlen sind absichtlich nicht eingefügt, denn die erarbeiten wir uns in Übungsaufgaben.

So ganz langsam sollte jetzt eine ganz wichtige Frage hochkommen:

- Stimmt das auch alles?** Was sagt das Experiment (denn nur das zählt!)?

Das Experiment sagt: **Es kommt darauf an** – und zwar auf ziemlich viele Dinge. Zunächst haben wir den fundamentalen Unterschied: **ideale** Diode – **reale** Diode. Berechnet haben wir die ideale Diode. Hier sind die Unterschiede:

	Ideale Diode	Reale Diode
<b>Geometrie</b>	"Unendlich" ausgedehnt ab Kontakt, zumindest sind alle Abmessungen $\gg L$	Sehr klein; alle Abmessungen $\ll L$
<b>Dotierung</b>	Konstant	Variiert stark mit Entfernung vom Kontakt
<b>Bahnwiderstände</b>	Keine	Immer vorhanden
<b>Parallelwiderstände ("lokale Kurzschlüsse")</b>	Keine	Je nachdem
<b>Einfluß Oberflächen</b>	Keine	Potentiell groß, da immer nahe zum Kontakt
<b>Zulässige Spannungen</b>	Alle	Wird bei Durchlaßspannungen $\gg$ wenige V zu heiß; knallt durch bei zu hohen Sperrspannungen.
<b>Generation/ Rekombination in RLZ</b>	Keine	Immer vorhanden

Alle Punkte bei der Realdiode **mit Ausnahme des letzten** könnten wir eliminieren, falls wir uns Mühe geben und eine (technisch nutzlose) Diode bauen, die unserer Idealdiode nahe kommt.

- Was wir dann erhalten, läßt sich pauschal wie folgt ausdrücken

- Für Halbleiter mit relativ kleinen Bandlücken ( $< \text{ca. } 0,8 \text{ eV}$ ; z.B. **Ge**) stimmt die Theorie ziemlich gut.
- Für Halbleiter mit relativ großen Bandlücken ( $> \text{ca. } 1 \text{ eV}$ ; z.B. **Si**) stimmt die Theorie ziemlich schlecht. Insbesondere ist der tatsächliche Sperrstrom viel zu hoch und leicht spannungsabhängig.

Der wesentliche Grund ist, daß wir all die Ladungsträger, die in der **RLZ** generiert werden (oder rekombinieren), einfach ignoriert haben.

- Aber Generation findet auch in der **RLZ** ständig statt. Je nach Überschußenergie und Impulsrichtung wird der irgendwo in der **RLZ** neugeborene Ladungsträger den Berg hinauflaufen oder hinunterfallen – es werden also sowohl Durchlaß- als auch Sperrstromkomponenten in der **RLZ** erzeugt.
- Das ist genau wie im richtigen Leben: Auch entlang des Abhangs gibt es Kneipen, die **besoffene Radfahrer generieren**, die je nach Anfangsschwung und Richtung oben oder unten enden werden, und Radfahrer, die "im Berg" vom Rad fallen, also in der **RLZ rekombinieren**.

Die Berechnung dieser Stromkomponenten gilt i.a. als sehr schwierig; selbst im Rahmen der schon selbst nicht übermäßig einfachen **Shockley-Read-Hall-Theorie** ist einiger Rechenaufwand mit zahlreichen Annahmen und Näherungen notwendig.

- Deswegen wollen wir hier nur zwei Anmerkungen machen:
  - 1. Falls man die Raumladungszone in die Strombilanzen einbezieht, erhält man eine Gleichung für die Kennlinie, die sehr gut stimmt – für alle Halbleiter.
  - 2. Es ist aber gar nicht so schwer, die Teilströme aus der **RLZ** zu berücksichtigen. Qualitativ ist es kein besonderes Problem, und mit ein bißchen intelligentem Raten erhält man sogar sofort die richtigen Gleichungen.
- ⚡ Wir lassen das hier aber sein; die Neugierigen betätigen den [Link](#).

**Fragebogen**

**Schnelle Fragen zu 9.4.3**

## 9.4.4 Merkpunkte zu Kapitel 9.4: Der pn-Übergang

Das Banddiagramm eines **pn**-Übergangs im Gleichgewicht folgt sofort aus der Konstruktionsanleitung:

- **Fermienergie** ist überall gleich.
- Weit links und rechts vom Übergang liegt das Banddiagramm des "im Dunkeln rumliegenden" Halbleiters vor (= Gleichgewicht).
- Hier haben wir:
  - Links **p**-Typ-Material.
  - Rechts **n**-Typ-Material

Die Lage der Fermienergie zeigt die Dotierung eindeutig an. Außerdem haben wir dasselbe Material links und rechts, da die Energielücken identisch sind.

- Im Übergangsbereich müssen die Bänder "irgendwie" verbogen sein. Damit gibt es ein **elektrisches Feld** im Übergangsbereich und so gut wie keine freien Ladungsträger.

Was passiert ist wie zuvor: Elektronen wandern vom **n-Si** zum **p-Si**, weil es dort jede Menge freie Plätze bei tieferen Energien gibt; für Löcher ist es entgegengesetzt.

- Die ortsfesten geladenen Dotieratome bleiben zurück; es entsteht eine Bandverbiegung mit Raumladungszone und elektrischem Feld.

Es fließen ständig Elektronen- und Löcherströme  $j_i$  von links nach rechts und zurück.

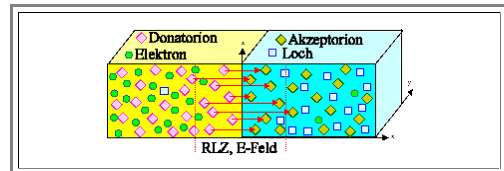
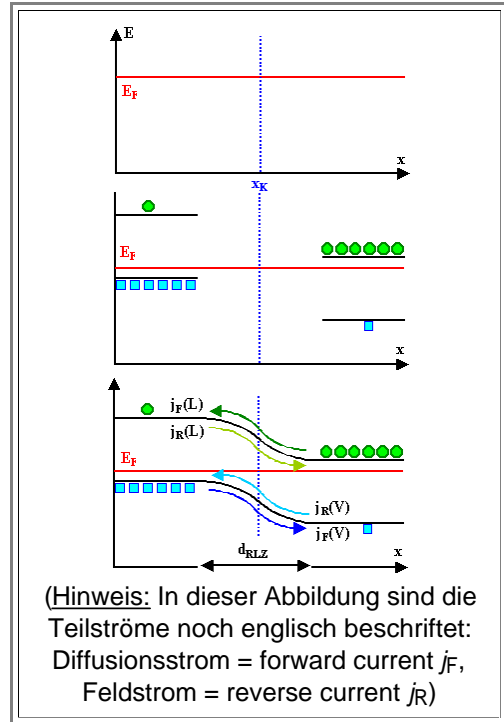
- Im Gleichgewicht gilt aber:  $\sum j_i = 0$ .

Im Ortsraum sieht es so aus  $\Rightarrow$

- Die Weite der **RLZ** ist analog zum Fall der Oberfläche: proportional zur Wurzel aus der Differenz der Fermienergien (oder der wirkenden Spannung) und umgekehrt proportional zu einer Art "Mittelwert" der Dotierkonzentrationen.

Die Ströme haben Namen  $\Rightarrow$

- Im **Durchlaßbereich** (englisch: forward direction) einer **Diode**, die ein **pn**-Übergang immer darstellt, fließen die Ladungsträger letztlich per **Diffusion** von der hohen zur niedrigen Konzentration (1. Ficksches Gesetz). Auf der "anderen" Seite sind sie jetzt überzählige Minoritäten und verschwinden durch **Rekombination**.
- Im **Sperrbereich** (englisch: reverse direction) einer Diode, die ein **pn**-Übergang immer darstellt, fließen die Ladungsträger letztlich per **Drift** im elektrischen **Feld** der **RLZ** zur anderen Seite – aber immer nur so viele wie durch **Generation** ersetzt werden können!



Strom der **Majoritäten** in das jeweils andere Gebiet.  
Beispiel: Elektronenstrom vom **n-Si** zum **p-Si**:

- **Diffusionsstrom**, oder
- **Rekombinationsstrom**, oder
- **Durchlaßstrom**.

Strom der **Minoritäten** in das jeweils andere Gebiet.  
Beispiel: Elektronenstrom vom **p-Si** zum **n-Si**:

- **Feldstrom**, oder
- **Driftstrom**, oder
- **Generationsstrom**, oder
- **Sperrstrom**.



Die Größe der 4 Teilströme lässt sich bis auf einen Proportionalitätsfaktor (der sich zu = 1 ergibt, wenn man aufwendig rechnet) sofort ableiten:

Der (feldgetriebene) **Sperrstrom**  $j_F$  muss proportional sein zum:

- **Einzugsgebiet** des pn-Kontakts = **Diffusionslänge**  $L$ , weil Minoritäten weit weg von dem pn-Übergang per Rekombination verschwinden, bevor sie zum "Abhang" (= elektr. Feld der RLZ) kommen und dann unweigerlich "hinunterfallen".
- **Generationsrate**  $G = n_{\min}/\tau$ , denn mehr als das, was pro Sekunde generiert wird, kann pro Sekunde nicht abfließen.
- **Ladung**  $q = \pm e$ .

Der (diffusionsgetriebene) **Durchlaßstrom**  $j_D$  muss entgegengesetzt gleichgroß sein wie der Sperrstrom, da im Gleichgewicht ( $U_{\text{ext}} = 0$ ) der externe Strom  $j_{\text{ext}} = 0$  sein muss.

$$j_F(L) = \frac{-e \cdot L \cdot n_{\min}(L)}{\tau} = \frac{-e \cdot L \cdot (n_i)^2}{N_A \cdot \tau}$$

$$j_F(V) = \frac{-e \cdot L \cdot n_{\min}(V)}{\tau} = \frac{-e \cdot L \cdot (n_i)^2}{N_D \cdot \tau}$$

$$j_D = -j_F \quad \text{im Gleichgewicht, d.h. für } j_{\text{ext}} = 0$$

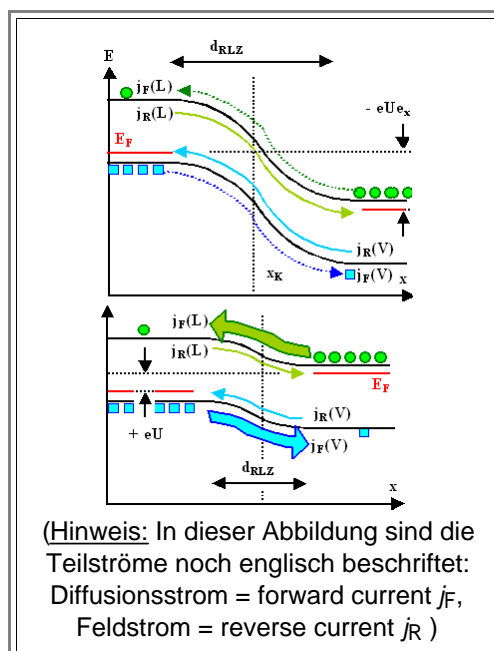
Beim pn-Übergang mit angelegter Spannung  $U_{\text{ext}}$  verschieben sich die Bänder um  $\pm e U_{\text{ext}}$ . Die Fermienergie ist **kein** waagrechter Strich mehr – sie ist gar nicht mehr definiert, denn wir haben, da jetzt Netto-Strom fließt, **kein** Gleichgewicht mehr.

Weit weg vom pn-Übergang hat sich aber nicht viel geändert; dort zeichnen wir die Bänder wie gewohnt.

Was bei den Strömen passiert, ist leicht zu sehen:

- **Nichts** beim Sperrstrom. Ladungsträger, die zum "Abhang" gelangen, fallen runter, egal wie tief es runter geht.
- Für den Durchlaßstrom hat sich die Energiebarriere, über die er fließen muss, um  $\pm e |U_{\text{ext}}|$  erhöht oder erniedrigt – je nach Vorzeichen der angelegten Spannung. Er wird sich dadurch gegenüber dem Durchlaßstrom im Gleichgewicht,  $j_D (U_{\text{ext}} = 0) = |j_F|$ , um  $\exp[-e U_{\text{ext}}/(k_B T)]$  erniedrigen oder erhöhen:

$$j_D(U_{\text{ex}}) = |j_F| \cdot \exp\left(\frac{+e U_{\text{ex}}}{k_B T}\right)$$



Es ergibt sich sofort die Diodengleichung

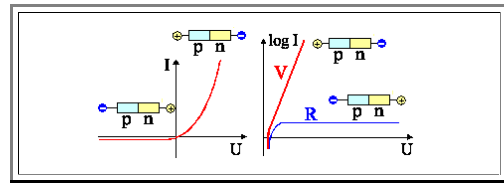
$$j(U_{\text{ex}}) = \left( |j_F(L)| + |j_F(V)| \right) \cdot \left( \exp \frac{e U_{\text{ex}}}{k_B T} - 1 \right)$$

$$j(U_{\text{ex}}) = \left( \frac{e \cdot L \cdot n_{\min}(L)}{\tau} + \frac{e \cdot L \cdot n_{\min}(V)}{\tau} \right) \cdot \left( \exp \frac{e U_{\text{ex}}}{k_B T} - 1 \right)$$



**Konventionen:** Durchlaßstrom ist *immer* positiv.

- Durchlaß für **+** an **p**-Teil, **-** an **n**-Teil.
- Üblich bei Profis: **log(I)-U**-Diagramm.
- Maximale Sperrspannung ist begrenzt durch Durchbruch.
- Durchlaßstrom ist begrenzt durch Serienwiderstände.



## 9.5 Zusammenfassungen zu Kapitel 9

### 9.5.1 Merkpunkte zu Kapitel 9: Halbleiter

Die einfache Formel für die Ladungsträgerdichte (*effektive Zustandsdichten* und *Boltzmann-Näherung*) in *intrinsischen Halbleitern* ist ziemlich gut.

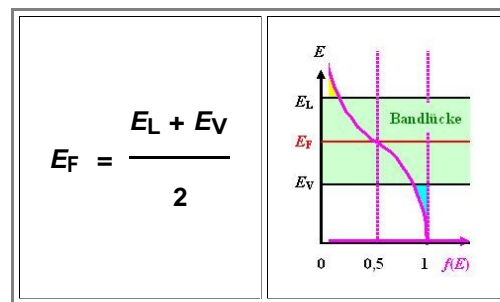
- Wir werden deshalb nur noch mit dieser Formel rechnen (bis wir eine noch einfacheren Formel haben werden).  $\Rightarrow$
- Für die jetzt vertrauten *Löcher* ergeben sich (immer mit entsprechendem Vorzeichenwechsel) völlig symmetrische Beziehungen.

$$n_e \approx N_{\text{eff}} \cdot \exp\left(-\frac{E_L - E_F}{k_B T}\right)$$

$$n_h \approx N_{\text{eff}} \cdot \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right)$$

Die *Fermienergie*  $E_F$  für *intrinsische Halbleiter* folgt aus  $n_e = n_h$  oder – allgemeiner – der notwendigen Ladungsneutralität.

- Die Fermienergie liegt in der Mitte der Bandlücke.
- Das lässt sich sowohl leicht errechnen, als auch graphisch sofort erkennen: Die "Zwickel" müssen gleich groß sein.
- Der gezeigte Fall, daß die "Zwickel" so weit in die Bänder hineinragen, entspricht der *Eigenleitung*; sie tritt bei Temperaturen auf, für die  $4 k_B T \approx E_g$  gilt.



Löcher benehmen sich im wesentlichen wie *positiv geladene* Elektronen. Ihr Beitrag zur Leitfähigkeit ist damit  $\Rightarrow$

- Löchern kann neben einer Dichte und einer pos. Ladung auch eine *Beweglichkeit*  $\mu_h$  zugeordnet werden; sie ist ähnlich zu der der Elektronen.
- Während Elektronen, wenn sie können, energetisch tiefer sinken, steigen Löcher aber auf - wie Luftblasen im Wasser!

$$\sigma_h = +e \cdot n_h \cdot \mu_h$$

$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_e + \sigma_h \approx 2\sigma_e$$

Das *Massenwirkungsgesetz* ergibt sich aus obigen Konzentrationsgleichungen; es ist sehr wichtig!

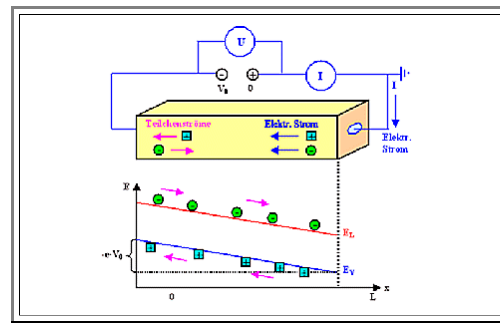
- Dabei ist  $n_i = n_e = n_h$  die *intrinsische Ladungsträgerdichte* für ideal-perfekte Halbleiter, bei denen Elektronen- und Löcherkonzentration per definitionem gleich groß sind.
- $n_i$  ist eine *Materialkonstante*, direkt verknüpft mit der *Energielücke*  $E_g$ .

$n_e \cdot n_h = n_i^2$			
Halbleiter	Ge	Si	GaAs
Energielücke [eV]	0,661	1,12	1,424
$n_i$ (RT) [cm <sup>-3</sup> ]	$2 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{10}$	$2,1 \cdot 10^6$

Legt man eine Spannung  $U$  an einen Halbleiter, addiert (oder, je nach Vorzeichen, subtrahiert) man die Energie  $eU$ .

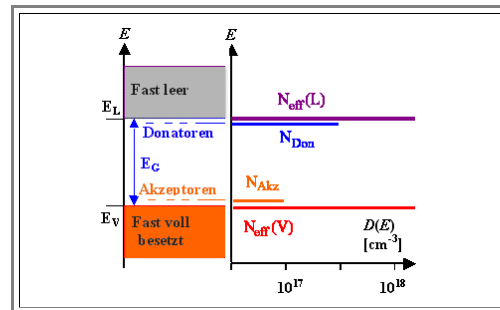
- Die Bandkanten rutschen entsprechend hoch oder tief

- Fällt die Spannung gleichmäßig über den Halbleiter ab, erhält man eine Bandverbiegung wie gezeigt.  $\Rightarrow$
- Entscheidende Punkte sind:
  - Leitungs- und Valenzband sind "verbogen".
  - Grund: Zusätzliches elektrisches Potential.
  - Verbiegung=elektrisches Feld  $E$ .
  - Elektronen laufen abwärts, Löcher aufwärts.
  - Falls **Netto**strom, kein Gleichgewicht mehr.
  - Gründe für Bandverbiegungen sind: **Nettoladungen** irgendwo im System.



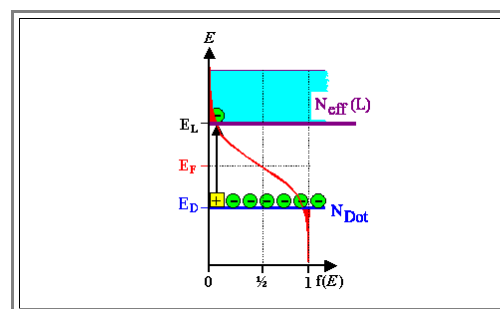
■ **Dotieren**=gezieltes Einbringen von Dotierstoffen (als substitutionelle Fremdatome) mit Elektronenzuständen in der Energielücke dicht an den Bandkanten.

- **Donatoren** (in **Si** entweder **P** oder **As**) haben einen am Atom lokalisierten **besetzten** Zustand dicht unterhalb der Leitungsbandkante. Das dort "sitzende" Elektron kann leicht ins Leitungsband springen und ist dann frei **beweglich**. Zurück bleibt ein **ortsfestes** positiv geladenes **P<sup>+</sup>-Ion**.
- **Akzeptoren** (in **Si** immer **B**) haben einen am Atom lokalisierten **unbesetzten** Zustand für Elektronen dicht **oberhalb** der Valenzbandkante. Elektronen aus dem Valenzband können leicht auf diesen Zustand springen und ihn besetzen. Wir haben insgesamt ein frei **bewegliches** Loch im Valenzband und ein negativ geladenes **ortsfestes B<sup>-</sup>-Ion**.



■ Entscheidend ist, wie immer, die Lage der Fermienergie.

- Bei n-Dotierung kommen für kleine **T** alle Elektronen in **L** von den Dotierniveaus;  $E_F$  muss zwischen Dotierniveau  $E_D$  und dem Leitungsband sitzen.
- Das gilt auch noch bei höheren Temperaturen:  $E_F$  ist in der Nähe des Dotierniveaus.
- Wir haben mit Dotieren sehr viel mehr Ladungsträger einer Sorte als im undotierten intrinsischen Halbleiter, bei dem beide Dichten gleich groß sind.



- Die Dichte  $n_{Maj}$  der **Majoritätsladungsträger** ist in **Si** bei **RT** in guter Näherung identisch zur Dichte der Dotieratome  $N_{Dot}$ .
- Die Dichte der **Minoritätsladungsträger**  $n_{Min}$  folgt aus dem **Massenwirkungsgesetz**.
- **Donatoren: P und As**  $\Rightarrow$  **n-Si**  
 $\Rightarrow$  **Majoritäten** sind Elektronen im Leitungsband.  
**Minoritäten** sind Löcher im Valenzband.
- **Akzeptoren: Nur B**  $\Rightarrow$  **p-Si**  
 $\Rightarrow$  **Majoritäten** sind Löcher im Valenzband.  
**Minoritäten** sind Elektronen im Leitungsband.

$$n_{Maj} = N_{Dot}$$

$$n_{Min}(T) = \frac{n_i^2(T)}{N_{Dot}}$$

Die Leitfähigkeit  $\sigma = \sum_i q_i \cdot n_i \cdot \mu_i$  umfaßt die jetzt bekannten Ladungsträgerdichten  $n$  und deren Beweglichkeit  $\mu$

- Die in ihren Bändern beweglichen Elektronen und Löcher *diffundieren*, d. h. führen einen "random walk" aus, mit einer *Diffusionskonstante*  $D$
- Diffusionskonstante und Beweglichkeit beschreiben beide "random walk", müssen also korreliert sein. Die Beziehung zwischen beiden heißt "*Einstein*-(Smoluchowski-)Beziehung".

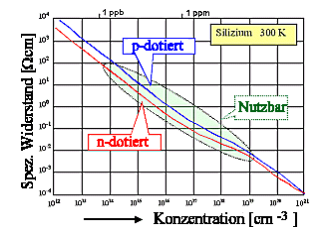
$$D = \frac{\mu \cdot k_B T}{e}$$

$$\mu = \frac{D \cdot e}{k_B T}$$

**Einstein-Beziehung**

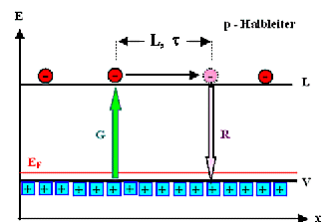
Beweglichkeiten sind an Stöße gekoppelt. Wichtige Stoßpartner waren "Phononen" (=thermische Gitterschwingungen) und Kristalldefekte.

- Dotieratome sind Defekte. Sie verringern damit die Beweglichkeit (und damit die Leitfähigkeit ein bißchen) aber erhöhen die Ladungsträgerdichte (und damit die Leitfähigkeit enorm)
- Der Gesamteffekt der Dotierung von **Si** bei **RT** ist in der Masterkuve gezeigt:  $\Rightarrow$
- Die "Beulen" im ansonsten ziemlich linearen Verlauf kommen von der Änderung der Beweglichkeit mit  $N_{\text{Dot}}$ ; die Unterschiede zwischen **n**- und **p**-Dotierung stammen von verschiedenen Beweglichkeiten der Löcher und Elektronen.



Ladungsträger in den Bändern werden durch *Generation* erzeugt (immer thermisch, bei Beleuchtung auch durch Licht), laufen etwa eine Diffusionslänge weit per "random walk" durch den Kristall, und verschwinden wieder durch *Rekombination*.

- Beide Prozesse werden durch Raten beschrieben; Maßeinheit:  $s^{-1}cm^{-3}$   
 $G$  = *Generationsrate*  
 $R$  = *Rekombinationsrate*
- Da im Gleichgewicht die Ladungsträgerdichte konstant ist, muss gelten:  $G=R$  sowohl für Minoritäten, als auch für Majoritäten.



Von Interesse ist vor allem die Rekombinationsrate  $R_{\text{Min}}$  der Minoritäten, da Änderungen der Ladungsträgerdichte bei den Minoritäten sehr viel stärker "durchschlagen"

- Es gilt unmittelbar  $\Rightarrow$
- Dabei ist  $\tau$  die Minoritätsladungsträgerlebensdauer (kurz Lebensdauer); leicht zu visualisieren und mit der Diffusionslänge  $L$  gekoppelt durch  $\Rightarrow$
- Daraus folgt die dritte wichtige Halbleitergleichung  $\Rightarrow$

$$R = \frac{n_{\text{Min}}}{\tau}$$

$$L = (D \cdot \tau)^{1/2}$$

**Im Gleichgewicht:**

$$G=R = \frac{n_{\text{Min}}}{\tau}$$

Es gibt bezüglich der Rekombination zwei Arten von Halbleitern.

- **Direkte Halbeiter:** Rekombination ist leicht; die Überschussenergie produziert ein **Photon**, d.h. es wird Licht mit  $h\nu = E_g$  emittiert. Direkte Halbleiter sind die Grundlage für die **Optoelektronik**.
- **Indirekte Halbeiter:** Rekombination ist schwer; die Überschussenergie produziert **Phononen**, d.h. es wird Wärme erzeugt. **Silizium ist ein indirekter Halbleiter.**

#### Direkte Halbleiter:

$L$  und  $\tau$  sind **klein**  
(ungefähr **ns** /  $\mu\text{m}$ )

Prominente Vertreter: **GaAs**, InP, GaN.

#### Indirekte Halbleiter:

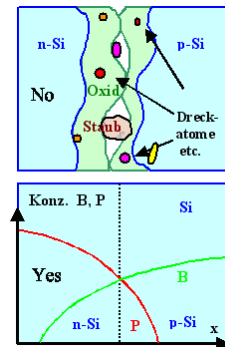
$L$  und  $\tau$  sind **groß** und stark defektabhängig

(ungefähr  **$\mu\text{s}$  . . .  $\text{ms}$**  / **500  $\mu\text{m}$** )

Prominente Vertreter: **Si**, Ge, SiC.

Kontakte oder "junctions" machen Bauelemente.

- Es gibt **kein** Halbleiterbauelement ohne Halbleiter-Metall-Kontakt und so gut wie keines ohne "**pn-Kontakt**".
- Kontakte bei Halbleiterbauelementen macht man nicht durch "kontaktieren" im Sinne von "Zusammendrücken", sondern durch (extrem trickreiche) Halbleitertechnologie.
- Ein **pn-Kontakt** liegt vor an der Stelle, an der die Akzeptor- und Donorkonzentration gleich groß ist.
- "**Ohmsche Kontakte**", die man immer braucht, sind idealerweise eigenschaftslos, d. h. sie lassen bei jeder Spannung und Polarität den vollen Strom durch. Sie sind aber oft recht schwer zu machen.

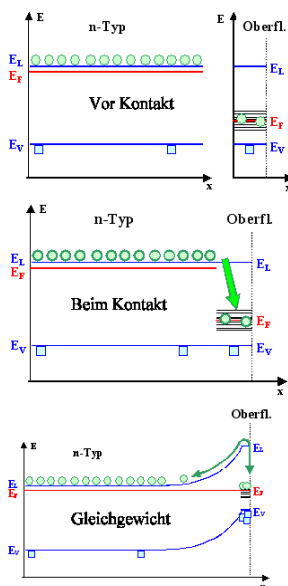


Links und rechts von einem Kontakt können vor Kontakt unterschiedliche Fermienergien vorliegen.

- $\Rightarrow$  Es gibt unterschiedliche Ladungsträgerkonzentrationen.
- $\Rightarrow$  Es gibt unterschiedliche Zustände in der Energielücke bei "homo"-Kontakten wie dem **Si pn-Übergang**.
- **Beispiel:** "Kontakt" **Si** mit der Oberfläche des **Si** Kristalls.

Es ist extrem wichtig, das Bild  $\Rightarrow$  zu verstehen!

- Vor Kontakt: "Irgendwie" verschiedene **Si**-Varianten=verschiedene Zustände in der Energielücke=verschiedene Fermienergien.
- In der (Pico)sekunde nach (gedachtem) Kontakt fließen Elektronen auf jetzt verfügbare Zustände mit niedrigerer Energie (im Beispiel nach rechts zu den Oberflächenzuständen); Löcher laufen auf neu verfügbare (mit Elektronen besetzte) Plätze mit höherer Energie.
- In der Nähe des Kontakts herrscht keine Ladungsneutralität mehr. Im Beispiel lädt die Oberfläche sich negativ auf durch den Zustrom von Elektronen, die jetzt aber **auf** der Oberfläche lokalisiert sind.
- Im Volumen nahe der Oberfläche bleiben die ortsfesten positiv geladenen Donatoratome zurück; sie bilden eine **Raumladung** mit der Dichte  $N_D^+$ .
- Dadurch entsteht ein **elektrisches Feld**, das die zur Oberfläche strebenden Elektronen zurücktreibt.
- Die rechte Seite des Banddiagramms geht deshalb energetisch "hoch", es entsteht eine **Bandverbiegung**.



Entscheidend ist das Banddiagramm für **Gleichgewicht**. Einige Definitionen dazu, die alle im Grunde dasselbe sagen:

- Gleichgewicht** liegt vor, sobald es genau so viel Energie kostet, gegen das Feld anzulaufen, wie man durch "Tieferfallen" an der Oberfläche gewinnen kann.
- Gleichgewicht** liegt vor, sobald energetisch nichts mehr zu gewinnen ist.  $\Rightarrow$  Die Fermienergie ist überall dieselbe.
- Gleichgewicht** liegt vor, sobald der nach rechts fließende Elektronen**strom** genau so groß ist wie der zurückfließende Strom.
- Ströme fließen, weil es für Elektronen auf beiden Seiten eine Wahrscheinlichkeit  $\exp[-\Delta E/(k_B T)]$  gibt, die **Energiebarriere**  $\Delta E$  zur jeweils anderen Seite zu überwinden.

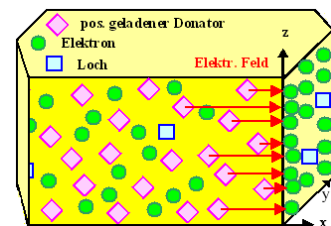
$\Leftarrow$  **Vollständig äquivalente Formulierungen**

## Damit Rezept für Banddiagramm-Erstellung:

1. Zeichne die Fermienenergie als horizontale Linie; markiere den Kontakt.
2. Zeichne "weit" links vom Kontakt das Banddiagramm von Material 1, weit rechts das von Material 2 – immer relativ zu der bereits festgelegten Fermienergie.
3. Verbinde Leitungs- und Valenzband durch eine "gefühlsmäßig" gezeichnete Bandverbiegung.

Eine Darstellung im **Ortsraum** verdeutlicht das Konzept der **Raumladungszone**.

- Es gibt "Ladungen im Raum", da die ionisierten Dotieratome nicht beweglich sind und "ihre" Ladungsträger jetzt woanders sind.
- Das **elektrische Feld** beginnt und endet auf den jetzt separierten Ladungen.
- Wir haben unvermeidlich einen geladenen **Kondensator** mit der Kapazität **C<sub>RLZ</sub>**.



Die Weite **d<sub>RLZ</sub>** der Raumladungszone (**RLZ** oder "**SCR**" für "space charge region") ergibt sich sofort aus dem Kondensatormodell:

- Wir haben Fläche **F** und (mittleren) Abstand der "Kondensatorplatten"  $= \frac{1}{2} d_{RLZ}$
- Der Potentialunterschied in Volt=anliegende **Spannung** ist  $\Delta E_F/e$
- Die **Ladung** auf den Platten ist gleich der **Zahl** der ionisierten Dotieratome=gleich **Dichte** mal **Volumen**  $= N_D \cdot V$  der positiv geladenen Donatorionen im Volumen  $V = F \cdot d_{RLZ}$ .
- Aus den beiden Gleichungen für die Unbekannten **d<sub>RLZ</sub>** und **C<sub>RLZ</sub>** folgt sofort die Weite der **RLZ**  $\Rightarrow$

$$C_{RLZ} = \frac{2 \cdot \epsilon_{Si} \cdot \epsilon_0 \cdot F}{d_{RLZ}}$$

$$C_{RLZ} = \frac{Q}{U_K} = \frac{Q}{\Delta E_F/e}$$

$$= \frac{e^2 \cdot (N_D \cdot F \cdot d_{RLZ})}{\Delta E_F}$$

$$d_{RLZ} = \left( \frac{2 \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \Delta E_F}{e^2 \cdot N_D} \right)^{1/2}$$

Legt man zusätzlich zu der "eingebauten" Spannung oder **Kontaktspannung**  $\Delta E_F/e$  noch eine externe Spannung  $U_{ex}$  an, muss die Gesamtspannung  $U$  in die Formel eingesetzt werden (Auf Vorzeichen aufpassen!)

Falls jetzt Strom fließt, haben wir **kein** Gleichgewicht mehr!

Falls **kein** (oder nur vernachlässigbar kleiner) Strom fließt, haben wir jetzt  $\Rightarrow$

$$U = \frac{\Delta E_F}{-e} + U_{ex}$$

$$d_{RLZ} = \left( \frac{2 \epsilon_{Si} \epsilon_0 (\Delta E_F + e U_{ex})}{e^2 \cdot N_D} \right)^{1/2}$$

$$\frac{C_{RLZ}}{F} = \left( \frac{2 \epsilon_{Si} \epsilon_0 e^2 N_D}{\Delta E_F + e U_{ex}} \right)^{1/2}$$

Formal-mathematisch wird die **Poisson-Gleichung** gelöst (Grundgleichung der Elektrostatik).

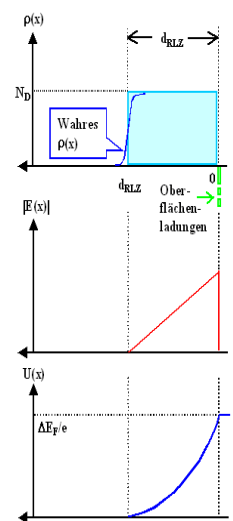
Die Poisson-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen Ladungsdichte  $\rho$ , elektr. Feld  $E$  und elektr. Potential  $V$  (bzw. ).

$$\Delta V(x, y, z) = - \frac{\rho}{\epsilon \epsilon_0}$$

$$\nabla V(x, y, z) = - E(x, y, z)$$

Lösungsweg eindimensional:

- Ladungsdichte**  $\rho = N_{Dot}$  in  $d_{RLZ} = \text{const.}$
- Feld**  $E$  = einmal integrieren = Gerade. Randbedingung:  $E(x=d_{SCR}) = 0 \text{ V/cm}$
- Potential**  $V$  = zweimal integrieren = Parabel. Randbedingung  $V(d_{SCR}) = 0 \text{ eV}$ ; Potentialdifferenz =  $\Delta E_F/e$



Das Banddiagramm eines **pn**-Übergangs im Gleichgewicht folgt sofort aus der Konstruktionsanleitung:

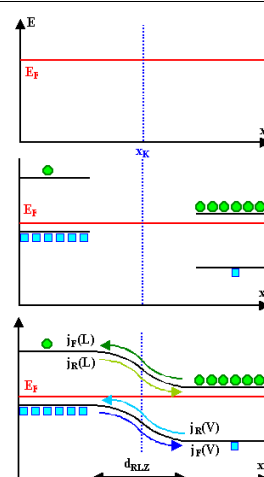
- Fermienergie** ist überall gleich.
- Weit links und rechts vom Übergang liegt das Banddiagramm des "im Dunkeln rumliegenden" Halbleiters vor (=Gleichgewicht).
- Hier haben wir:

- Links **p**-Typ-Material.
- Rechts **n**-Typ-Material

Die Lage der Fermienergie zeigt die Dotierung eindeutig an. Außerdem haben wir dasselbe Material links und rechts, da die Energielücken identisch sind.

- Im Übergangsbereich müssen die Bänder "irgendwie" verbogen sein. Damit gibt es ein **elektrisches Feld** im Übergangsbereich und so gut wie keine freien Ladungsträger.

Wie zuvor wandern Elektronen vom **n-Si** zum **p-Si**, weil es dort jede Menge freie Plätze bei tieferen Energien gibt; für Löcher ist es entgegengesetzt.



(Hinweis: In dieser Abbildung sind die Teilströme noch englisch beschriftet: Diffusionsstrom = forward current  $j_F$ , Feldstrom = reverse current  $j_R$ )

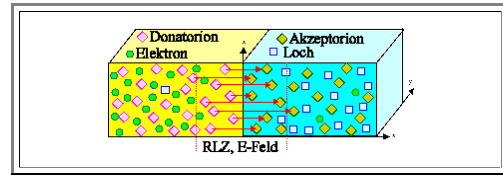
- Die ortsfesten ionisierten Dotieratome bleiben zurück; es entsteht eine Bandverbiegung mit Raumladungszone und elektrischem Feld.

Es fließen ständig Elektronen- und Löcherströme  $j_i$  von links nach rechts und zurück.

- Im Gleichgewicht gilt aber:  
 $\sum j_i = 0$ .

Im Ortsraum sieht es so aus  $\Rightarrow$

- Die Weite der **RLZ** ist analog zum Fall der Oberfläche: Proportional zur Wurzel aus der Differenz der Fermienergien (oder der wirkenden Spannung) und umgekehrt proportional zu einer Art "Mittelwert" der Dotierkonzentrationen.



Die Ströme haben Namen  $\Rightarrow$

- Im **Durchlaßbereich** einer **Diode**, die ein **pn-Übergang** immer darstellt, fließen die Ladungsträger letztlich per **Diffusion** von der hohen zur niedrigen Konzentration (1. Ficksches Gesetz). Auf der "anderen" Seite sind sie jetzt überzählige Minoritäten und verschwinden durch **Rekombination**.
- Im **Sperrbereich** einer Diode, die ein **pn-Übergang** immer darstellt, fließen die Ladungsträger letztlich per **Drift** im elektrischen **Feld** der **RLZ** zur anderen Seite – aber immer nur so viele, wie durch **Generation** ersetzt werden können.

Strom der **Majoritäten** in das jeweils andere Gebiet.

Beispiel: Elektronenstrom vom **n-Si** zum **p-Si**:

- **Diffusionsstrom**, oder
- **Rekombinationsstrom**, oder
- **Durchlaßstrom**.

Strom der **Minoritäten** in das jeweils andere Gebiet.

Beispiel: Elektronenstrom vom **p-Si** zum **n-Si**:

- **Feldstrom**, oder
- **Driftstrom**, oder
- **Generationsstrom**, oder
- **Sperrstrom**.

Die Größe der 4 Teilströme läßt sich bis auf einen Proportionalitätsfaktor (der sich zu 1 ergibt, wenn man aufwendig rechnet) sofort ableiten:

- Der (feldgetriebene) **Sperrstrom**  $j_F$  ist proportional zu:
  - **Einzugsgebiet** des **pn-Kontakts**= **Diffusionslänge**  $L$ , weil Minoritäten weit weg von dem **pn-Übergang** per Rekombination verschwinden, bevor sie zum "Abhang" (=elektr. Feld der **RLZ**) kommen und dann unweigerlich "hinunterfallen".
  - **Generationsrate**  $G = n_{\min}/\tau$ , denn mehr als das, was pro Sekunde generiert wird, kann pro Sekunde nicht abfließen.
  - **Ladung**  $q = \pm e$ .
- Der (diffusionsgetriebene) **Durchlaßstrom**  $j_D$  ist im Gleichgewicht entgegengesetzt gleich groß wie der Sperrstrom, da im Gleichgewicht ( $U_{\text{ext}}=0$ ) der externe Strom  $j_{\text{ext}}=0$  ist.

$$j_F(L) = \frac{-e \cdot L \cdot n_{\min}(L)}{\tau} = \frac{-e \cdot L \cdot (n_i)^2}{N_A \cdot \tau}$$

$$j_F(V) = \frac{-e \cdot L \cdot n_{\min}(V)}{\tau} = \frac{-e \cdot L \cdot (n_i)^2}{N_D \cdot \tau}$$

$$j_D = -j_F \quad \text{im Gleichgewicht, d.h. für } j_{\text{ext}}=0$$



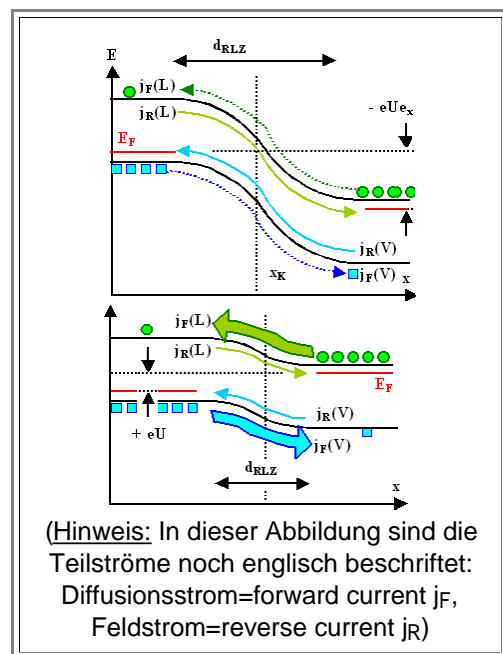
Beim **pn**-Übergang mit angelegter Spannung  $U_{\text{ext}}$  verschieben sich die Bänder um  $\pm e U_{\text{ext}}$ . Die Fermienergie ist **kein** waagrechter Strich mehr; sie ist gar nicht mehr definiert, denn wir haben, da jetzt Netto-Strom fließt, **kein** Gleichgewicht mehr.

Weit weg vom **pn**-Übergang hat sich aber nicht viel geändert, dort zeichnen wir die Bänder wie gewohnt.

Was bei den Strömen passiert, ist leicht zu sehen:

- Nichts** beim Sperrstrom. Ladungsträger, die zum "Abhang" gelangen, fallen runter, egal wie tief es runtergeht.
- Für den Durchlaßstrom hat sich die Energiebarriere, über die er fließen muss, um  $\pm e |U_{\text{ext}}|$  erhöht oder erniedrigt – je nach Vorzeichen der angelegten Spannung. Er wird sich dadurch gegenüber dem Durchlaßstrom  $j_D(U_{\text{ext}}=0) = -j_F$  um  $\exp[-eU_{\text{ext}}/(k_B T)]$  erniedrigen oder erhöhen:

$$j_D(U_{\text{ex}}) = |j_F| \cdot \exp\left(\frac{+eU_{\text{ex}}}{k_B T}\right)$$



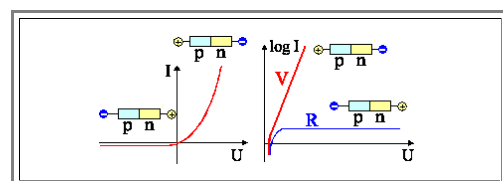
Es ergibt sich sofort die Diodengleichung

$$j(U_{\text{ex}}) = \left( |j_F(L)| + |j_F(V)| \right) \cdot \left( \exp\left(\frac{eU_{\text{ex}}}{k_B T}\right) - 1 \right)$$

$$j(U_{\text{ex}}) = \left( \frac{e \cdot L \cdot n_{\text{Min}}(L)}{\tau} + \frac{e \cdot L \cdot n_{\text{Min}}(V)}{\tau} \right) \cdot \left( \exp\left(\frac{eU_{\text{ex}}}{k_B T}\right) - 1 \right)$$

**Konventionen:** Durchlaßstrom ist **immer** positiv.

- Durchlaßrichtung für **+** an **p**-Teil, **-** an **n**-Teil.
- Üblich bei Profis: Diagramm **log I** vs. **U**.
- Maximale Sperrspannung ist begrenzt durch Durchbruch.
- Durchlaßstrom ist begrenzt durch Serienwiderstände.



## 9.5.2 Was man wissen muss

Wir kennen auswendig, weil verstanden, die wichtigsten Gleichungen für reale (= dotierte) Halbleiter im Gleichgewicht.

$n_{\text{Maj}} = N_{\text{Dot}}$	$n_{\text{Min}}(T) = \frac{n_i^2(T)}{N_{\text{Dot}}}$	$R = G = \frac{n_{\text{Min}}}{\tau}$
-----------------------------------	---	---------------------------------------

- Wir wissen, dass bei **Si** die Energielücke  $E_G = 1,1 \text{ eV}$  beträgt.
- Wir haben ein Gefühl für **Dotieren**: Womit (in **Si**: **P** und **As** für **n**-Typ, **B** für **p**-Typ), wieviel man so nimmt ( $10^{15} \text{ cm}^{-3} \dots 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ), und wie's ungefähr gemacht wird.
- Wir wissen, was **Generationsrate G**, **Rekombinationsrate R** und **Lebensdauer**  $\tau$  bedeuten. **Löcher** im Valenzband und **Elektronen** im Leitungsband sowie ihr Verhalten bezüglich Energie und Feld sind uns vertraut.

Was in den nachfolgenden Bildern / Gleichungen gezeigt ist, haben wir also **total** verstanden:

	$R = \frac{n_{\text{Min}}}{\tau} = G$ $L = (D \cdot \tau)^{1/2}$
--	--

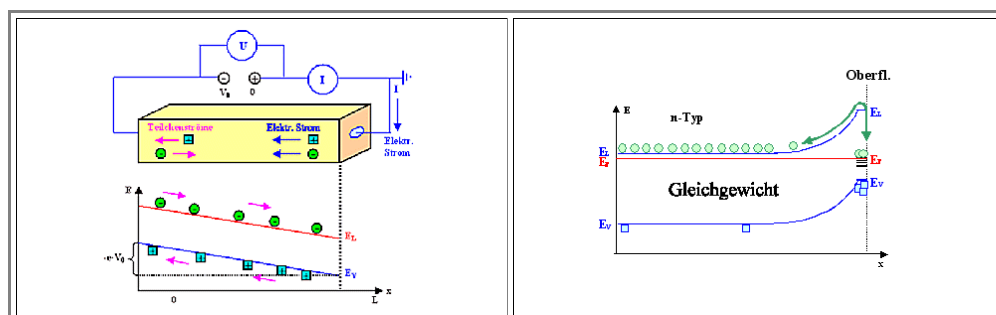
- Wir wissen, was **direkte** und **indirekte** Halbleiter unterscheidet, und dass **Si** ein indirekter Halbleiter ist.

Der Weg zu diesen Erkenntnissen war steinig.

- Wir könnten aber noch Gleichungen wie die unten gegebenen zumindest zuordnen, und wir haben vor allem verstanden, was die **Position der Fermienergie** in der Bandlücke bestimmt – und warum das so wichtig ist.

$n_e = \int_{E_L}^{\infty} D(E) \cdot f(E; E_F, T) \cdot dE$ $\approx N_{\text{eff}} \cdot \exp\left(-\frac{E_L - E_F}{k_B T}\right)$	$n_h = \int_{-\infty}^{E_V} D(E) \cdot [1 - f(E; E_F, T)] \cdot dE$ $\approx N_{\text{eff}} \cdot \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right)$
$n_e \cdot n_h = n_i^2$	$n_i = N_{\text{eff}} \cdot \exp\left(-\frac{E_G}{2k_B T}\right)$

**Bandkrümmungen** wie dargestellt sind (semi-)quantitativ und qualitativ verstanden.



Wir wissen, dass zwischen der **Beweglichkeit**  $\mu$  und dem **Diffusionskoeffizienten**  $D$  der Ladungsträger eine simple Beziehung existiert und erinnern uns zumindest an  $\mu \propto D$ .

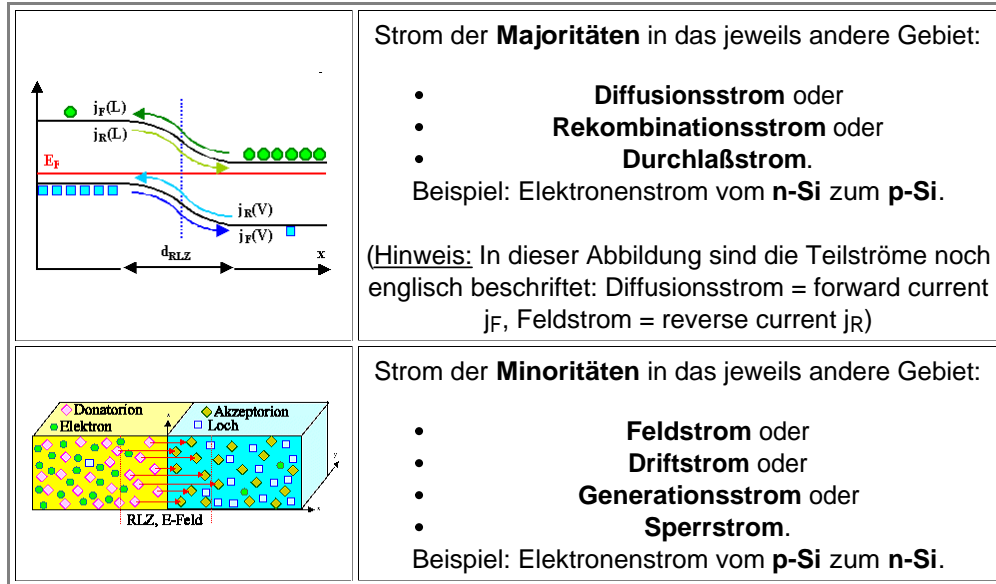
Damit ist die **Leitfähigkeit**  $\sigma = q n \mu$  der Halbleiter klar, und auch wie sie im Prinzip von der Dotierkonzentration  $N_{\text{Dot}}$  abhängt.

Die Bedeutung von **Kontakten** ist klar; wir können einige konstruieren, denn wir kennen das 3-Schritte-Rezept.

Der Zusammenhang zwischen **Ladungen**, **Bandverbiegung**, **Raumladungszone** und **elektrisches Feld** im Kontakt ist klar.

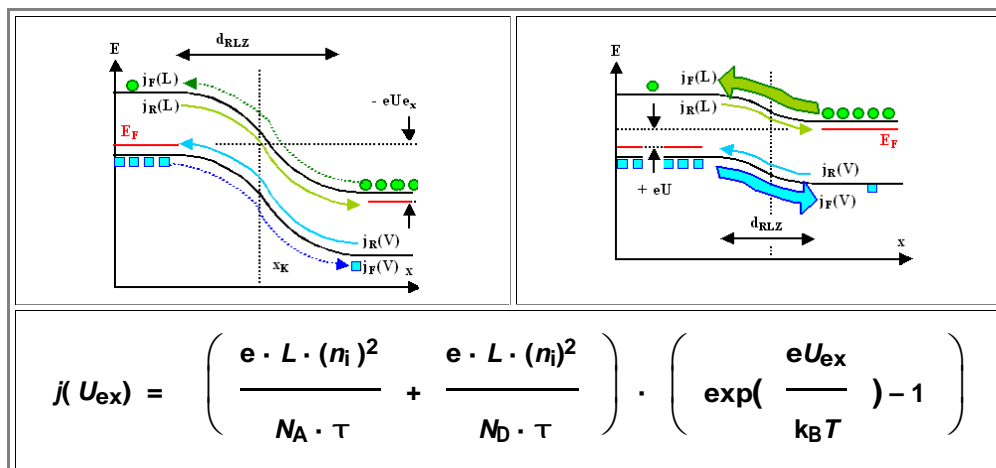
Das Kondensatormodell für die Weite der Raumladungszone ist klar; mit einigen Hinweisen könnten wir es rekonstruieren.

Wir können das Banddiagramm eines **pn-Übergangs** konstruieren, Ladungsträger und **Ströme** einzeichnen, die Ströme benennen und auch noch die Ladungsverteilung im Ortsraum skizzieren (wir sehen auch, dass im Bild unten was vertauscht ist gegenüber dem darüber).



Wir haben im Detail verstanden, dass im Gleichgewicht gilt:  $j_D = -j_F$  und  $|j_F| = e \cdot L \cdot G = e \cdot L \cdot n_i^2 / \tau \cdot N_{\text{Dot}}$

Wie die Banddiagramme mit **externer Spannung** aussehen und wie daraus die Diodengleichung folgt, ist klar (Hinweis: In der folgenden Abbildung sind die Teilströme noch englisch beschriftet: Diffusionsstrom = forward current  $j_F$ , Feldstrom = reverse current  $j_R$ ).



Wenn bis dahin wirklich alles klar ist, versteht sich der Rest von selbst.

## **Ergänzung: 10. Bauelemente**

### **10.1 Solarzellen**

#### **10.1.1 Die einfache Solarzelle**

#### **10.1.2 Die reale Solarzelle**

#### **10.1.3 Merkpunkte zu Kapitel 10.1: Solarzellen**

### **10.2 Transistoren**

#### **10.2.1 Der Bipolartransistor**

#### **10.2.2 Der MOS-Transistor**

#### **10.2.3 Merkpunkte zu Kapitel 10.2: Transistoren**

### **10.3 Ausblick**

#### **10.3.1 Der Flash-Speicher**

#### **10.3.2 Was es noch so gibt**

### **10.4 Zusammenfassungen zu Kapitel 10**

#### **10.4.1 Merkpunkte zu Kapitel 10: Bauelemente**

#### **10.4.2 Was man wissen muss**

## Ergänzung: 10. Bauelemente

**Hinweis:** Der Inhalt dieses Kapitels ist seit dem Sommersemester 2017 nicht mehr Bestandteil der Lehrveranstaltung "Grundlagen der Materialwissenschaft für Elektro- und Informationstechniker". Dieses Kapitel steht aber für Interessierte hier weiterhin zur Verfügung.

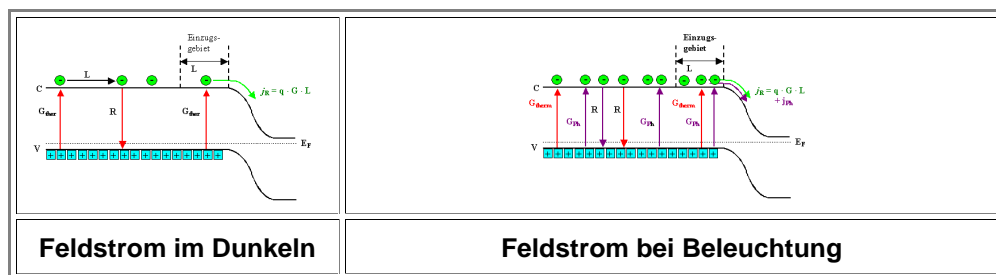
### 10.1 Solarzellen

#### 10.1.1 Die einfache Solarzelle

##### Quantitative Betrachtung

Das einzige, was man über Solarzellen zunächst wissen muß, ist, daß die "ideale" Solarzelle einfach eine flächige Diode, d. h. ein großflächiger **pn-Übergang** ist.

- Wir konzentrieren uns hier deshalb erstmal auf eine "ideale" Solarzelle (die es in der harten Realität aber nicht wirklich gibt) und schauen uns deshalb als erstes den **beleuchteten pn-Übergang** an.
- Wichtig ist dabei **nur** der Feldstrom. Schauen wir uns das mal im Vergleich dunkel / beleuchtet an:



**Hinweis:** In dieser Abbildung sind die Teilströme noch englisch beschriftet: Feldstrom = reverse current  $j_F$

- In **Dunkeln** ergibt sich der gezeigte Feldstrom der Elektronen als Ladung  $q = -e$  mal **rein thermische** Generationsrate  $G_{ther}$  mal Einzugsgebiet = **Diffusionslänge**  $L$ . Im Gleichgewicht rekombiniert weit weg von dem **pn-Übergang** genau so viel wie generiert wird, d.h. die Rekombinationsrate  $R = G = n_{min} / \tau$ .
- Jetzt beleuchten wir das Ganze mit Licht irgendeiner Intensität, das genügend Energie hat, um die Bandlücke zu überwinden, d. h.  $h\nu \geq E_G$ .
- Überall im Halbleiter werden jetzt durch Absorption der Photonen **zusätzliche** Elektron-Loch-Paare generiert, und zwar mit der **zusätzlichen** Generationsrate  $G_{ph}$ . Weit weg vom **pn-Übergang** verschwinden diese zusätzlichen Ladungsträger wieder durch Rekombination. Die Rekombinationsrate geht dann ebenfalls entsprechend hoch und es gilt weiterhin  $R = G$ , allerdings sind das nicht mehr die Gleichgewichtsraten!
- In der Nähe des **pn-Übergangs** tragen die photogenerierten Minoritäten jetzt aber mit  $j_{ph}$  zum Feldstrom bei. Er erhöht sich damit auf

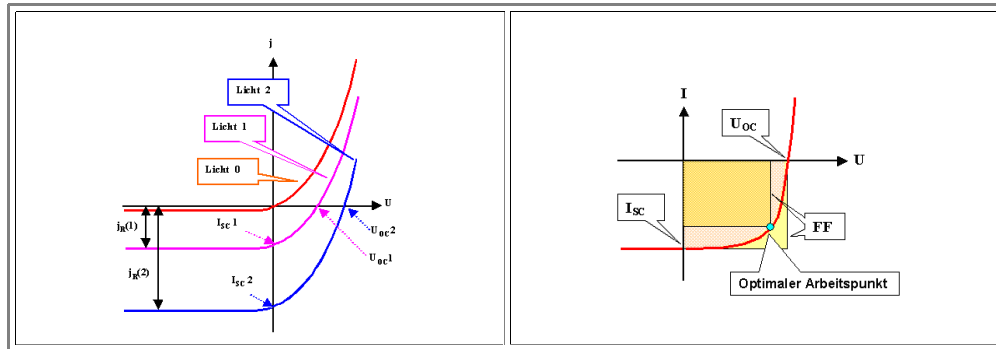
$$j_F(\text{beleuchtet}) = j_F(\text{dunkel}) + j_F(\text{Licht})$$

- Wieviel Feldstrom  $j_F(\text{Licht}) = j_{ph}$  produziert wird, hängt in relativ klarer Weise offenbar im wesentlichen von Lichtintensität und Diffusionslänge ab.
- Fertig**. Wir haben alles, was wir brauchen, wir müssen es nur noch aufschreiben oder aufmalen.
- Wir gehen zurück zur Kennlinie des **pn-Übergangs** und verwenden jetzt  $j_F(\text{beleuchtet})$  statt  $j_F(\text{dunkel})$ . Wir erhalten (was man auch direkt sehen kann) für die Stromdichte-Spannungs-Kennlinie oder **Diodengleichung bei Beleuchtung**:

$$j(U_{ex}) = \left( \frac{e \cdot L \cdot n_{Min}(L)}{\tau} + \frac{e \cdot L \cdot n_{Min}(V)}{\tau} \right) \cdot \left( \exp\left(\frac{eU_{ex}}{k_B T}\right) - 1 \right) - j_F(\text{Licht})$$

Wir müssen also von einer gegebenen Kennlinie immer nur  $j_F(\text{Licht})$  oder, um einen anderen Namen zu benutzen,  $j_F(\text{solar})$  abziehen, denn alles andere bleibt unverändert. Das gilt auch dann noch, wenn eine graphisch vorliegende Kennlinie auf sehr viel komplexeren Gleichungen als der obigen beruht. Schauen wir uns die resultierende Kennlinie mal graphisch an.

- Wir schauen auf die [alte Zeichnung](#) und ziehen – je nach Lichteinfall – einen mehr oder weniger großen konstanten (Feld-)Strom ab. Das sieht dann so aus:



Hinweis: In dieser Abbildung sind die Teilströme noch englisch beschriftet: Feldstrom = reverse current  $j_R$

Alles ist klar und berechenbar. Bei näherer Betrachtung sehen wir, daß nur der **4. Quadrant** interessant ist; er ist im rechten Bild groß dargestellt.

- Offenbar erhalten wir bei Leerlauf (engl. "open circuit", abgekürzt **OC**), d. h. es fließt per definitionem kein externer Strom, jetzt eine **Leerlaufspannung**  $U_L$  bzw. "**open circuit voltage**"  $U_{OC}$  an den beiden Enden des **pn-Übergangs** = Anschlüssen der Solarzelle. Sie ist nach der obigen Formel berechenbar; das wollen wir auch mal in einer Übung tun.

### Übungsaufgabe 10.1-1

Leerlaufspannung einer Solarzelle

- Als anderes Extrem können wir die Solarzelle = **pn-Übergang** auch kurzschließen, d. h. per definitionem ist die Spannung jetzt  $U = 0 \text{ V}$ . Dann fließt der Kurzschlußstrom  $I_K$  bzw. der "**short-circuit current**"  $I_{SC}$ , der beträchtlich sein kann. Wie beträchtlich, sehen wir aus der schnellen Übung:

### Fragebogen

Schnelle Fragen zu 10.1

Wir wollen aber weder Strom  $I$  noch Spannung  $U$ , sondern Leistung  $P = UI$ . Dazu definieren wir einen **Arbeitspunkt** (d. h. einen Punkt auf der Kennlinie), bei dem  $UI$  maximal wird. Dieser **optimale Arbeitspunkt = Arbeitspunkt maximaler Leistung** (engl.: maximum power point, MPP) definiert gleichzeitig den exakten Wert des Verbraucherwiderstands. Auch dazu machen wir uns in der [Übung](#) ein paar eigene Gedanken.

Im obigen Bild ist die Kennlinie zwischen zwei Rechtecken geführt, das kleinere ist durch den optimalen Arbeitspunkt definiert. Die Fläche des großen Rechtecks ist offenbar  $U_{OC} \cdot I_{SC}$ , die Fläche des kleineren Rechtecks ist nicht auf Anhieb klar, aber bei gegebener Kennlinie wohl berechenbar. Das **Verhältnis der Flächen** nennen wir den **Füllfaktor** (FF), er ist eine wichtige Kenngröße von (realen) Solarzellen.

- In Formeln:  $FF = U_{OC} \cdot I_{SC} / (U_{MPP} \cdot I_{MPP})$

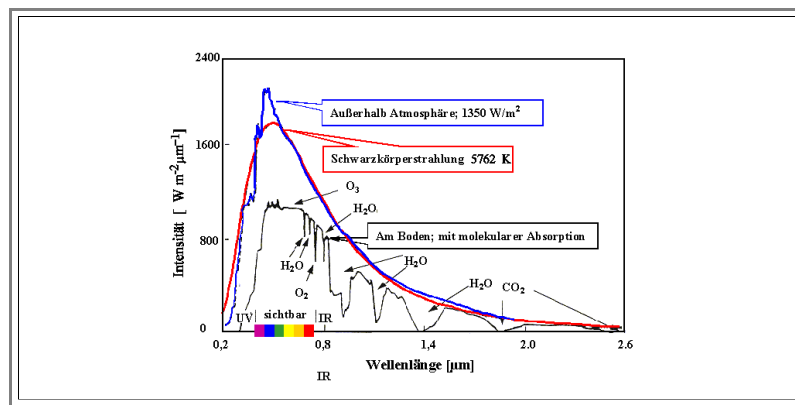
Das sind einfache Definitionen, und wir halten mal fest: Leerlaufspannung, Kurzschlußstrom, optimaler Arbeitspunkt, Füllfaktor, was immer wir wollen – wir können es über die Kennlinie **ausrechnen**, als Funktion der **Material- und Technologie-Parameter** sowie der **Temperatur**.

- Zum vollständigen Glück fehlt uns nur noch  $j_F(\text{solar})$  selbst, der zusätzliche beleuchtungsbedingte Feldstrom. Der ist aber nicht so ganz einfach zu packen; wir geben uns damit zufrieden, daß er groß wird, wenn die Diffusionslänge groß ist.

## Maximaler Wirkungsgrad und absolute Energieproduktion

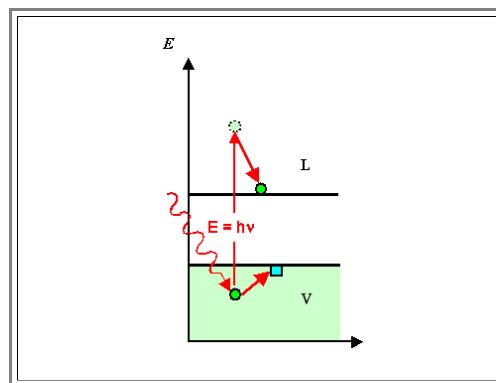
Was uns brennend interessiert, ist natürlich die bei allen Energiewandlern immer im Vordergrund stehende Frage nach dem **Wirkungsgrad**  $\eta$ , d. h. dem Verhältnis zwischen Energie raus und Energie rein (in %).

- Wollen mal sehen. Die Sonne sendet uns Photonen mit allen möglichen Energien – entsprechend allen möglichen "Farben" (die unsichtbaren inklusive), von Infrarot (**IR**) bis zum Ultraviolett (**UV**). Wir haben ein festes Sonnenspektrum. Es sieht (als Funktion der Wellenlänge  $\lambda = c/\nu$ ;  $\nu$ : Frequenz) so aus:



Zunächst mal stellen wir fest:

- Nur Photonen mit einer Energie größer als die der Bandlücke (oder  $\lambda < hc/E_G$ ) werden im Halbleiter absorbiert. Sie befördern ein Elektron aus dem Valenzband ins Leitungsband, generieren also ein Elektron-Loch-Paar und tragen damit zum Solarteil des Feldstroms bei.
- Für **Si** sind das im obigen Bild alle bei  $\lambda < \text{ca. } 1 \mu\text{m}$ ; wir nehmen also einen Teil der Infrarotstrahlung noch mit. Einen Teil aber verlieren wir, der Wirkungsgrad  $\eta$  kann damit schon nicht mehr **100 %** erreichen. Um diese Verluste zu vermeiden, können wir natürlich einen Halbleiter mit kleinerer Bandlücke wählen, z. B. **Ge**.
- Die Photonen mit genug Energie werden absorbiert und können damit brauchbare elektrische Energie produzieren. Das tun sie aber nur mit Einschränkungen.
- Den grundlegenden Prozeß der Absorption haben wir bereits betrachtet; hier ist nochmals ein passendes Bild. Es zeigt, was ein Photon mit großer Energie im **Si** so anrichtet.



- Ein Elektron energetisch tief im Valenzband wird um  $h\nu \gg E_G$  weit nach oben ins Leitungsband geworfen; ein hochenergetisches Elektron-Loch-Paar ist entstanden. Die beiden frischgebackenen Ladungsträger werden sich aber sofort (innerhalb  $10^{-13} \text{ s}$ ) auf energetisch attraktivere Plätze begeben – die Löcher steigen auf zur Valenzbandkante, die Elektronen fallen runter auf die Leitungsbandkante. Von der Anfangsenergie  $h\nu$  ist nur noch  $E_G$  übrig, der Rest hat nur das **Si** aufgewärmt. Das geht natürlich vom Wirkungsgrad ab. Was als nutzbarer Anteil übrigbleibt, ist [hier](#) gezeigt.
- Die Lösung für diesen Verlust ist einfach: Wir nehmen einen Halbleiter mit größerer Bandlücke, z. B. **GaAs**.
- Wie nun – kleinere oder größere Bandlücke? Wir haben ein klassisches **Dilemma** (griechisch; Zwangslage; Wahl zwischen zwei Übeln). Politiker vermeiden in so einem Fall eine Entscheidung und fangen sich zur Ablenkung einen Krieg an (oder zerreden das Problem bis zur Unkenntlichkeit); Theologen postulieren, dass durch göttliche Intervention irgendwie doch beides gleichzeitig geht (z. B. Kinder haben **und** Jungfrau bleiben!). Ingenieure wissen, daß jetzt nur noch die **Optimierung** hilft: Wir machen das Beste daraus.
- Für **terrestrische** Anwendungen (als Abgrenzung zur Raumfahrt) haben wir nur das **solare Spektrum** – so wie es bei uns auf dem Grund des Lufozeans ankommt (oben eingezeichnet).
- Damit erhält man folgendes Ergebnis (siehe [hier](#)):
- 1. Die optimale Bandlücke  $E_G^{\text{opt}}$  liegt bei ca. **1,4 eV** (also gerade noch [im Infraroten](#)); **GaAs** würde als Material [gut passen](#).
- 2. Der zugehörige maximale Wirkungsgrad ist  $\eta_{\text{max}}(E_G^{\text{opt}}) \approx 30 \%$ . Mehr ist aus einer Solarzelle aus **einem** Optimalmaterial nicht herauszuholen.
- 3. Für **Si** mit einem **nicht** optimalen Bandgap von **1,1 eV** erhält man  $\eta_{\text{max}}(\text{Si}) \approx 28 \%$ .
- Soweit zur idealen Solarzelle. Real erzielbare Wirkungsgrade mit realen (= billigen) Solarzellen in einer Massenproduktion liegen deutlich niedriger.  $\eta_{\text{real}}(\text{Si}) \approx (15 - 17) \%$  kann als derzeit (**2009**) guter Wert gelten. (Nachtrag: Im Jahr 2016 gilt ein Wirkungsgrad um die 20 % als Standard.)

## Die Sonne und Du

Was schickt uns die Sonnen an Lichtleistung denn so? Am Äquator, in Kiel oder sonstwo? Mittags oder um Mitternacht?

Wir merken uns nur Größenordnungen mit Zehnerzahlen.

Die absolute Leistungsdichte der Sonnenstrahlung (Äquator, "high noon", keine Wolken) liegt ganz grob (und leicht zu merken) bei **1 kW/m<sup>2</sup>**. Daran wird auch noch so viel Forschung nichts ändern. Allenfalls die Zerstörung der Ozonschicht (**O<sub>3</sub>**) bringt hier Fortschritte, wie ein Blick auf's [Spektrum](#) zeigt; aber zu Risiken und Nebenwirkungen sollten Sie hier **wirklich** dringend ihren Arzt und Apotheker befragen (und eventuell Ihren Politiker schlagen)!

Der **maximale** Output einer Solarzelle mit  $\eta = 10\%$  liegt demnach – Faustregel – bei **100 W/m<sup>2</sup>**.

Da aber auch am Äquator nachts die Sonne nicht scheint und in höheren Breiten noch ein **cos** des Breitengrades einberechnet werden muß, wird man als Mittelwert über alles (Tag/Nacht, Sonne/Regen, Sommer/Winter, Tropen/Arktik) ganz ganz grob allenfalls **10 %** der Peakleistung im Jahresmittel ernten, also gerade mal **10 W/m<sup>2</sup>**.

Das sind aber alles glatte "Zehnerzahlen" zum Merken; in Wahrheit liegen wir günstiger, derzeit (**2009**) in Deutschland etwa bei mittleren **13 W/m<sup>2</sup>** (weiterhin bezogen auf den zuvor angesetzten Wirkungsgrad von 10 %)

Hier eine kleine Übersicht über wichtige "ungefähre" Zahlen; im Zweifel immer pro **m<sup>2</sup>**. Der [Link](#) bietet noch mehr Zahlen.

- Maximale Sonnenleistung: **1kW**
- "Peak"-Leistung von Solarmodulen: **200 W**
- effektiver Mittelwert Solarmodul übers Jahr: **25 W**
- Mittlerer Solarenergieertrag pro Jahr: **25 W · 24 h · 365 = 219 kWh**
- Jahresbedarf elektr. Energie pro deutschem Kopf: **1 750 kWh** (wofür man die Stromrechnung zahlt)
- Platzbedarf (pro Kopf) für Solarzellen, um Elektrizität zu erzeugen: **knapp 10 m<sup>2</sup>**.
- Platzbedarf (pro Kopf) für Solarzellen, um alle Energie zu erzeugen: **ca. 40 m<sup>2</sup>**.

Dieser [Link](#) führt zu einer Powerpoint-Präsentation zum Generalthema.

Es kann also nur darum gehen, das prinzipiell Mögliche erst mal überhaupt zu erreichen – und dann auch noch billig.

Wie wichtig das ist, wird anhand von [Hintergrundinformationen zur Photovoltaik und zur allgemeinen Energiesituation](#) deutlich (sehr empfehlenswert; bitte diesen Link im Familien- und Freundeskreis verbreiten).

Es wird Zeit für die Übungsaufgaben und die Verständnisfragen:

### Übung 10.1-2

Solarenergie quantitativ

### Fragebogen

Schnelle Fragen zu 10.1.1

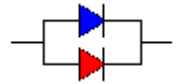


## 10.1.2 Die reale Solarzelle

### Ersatzschaltbild

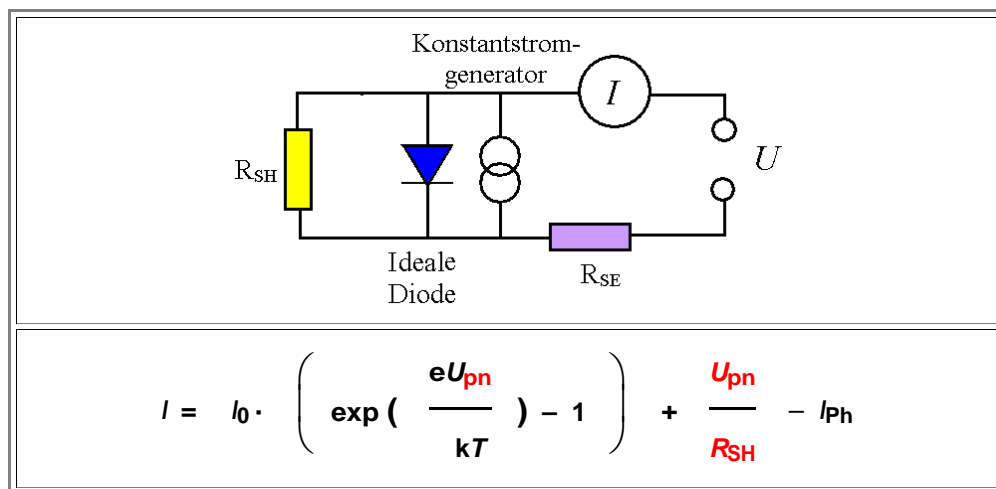
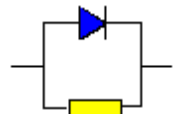
Wir schauen uns jetzt eine Solarzelle mit den Augen eines **ET&IT**-Ingenieurs an:

- Was er sieht, ist erstmal nur eine Diode:
- Eine Diode reicht **uns**, aber in der harten Solarik hat man immer ein "Zwei-Dioden-Modell", d. h. zwei parallel geschaltete Dioden. Die erste hat ideale Eigenschaften ("gute Diode"), in der zweiten werden alle Abweichungen vom idealen Verhalten gebündelt ("schlechte Diode"); also sowas wie die derzeit (2009; Finanzkrise) heiß diskutierte "Good Bank" - "Bad Bank" Modelle. Wir belassen es aber hier bei einer "guten" Diode.



Jetzt kommt die reale Welt:

- Da unsere **pn**-Übergänge **> 200 cm<sup>2</sup>** sind, ist es nie auszuschließen, daß irgendwo ein kleiner lokaler Kurzschluss sitzt, weil z. B. bei der Herstellung ein winziges Metallteilchen draufgefallen ist. Das berücksichtigen wir, indem wir einen "**Shunt**"-Widerstand parallel zur Diode schalten, der all den Strom berücksichtigt, der schon intern über mehr oder weniger heftige Kurzschlüsse abfließt.
- Jetzt müssen wir uns nur noch darüber klar werden, dass im System "Solarzelle" auch noch ein unvermeidbarer **Serienwiderstand** sitzt – minimal der nackte Widerstand des Siliziums und der Leitungen.
- Wenn wir jetzt auch noch das Licht einschalten, wird der (intern konstante) Photostrom generiert; elektrisch heißt das, wir schalten einen **Konstantstromgenerator** parallel zu der Diode. Wir erhalten unser finales **Ersatzschaltbild** einer Solarzelle, gleich mit der dazu passenden **elektrotechnischen** Kennlinie:



Wie kommt man von der Diodengleichung auf diese Kennlinie? Dem **ET&IT**-Ingenieur ist das klar, den anderen wird's erklärt:

- Wir nehmen jetzt Ströme  $I$  statt Stromdichten  $j$ .  $I_0$  ist dann der Feldstrom (Sperrstrom) der realen Solarzelle; leicht zu berechnen, wenn man die Fläche kennt.
- Die "**junction voltage**", d. h. die Spannung  $U_{pn}$  direkt am **pn**-Übergang, ist nicht mehr identisch mit der **Klemmenspannung**  $U$ , sondern um den Spannungsabfall im  $U_{SE} = I \cdot R_{SE}$  im **Serienwiderstand**  $R_{SE}$  kleiner. Wir haben die einfache Beziehung:

$$U_{pn} = U - I \cdot R_{SE}$$

- Wir addieren den im Shunt-Widerstand  $R_{SH}$  verlorenen Strom (die Vorzeichen bekommt wohl jeder und jeder jetzt hin; immer dran denken: wir haben negativen Photostrom; der Shuntstrom ist entgegengesetzt), der offenbar gegeben ist durch  $I_{SH} = U_{pn} / R_{SH}$ .

Alles klar – bloß kann man dummerweise die obige Gleichung nicht mehr analytisch lösen, d.h. die Strom-Spannungs-Kennlinie mit Serien- und Shuntwiderständen  $R_{SE}$  und  $R_{SH}$  mit Bleistift und Papier ausrechnen.

- Macht aber nichts – man kann's leicht numerisch machen, und man kann sogar ganz ohne Rechnen so allerhand durch scharfes Nachdenken erschließen – in einer Übung!

## Übungsaufgabe 10.1-3

Kennlinien / Probleme realer Solarzellen

Es ist sehr zu empfehlen, diese Übung zu machen, zumindest aber die [Lösung](#) genau anzuschauen.

- Man lernt dabei, daß insbesondere Serienwiderstände im Fokus der praktischen Solartechnik stehen.

Da wir gerade bei Solar**technik** sind: Was sind denn so die Herausforderungen beim **Machen** von Solarzellen? In äußerster Kürze, nur um mal Denkanstöße zu geben, die folgenden Punkte:

- Mache **viele** Solarzellen – sonst bleibt der Beitrag zur großtechnischen Energieerzeugung vernachlässigbar. Für eine halbwegs ordentliche Fabrik heißt das: Mache 1 Standard-Solarzelle (ca. 16 cm x 16 cm) **pro Sekunde!!!** Für uns Ingenieure heißt das: Jeder einzelne Bearbeitungsschritt darf gerade mal eine Sekunde dauern!!! (Es sei denn, daß  $N$  Wafer gleichzeitig bearbeitet werden, dann darf der Schritt  $N$  Sekunden dauern.)
- Mache viele und **gute** Solarzellen, d.h. mit hohem Wirkungsgrad. Für uns Ingenieure heißt das: Denn Sie **wissen**, was Sie tun!
- Mache viele, gute und **billige** Solarzellen. Für uns Ingenieure heißt das... (wird nicht verraten, die Konkurrenz ist groß).

## Fragebogen

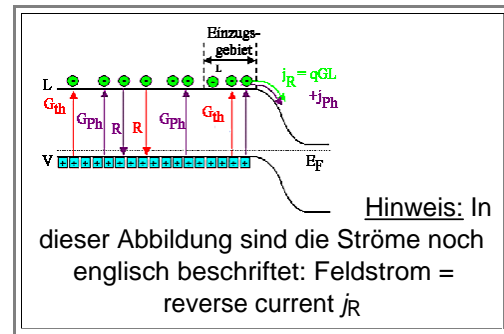
Schnelle Fragen zu 10.1.2

### 10.1.3 Merkpunkte zu Kapitel 10.1: Solarzellen

Solarzellen sind großflächige Dioden = pn-Übergänge.

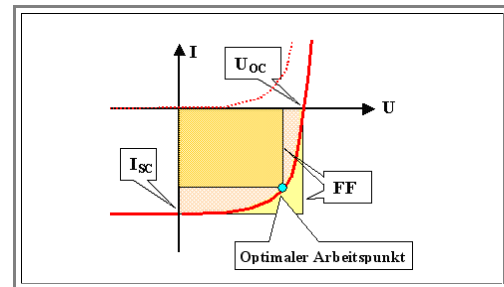
- Entscheidend ist die Erhöhung des Feldstroms unter Beleuchtung durch zusätzlich generierte Ladungsträger.  $\Rightarrow$
- Die im Dunkeln vorliegende Kennlinie verschiebt sich um den Solarstrom "nach unten".

$$j_F(\text{beleuchtet}) = j_F(\text{dunkel}) + j_F(\text{Licht})$$



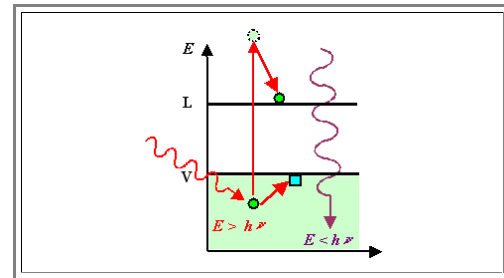
Wesentliche Solarzellenparameter sind

- Leerlaufspannung** ("open circuit")  $U_{OC}$
- Kurzschlussstrom** ("short circuit")  $I_{SC}$
- Füllfaktor FF** (am **optimalen Arbeitspunkt**:  $UI = \text{maximal}$ )
- Wirkungsgrad** der vorliegenden Solarzelle  
 $\eta = (U_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF) / \text{Lichtleistung}$



Der maximale **theoretische** Wirkungsgrad ergibt sich aus einem Kompromiss

- Kleine** Energielücke:
  - Auch infrarotes Sonnenlicht wird absorbiert und generiert Ladungsträger.
  - Die Differenz  $h\nu - E_G$  erzeugt aber nur Wärme.
- Große** Energielücke:
  - (Infra)rotes Sonnenlicht wird nicht absorbiert. Die enthaltene Energie geht verloren.
  - Energereiches Licht (inkl. **UV**) wird gut genutzt.
- Das damit zu bestimmende **Optimum** der Energielücke ist um  $E_G = 1,4 \text{ eV}$ ; der erzielbare **maximale** theoretische Wirkungsgrad liegt bei  $\eta_{\max} \approx 30 \%$ .



$$E_G^{OP} \approx 1,4 \text{ eV}$$

$$\eta_{\max} \approx 30 \%$$

Wichtige (Zehner)zahlen:

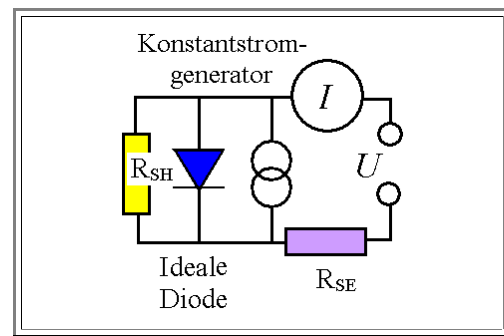
- Diese Zahlen geben ein gutes Gefühl für die Möglichkeiten und Begrenzungen der Solarenergie.
- Merke: Arbeitsleistung 1 Sklave =  $(3 - 5) \text{ m}^2$  Solarzellen.
- Gesamtenergieverbrauch (Elektr., Heizung, Auto, ...) Deutscher  $\approx 50.000 \text{ kWh/a} \approx (10 - 20)$  **Sklaven**

**Max. Sonnenleistung:**  $S_P 1 \text{ kW/m}^2$   
**"Peak" Solar:**  $W_P = 1 \text{ kW/m}^2 \cdot 10 \% = 100 \text{ W/m}^2$   
**Mittelwert Solar:**  $W_m = W_P \cdot 10 \% = 10 \text{ W/m}^2$   
**Energie:**  $E_a = W_m \cdot 365 \cdot 24 = 100 \text{ kWh/a} \cdot \text{m}^2$   
**Gesamter Energiebedarf Deutscher = 6.000 kWh/a**  
**Platzbedarf Deutscher für Solarzellen = 50 m<sup>2</sup>**

Reale Solarzellen werden per *Ersatzschaltbild* beschrieben.

- Kritisch sind insbesondere *Serienwiderstand*  $R_{SE}$  und *Kurzschlusswiderstand* ("shunt")  $R_{SH}$ .
- Serienwiderstände im Bereich von  $m\Omega$  sind bereits schädlich; das ergibt ein schwieriges technisches Problem.

Technische Herausforderung für kostengünstige Fabrikation:  $\Rightarrow$



**Produziere 1 m<sup>2</sup> pro Minute,  
d. h. zwei Solarzellen mit (15,6 × 15,6) cm<sup>2</sup>  
in drei Sekunden**

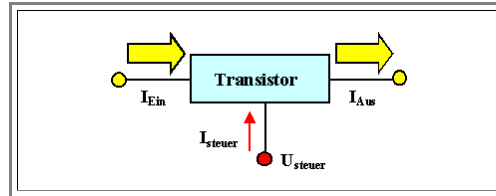
## 10.2 Transistoren

### 10.2.1 Der Bipolartransistor

#### Was ist und tut ein Transistor?

Ein **Transistor** ist ein festkörperelektronisches Bauelement, mit dem man Strom zwischen zwei Anschlüssen durch Strom oder Spannung an einem dritten Anschluß ein- und ausschalten kann.

Wir haben damit immer **drei** Anschlüsse, das sieht grundsätzlich so aus:



Ströme und Spannungen am Ausgang sind immer viel größer als die Spannungen und Ströme, die man zum Steuern, d.h. zum Ein- und Ausschalten braucht.

Damit kann man also grundsätzlich eine **Leistungsverstärkung** erzielen. Man kann das auch **analog** tun, d.h. die Ausgangsgröße folgt (mit Glück halbwegs linear) der Steuergröße. Aber in dieser Vorlesung sind wir **digital**, wir schalten den Ausgangsstrom nur ein und aus.

Ein **elektromechanisches Relais** macht im Grundsatz dasselbe. Es ist aber **kein** Transistor! Und das nicht so sehr, weil es kein festkörper**elektronisches** Element ist, sondern weil es die wesentlichen **Sekundärtugenden** eines Transistors nicht hat. Diese sind:

1. Alles ist **elektronisch** – nichts bewegt sich mechanisch. Die gute alte Elektronenröhre, z.B. in der einfachsten Form einer **Triode**, hat diese Tugend aber auch.
2. Das Ein- und Ausschalten geht **sehr schnell**. So einige Milliarden mal pro Sekunde (d.h. mit **> 1 GHz**) sollte es schon sein. Die gute **alte** Elektronenröhre macht das nicht mehr – die gute **neue** aber schon (z.B. in der "Mikrowelle").
3. **Sparsamkeit** – das ganze funktioniert bei minimaler Leistung, insbesondere im "off"-Zustand. Die Elektronenröhre hat jetzt massive Probleme, da ihre Heizung immer laufen muß.
4. **Kleinheit** – allenfalls noch **1 µm × 1 µm × 0,3 µm** ist der Transistor groß. Die Elektronenröhre ist jetzt **out**.
5. **Integrationsfähigkeit** – wir können viele Millionen Transistoren in **einem** Silizium-Chip machen **und** verbinden, z.B. ca **300 000 000** Transistoren (plus **256 000 000** Kondensatoren) in einem Speicherchip von **256 Mbit**.

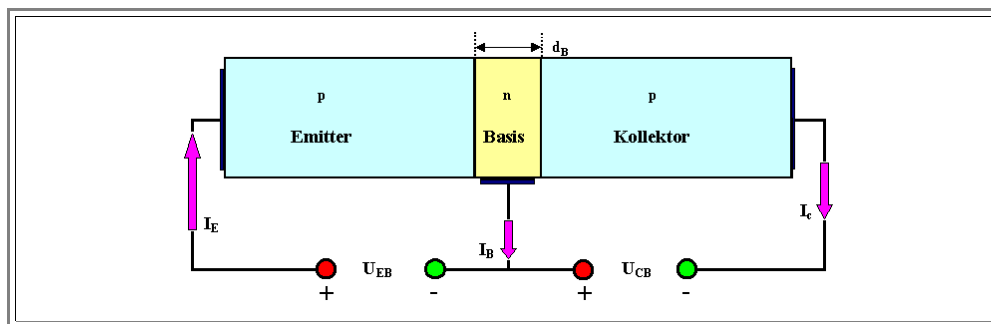
Wenige Erfindungen haben die Welt so verändert wie der Transistor. Und unter allen weltverändernden Erfindungen ist er die erste (oder, falls man die Atombombe mitzählt, die zweite), die ausschließlich auf "Theorie" beruht und nicht auf "Tüfteln", wie z.B. das Rad, die Schrift, der Buchdruck, die Elektronenröhre, das Auto, die Herstellung von Stahl oder die sexuelle Revolution.

- Es gibt zwei Transistorgrundtypen: Den **MOS**-Transistor und den **Bipolar**transistor. Der **MOS**-Transistor ist der weitaus häufigere, aber für uns noch nicht ganz einfach zu verstehen.
- Mit dem **Bipolartransistor** aber haben wir kein Problem; ihm widmen wir dieses Unterkapitel.

#### Der Bipolartransistor

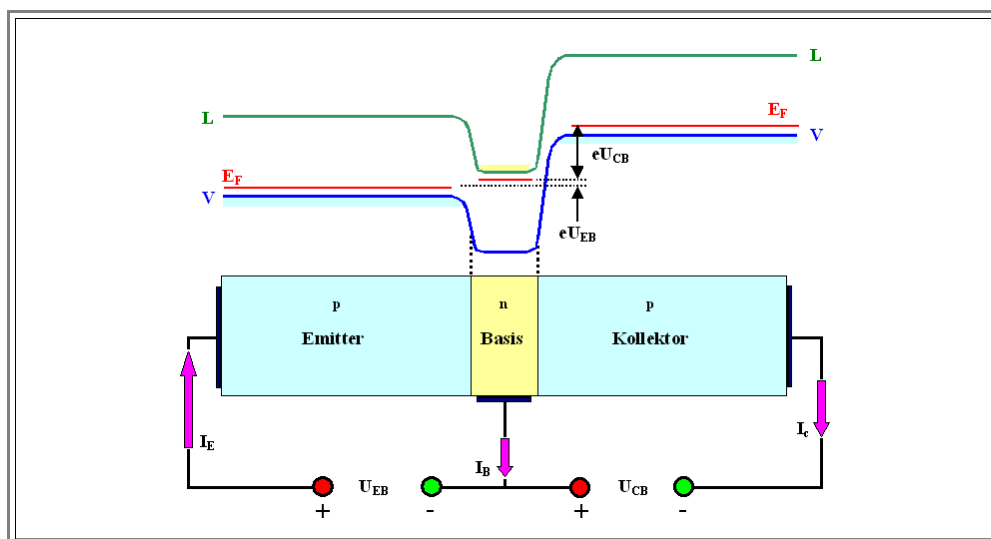
Ein Bipolartransistor besteht aus zwei hintereinander geschalteten **pn**-Übergängen; hat also eine **p-n-p** oder **n-p-n** Struktur, wobei die mittlere Schicht **sehr dünn sein muß**. (Das konnte man sich damals leicht merken: Der **p-n-p** Transistor hat den gleichen Aufbau wie die Mensa Schnitzel der sparsamen **60er** Jahre: **Paniermehl - Nichts - Paniermehl**). Jede Schicht hat einen elektrischen Anschluß.

- Zwei hintereinandergeschaltete Dioden bilden **keinen** Bipolartransistor, denn sie sind, erstens, keine **p-n-p**- oder **n-p-n**-Schichtung, sondern z.B. eine **p-n-Metall - Metall-n-p**-Schichtung – und damit ist, zweitens, die mittlere Halbleiterschicht nicht dünn.
- Ein Bipolartransistor ist **schematisch** wie unten gezeigt aufgebaut. In der Realität sieht er ziemlich anders aus, das ist in einem [anderen Hyperskript](#) dargestellt.



- Wir unterstellen ohmsche Kontakte zu allen drei Bereichen. Der zu steuernde Strom fließt vom Emitter zum Kollektor, durch die steuernde Basis hindurch.
- Die Grundbeschaltung ist eingezeichnet: Wir polen **immer** die **Emitter-Basis-Diode in Durchlaßrichtung** und die **Basis-Kollektor-Diode in Sperrrichtung**.
- Der **externe** Strom fließt dann von Plus nach Minus, wie eingezeichnet. An dem Basisknoten muß die Summe der Ströme = 0 sein; graphisch heißt das, daß die Gesamtlänge von Kollektor- und Basisstrompfeil gleich sein muß der Länge des Emittierstrompfeils.

Um zu sehen, daß diese Anordnung tatsächlich ein Transistor im obigen Sinne ist, müssen wir jetzt nur das Banddiagramm betrachten. Wir zeichnen es gleich für die beschaltete Anordnung mit Stromfluß; die Fermienergien sind dann nur Markierungshilfen (da wir, strenggenommen, bei Stromfluß nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht sind).



- Die Emitter-Basis-Diode ist in **Durchlaß** richtung gepolt; es wird also ein großer Diffusionsstrom  $j_D(EB)$  fließen.
- Dieser Diffusionsstrom besteht aus **Löchern**, die von dem **p**-dotierten Emitter in die **n**-dotierte Basis fließen, und aus **Elektronen**, die aus der Basis in den Emitter laufen; beide Ströme zusammen bilden den Emittierstrom  $I_E$ . (Wir verwenden "I" hier für externe und "j" für interne Ströme oder Stromdichten)
- Damit gilt als erste Gleichung

$$I_E = j_D(EB) = j_{eD}(BE) + j_{hD}(EB)$$

Dabei haben wir aber eine kleine Näherung gemacht: Wir haben die **Sperrströme vernachlässigt**. Das machen wir zwar schon ziemlich routinemäßig; aber man sollte sich doch klar darüber sein. Wir wollen das jetzt durchgehend so machen: Alle "**kleinen**" Ströme lassen wir weg.

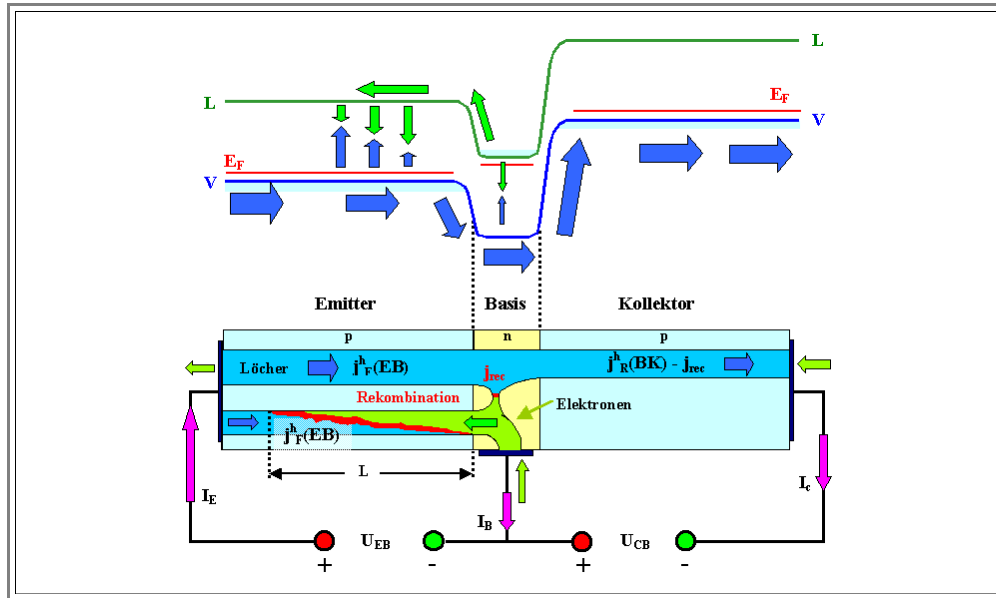
Der Basis-Kollektor-Kontakt ist in **Sperrrichtung** gepolt.

- Hätten wir **nur** diese Diode, würde ein kleiner Feldstrom fließen, zusammengesetzt aus den **Löchern**, die als Minoritätsladungsträger in der Basis vorhanden sind, an die **RLZ**-Kante kommen und dann die Potentialschwelle hinauffallen, sowie den Elektronen des Kollektors, die den Berg hinunterfallen.
- Der springende Punkt beim Bipolartransistor ist nun aber die Bedingung, daß die Basis **dünn** sein soll, oder genauer gesagt, die Basisweite  $d_B$  soll sehr viel kleiner sein als die Diffusionslänge  $L$  der Minoritäten in der Basis.
- Dann werden die meisten der vom Emitter in die Basis **emittierten** oder **injizierten** Löcher nach kurzer Wanderung im feldfreien Bereich der Basis an die **RLZ**-Kante des Basis-Kollektor-Kontakts kommen – und dann selbstverständlich den Berg hinauffallen!

- Die Konsequenz ist klar: Der Beitrag der Löcher aus der Basis zum Feldstrom ist **massiv erhöht**. Fast alle Löcher, die als Komponente des Diffusionsstroms vom Emitter in die Basis fließen, werden es bis zum Kollektor schaffen. Der Kollektorstrom  $I_C$  (Index "C" für engl. "collector") besteht damit praktisch **nur** aus dieser Komponente. In anderen Worten:

$$I_C = j_F(BK) \approx j_D(EB)$$

- Der Kollektorstrom wird allerdings ein wenig kleiner sein als die Löcherkomponente des Emitter-Basis-Diffusionsstroms, denn ein paar wenige der in die Basis **injizierten** Löcher werden dort rekombinieren. Diesen Effekt können wir aber (weiter unten) leicht berücksichtigen.
- Erst aber schauen wir uns jetzt das komplette Strombild des Bipolartransistors an:



➤ Sieht kompliziert aus, aber ist ganz einfach – wieder nur eine Frage der korrekten Strombuchhaltung.

- Zunächst sehen wir, daß der größte Teil des Löcherstroms des Emitters weiterfließt zum Kollektor und dort den ganzen externen Strom  $I_C$  verursacht.
- Die einzige offene Frage ist allenfalls, wie aus einem **Löcher**strom im Halbleiter jetzt ein **Elektronen**strom im Metall wird. Das ist aber einfach: Das Metall injiziert Elektronen ins Valenzband, die dort mit den Löchern rekombinieren – es ist schließlich mit dem **negativen** Pol der Spannungsquelle (= Elektronenpumpe) verbunden.
- In der dünnen Basis rekombiniert nur ein kleiner Teil der Löcher und Elektronen; dies ist schematisch gezeigt.

➤ Im Emitter fließt aber auch noch der aus der Basis kommende Durchlaßstrom der Elektronen. Er wird jetzt wichtig.

- Sobald die aus der Basis kommenden Elektronen im **p**-dotierten Material des Emitters sind, werden sie als Minoritäten rekombinieren. Im Abstand von etwa  $L$  von der Basis sind sie verschwunden, und es fließt jetzt ein reiner Löcherstrom.
- Der Emitterkontakt rekombiniert wieder alle Löcher durch Elektroneninjektion; am Basiskontakt werden die benötigten Elektronen durch den Kontakt direkt geliefert.

➤ Auch im Banddiagramm sind die Ströme eingezeichnet. Es wäre jetzt auch kein Problem mehr, die "kleinen" Ströme noch mitzunehmen – aber es wird nicht viel ändern.

- Die Steuerfunktion ist jetzt klar. Mit einer relativ kleinen Durchlaßspannung an der Emitter-Basis-Diode ( $\approx 1\text{ V}$ ), kann man einen relativ großen Strom ( $< 10\text{ A/cm}^2$ ) über einen relativ großen Potentialunterschied schicken (die Basis-Kollektor-Spannung kann bis zu  $1000\text{ V}$  betragen!). Damit kann man erhebliche Leistungen mit kleinem Aufwand ein- und ausschalten oder auch analog steuern (wenn auch nichtlinear).
- Aber wir müssen einen Preis dafür zahlen: **Leistungslos** funktioniert die Steuerung nicht – denn wir brauchen immer auch einen Basis-Emitter-Strom!
- Damit erhebt sich die Frage nach der erreichbaren **Stromverstärkung** in einem Bipolartransistor, dem **Verhältnis von Kollektorstrom zu Basisstrom**.

## Stromverstärkung des Bipolartransistors

➤ Die Stromverstärkung  $\beta$  ist definiert als

$$\beta = \frac{I_C}{I_B} = \frac{j^{h_F(BK)}}{j^{e_D(BE)}} = \frac{j^{h_D(EB)}}{j^{e_D(BE)}}$$

Das ist nun einfach auszurechnen. Wir nehmen die Formeln für die Durchlaßströme aus der (einfachen) Diodengleichung und setzen sie ein. Damit erhalten wir

$$\beta = \frac{\frac{e \cdot D \cdot (n_i)^2}{N_D(B) \cdot L} \cdot \exp\left(\frac{eU_{ex}}{k_B T}\right) - 1}{\frac{e \cdot D \cdot (n_i)^2}{N_A(E) \cdot L} \cdot \exp\left(\frac{eU_{ex}}{k_B T}\right) - 1} = \frac{N_A(E)}{N_D(B)}$$

Dabei haben wir großzügigerweise die Diffusionslängen  $L$ , die Diffusionskoeffizienten  $D$  (und damit die Beweglichkeiten  $\mu$ ) in der Basis und im Emitter gleichgesetzt, was zwar nicht ganz korrekt ist, aber die Sache doch sehr vereinfacht.

Wir haben ein **monumentales Ergebnis**: Die **Stromverstärkung** in einem Bipolartransistor ist in guter Näherung nur durch das Verhältnis der Dotierstoffkonzentrationen in Emitter und Basis gegeben!

Um eine große Stromverstärkung zu erzielen, brauchen wir einen hochdotierten Emitter und eine schwach dotierte Basis. Das ist einfach zu machen;  $\beta > 100$  ist leicht zu erzielen.

Da die **Leistungsverstärkung** durch  $\beta \cdot U_{BK}/U_{EB}$  gegeben ist, kommen wir hier schnell auf Werte  $> 1000$ .

Wir brauchen also eine möglichst **asymmetrische Diode**, d.h. mit möglichst großem Unterschied in den Diffusionsstromkomponenten.

Das kommt nicht nur dem Bauprinzip der realen Diode entgegen, sondern ist auch für andere Bauelemente wichtig. Man hat deshalb dem Verhältnis der Diffusionsströme einen Namen gegeben: Es heißt **Injektionsverhältnis**, weil ja jede Komponente für sich als **Injektion** von Ladungsträgern in das jeweils andere Gebiet aufgefaßt werden kann.

Der Durchlaßstrom einer Diode wird damit zu der Summe der beiden **Injektionsströme**.

Jetzt wollen wir aber noch schnell ausrechnen, was passiert, falls die Basis nicht dünn genug ist.

Dann wird der Kollektorstrom gegeben sein durch den **Injektionsstrom des Emitters** (man kann doch flüssiger schreiben mit diesen Begriffen) minus dem Rekombinationsstrom in der Basis.

Der Anteil der Minoritäten, die durch die Basis durchwandern können, ist aber einfach  $1 - d_B/L$ : Man muß nur das "Rekombinationsdreieck" im Emitter im obigen Bild auch für die Basis betrachten und durch eine Formel beschreiben, schon steht's da.

Damit bekommen wir für die Stromverstärkung:

$$\beta = \frac{N_A(E)}{N_D(B)} \cdot \left(1 - \frac{d_B}{L}\right)$$

Eine noch bessere Formel ist sinnlos, denn bei realen Transistoren überwiegen sowieso die nicht berücksichtigten Einflüsse der extrem endlichen Größe in allen Dimensionen.

Insbesondere darf man die "kleinen" Ströme, also die jeweiligen Sperrströme, nicht ganz vernachlässigen. Zwar spielen sie für den "Ein"-Zustand des Transistor-Schalters keine Rolle, wohl aber für den "Aus"-Zustand.

Denn auch wenn alle **100 Millionen** oder so Transistoren auf dem Chip "aus" sind, zieht der Chip noch Strom –  **$10^8$**  mal die Sperrströme der Dioden. Und das addiert sich dann so allmählich schon zu einem Problem.

Trotzdem, von den oben erwähnten Kriterien hat der Bipolartransistor alle erfüllt – außer vielleicht der Forderung nach Geschwindigkeit.

Wie schnell kann man einen Bipolartransistor hin- und herschalten? Das ist eine nicht ganz triviale Frage, aber eines ist sicher: Man muß nach dem Abschalten mindestens so lange bis zum Wiederanschalten warten, wie die Minoritäten brauchen, um durch die Basis zu laufen.

Wie "schnell" sind die Minoritäten? Ihre "Durchschnitts"geschwindigkeit über alles ist jedenfalls  $v_{Min} = L/\tau$ , denn nach ihrer Lebensdauer  $\tau$  sind eine Diffusionslänge  $L$  weit gekommen. Mit entsprechenden Umrechnungen erhält man



$$v_{\text{Min}} = \left( \frac{k_B \cdot T \cdot \mu}{e \cdot \tau} \right)^{1/2}$$

Obwohl die Geschwindigkeitskomponente in Richtung Kollektor sicher kleiner ist als die oben ausgeführte ungerichtete Geschwindigkeit, gibt diese Gleichung doch Hinweise:

- Wir wollen eine möglichst hohe Beweglichkeit  $\mu$  und eine möglichst kleine Lebensdauer  $\tau$  – außerdem hohe Temperaturen?
- In Prinzip ja – aber: Kleine Lebensdauern bedingen kleine Diffusionslängen, und das bringt Probleme. Hohe Temperaturen erst recht. Was bleibt, ist:
- Die maximalen Schaltfrequenzen steigen mit der Beweglichkeit.
- Damit ist für extrem hohe Frequenzen **GaAs** dem **Si** überlegen (und wird auch für Hochgeschwindigkeitsschaltungen verwendet).

Aber auch mit **Si** lassen sich mühelos die Gigahertze erreichen, denn die **Transitzeit** (die Zeit, um durch die Basis zu wandern) ist halt auch immer umgekehrt proportional zur Dicke der Basis – und die kann sehr, sehr klein gemacht werden!

## Fragebogen

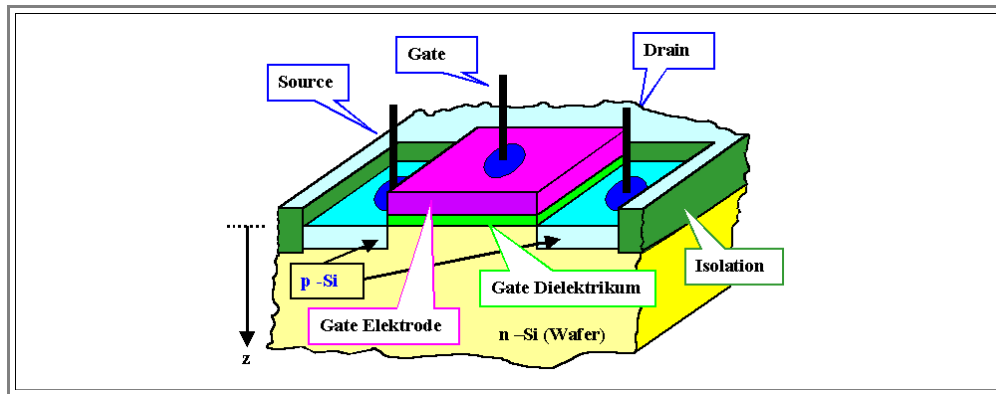
**Schnelle Fragen zu 10.2.1**

## 10.2.2 Der MOS-Transistor

Der **Metall-Oxid-Semiconductor**-Transistor; allgemein als **MOS**-Transistor bekannt, ist der mit großem Abstand häufigste Transistor, deshalb wollen wir ihn hier zumindest qualitativ kurz ansprechen.

Von seiner prinzipiellen Funktion her ist es mit ihm fast komplementär zum bipolaren Transistor: **Leicht** qualitativ zu verstehen, aber **schwer** quantitativ in Formeln zu gießen.

Am einfachsten ist es, sich den Aufbau eines realen **MOS**-Transistors anzuschauen, und sich daraus das Funktionsprinzip abzuleiten. Hier ist ein vereinfachter, aber korrekter Querschnitt durch einen **MOS**-Transistor einer integrierten Schaltung:



Die drei Elektroden oder Anschlüsse, die ein Transistor haben muß, sind klar zu erkennen: Der Strom fließt von der "**Source**", also der **Quelle** zum "**Drain**", dem **Abfluß**. Gesteuert wird er durch das "**Gate**", das **Tor**. Wer aber jemals die hier gebrauchten (oder andere) deutsche Bezeichnungen verwendet, "outet" sich als Ahnungslose(r) und muß Journalist werden.

Der Transistor funktioniert folgendermaßen:

Falls die Gatespannung im "**Ein**" Bereich liegt, ist auch der Transistor "ein" – Strom fließt fast verlustfrei von Source zu Drain. Anders ausgedrückt: Der Source-Drain-Widerstand ist klein.

Falls die Gatespannung im "**Aus**" Bereich liegt, ist auch der Transistor "aus"; es fließt kein Source-Drain-Strom. Anders ausgedrückt: Der Source- Drain-Widerstand ist sehr hoch.

Das funktioniert aber **nur**, falls die Gatespannung die richtige Polarität hat (im obigen Beispiel muß sie **negativ** sein) und die Versorgungsspannung, d.h. die **Source-Drain-Spannung**  $U_{SD}$  nicht zu klein ist (die Polarität ist eher egal). In der Elektronikantike, so bis **1985**, hatte sie den Standardwert **5 V**, seither sinkt sie und wird bald den **1-V**-Bereich erreicht haben.

Außerdem muß das Gatedielektrikum **extrem dünn** sein (so um **10 nm**, heutzutage (2006) eher **2 nm**), und die Eigenschaften aller beteiligten Materialien müssen extremen Qualitätsansprüchen genügen.

Wie funktioniert nun der "ideale" **MOS**-Transistor?

Dazu müssen wir uns anschauen, was bei angelegter Gatespannung im Halbleiter **unter** dem Gate passiert. So etwas ähnliches haben wir schon ansatzweise behandelt; es lohnt sich, im betreffenden **Modul** schnell nachzuschauen.

Zunächst überlegen wir uns, was passiert, falls wir zwar eine Source-Drain-Spannung  $U_{SD}$  anlegen, aber **keine** Gatespannung;  $U_G = 0 \text{ V}$ . Was wir dann haben ist:

Ein **n-Typ Si** Substrat mit einer bestimmten Gleichgewichtsdichte an Majoritätselektronen  $n^0$  ( $U_G = 0$ ) – überall, auch unter dem Gate; und ein paar wenigen Löchern als Minoritäten.

Zwei **p**-dotierte Gebiete mit einer bestimmten Gleichgewichtsdichte an Löchern, die durch die Größe der Dotierung bestimmt ist.

Zwei **pn**-Kontakte. Einer ist in Durchlaßrichtung polarisiert (der mit dem positiven  $U_{SD}$  Anschluß), der andere in Sperrichtung. Dies gilt für **jede** Source-Drain-Polarität – **ein pn**-Übergang ist **immer** gesperrt.

Damit kann **kein** Source-Drain-Strom  $I_{SD}$  fließen (von Leckströmen einmal abgesehen).

Auch bei der in Durchlaßrichtung gepolten Diode fließt **kein** Strom – denn das Substrat ist elektrisch nicht beschaltet. Noch einfacher: Wir erden den positiven  $U_{SD}$  Anschluß **und** das Substrat.

Alles in allem haben wir für  $U_G = 0 \text{ V}$  **Gleichgewicht**, es fließen keine Ströme. Aber jetzt legen wir versuchsweise mal eine **negative** Spannung ans Gate und überlegen was dann passiert.

Die Elektronen im Substrat direkt unter der Gate-Elektrode spüren eine abstoßende elektrostatische Kraft; sie werden ins Substratinnere getrieben. Ihre Konzentration direkt unter dem Gate sinkt, und  $n^0(U)$  wird eine Funktion der Tiefe  $z$  unter dem Gate (wir haben natürlich gleichzeitig eine Bandverbiegung):

$$n^e = n^e(z) = f[n^e(z=0), U]$$

Wir haben aber immer noch Gleichgewicht, d.h. das Massenwirkungsgesetz gilt. Damit erhält man für die Löcherkonzentration unter dem Gate

$$n^e(z) \cdot n^h(z) = n_i^2 = \text{const.}$$

$$n^h(z) = n_i^2 / n^e(z)$$

In Worten: Falls die Elektronenkonzentration unter dem Gate sinkt, geht die Löcherkonzentration entsprechend hoch.

Falls wir die Gatespannung genügend groß machen, erreichen wir irgendwann den Fall, daß  $n^h(z=0) = n^e(z=0)$ , d.h. die Fermienergie ist in Bandmitte.

Die dafür benötigte Spannung ist die **Schwellenspannung**  $U_{thr}$  des Transistor (auch diesen Begriff benutzt man im Deutschen eher nicht und sagt dafür "**Threshold voltage**").

Falls wir dann die Gatespannung noch etwas erhöhen, erhalten wir  $n^h(z) > n^e(z)$  für kleine Werte von  $z$ , d.h. für  $z_K > z > 0$

In Worten: Direkt unter dem Gate gibt es jetzt **mehr Löcher als Elektronen**. Das ist (für uns) etwas neues, dieser Zustand heißt aus durchsichtigen Gründen **Inversion**.

Was wir jetzt haben ist ein dünner **p-leitender Kanal** der Dicke  $z_K$  unter dem Gate – und dieser Kanal verbindet die **p-leitenden** Bereiche von Source und Drain.

Es gibt **keine pn-Übergänge** mehr in diesem Bereich – Strom kann ungehindert fließen, nur noch begrenzt durch den ohmschen Widerstand des Kanals. Der Kanalwiderstand wird mit wachsender Kanaldicke abnehmen; wir können ihn also durch die Gatespannung einstellen.

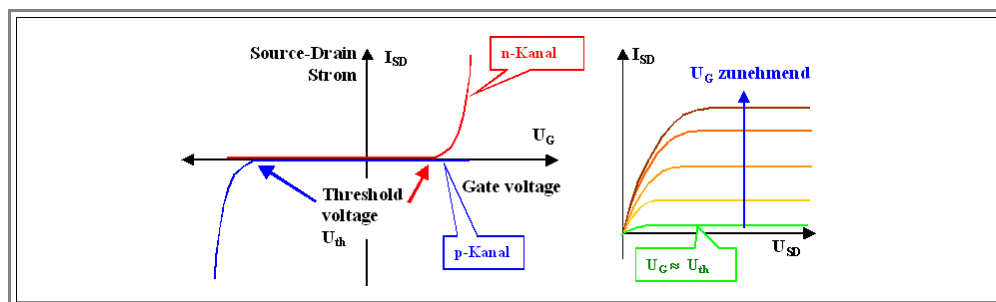
Fall wir die Polarität der Gatespannung umdrehen, werden die Elektronen jetzt angezogen; ihre Konzentration unter dem Gate steigt. Das beschert uns den schon bekannten Zustand der Akkumulation.

Die **pn-Übergänge** bleiben existent; einer ist gesperrt, wir bekommen keinen Stromfluß.

Es ist klar: Falls wir einen **MOS-Transistor** mit einer **positiven** Gatespannung anschalten wollen, müssen wir ein **p-dotiertes Substrat** mit **n-dotierten Source/Drain-Gebieten** verwenden.

Damit haben wir zwei **MOS-Transistor-Grundtypen**: Den **p-** oder **n-Kanal MOS-Transistor**, je nach der Art der Ladungsträger im Kanal bei erfolgter Inversion.

Für die wesentlichen Kennlinien erwarten wir folgende Kurven



Die Abhängigkeit des Source-Drain-Stroms  $I_{SD}$  von der Gatespannung  $U_G$  ist qualitativ klar. Die Abhängigkeit von  $I_{SD}$  von der Source-Drain-Spannung  $U_{SD}$  ist vielleicht nicht so ganz klar, aber doch halbwegs einsichtig: Kein Strom ohne Spannung – falls  $U_{SD}$  zu klein wird, muß der Strom sinken.

Was können wir nun **quantitativ** zum **MOS-Transistor** aussagen?

Was genau bestimmt  $U_{thr}$ , die Threshold-Spannung, oder die Form der  $I_{SD}(U_{SD})$ -Kennlinie?

Wie hängen die wesentlichen elektrischen Parameter von den Material- und Technologieparametern ab? Warum muß das Gatedielektrikum dünn sein oder wie genau beeinflusst seine Dicke die Parameter?

Viele Fragen; keine ganz einfachen Antworten (oder Formeln). Letztlich muß man die Poisson-Gleichung für das System aufstellen und lösen – und das geht analytisch nur mit einigem Aufwand mit Näherungen und Fallunterscheidungen.

Aber ein bißchen was geht immer – und zwar in einem "**advanced**" Modul eines anderen Hyperskripts.

**Fragebogen**

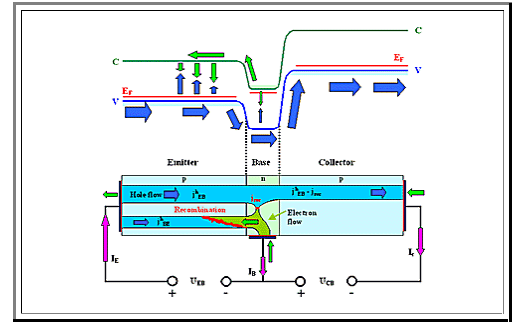
**Schnelle Fragen zu 10.2.2**

## 10.2.3 Merkpunkte zu Kapitel 10.2: Transistoren

### Wesentliche Punkte des **Bipolartransistors**:

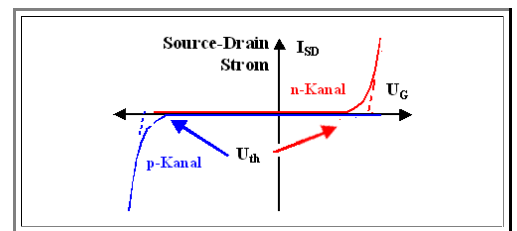
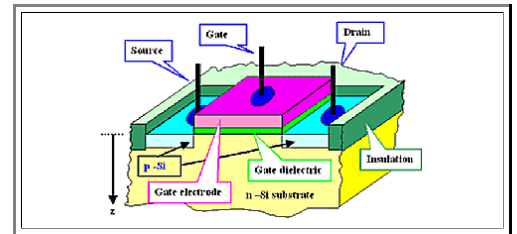
- Der Emitter-Kollektor-Strom wird durch den Emitter-Basis-Strom gesteuert. Immer **npn**- oder **pnp**-Struktur mit dünner Basis.
- Die Emitter-Basis-Diode ist in Durchlaßrichtung gepolt, die Basis-Kollektor-Diode in Sperrrichtung.
- Die in die Basis injizierten Majoritäten des Emitters durchwandern die Basis (deshalb  $d_B \ll L$ ) und gewinnen viel Energie im starken Feld des Basis-Kollektor-Kontakts  $\rightarrow$  Leistungsverstärkung; aktives Bauelement!
- Die **Stromverstärkung**  $\beta = I_C/I_B$  ist durch die Dotierung bestimmt:

$$\beta \approx \frac{N_{\text{Dot}}(\text{Emitter})}{N_{\text{Dot}}(\text{Basis})} \left( 1 - \frac{d_B}{L} \right) \approx \frac{N_{\text{Dot}}(\text{Emitter})}{N_{\text{Dot}}(\text{Basis})}$$



### Wesentliche Punkte des **MOS -Transistors**

- Der Source-Drain-**Strom**  $I_{SD}$  wird durch die Gate-**Spannung**  $U_G$  gesteuert. Grundstruktur: **Metall** (allg. Leiter) - **Oxid** (allg. Dielektrikum) - **Semiconductor**.
- Einer der beiden **pn**-Übergänge von Source oder Drain zum Substrat ist ohne passende Gatespannung immer gesperrt.  
 $\Rightarrow I_{SD} \approx 0 \text{ A}$  für  $U_G = 0 \text{ V}$
- Gatespannungen mit derselben Polarität wie die Majoritäten unter dem Gate treibt die Majoritäten elektrostatisch "nach unten", d. h. sie verringern  $n_{\text{Maj}}$
- Massenwirkungsgesetz:  $n_{\text{Maj}} \downarrow \Rightarrow n_{\text{Min}} \uparrow$ . Bei  $U_G > U_{\text{thr}}$  wird **Inversion** erreicht; danach hat das Gebiet unter dem Gate dieselbe Art Majoritätsträger wie Source und Drain.
- Zwischen Source und Drain existiert jetzt ein leitender Kanal; Strom kann fließen.
- Entscheidend für die Funktion ist die Gate-Substrat-Kapazität und damit das Gate- **Dielektrikum**: je höher  $\epsilon_r$  und je dünner, desto besser.



**Merke:**  $\Rightarrow$

**Halbleiter und Halbleitertechnologie sind das Zentrum moderner Technik.**

## 10.3 Ausblick

### 10.3.1 Der Flash-Speicher

#### Oder: Wie funktioniert das Herzstück eines USB-Sticks?

- Dieser Abschnitt ist eine Ergänzung, die im Wintersemester 2015/16 zum ersten Mal Teil der Vorlesung war (Dr. J.-M. Wagner).
- Hierzu wurde hauptsächlich auf externes Material zurückgegriffen, so zum Beispiel auf die entsprechende [Wikipedia-Seite](#); mit dem bislang erworbenen Wissen (speziell über die Funktionsweise von Feldeffekttransistoren) sollte man in der Lage sein, die dortigen Erläuterungen zu verstehen.
  - Die Einarbeitung des externen Materials in dieses Skript wird nach und nach vollzogen – so ist es zumindest geplant.

## 10.3.2 Was es noch so gibt

### Was es noch so gibt an Halbleiterbauelementen

Wir hatten als Halbleiterbauelemente die Diode und zwei Transistorsorten. Was gibt's sonst noch?

- Eine Antwort gibt zum Teil der [Sprung zurück zur Einleitung](#).
- Eine weitere Antwort gibt der (intelligente) fragende Blick auf nahezu jedes beliebige Produkt das entweder einen Netzanschluss oder eine Batterie besitzt.

Hier ist eine (unvollständige) Stichwortliste:

#### Leistungshalbleiter

- Bauelemente die mehr als ca. mehr als **1 A** und Spannungen von mehr als etwa **24 V** "beherrschen" sind Leistungshalbleiter oder "Power" Bauelemente. Die Obergrenze für **ein** Bauelement kann bei mehreren **1.000** Ampere und Volt liegen.
- Bedarf besteht von ein paar **W** bis zu **MW**. Die **> 50** Elektromotörchen in einem besseren Auto, mit denen Spiegel, Sitze etc. verstellt werden, brauchen alle einen Leistungshalbleiter im **W** Bereich, der sie ansteuert. Die **E-Lok** oder die Netzumrichter für die Bahn (**50 Hz** auf **16.66 Hz**) braucht die **MW** Brummer.
- Bekannte Namen sind **Thyristor** (Halbleiterbauelement mit **pnpn**-Struktur; Kunstwort aus Thyatron und Resistor), **TRIAC** ("TRIode Alternating Current switch"; zwei gegenläufig geschaltete Thyristoren; aber auch **IGBT** (= Insulated-Gate Bipolar Transistor), **GTO** ("Gate Turn Off" Thyristor), und so weiter.
- Das muss man jetzt noch nicht wissen oder verstehen - es kommt automatisch später. Wir sehen aber recht drastisch, dass mit Diode und Transistor die Halbleiterbauelemente erst angefangen haben, und dass danach noch so manches kommt.
- Leistungshalbleiter werden zu den Gewinnern der **Energiekrise** zählen, den nur mit ihnen lassen sich sich Energieflüsse zukünftig intelligenter steuern.

#### Optoelektronik

- Wir können drei Bereiche unterscheiden:
  1. **Detektoren**; d.h. Licht rein, Strom raus. (Solarzellen zählen nicht so recht zur Optoelektronik)
  2. **LEDs** (Light Emitting Diode); d. h. kalte Halbleiterlichtquellen mit Strom rein, Licht raus.
  3. Halbleiter **Laser** oder sehr spezielle **LEDs**.
- Allen gemeinsam ist die Verwendung von meist anderen Halbleitern als Silizium; definitiv für Punkt **2** und **3** da **Si** nun mal ein [indirekter Halbleiter](#) ist.
- Die Komplexität der Optoelektronik steht der **Si** Elektronik nicht nach. Zur Zeit (**2009**) erleben wir eine Revolution der Beleuchtungstechnik durch "weiße" Hochleistungs-**LEDs**.

#### Flache Bildschirme

- Egal wie das Grundprinzip auch aussieht (Plasma, **LCD** (Liquid Crystal Display), elektronisches Papier (epaper)), jedes Pixel des flachen Bildschirms braucht einen Transistor zu Ansteuerung.
- Die Transistormatrix kann aus offenkundigen Gründen nicht in einkristallinem **Si** dargestellt werden; hier sind Großflächentechniken gefragt; Stichwort "Dünnschichttransistor").

Integrierte elektro-mechano-opto-.... **Mikrosysteme** (**MEMS**; Mikro Electronic Mechanical System). Mehr dazu im [Link](#).

- Beschleunigungssensoren für die Airbags des Autos gehören dazu, wie auch die Drehratensensoren für die dynamische Fahrkontrolle oder der "intelligenteren" i-Phones etc., der "wissen" ob sie senkrecht oder quer gehalten werden.
- Auch der in vielen Beamern anzutreffende **DLP** (Digital Light Control) Chip mit seinen **> 1 Mio** individuell anzusteuern den Wackelspiegeln gehört dazu.

#### Energiegewinnung

- Neben der "simplen" ein- oder grobkristallinen **Si**Solarzelle mit **pn**-Übergang wie behandelt, gibt es eine wachsende Schar von Konkurrenzprodukten, aber immer auf der Basis von Halbleitern, z. B.
  - Amorphes oder nanokristallines Dünnschicht Silizium.
  - Die **CIGS** (**Cu - In - Ga - S** oder **Se**) Familie; z. B. **CuInSe<sub>2</sub>**.
  - Die **CdTe** Familie.
  - Die **TiO<sub>2</sub>** + Elektrolyt Familie
  - Organische Halbleiter, Exoten.
- Eine Nische besetzen derzeit die **Thermoelemente**, insbesondere in der Form der **Peltier Elemente** (selbst nachschauen was das ist). Das kann sich aber bald ändern: Hocheffiziente Thermoelemente (Wärme rein, Strom raus), selbstredend aus Halbleitern, werden derzeit (**2009**) intensiv erforscht.

- Der für's Elektroauto unverzichtbare Li-Ionenakku ist derzeit zu schwer und zu teuer. Mit [Si Nanodrähten](#) wird's (vielleicht) bald besser.

Die Liste ist nicht vollständig, aber wir lassen's damit mal gut sein

## Halbleitertechnologie

Vor **40** Jahren oder so war in einem Gehäuse genau ein Transistor, vor **50** Jahren gab's noch keine. Heute haben wir **> 1.000.000.000** verschaltete Transistoren in einem Gehäuse.

- Einen Transistor zu *machen*, zusammen mit ein paar Milliarden Kollegen, die man auch noch gezielt verdrahtet, ist was ganz anderes als zu *verstehen*, wie es funktioniert. Das zugehörige Fachgebiet der Halbleitertechnologie ist ein eigenes Studium, der [Link](#) führt zu den Grundlagen.
- Auf dem Weg dahin wurden völlig neue Technologien aller Arten entwickelt, die fast alle **10 - 15** Jahre vor ihrer großtechnischen Verwendung zum Ding der Unmöglichkeit erklärt wurden.
- Seit dem Ende des **20.** Jahrhunderts kann eine neue Entwicklung beobachtet werden, die sich in folgendem Merksatz widerspiegelt:

**Mit Halbleitertechnologie kann man außer Chips  
auch noch ganz andere komplexe Dinge machen!**

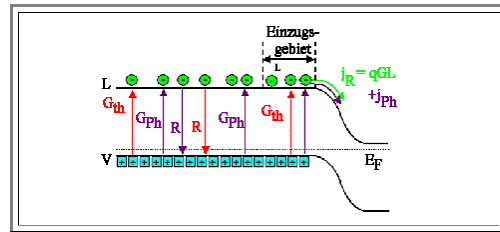
- Welche genau, wird sich zeigen.

## 10.4 Zusammenfassungen zu Kapitel 10

### 10.4.1 Merkpunkte zu Kapitel 10: Bauelemente

Solarzellen sind großflächige Dioden = pn-Übergänge.

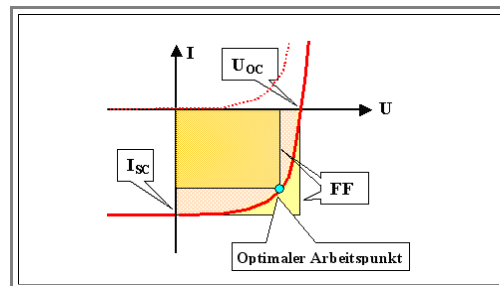
- Entscheidend ist die Erhöhung des Feldstroms unter Beleuchtung durch zusätzlich generierte Ladungsträger.  $\Rightarrow$
- Die im Dunkeln vorliegende Kennlinie verschiebt sich um den Photostrom "nach unten".



$$j_F(\text{beleuchtet}) = j_F(\text{dunkel}) + j_F(\text{Licht})$$

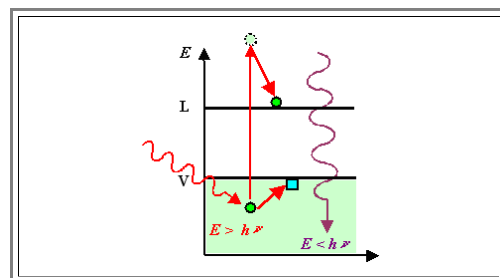
Wesentliche Solarzellenparameter sind:

- Leerlaufspannung** ("open circuit")  $U_{oc}$
- Kurzschlussstrom** ("short circuit")  $I_{sc}$
- Füllfaktor** **FF**
- Daraus ergibt sich der **optimale Arbeitspunkt** mit **UI = maximal** und der zugehörige **Wirkungsgrad** der vorliegenden Solarzelle  
 $\eta = (U_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF) / \text{Lichtleistung}$



Der maximale **theoretische** Wirkungsgrad ergibt sich aus einem Kompromiß:

- Kleine** Energielücke:
  - Auch infrarotes Sonnenlicht wird absorbiert und generiert Ladungsträger.
  - Die Differenz  $h\nu - E_G$  erzeugt aber nur Wärme.
- Große** Energielücke:
  - Energereiches Licht (inkl. **UV**) wird gut genutzt.
  - (Infra-)Rotes Sonnenlicht wird nicht absorbiert. Die enthaltene Energie geht verloren.
- Das damit zu bestimmende **Optimum** der Energielücke ist um  **$E_G = 1,4 \text{ eV}$** ; der erzielbare **maximale** theoretische Wirkungsgrad liegt bei  **$\eta_{max} \approx 30 \%$** .



$$E_G^{op} \approx 1,4 \text{ eV}$$

$$\eta_{max} \approx 30 \%$$

Wichtige (Zehner)zahlen:

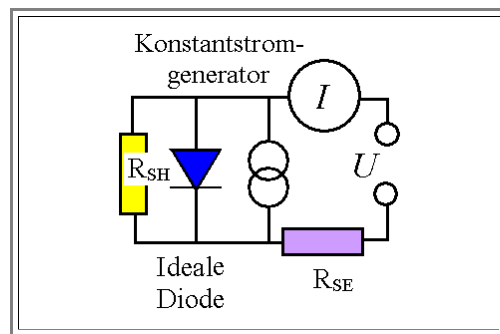
- Diese Zahlen geben ein gutes Gefühl für die Möglichkeiten und Begrenzungen der Solarenergie.
- Merke: Arbeitsleistung 1 Sklave = **(3 - 5) m²** Solarzellen.
- Gesamtenergieverbrauch (Elektr., Heizung, Auto, ...) Deutscher  $\approx 50.000 \text{ kWh/a} \approx (10 - 20) \text{ Sklaven}$

**Max. Sonnenleistung:**  $S_p 1 \text{ kW/m}^2$   
**"Peak" Solar:**  $W_p = 1 \text{ kW/m}^2 \cdot 10 \% = 100 \text{ W/m}^2$   
**Mittelwert Solar:**  $W_m = W_p \cdot 10 \% = 10 \text{ W/m}^2$   
**Energie:**  $E_a = W_m \cdot 365 \cdot 24 = 100 \text{ kWh/a} \cdot \text{m}^2$   
**Gesamt elektr. Bedarf Deutscher = 6.000 kWh/a**  
**Platzbedarf Deutscher für Solarzellen = 50 m²**



Reale Solarzellen werden per **Ersatzschaltbild** beschrieben.

- Kritisch sind insbesondere **Serienwiderstand**  $R_{SE}$  und **Parallelwiderstand** ("shunt")  $R_{SH}$
- Serienwiderstände im  $m\Omega$  sind bereits schädlich; das ergibt ein schwieriges technisches Problem.

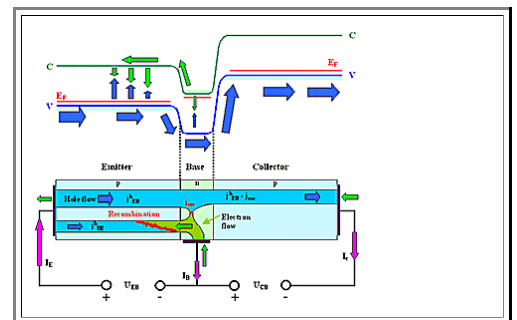


Technische Herausforderung für kostengünstige Fabrikation:  $\Rightarrow$

**Produziere 1 m<sup>2</sup> pro Minute,  
d. h. zwei Solarzellen mit  
(15,6 × 15,6) cm<sup>2</sup> in drei Sekunden**

Wesentliche Punkte des **Bipolartransistors**:

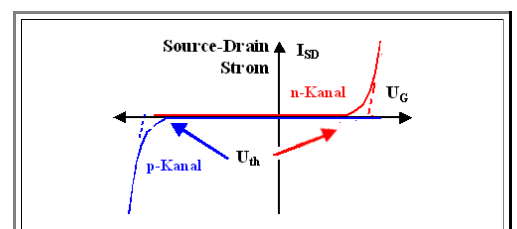
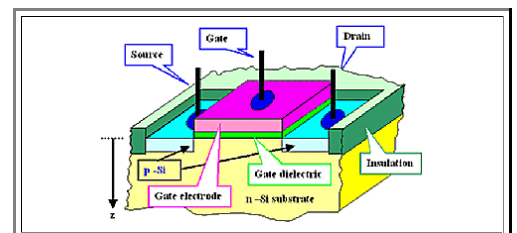
- Der Emitter - Kollektor Strom wird durch den Emitter-Basis Strom gesteuert. Immer **npn**- oder **pnp**-Struktur mit dünner Basis.
- Die Emitter-Basis-Diode ist in Durchlaßrichtung gepolt, die Basis-Kollektor-Diode in Sperrrichtung.
- Die in die Basis injizierten Majoritäten des Emitters durchwandern die Basis (deshalb  $d_B \ll L$ ) und gewinnen viel Energie im starken Feld des Basis-Kollektor-Kontakts  $\Rightarrow$  Leistungsverstärkung; aktives Bauelement!
- Die **Stromverstärkung**  $\beta = I_C / I_B$  ist durch die Dotierung bestimmt:



$$\beta \approx \frac{N_{\text{Dot}}(E)}{N_{\text{Dot}}(B)} \left( 1 - \frac{d_B}{L} \right) \approx \frac{N_{\text{Dot}}(E)}{N_{\text{Dot}}(B)}$$

Wesentliche Punkte des **MOS-Transistors**

- Der Source-Drain-Strom  $I_{SD}$  wird durch die Gate-Spannung  $U_G$  gesteuert. Grundstruktur: Metall (allg. Leiter) - Oxid (allg. Dielektrikum) - Semiconductor.
- Einer der beiden **pn**-Übergänge von Source oder Drain zum Substrat ist ohne passende Gatespannung immer gesperrt.  $\Rightarrow I_{SD} \approx 0 \text{ A}$  für  $U_G = 0 \text{ V}$
- Gatespannungen mit derselben Polarität wie die Majoritäten unter dem Gate treibt die Majoritäten elektrostatisch "nach unten", d. h. sie verringern  $n_{\text{Maj}}$
- Massenwirkungsgesetz:  $n_{\text{Maj}} \downarrow \Rightarrow n_{\text{Min}} \uparrow$ . Bei  $U_G > U_{\text{thr}}$  wird **Inversion** erreicht; danach hat das Gebiet unter dem Gate dieselbe Art Majoritätsträger wie Source und Drain.
- Zwischen Source und Drain existiert jetzt ein leitender Kanal; Strom kann fließen.
- Entscheidend für die Funktion ist die Gate-Substrat-Kapazität und damit das Gate- **Dielektrikum**.



**Merke:**  $\Rightarrow$

**Halbleiter und  
Halbleitertechnologie  
sind im Zentrum moderner  
Technik.**

## 10.4.2 Was man wissen muss

Ganz tief verinnerlicht ist der Zusammenhang von Diodenkennlinie und Solarzellenkennlinie.

- Wir verstehen, was mit den durch Licht zusätzlich generierten Ladungsträgern passiert und dass nur diejenigen, die den **pn**-Übergang erreichen, zum Strom beitragen. Die Bedeutung der **Diffusionslänge** in diesem Zusammenhang ist uns klar.
- Die wichtigen Solarzellenparameter **Leerlaufspannung** ("open circuit")  $U_{oc}$ , **Kurzschlussstrom** ("short circuit")  $I_{sc}$ , **Füllfaktor FF**, **optimaler Arbeitspunkt**, **Wirkungsgrad**  $\eta$  können wir erläutern und, soweit möglich, in eine Kennlinie eintragen

Wir verstehen, warum bei gegebenem Sonnenspektrum der Wirkungsgrad ein Optimum für ein bestimmtes Bandgap erreicht, und wir wissen, dass mehr als  $\eta \approx 30\%$  für einen einzelnen **pn**-Übergang nicht möglich ist.

Wir kennen die wichtigsten Zahlen zur Solarenergie:

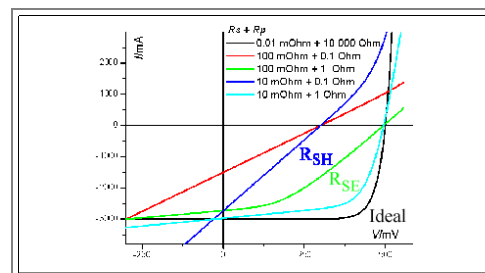
Typ. Sonnenleistung ("Europa"):	1 kW/m <sup>2</sup>
"Peak"-Solarzellenleistung:	$W_P = 1 \text{ kW/m}^2 \cdot 10\% = 100 \text{ W/m}^2$
Mittelwert Solarleistung:	$W_m = W_P \cdot 10\% = 10 \text{ W/m}^2$
Energieernte pro Jahr:	$E_a = W_m \cdot 365 \cdot 24 = 100 \text{ kWh/(a} \cdot \text{m}^2)$
Gesamtenergiebedarf je Deutscher	6.000 kWh/a
Platzbedarf für Solarzellen je Deutscher	50 m <sup>2</sup>

Wir wissen, dass für reale Solarzellen die technische Herausforderung nur in **einer** Eigenschaft liegt: Sie produzieren (demnächst, so um **2015**) Strom zu "grid parity"-Kosten.

- Das bedeutet **2** billige, aber gute Solarzellen / 3 Sekunden in der Fertigung – und das ist sehr schwer!

Wir können ein Ersatzschaltbild einer realen Solarzelle geben und die Bedeutung von Shunt- und Serienwiderstand erläutern.

- Dabei ist uns klar, warum man zur Diskussion der beiden Widerstände zweckmäßigerweise die Fälle "Leerlauf" und "Kurzschluss" betrachtet.





Wir können die wichtigsten Eigenschaften von Transistoren definieren und folgende Bilder zeichnen:

- Schematischer Aufbau Bipolartransistor.
- Banddiagramm Bipolartransistor.
- Stromflüsse im Bipolartransistor.
- Querschnitt **MOS**-Transistor

- Wir können die Stromverstärkung im Bipolartransistor erklären und in einer einfachen Näherungsformel wiedergeben, wobei wir die Näherung über die Geometrie begründen können.
- Wir können das Prinzip des **MOS**-Transistors beschreiben, wobei das **Massenwirkungsgesetz** zur Geltung kommt.
- Wir können über die Bedeutung des "**O**" im **MOS**-Transistors einiges sagen und auch Größenordnungen zur Geometrie und kritischen Größen wie Feldstärke angeben.

## Zahlen und Formeln

 Unbedingt erforderlich:

 **Anmerkung:** In der Regel reichen "Zehner"-Zahlen; genauere Werte sind in Klammern gegeben.

Zahlen neu			
Größe		Zehnerwert	Besserer Wert
Technischer Wirkungsgrad Solarzellen:	≈	10 %	15 % ... 20 %
Gesamtenergiebedarf und Solarzellen-Platzbedarf "Deutscher Bürger"	≈	6.000 kWh/a 50 m <sup>2</sup>	

Zahlen alt			
Größe		Zehnerwert	Besserer Wert
Energielücke $E_G$ von Si	=	1 eV	1,1 eV
Lebensdauer Diffusionslänge	≈	Direkte HL (GaAs): ns und nm Indirekte HL (Si): ms und mm	
Typische Dotierkonzentrationen in Si:	≈	As od. P für n-Typ; B für p-Typ ( $10^{15} \dots 10^{19}$ ) $\text{cm}^{-3}$	
Typische spezif. Widerstände $\rho$		$\rho$ Metall: ≈ 1 $\mu\Omega\text{cm}$ $\rho$ Halbleiter (dotiert): ≈ 1 $\Omega\text{cm}$ $\rho$ Isolator: >> 1 $\Omega\text{cm}$	
Typische Energielücken $E_G$		Metall: ≈ 0 eV Halbleiter: ≈ (0,5 ... 2,5) eV Isolator: > 2,5 eV	
Permeabilität $\mu_r$		Diamagnete: <≈ 1 Paramagnete: >≈ 1 Ferromagnete: >> 1; bis >1000	
Frequenzabhängigkeit Magnetismus		relevant nur <≈ GHz; darüber $\mu_r \approx 1$	
Durchschlagsfestigkeiten $E_{\max}$	≈	(0,1 ... 10) MV/cm	≈ 15 MeV/cm (Limit)
Maximale Stromdichten $j_{\max}$	≈	( $10^3 \dots 10^5$ ) A/cm <sup>2</sup>	

Einige Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_r$		$\epsilon_r(\text{H}_2\text{O}): \approx 80$ $\epsilon_r(\text{SiO}_2): \approx 3,7$ $\epsilon_r(\text{Halbleiter}): \approx 10 \dots 20$	
"Interessante" Frequenzen		$\approx 10 \text{ GHz}$ : Relaxation $\text{H}_2\text{O}$ $\approx 10^{13} \text{ Hz}$ : Resonanz Ionenpolarisation $\approx 10^{15} \text{ Hz}$ = "Optik": Resonanz Elektronenpolarisation	
Daten Licht: Wellenlänge Frequenz Energie	$\approx$  $\approx$  $\approx$	$1 \mu\text{m}$ $10^{14} \text{ Hz}$ $1 \text{ eV}$	$500 \text{ nm}$ $5 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$ $2,5 \text{ eV}$
Avogadrokonstante		$10^{24} \text{ mol}^{-1}$	$6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Bildungs- und Wanderungsenergie Leerstelle	$\approx$	$1 \text{ eV}$	ca. (0,5 ... 5) eV
$(k_B T)_{\text{RT}}$	$\approx$	$1/40 \text{ eV} = 0,025 \text{ eV}$	
Typische Gitterkonstante $a$	$\approx$	$1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$	$2 \text{ \AA} \dots 5 \text{ \AA}$
Größe eines Atoms	$\approx$	$1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$	$1 \text{ \AA} \dots 3 \text{ \AA}$
Photonenenergie Licht	$\approx$	$1 \text{ eV}$	(1,6 ... 3,3) eV
Vibrationsfrequenz Atome im Kristall	$\approx$	$10^{13} \text{ Hz}$	

Formeln neu	
Größe	Formel
Stromverstärkung Bipolartransistor	$\beta = \frac{I_K}{I_B} = \frac{j_F(\text{BK})}{j_D(\text{BE})} = \frac{j_D(\text{EB})}{j_D(\text{BE})} = \frac{N_{\text{Dot}}(\text{E})}{N_{\text{Dot}}(\text{B})}$

Formeln alt	
Größe	Formel
Konzentration Majoritäten (Si, RT)	$n_{\text{Maj}} = N_{\text{Dot}}$

Konzentration Minoritäten (Si, RT)	$n_{\text{Min}}(T) = \frac{n_i^2(T)}{N_{\text{Dot}}}$
Generationsrate, Rekombinationsrate, Gleichgewichtsbedingung	$R = G = \frac{n_{\text{Min}}}{\tau} = \frac{n_i^2}{N_{\text{Dot}} \cdot \tau}$
Intrinsische Ladungsträgerdichte	$n_i = N_{\text{eff}} \cdot \exp\left(-\frac{E_G}{2k_B T}\right)$
Sperrstrom beim pn- Übergang = Generationsstrom	$j_{\text{Gen}} = \pm e \cdot G \cdot L = \frac{\pm e \cdot L \cdot (n_i)^2}{N_{\text{Dot}} \cdot \tau} = \text{const.}$
Diodengleichung	$j(U_{\text{ex}}) = \left( \frac{e \cdot L \cdot (n_i)^2}{N_A \cdot \tau} + \frac{e \cdot L \cdot (n_i)^2}{N_D \cdot \tau} \right) \cdot \left( \exp\left(\frac{eU_{\text{ex}}}{k_B T}\right) - 1 \right)$
Ohmsches Gesetz	$j = \sigma \cdot E = \frac{E}{\rho}$
Spezif. Leitfähigkeit	$\sigma = q \cdot n \cdot \mu$
"Masterformel" für Teilchendichten; hier Dichte $e^-$ im Leitungsband	$n_e^L(T) = \int_{E_L}^{\infty} D(E) \cdot f(E; E_F, T) dE$ $= N_{\text{eff}} \cdot \exp[-(E_L - E_F)/(k_B T)]$
Dichte $h^+$ im Valenzband	$n_h^V(T) = N_{\text{eff}} \cdot \exp[-(E_F - E_V)/(k_B T)]$
Massenwirkungsgesetz	$n_e \cdot n_h = n_i^2$

Magnetische Größen	$B = \mu_0 \cdot H + J = \mu_0 \cdot (H + M)$ $M = J / \mu_0 = (\mu_r - 1) \cdot H = \chi_{\text{mag}} \cdot H$ $\mu_r = \chi_{\text{mag}} + 1$
Dielektrische Größen	$\underline{p} = q \cdot \underline{\xi}$ $\underline{P} = \frac{\sum \underline{p}}{V} = \langle \underline{p} \rangle \cdot N_V$ $\epsilon_r = \chi + 1$
Schwingungsgleichung und Resonanzfrequenz	$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m k_R \cdot \frac{dx}{dt} + k_F x = q E_0 \cos(\omega t)$ $\omega_0' = \left( \frac{k_F}{m} \right)^{1/2}$
Komplexer Brechungsindex $n$	$(n + i \kappa)^2 = \epsilon' - i \cdot \epsilon''$
Entropie $S_i$	$S_i = k_B \cdot \ln p_i$
Freie Energie $G$	$G = U - TS$
Stirling-Formel	$\ln x! \approx x \cdot \ln x$
Dichte Teilchen bei $E$	$n(E) = D(E) \cdot w(E) \cdot dE$
Boltzmann-Näherung an Fermiverteilung $f(E)$ für $\Delta E = E - E_F > 2k_B T$	$f(E) \approx \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$
Boltzmannfaktor (Wahrscheinlichkeit für $E$ )	$w(E) = \exp[-E/(k_B T)]$

Boltzmannverteilung	$\frac{n(E)}{n(E_0)} = \exp\left(-\frac{E - E_0}{k_B T}\right)$
Leerstellenkonzentration ( $E^F$ : Bildungsenergie)	$c_V = \exp[-E^F/(k_B T)]$
Sprungrate $r$ atomarer Defekte ( $E^M$ : Wanderungsenergie)	$r = v_0 \cdot \exp[-E^M/(k_B T)]$
Diffusionsstromdichte $j_{\text{Diff}}$ (Vektor!)	$j_{\text{Diff}} = -D \nabla c$
Diffusionslänge $L$	$L = (D \tau)^{1/2}$
Coulombpotential	$U_{\text{Cou}} = \frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r}$
Beziehung Kraft $\underline{F}(r)$ — Potential $U(r)$	$\underline{F}(r) = -\nabla U(r)$
Mech. Spannung $\sigma$ , Dehnung $\epsilon$ , E-Modul $E$	$\sigma = \frac{F}{A}$ $\epsilon = \frac{l(\sigma) - l_0}{l_0}$ $E = \frac{d\sigma}{d\epsilon}$
Innere Energie pro Freiheitsgrad (Gleichverteilungssatz; einzelnes Teilchen)	$U_{\text{Freiheitsgrad}} = \frac{1}{2} k_B T$
Mittlere thermische Energie eines klassischen Teilchens (innere Energie; Def. der Temperatur)	$U_{\text{Teilchen}} = \frac{1}{2} f k_B T$ <p>(<math>f</math>: Anzahl der Freiheitsgrade)</p>
Thermische Energie (Größenordnung von $U_{\text{Teilchen}}$ )	$E_{\text{therm}} = k_B T$ <p>(<math>U_{\text{Teilchen}} \approx k_B T</math>)</p>