

Zur Vorlesung „Grundlagen der Materialwissenschaft“

Online-Lesehilfe 12: Leitfähigkeit und Bändermodell (Ende)

Inhalt

Unterkapitel 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

Unterkapitel 8.4: Zusammenfassungen zu Kapitel 8

Unterkapitel 8.3: Bändermodell und Materialeigenschaften

8.3.1 Isolatoren, Halbleiter und Metalle

Wir haben gesehen, daß es immer eine definierte Zahl von Zuständen in einem Band gibt, mathematisch erfaßt durch die Zustandsdichte. Diese Zustände wollen wir jetzt mit Elektronen besetzen, und dazu betrachten wir zunächst den (Grenz-)Fall $T = 0$ K. Dann ist die Fermi-verteilung kastenförmig, und die Elektronen besetzen die vorhandenen Zustände energetisch „von unten kommend“, bis alle untergebracht sind. Dies gibt es für das letzte Band, in dem noch Elektronen untergebracht werden müssen, genau zwei disjunkte Möglichkeiten:

- *Alle* Zustände im Band sind besetzt, d. h. wir haben ein vollbesetztes oder „volles“ Band;
- *Nicht alle* Zustände im Band sind besetzt, d. h. wir haben ein teilbesetztes Band.

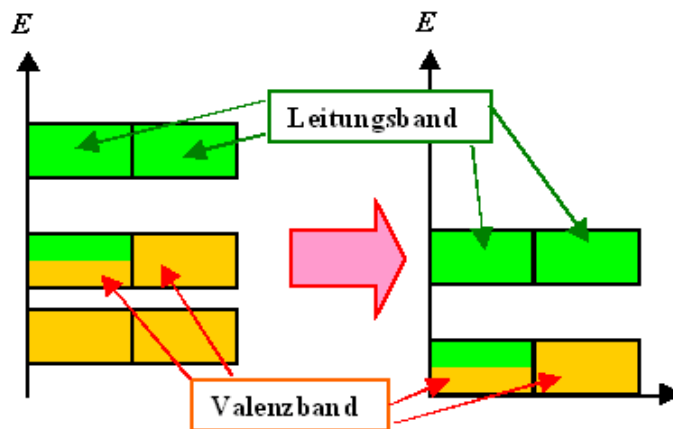
Das hat gravierende Konsequenzen, denn

- Elektronen in vollbesetzten Bändern können nicht zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen;
- in teilbesetzten Bändern können nur Elektronen mit leeren Plätzen in der (energetischen) Nachbarschaft zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen.

Das ist offenbar eine Klassifizierung *aller* kristallinen Materialien (denn nur solche haben Bänder; Mitdenkfrage für alle: Warum?) in Leiter und Nichtleiter, wobei nur einige wenige grundlegende Eigenschaften der Bandstruktur gefragt sind. Darüber hinaus spielt die Zahl der Elektronen eine wichtige Rolle: Weil es alle Zustände immer paarweise gibt (Mitdenkfrage für alle: Warum?), ist ein Band immer teilbesetzt, falls eine *ungerade* Zahl von Elektronen auf einem Band unterzubringen ist. Damit müßten alle Elemente mit einer ungeradzahligen Anzahl von Elektronen, d. h. mit einer ungeradzahligen Ordnungszahl, im kristallinen Zustand Leiter sein. Das stimmt zwar (außer bei den kristallinen Halogenen; dort wird allerdings keine richtige Bindung eingegangen), aber die meisten Elemente mit einer *geradzahligen* Anzahl von Elektronen sind *auch* Leiter – also ein besonders tolles Kriterium ist das nicht.

Also zurück zur Bandstruktur und insbesondere zu den Energielücken. 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. 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 $T = 0$ K). Bänder

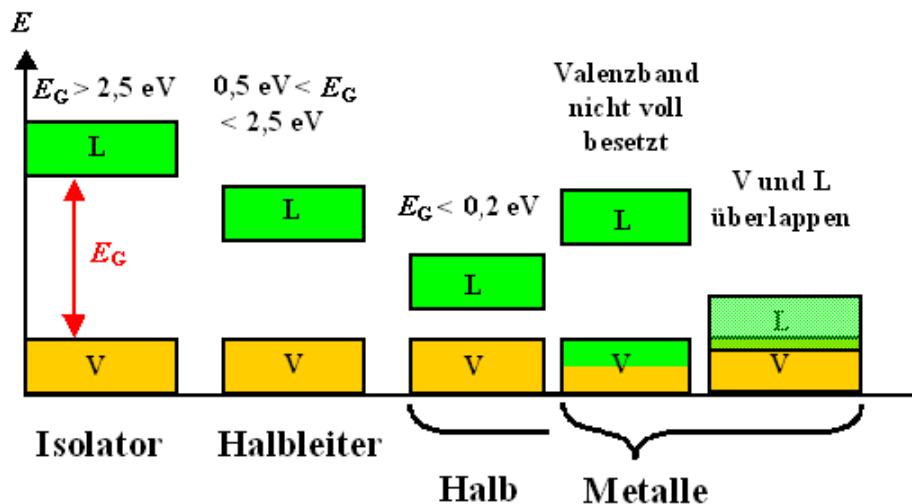
unterhalb des Valenzbandes zeichnen wir nicht mehr. Die dort sitzenden Elektronen können sowieso nichts tun, sie sind uninteressant, und wir lassen sie zukünftig einfach weg. Damit erhalten wir die rechts gezeigte Bandstruktur, mit der wir zukünftig arbeiten wollen.



Um nun mittels dieses Schemas die Welt in Isolatoren, Halbleiter und Metalle einteilen zu können, brauchen wir nur noch eine „Zutat“: Wir müssen Band-Band-Übergänge betrachten. Erhält ein Elektron (von irgendwoher) soviel Energie, daß es rechnerisch zum Überwinden der Energielücke zwischen Valenzband und Leitungsband reicht, kann es unter bestimmten (noch zu klärenden) Umständen tatsächlich vom Valenzband ins Leitungsband springen. Und dort kann es Strom leiten – was es im Valenzband, falls es voll besetzt war, nicht konnte.

Als „Energiequellen“ gibt es dafür thermische Energie ($E_{\text{therm}} = k_B T$; Erinnerungsfrage für alle: Wie groß ist das bei Raumtemperatur?) und Licht (pro Photon: $E = h\nu$; Erinnerungsfrage für alle: Wie groß ist das in eV bei sichtbarem Licht?). 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; die Absorption von Licht lassen wir zunächst beiseite. Das motiviert folgende ungefähre Klassifikation:

- Alle Materialien, die ein vollbesetztes Valenzband und eine große Bandlücke E_g haben, sind Isolatoren (die in der nachfolgenden Abbildung angegebenen Zahlen sind nur Richtwerte, keine scharfen Definitionen); ihr spezifischer Widerstand liegt bei $10^9 \Omega\text{cm}$ oder darüber.
- Ein volles Valenzband und ein mittelgroßes „Bandgap“ (um auch mal den gebräuchlichen englischen Ausdruck einzuführen; daher der Index g) ergeben einen Halbleiter. Dabei muß man aufpassen: Perfekte Halbleiterkristalle haben bei Raumtemperatur spez. Widerstände von ca. $(10^1 \dots 10^8) \Omega\text{cm}$, aber die Werte sind stark temperaturabhängig; 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. (Ein nicht voll besetztes Valenzband ist manchmal besser durch einen Überlapp zwischen vollbesetztem Valenzband und leerem Leitungsband zu beschreiben; siehe ganz rechts). Der spezifische Widerstand von Metallen liegt bei Raumtemperatur im Bereich $10^{-6} \Omega\text{cm}$; hier ein paar Beispiele: Silber (bester Leiter): $\rho_{\text{Ag}} = 1,63 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$, Kupfer: $\rho_{\text{Cu}} = 1,7 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$, Aluminium: $\rho_{\text{Al}} = 2,7 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$, Blei: $\rho_{\text{Pb}} = 21 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$, Quecksilber: $\rho_{\text{Hg}} = 95,8 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$.
- Falls eine Energielücke vorliegt, sie aber sehr klein ist (auch der Wert 0,2 eV ist nur ein Anhaltspunkt), haben wir sogenannte Halbmetalle. (Die haben wir auch, wenn es keine richtige Lücke ist, sondern in dem Übergangsbereich vom Valenz- zum Leitungsband lediglich die Zustandsdichte sehr kleine Werte besitzt.)



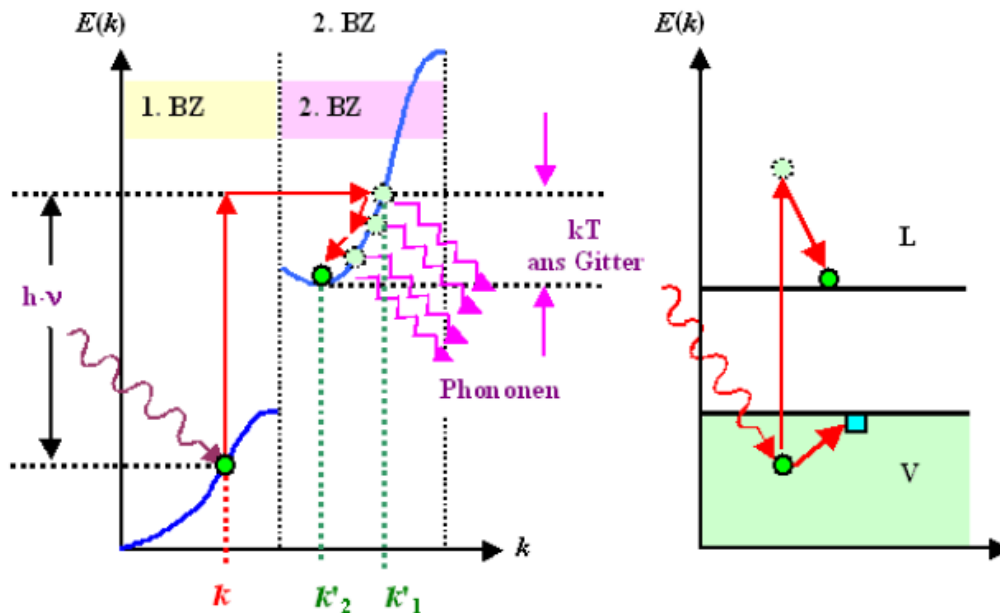
Nun zur Praxis: Die typischen Halbleiter Si und Ge wurden früher (ca. 1. Hälfte des 20. Jahrhunderts) auch eher den Metallen zugerechnet, da ihre Leitfähigkeit so schlecht nicht war. Das war aber eine Folge der „Dreckeffekte“. Sobald diese Materialien gut aufgereinigt vorlagen, waren es keine Leiter mehr, sondern Isolatoren (sic!).

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 zudem unpraktisch): Die Dichten der frei beweglichen Elektronen sind nahe an null oder bereits recht hoch; viel läßt sich daran nicht ändern. Eine ständige Beleuchtung ist auch unpraktisch. Es bleibt damit nur die gezielte Nutzung der „Dreckeffekte“. Das hilft aber nur bei Halbleitern; Metalle kann man immer nur schlechter machen, und bei Isolatoren ist sowieso nichts zu holen (außer per „Dreckeffekt“ – was aus einem klassischen Isolator einen Halbleiter machen kann; Beispiel: Diamant mit $E_g = 5,5 \text{ eV}$).

8.3.2 Direkte und indirekte Band-Band-Übergänge

Wir betrachten jetzt nur noch Halbleiter. Sie unterscheiden sich von Isolatoren zunächst nur durch die Möglichkeit, daß die bei Raumtemperatur verfügbare thermische Energie $(k_B T)_{RT} \approx 1/40 \text{ eV}$ gerade eben so ausreicht, um einigen wenigen Elektronen den Sprung vom (vollen) Valenzband ins (leere) Leitungsband zu ermöglichen. Auch der umgekehrte Sprung ist prinzipiell möglich – sofern im Valenzband ein freier Platz zur Verfügung steht. Diese Sprünge können aber nicht beliebig erfolgen, sondern unterliegen sowohl dem Energie- als auch dem Impulserhaltungssatz.

Wir betrachten zunächst den Energieerhaltungssatz. Der Einfachheit halber nehmen wir Licht, also Photonen mit einer eindeutig definierten Energie $E_{\text{Photon}} = h \cdot \nu$ (hier ist „ ν “ wieder der griech. Kleinbuchstabe „nü“ und steht für die Frequenz), um Elektronen aus dem Valenz- ins Leitungsband zu lupfen. Das Photon trifft ein Elektron „irgendwo“ im Valenzband des Halbleiters, und das bezieht sich sowohl auf die Position im Ortsraum als auch auf die im \underline{k} -Raum. In der folgenden Zeichnung hat das „getroffene“ Elektron den Zustand \underline{k} ; damit ist alles über den Zustand „vorher“ gesagt (denn die Energie hängt bekanntermaßen von \underline{k} ab). Im Sinne des Energieerhaltungssatzes gibt es dann zwei Möglichkeiten: Entweder reicht die Photonenenergie aus, um das Elektron in das nächsthöhere Band zu befördern, oder sie reicht nicht aus. Falls die Energie nicht ausreicht, passiert *nichts*. Das bedeutet, daß es für $h\nu < E_g$ keine Absorption des Photons geben kann. Folgerung: Für Photonen mit kleinerer Energie als die der Bandlücke ist der perfekte Kristall daher komplett *durchsichtig*!



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. (Weiter unten ist diese „Wahrscheinlichkeit“ direkt zu erkennen.) Im obigen $E(k)$ -Diagramm gibt es aber bei der Energie $h\nu$ über dem Start-Zustand bei \underline{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 ist der Zustand bei \underline{k}'_1 im sonst leeren Leitungsband. Da es nun für das Elektron jede Menge freie Plätze bei kleineren Energien gibt, wird es nicht lange auf seinem ersten Platz bleiben, sondern von Platz zu Platz nach unten wechseln (Übergang ins Gleichgewicht, angedeutet durch die kleinen roten Pfeile: Energieabgabe durch Erzeugung von Phononen), bis es das Energieminimum des Leitungsbandes bei \underline{k}'_2 erreicht hat. Dieser Prozeß heißt Thermalisierung; er läuft sehr schnell ab (relevante Zeitskala: Pikosekunden; $1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$).

Die Darstellung im Banddiagramm rechts ist viel einfacher, weil wir uns nicht um die \underline{k} -Werte kümmern. Dadurch können wir hier eine andere wichtige Sache einfacher wiedergeben als im $E(k)$ -Diagramm: Das ins Leitungsband transferierte Elektron hinterläßt einen **unbesetzten Platz im Valenzband = ein Loch (sic!)**; 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, thermalisiert das Loch an die Oberkante des Valenzbandes. (Mehr zu den Löchern weiter unten.)

Der Impulserhaltungssatz bezieht sich auf den Gesamtimpuls vor und nach dem Band-Band-Übergang. Dazu tragen das Photon, der Kristall und das Elektron bei. Quantenmechanisch gesehen, gilt nach de Broglie für den Impuls von Elektronen, Photonen und Phononen $\underline{p} = \hbar \underline{k}$. Wegen $|\underline{k}| = 2\pi/\lambda$ hängt der Impuls reziprok von der Wellenlänge ab. Entscheidend ist nun, daß die Wellenlänge der Photonen im Bereich von mehreren hundert Nanometern bis wenigen Mikrometern liegt, die von Elektronen und Phononen dagegen bis hinunter zu wenigen Nanometern betragen kann. Daher kann der Impuls der Photonen gegenüber dem der Elektronen und Phononen vernachlässigt werden. Insgesamt gilt:

Photonen haben Energie, aber kaum Impuls.
Phononen haben Impuls, aber kaum Energie.
Elektronen haben Impuls und Energie.

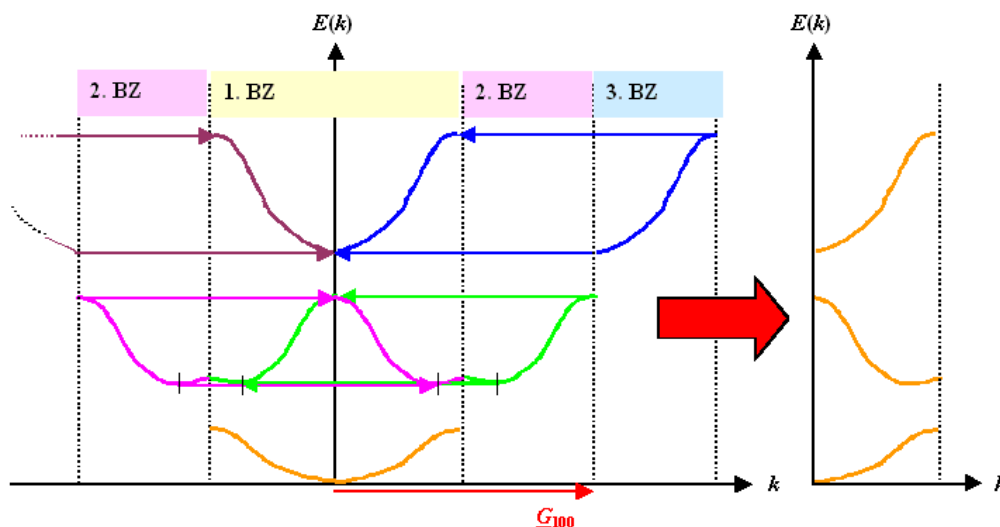
Bei der Frage nach der Impulserhaltung geht es daher nur um den Impuls des Elektrons direkt vor dem Übergang (im Valenzband, beim Wellenvektor \underline{k}) und direkt nach dem Übergang (im Leitungsband, beim Wellenvektor \underline{k}'_1); jegliche Thermalisierung läuft per se unter Energie- und Impulserhaltung ab. Für den Impulsunterschied „nachher“ minus „vorher“ haben wir $\Delta \underline{p} = \hbar(\underline{k}'_1 - \underline{k})$. Der Impulserhaltungssatz verlangt, daß diese Differenz null zu sein hat, was sie aber nicht ist (siehe oben: langer roter Pfeil nach rechts). Das ist ein Problem, das nur durch einen weiteren Partner gelöst werden kann. Diese dritte Partner ist der gesamte Kristall; die *Impulserhaltung im Kristall* ist erfüllt, wenn gilt (ohne Herleitung):

$$\underline{k}'_1 - \underline{k} = \underline{G},$$

wobei \underline{G} ein **beliebiger** reziproker Gittervektor ist. Das ist wieder die Bragg-Bedingung – mit einer wichtigen Verallgemeinerung: $|\underline{k}| = |\underline{k}'|$ braucht nicht mehr erfüllt zu sein! Das bedeutet, daß jetzt auch *inelastische Streuung* (mit Energieänderung) zugelassen ist.

Im obigen $E(\underline{k})$ -Diagramm bedeutet Impulserhaltung also, daß der nach rechts weisende rote Pfeil entweder die Länge null oder die Länge eines reziproken Gittervektors haben muß. Weil das nicht der Fall ist, kann der oben gezeichnete Band-Band-Übergang nicht stattfinden, denn er verletzt den Kristallimpulserhaltungssatz.

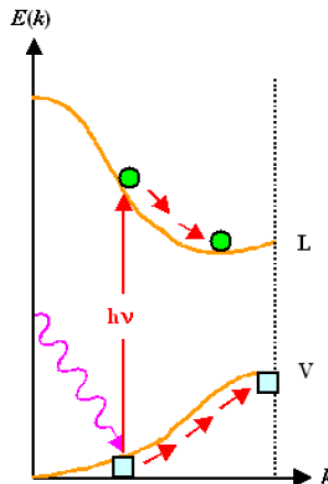
Statt nun jedesmal mühsam nach passenden Seitwärtsverschiebungen suchen zu müssen, schiebt man sich ein- für allemal die Bänder entsprechend der Kristallimpulserhaltung so hin, daß man nur noch die Energieerhaltung beachten muß. Dazu werden alle $E(\underline{k})$ -Äste in die 1. BZ verschoben; das Bildchen dazu sieht so aus:



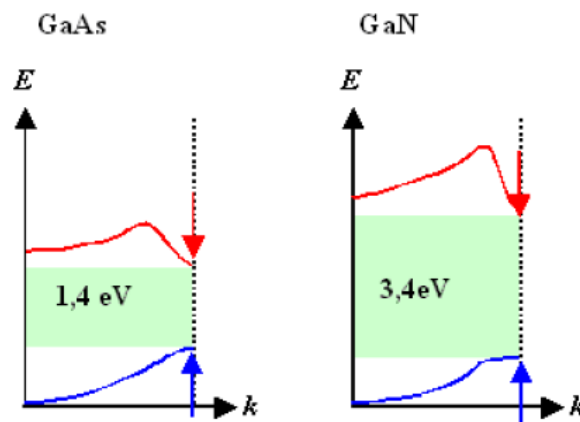
Diese „kompakte“ Form heißt *reduzierte Darstellung* oder *reduziertes Banddiagramm*. Es ist die allgemein übliche Form des Banddiagramms, daher läßt man das „reduziert“ in der Praxis weg; die von Impuls- und Energieerhaltungssatz erlaubten Übergänge (kurz: erlaubte Übergänge) finden zwischen direkt übereinanderliegenden Zuständen statt – denn jeder Übergang, der energetisch paßt, erfüllt automatisch den Kristallimpulserhaltungssatz, weil sich hier die diversen Äste der $E(\underline{k})$ -Kurve genau um einen reziproken Gittervektor unterscheiden. Band-Band-Übergänge zeichnen wir zukünftig also nur noch senkrecht nach oben – und nach unten, denn alles, was wir bisher gelernt haben, gilt selbstverständlich nicht nur für die **Erzeugung** 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 folgenden Bild einzutragen, bekommen wir ein Problem: Nach der Thermalisierung von Elektron und Loch sitzen sie nicht mehr senkrecht übereinander. Daher

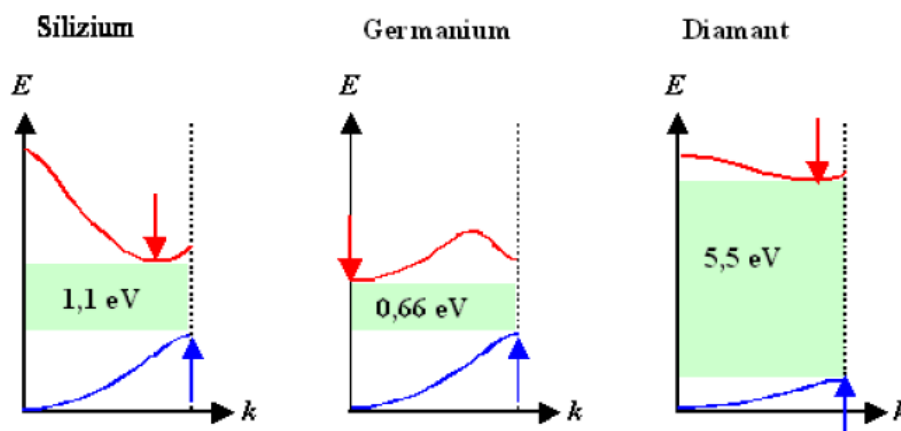
ist ein Übergang nach unten (= Rekombination) ohne Verletzung des Kristallimpulserhaltungssatzes nicht möglich!



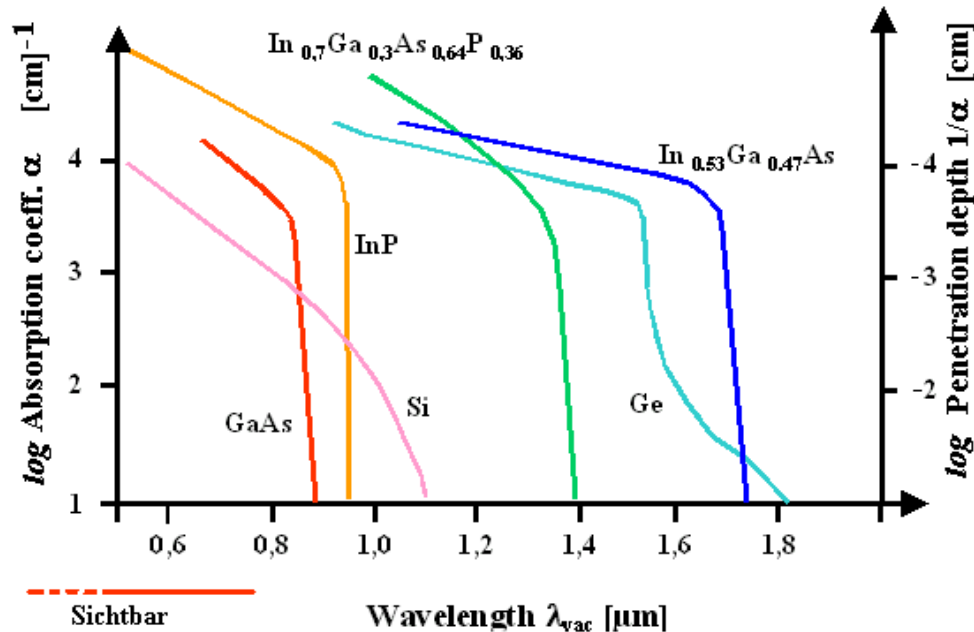
Der entscheidende Punkt ist, daß es in einem reduzierten Banddiagramm ganz generell genau zwei Möglichkeiten für die Zustände an den *Bandkanten* gibt, durch welche die fundamentale Bandlücke definiert wird: Entweder sitzt das Maximum des Valenzbandes im k -Raum **genau unter** dem Minimum des Leitungsbandes, oder Maximum des Valenzbandes und das Minimum des Leitungsbandes liegen bei **verschiedenen** k -Werten. In realen Materialien hat man zum Beispiel folgende Fälle, bei denen Minimum und Maximum direkt übereinander liegen; Materialien mit dieser Eigenschaft heißen **direkte Halbleiter**:



Die nächste Reihe zeigt **indirekte Halbleiter** (wir zählen Diamant mit dazu, obwohl das von der Größe der Bandlücke her eigentlich ein Isolator ist):



Wie kommt man darauf? Kann man einem Halbleiter „ansehen“, ob er eine direkte oder indirekte Bandlücke hat? Ja: Man muß nur schauen, wie sich die Lichtabsorption als Funktion der Frequenz bzw. Wellenlänge (d. h. der Farbe des Lichtes) verhält. Hier ein paar Beispiele für Messungen (vor allem mit infrarotem Licht) der Wellenlängenabhängigkeit der Absorption bei einigen Materialien; man beachte die Form der jeweiligen „Absorptionskante“:



Setzt die Absorption bei einer bestimmten Frequenz bzw. Wellenlänge schlagartig und kräftig ein, handelt es sich um einen direkten Halbleiter. Denn wenn die Photonenenergie $h\nu$ die Bandlückenenergie E_g übersteigt, ist sofort 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_{direkt} wird zwar auch absorbiert (über den „Umweg“ unter Beteiligung eines Phonons), aber nur schwach. Das liegt daran, daß im richtigen Moment das richtige Phonon „vorbeikommen“ muß, und das geschieht nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit. (Genrell finden Drei-Teilchen-Prozesse seltener statt als Zwei-Teilchen-Prozesse.)

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).

8.3.3 Effektive Zustandsdichte und Boltzmann-Näherung

Aus der Klassifikation der Materialien als Isolatoren, Halbleiter und Metalle anhand eines bei $T = 0$ K leeren Leitungsbandes und vollbesetzten Valenzbandes folgt sofort, daß die Fermienergie E_F eines Halbleiters irgendwo in der Bandlücke liegt. Ohne strenge Herleitung nehmen wir zur Kenntnis, daß sie beim intrinsischen (= perfekten, nicht durch „Dreckeffekte“ beeinflussten) Halbleiter wegen der Punktsymmetrie der Fermiverteilung in der Mitte der Bandlücke liegt. Warum ist diese Symmetrie relevant? Es werden ja immer Elektron-Loch-Paare erzeugt, und also sind die Wahrscheinlichkeiten für „Elektron im Leitungsband“ und für „Loch im Valenzband“ gleich; das geht nur, wenn E_F in der Mitte der Bandlücke liegt.

Bei dieser Gelegenheit sei bereits erwähnt, daß E_F beim dotierten Halbleiter bei Raumtemperatur jeweils wenige $k_B T$ von einer der Bandkanten entfernt liegt; bei höheren Temperaturen rückt E_F mehr zur Mitte der Bandlücke – ja, E_F ist dann keine Konstante!

Das bedeutet, daß man sowohl für die Berechnung der Besetzungswahrscheinlichkeit der Leitungsbandzustände (zur Ermittlung der Zahl der Elektronen im Leitungsband) als auch für die Berechnung der Wahrscheinlichkeit der Nichtbesetzung der Valenzbandzustände (zur Ermittlung der Zahl der Löcher im Valenzband) die Fermiverteilung in sehr guter Näherung durch die Boltzmannverteilung ersetzen kann. Denn wegen der Kleinheit von $k_B T$ bei Raumtemperatur sind im Bereich der Bänder nur die „Ausläufer“ der Fermiverteilung relevant.

Das bedeutet, daß es im thermodynamischen Gleichgewicht eine nennenswerte Besetzung mit Elektronen oder Löchern nur in der Nähe der Bandkanten gibt; energetisch weiter weg davon nimmt die Dichte der Elektronen oder Löcher stark ab. Das bedeutet ferner, daß zur Berechnung der tatsächlichen Besetzung der Bänder mit frei beweglichen Ladungsträgern der tatsächliche Verlauf der Zustandsdichte als Funktion von E kaum relevant ist. Formal ist es zwar notwendig, das Integral $n_e^L(T) = \int D(E) f(E; E_F, T) dE$ von E_L (untere Grenze) bis unendlich (formale obere Grenze; das macht nichts, weil bei sehr hohen Energien der Integrand null ist) zu berechnen, aber letztlich kommt bei dieser Rechnung nur eine Zahl heraus. Zu der gleichen Zahl kann man auch kommen, wenn man sowohl die Boltzmann-Näherung verwendet als auch den Rest des Integranden (= die Zustandsdichte) durch eine Konstante ersetzt. Diese Konstante ist eine willkürlich eingeführte Größe, die effektive Zustandsdichte N_{eff} . Ihr Wert wird so gewählt, daß man in Verbindung mit der Boltzmann-Näherung für die Fermiverteilung das korrekte Ergebnis des obigen Integrals erhält:

$$n_e^L(T) = N_{\text{eff}}^L(T) \cdot \exp[-(E_L - E_F)/(k_B T)].$$

Anschaulich bedeutet das, daß man effektiv so tut, als ob alle Elektronen, die sich irgendwo im Leitungsband befinden, unten an der Bandkante säßen. Die effektive Zustandsdichte hat für jedes Material einen anderen Wert; für Silizium ist $N_{\text{eff}} \approx 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (bei Raumtemperatur). Für die Nichtbesetzung der Valenzbandzustände bekommt man analog:

$$n_h^V(T) = N_{\text{eff}}^V \cdot \exp[-(E_F - E_V)/(k_B T)].$$

Im Unterschied zum Leitungsband steht hier E_F vorn im Boltzmannfaktor; das liegt daran, daß man für die Löcher im Valenzband zunächst $1 - f(E_V; E_F, T)$ berechnen muß (d. h. die Wahrscheinlichkeit für Nichtbesetzung) und erst danach nähert.

Nun zu der (hoffentlich) verblüffenden Tatsache, daß die Besetzung im Leitungsband und die Nichtbesetzung im Valenzband ganz allgemein miteinander in direkter Beziehung stehen, und zwar unabhängig von der Lage von E_F : Wir betrachten „einfach mal“ das Produkt der beiden Dichten (wobei wir die T -Abhängigkeit von N_{eff} nicht explizit notieren) und erhalten

$$\begin{aligned} n_e^L \cdot n_h^V &= N_{\text{eff}}^L \cdot \exp[-(E_L - E_F)/(k_B T)] \cdot N_{\text{eff}}^V \cdot \exp[-(E_F - E_V)/(k_B T)] \\ &= N_{\text{eff}}^L \cdot N_{\text{eff}}^V \cdot \exp[-(E_L - E_V)/(k_B T)] = N_{\text{eff}}^L \cdot N_{\text{eff}}^V \cdot \exp[-E_g/(k_B T)]. \end{aligned}$$

Diese Beziehung ist das enorm wichtige **Massenwirkungsgesetz** für Halbleiter. Auf der rechten Seite der Gleichung stehen nur Materialkonstanten (modulo T -Abhängigkeit, aber darauf kommt es hier nicht an), daher ist auch die linke Seite eine Konstante. Das hat zur Folge, daß die Dichten der Elektronen im Leitungsband und die der Löcher im Valenzband direkt miteinander gekoppelt sind: Eine Erhöhung der einen zieht eine Erniedrigung der anderen nach sich – und daher auch die Bezeichnung „Massenwirkungsgesetz“. (Eine solche unabhängige Änderung der Elektronen- oder der Löcherdichte ist nur möglich bei Dotierung des Halbleiters, aber im Rahmen dieser Vorlesung besprechen wir das nicht mehr.)

Weil das Massenwirkungsgesetz so wichtig ist, führen wir noch eine Vereinfachung ein, die dessen Handhabung wesentlich erleichtert. Dazu definieren wir die **intrinsische Ladungsträgerdichte** n_i des undotierten Halbleiters: Für den Fall, daß die Elektronen- und Löcherdichten

gleich sind, ist dieser Wert zugleich die intrinsische Dichte: $n_e^L = n_h^V = n_i$. Wenden wir das Massenwirkungsgesetz auf einen intrinsischen Halbleiter an, bleibt auf der rechten Seite alles gleich, aber auf der linken Seite erhalten wir per Definition einfach das Quadrat der intrinsischen Ladungsträgerdichte:

$$(n_e^L \cdot n_h^V)_{\text{intrins}} = n_i^2 = N_{\text{eff}}^L \cdot N_{\text{eff}}^V \cdot \exp[-E_g/(k_B T)].$$

Benutzen wir dieses Ergebnis, um die rechte Seite des Massenwirkungsgesetzes durch n_i auszudrücken, sehen wir, daß **generell** gilt:

$$n_e^L \cdot n_h^V = n_i^2.$$

In dieser Form merken wir uns das Massenwirkungsgesetz von nun an – für später (4. Sem.).

8.3.4 Leitfähigkeit intrinsischer Halbleiter

Wir erinnern uns, daß die Leitfähigkeit durch $\sigma = qn\mu$ gegeben ist. Und wir wissen, daß sich die Elektronen im Leitungsband innerhalb des Kristalls frei bewegen können, also tragen sie zur Leitfähigkeit bei, d. h. beim Halbleiter ist das n der obigen Formel gegeben durch n_e^L ; dann ist natürlich $q = e$ (Elementarladung; ohne Vorzeichen, weil die Leitfähigkeit immer positiv ist). Für intrinsische Halbleiter haben wir eine Formel, mit der wir die Dichte berechnen können, sofern wir die effektive Zustandsdichte und die Bandlücke kennen: $n_e^L = N_{\text{eff}}^L \cdot \exp[-E_g/(2k_B T)]$. (Weil die Fermienergie in der Mitte der Bandlücke liegt, ist $E_L - E_F = E_g/2$.)

Damit haben wir auch eine wichtige Erkenntnis über die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von intrinsischen Halbleitern gewonnen: Unsere Formel sagt im wesentlichen einen exponentiellen Anstieg der Leitfähigkeit mit der Temperatur voraus. Ja, dabei haben wir die Rechnung ohne die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit gemacht, aber die schlägt kaum zu Buche: Es gilt $\mu = q\tau/m$, und weil weder q noch m von der Temperatur abhängen, genügt es, die Stoßzeit τ zu betrachten; sie hängt mit der mittleren freien Weglänge zusammen: $l = v_{\text{ges}} \cdot 2\tau$. Daher kann erstere geschrieben werden als $\tau = l/(2v_{\text{ges}})$. Für die freie Weglänge haben wir $l = 1/(n_{\text{Streu}}A_{\text{eff}})$, und die Gesamtgeschwindigkeit ist $v_{\text{ges}} = v_{\text{th}} + v_D \approx v_{\text{th}}$.

Mittels klassischer Physik läßt sich daraus die Temperaturabhängigkeit wie folgt ermitteln: Die thermische Geschwindigkeit ist nach dem Gleichverteilungssatz proportional zur Wurzel aus T (E_{kin} ist proportional zu T), und weil mit zunehmender Temperatur die Gitteratome stärker schwingen, hängt die freie Weglänge über A_{eff} von der Temperatur ab. Nach dem Gleichverteilungssatz ist die potentielle Energie der schwingenden Atome proportional zur Temperatur, und weil sie auch proportional zum Quadrat der Auslenkung ist, bedeutet das, daß A_{eff} proportional zur Temperatur ist. Insgesamt ist also τ proportional zu $T^{-1.5}$, und das gilt auch für die Beweglichkeit: Mit zunehmender Temperatur nimmt sie ab. Weil aber beim intrinsischen Halbleiter die Ladungsträgerdichte exponentiell zunimmt, merkt man nichts davon – im Unterschied zu Metallen, deren abnehmende Leitfähigkeit bei zunehmender Temperatur wir damit auf die Zunahme von Gitterschwingungen zurückgeführt haben.

Auf die Beweglichkeit gehen wir hier nicht näher ein. Wichtig ist bloß noch dies: Hätte man einen zutreffenden Zahlenwert für die Beweglichkeit der Leitungsbandelektronen (egal ob gemessen oder berechnet), käme man mit der Standardformel für die Leitfähigkeit, $\sigma = qn\mu$, nur auf etwa die Hälfte des gemessenen Wertes. Das liegt daran, daß auch das Valenzband zur Leitfähigkeit beiträgt: Es ist ja nicht mehr voll gefüllt und damit „isolierend“, denn wir haben dort beim intrinsischen Halbleiter genauso viele freie Plätze, wie wir Elektronen im Leitungsband haben.

„Freie Plätze“ bedeuten aber „Handlungsfähigkeit“, und die Handlungsfähigkeit der Elektronen im Valenzband besteht ganz einfach darin, auf einen freien Platz (bzw. in ein Loch) zu

„springen“. Wie bei der Diffusion von atomaren Leerstellen im Gitter führt das dazu, daß sich der freie Platz (= das Loch) in der Gegenrichtung weiterbewegt. Entscheidend für die Leitfähigkeit im Valenzband ist also letztlich die Dichte der Löcher. Daher wäre es eine sehr sinnvolle Vereinfachung der mathematischen Beschreibung, nur noch mit der Löcherdichte rechnen zu müssen und also so zu tun, als ob sich die Löcher selbst wie eigenständige Teilchen verhalten – wodurch man den tatsächlich stattfindenden Prozeß, daß viele Elektronen nacheinander in die Löcher springen, komplett beiseitelassen könnte.

Was folgt daraus für die Ladungsmenge, die bei einer solchen Löcherbewegung transportiert wird? Das ist für die Grundformel für die Leitfähigkeit, $\sigma = qn\mu$, von entscheidender Bedeutung, denn diese Grundformel liefert letztlich via $j = \sigma E$ eine Stromdichte, die immer der technischen Stromrichtung entspricht. Die Elektronen im Leitungsband transportieren eine negative Ladung entgegengesetzt zur Feldrichtung, ihre Driftgeschwindigkeit ist $v_D = -\mu E$, und die Stromdichte ist daher $j = qnv_D = -en(-\mu E) = en\mu E = \sigma E$, was formal vom Transport einer positiven Ladung in Feldrichtung nicht zu unterscheiden ist.

Hat sich ein Loch einmal komplett durch das Material bewegt, so entspricht das einer Summe von gerade so vielen „Einzelsprüngen“ von Elektronen, daß sich effektiv genau eine Elektronenladung in der Gegenrichtung komplett durch das Material bewegt hat – und nach dem soeben Diskutierten ist das äquivalent dazu, daß sich eine positive Ladung in Richtung des Lochs komplett durch das Material bewegt hat. Daher gilt:

Die freien Plätze im Valenzband heißen Löcher. **Löcher** verhalten sich im Valenzband für alle praktischen Zwecke wie **positiv geladene Elektronen**.

Damit ist klar: Die Leitfähigkeit des Valenzbandes, σ^V , ist in *intrinsischen* Halbleitern ungefähr gleich groß wie σ^L , die Leitfähigkeit im Leitungsband. Die gesamte Leitfähigkeit ist damit $\sigma = \sigma^L + \sigma^V = en_e^L \mu_e^L + en_h^V \mu_h^V \approx 2\sigma^L$. Die hierbei relevanten Formeln für die Elektronen- und Löcherdichten wurden bereits im vorherigen Abschnitt zusammengestellt.

Nochmal: Ein Loch existiert zwar als „echtes“ Teilchen nicht, aber die Gleichungen, in denen die Löcherdichte vorkommt, funktionieren vollkommen analog zu denen der Elektronen. Und weil die Bewegung eines einzelnen Lochs in Wirklichkeit nur dadurch zustandekommt, daß sich ein ganzes irgendwie korreliertes Ensemble von (negativ geladenen) Elektronen bewegt, *stellt ein Loch also ein Quasiteilchen dar* – siehe die Definition¹ von vor zwei Wochen; das Loch ist genau das damals „angekündigte“ wichtige Quasiteilchen.

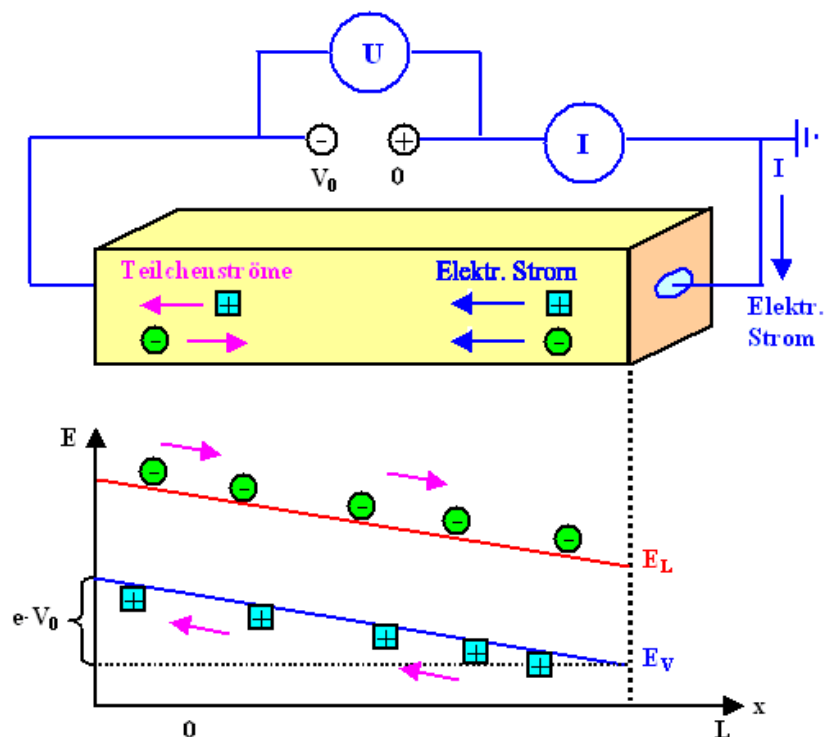
[Nebenbei bemerkt (außerhalb des Lehrstoffs dieser Veranstaltung, sozusagen als *fun fact*): Die „Existenz“ des Quasiteilchens „Loch“ geht sogar so weit, daß sich ein positiv geladenes Loch und ein negativ geladenes Elektron via Coulombwechselwirkung gegenseitig anziehen und aneinander binden können, ähnlich einem Wasserstoffatom aus Proton und Elektron (besser: wie ein Positronium-Atom aus Elektron und Positron). Dieses gebundene Elektron-Loch-Paar heißt Exziton und ist – natürlich – ein weiteres Quasiteilchen. Und wie bei einem Wasserstoffatom gibt es auch für Exzitonen einen Grundzustand und angeregte Zustände. Bei tiefen Temperaturen kann man optische Experimente mit Exzitonen machen; man sieht dann z. B. ein Lichtemissionsspektrum mit Linien, die sich – wer hätte das gedacht – anhand eines Wasserstoffmodells deuten lassen, bei dem Proton und Elektron die gleiche Masse haben und bei dem die gegenseitige Anziehung durch die dielektrische Konstante des Halbleiters abgeschwächt ist. Exzitonen können sich an Defekte anlagern, wodurch sich ihre Grundzustandsenergie verringert; zwei Exzitonen können sich zu einem Biexziton vereinigen... aber genug davon; das ist alles bereits Festkörperphysik für Fortgeschrittene. Nur dies noch: Es gibt grüne LEDs auf der Basis von Galliumphosphid. Dieses grüne Licht stammt von den Exzitonen, die an Stickstoffatomen gebunden sind; ohne diese gebundenen Exzitonen könnte das Material nicht effizient leuchten, weil es ein indirekter Halbleiter ist. – Das alles soll Ihnen lediglich zeigen, wie real Quasiteilchen sind.]

¹ Zur Erinnerung: „Quasiteilchen“ ist ein quantenmechanischer Begriff, mit dem bestimmte *kollektive* Anregungszustände in Systemen aus vielen, miteinander wechselwirkenden Teilchen erfaßt werden; für diese kollektiven Anregungszustände gelten mathematische Beziehungen, die denen von „normalen“ Einzelteilchen entsprechen.

Bei den Löchern gilt es, eine Besonderheit zu verinnerlichen: Während Elektronen, wenn sie können, energetisch tiefer sinken, steigen Löcher von allein auf – wie Luftblasen im Wasser! Wenn ein Loch auf der Energieachse nach unten wandert, nimmt seine Energie zu – weil dabei ja ein Elektron von einem energetisch niedrigeren zu einem energetisch höheren Zustand übergegangen ist; dabei ist das Elektron bezüglich der Energie dort hingesprungen, wo das Loch vorher war, und also ist das Loch am Ende dort, wo das Elektron vorher war. Schaut man nur auf das Loch, muß man ihm die höhere Energie zuschreiben. Es ist also wirklich wie mit den Luftblasen im Wasser: Will man deren potentielle Energie erhöhen, muß man sie weiter nach unten drücken – und das ist relevant für das, was nun folgt.

Wir betrachten nun die tatsächliche Stromleitung im intrinsischen Halbleiter. Im einem Banddiagramm ist die Energie der Elektronen im Kristall dargestellt. Bislang haben wir in der schematisch vereinfachten Darstellung die x -Achse nur selten gebraucht. Jetzt verwenden wir sie explizit als solche: Die x -Achse soll angeben, an welcher lateralen Position wir uns befinden. Das ist jetzt relevant, denn ein Strom fließt nur, wenn außen eine Spannung anliegt und daraufhin innen eine gewisse Feldstärke die Ladungsträger antreibt. Das bedeutet auch, daß ein ortsabhängiges elektrostatisches Potential $\varphi(x)$ vorliegt. Was bedeutet das für das Banddiagramm mit Elektronen und Löchern?

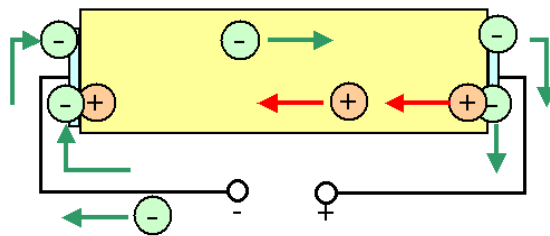
Die y -Achse des Banddiagramms ist die Energie einzelner *Elektronen*; das war sie von Anfang an – auch schon, als es noch um atomare Energieniveaus ging. Durch das Anlegen der Spannung und der Ausbildung des damit verbundenen Feldes $E_x = -d\varphi/dx$ ändert sich lokal die Energie eines Elektrons, denn zu der Bandenergie kommt noch die elektrostatische Energie $q\varphi(x) = -e\varphi(x)$ hinzu. Bei einem homogenen Stück Halbleiter mit konstantem Querschnitt fällt die von außen angelegte Spannung U gleichmäßig über der gesamten Länge des Materials ab; dabei fließt ein Strom $I = U/R$. Es ergibt sich das folgende Banddiagramm (unterer Teil):



In dem gezeigten Beispiel ist $\varphi(x=0) = -V_0$ und $\varphi(x=L) = 0$. (Im Bild sind die Label „0“ und „L“ verrutscht.) Damit ist die zusätzliche elektrostatische Energie eines Elektrons, das links in den Halbleiter eintritt, um $q\varphi(x=0) = -e \cdot (-V_0) = eV_0$ größer als auf der Austrittsseite rechts. Dazwischen ändert sich diese Energie linear, d. h. die Feldstärke ist räumlich homogen.

Würden die Bänder horizontal verlaufen, gäbe es keinen Potentialunterschied zwischen den beiden Seiten, und das Feld im Inneren wäre null; kein Strom würde fließen. Dann ist der Halbleiter im Gleichgewicht. Daher spricht man von dem Fall, daß die Bänder nicht horizontal verlaufen, von einer **Bandverbiegung**. Bandverbiegungen sind immer mit elektrischen Feldern im Material gekoppelt. Ob dann aber auch Ströme fließen, hängt vom Vorhandensein freier Ladungsträger ab; mehr dazu in konkreten Fällen. Wie sich freie Ladungsträger verhalten, ist am obigen Diagramm zu erkennen: Elektronen im Leitungsband „rollen den Hügel hinunter“, Löcher im Valenzband „schwimmen auf“ – wie bereits zuvor angemerkt!

Zu klären ist noch, was passiert, wenn die Ladungsträger jeweils am anderen Ende angekommen sind: 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 Löcher rekombinieren, und bei $x = L$ Elektronen aus dem Valenzband herausnehmen und dadurch effektiv Löcher produzieren. Insgesamt sieht das so aus:



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 diese Richtungen identisch (vom Pluspol zum Minuspol), für Elektronen sind sie entgegengesetzt.

Unterkapitel 8.4: Zusammenfassungen zu Kapitel 8

Die „Merkmale“ in 8.4.1 sind eine Kurzzusammenfassung dessen, was ich Ihnen hier präsentiert habe; das sollten Sie alles verstanden haben bzw. sollte es Ihnen sehr bekannt vorkommen. Worum es bei „Was man wissen muß“ unter 8.4.2 geht, erklärt sich von selbst.