Zur Vorlesung „Grundlagen der Materialwissenschaft“

Online-Lesehilfe 11: Leitfähigkeit und Bändermodell (Beginn)

Inhalt

Unterkapitel 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

Unterkapitel 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

Unterkapitel 8.1: Leitfähigkeit, Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit

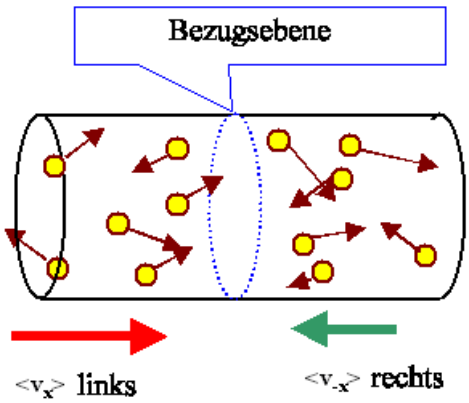
8.1.1 Ein neuer Blick aufs Ohmsche Gesetz

Das Ohmsche Gesetz (natürlich nicht „ohmsche“ – nur Widerstände können ohmsch sein) in der Form $U = RI$ sagt aus, daß Spannung und Strom proportional zueinander sind (und daß die Phasenverschiebung dazwischen null ist). Aber warum gilt das Ohmsche Gesetz überhaupt? Und was bestimmt, materialwissenschaftlich gesehen, den Widerstand R eines Materials?

Materialwissenschaftlich gesehen, sind Strom und Spannung makrospische Größen, die sich aus dem eigentlichen Geschehen auf mikroskopischer Ebene ergeben; auf dieser Ebene sind Stromdichte $\underline{j}$ und Feldstärke $\underline{E}$ relevant. Zwischen diesen gilt das „mikroskopische“ Ohmsche Gesetz in der Form $\boldsymbol{\underline{j} = \sigma \underline{E}}$, wobei $\sigma = 1/\rho$ der spezifische Leitwert des Materials ist und ρ sein spezifischer Widerstand (typ. ρ-Werte: Metalle 1 µΩcm, dot. HL 1 Ωcm, Isolator 1 GΩcm).

Der Stromfluß in einem Material beruht darauf, daß sich die Elektronen in dem Material unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes bewegen. Aber auch ohne das elektrische Feld bewegen sie sich bereits, und zwar rein thermisch. Weil das ein Random walk ist, ist der Netto-Effekt all dieser Bewegungen gleich null. Also ist auch der Stromfluß letztlich ein Netto-Effekt; vereinfacht in nur einer Dimension betrachtet, hat man $\underline{j} = \underline{j}_{\rightarrow} - \underline{j}_{\leftarrow}$. Durch eine Bezugsebene fließen netto pro Zeit immer so viele Elektronen, wie in dieser Zeit von links kommen, minus die, die von rechts kommen (wie immer zeigt die x-Achse von links nach rechts).

Ohne Feld sind die Partialströme entgegengesetzt gleich groß (und wie wir noch sehen werden, sind sie einzeln viel größer als alles, was wir als elektrischen Netto-Strom, der von einer außen angelegten Spannung verursacht wird, jemals bekommen können). Mit einem äußeren elektrischen Feld, das wir uns von rechts nach links angelegt denken, werden alle Elektronen gegen die Feldrichtung beschleunigt (hier also nach rechts) und bekommen zu ihrer jeweiligen thermischen Geschwindigkeit v_{therm} noch ein Δv_x hinzu. Nur Δv_x sorgt für den Nettostrom, denn es macht den Partialstrom von links nach rechts etwas größer als den rückfließenden Strom von rechts nach links. Diese zusätzliche Geschwindigkeitskomponente heißt **Driftgeschwindigkeit v_D**; nur auf sie kommt es bei der Leitfähigkeit an.



Anhand der Driftgeschwindigkeit kann man ausrechnen, wie groß die Stromdichte j bei einer gegebenen Elektronendichte ist: j = Zahl N der Ladungen $q = -e$, die während der Zeit t durch die Querschnittsfläche F fließen, geteilt durch diese Fläche. Um dies anhand der Elektronendichte $n = N/V$ angeben zu können, verwenden wir $V = F\, v_D\, t$. Damit hat man

$$\boldsymbol{j = q\, N / (F\, t) = q\, n\, F\, v_D\, t / (F\, t) = q\, n\, v_D.}$$

Aus einem Vergleich mit dem Ohmschen Gesetz, $\underline{j} = \sigma\, \underline{E}$, ergibt sich, daß im Material gilt:

$$\boldsymbol{\sigma = q\, n\, v_D / |\underline{E}| = const.}$$

Also: Falls die Messung zeigt, daß das Ohmsche Gesetz gilt, ist σ eine Konstante, und daraus folgt, daß auch

$$\boldsymbol{v_D / |\underline{E}| = const.}$$

Bislang wurde zu der (mehr oder weniger ad hoc eingeführten) Driftgeschwindigkeit nicht viel gesagt, aber nun zeigt sich eine äußerst bemerkenswerte Besonderheit: Offenbar gilt, daß trotz konstanter Kraft ($\underline{F} = q\, \underline{E}$) auf die Elektronen, und damit konstanter Beschleunigung $\underline{a}$ derselben ($\underline{a} = \underline{F}/m$), die effektiv erreichte Geschwindigkeit v_D *konstant* ist, denn sonst gibt es kein Ohmsches Gesetz! So etwas kann es in der klassischen Physik nur bei Vorliegen von Reibung geben; gleich mehr dazu.

Weil offenbar die Bedingung $v_D / |\underline{E}| = \text{const}$ für alle Materialien erfüllt ist, die sich ohmsch verhalten, repräsentiert dieser Quotient eine wichtige materialspezifische Größe: Es handelt sich um die **Beweglichkeit μ**; sie hat die Einheit $[\mu] = [v_D] / [|\underline{E}|] = 1\ \text{m/s} / (\text{V/m}) = 1\ \text{m}^2/(\text{Vs})$ und ist bei elektronischen Bauelementen ein immens wichtiger Materialparameter. Mit der Beweglichkeit können wir nun die allgemeine Grundgleichung für die Leitfähigkeit angeben:

$$\boldsymbol{\sigma = q\, n\, \mu.}$$

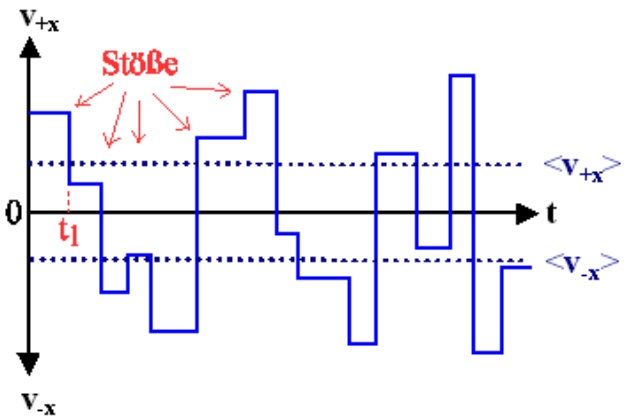
In Worten: **Die Leitfähigkeit σ (= spezifischer Leitwert) eines Materials ist das Produkt aus der Dichte n der beweglichen Ladungsträger, ihrer Ladung q und Beweglichkeit μ.**

Wichtig: Weil die Beweglichkeit die Proportionalitätskonstante zwischen Driftgeschwindigkeit und Feldstärke ist, gilt das Ohmsche Gesetz nur dann, wenn die Driftgeschwindigkeit linear mit der Feldstärke ansteigt (denn nur dann ist μ und damit auch σ eine Konstante). Das ist für kleine Feldstärken der Fall; für große (wobei es vom jew. Material abhängt, was „groß“ in diesem Zusammenhang bedeutet) steigt sie nicht weiter an, sondern geht in Sättigung.

Vor allem sind wir jetzt bezüglich der Eingangsfrage, was die Leitfähigkeit eines Materials bestimmt, einen wichtigen Schritt weitergekommen, denn nun wissen wir, daß sie entscheidend von der Beweglichkeit und damit von der Driftgeschwindigkeit abhängt. Damit ist klar, daß wir als nächstes verstehen müssen, wie die Driftgeschwindigkeit zustandekommt.

8.1.2 Mittlere freie Weglänge, Stoßzeit und Beweglichkeit

Wir betrachten den Fall, daß kein äußeres Feld angelegt ist, und schauen gedanklich einem Elektron zu, das sich frei durch das Material bewegt. Diese freie Bewegung währt immer nur einen kleinen Moment, denn irgendwann stößt das Elektron mit einem Hindernis zusammen. Danach fliegt es mit einer anderen Geschwindigkeit in eine andere Richtung weiter. Daraus ergibt sich der „random walk“ des Elektrons; die resultierende Netto-Geschwindigkeit ist null. Im Mittel liegt dabei eine charakteristische Zeit τ zwischen den Stößen:



Wer oder was aber ist der jeweilige Stoßpartner? In Frage kommen dafür: 1.) die Atome des Kristalls, 2.) die anderen Elektronen, 3.) jegliche Kristalldefekte. Außerdem kann noch die Temperatur eine Rolle spielen. Zu den einzelnen Punkten ist folgendes zu sagen:

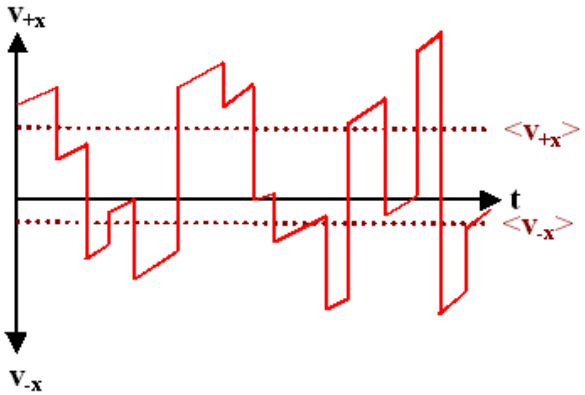
1.) Erstaunlicherweise stellen die **Atome des Kristalls** per se keinerlei Hindernis für die Elektronen dar – zumindest solange sie sich auf ihren Ruhepositionen entsprechend der Symmetrie des idealen Kristalls befinden: mehr dazu weiter unten.

2.) Die **anderen Elektronen** spielen nur eine untergeordnete Rolle. Ja, alle Elektronen sind negativ geladen und stoßen sich daher gegenseitig ab; andererseits gibt es die positiv geladenen Atomrümpfe, die den Effekt abschwächen. Außerdem gehen sich die Elektronen wegen des Pauli-Prinzips sowieso gegenseitig aus dem Weg.

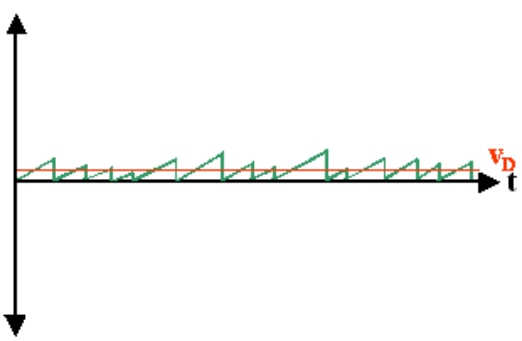
3.) Jegliche **Kristalldefekte** sind sehr effektive Stoßpartner, sie sind daher sehr wichtig.

Die Temperatur ist bekanntlich ein Maß für die innere bzw. thermische Energie, und diese steckt in der ungeordneten Bewegung der Atomrümpfe, und mit Atomen, die durch ihre Bewegung die Symmetrie des Gitters stören, kann sich ein Elektron stoßen. (Warum die ruhenden Atome unkritisch sind, wird später geklärt.) Betrachtet man die **Gitterschwingungen** „durch die quantenmechanische Brille“, kommt man zu den zugehörigen Quanten bzw. Quasiteilchen, den Phononen. Stellt man sich diese wie tatsächliche Teilchen vor, „funktioniert“ der Stoß eines Elektrons mit einer Gitterschwingung wie der zwischen Teilchen. Bei höheren Temperaturen gibt es mehr solche Stöße, weil dann mehr Phononen unterwegs sind.

Legen wir nun zusätzlich ein elektrisches Feld an (wie oben), ändert sich das Bild wie folgt: Das Feld beschleunigt die Elektronen nach rechts. Das sieht man daran, daß ihre Geschwindigkeit in x-Richtung linear mit der Zeit zunimmt (siehe unten) – immer bis zum nächsten Stoß. Insgesamt ist dadurch die Durchschnittsgeschwindigkeit in x-Richtung etwas größer, in der Gegenrichtung ist sie etwas kleiner, und insgesamt ist die resultierende Netto-Geschwindigkeit nicht null; **diese Netto-Geschwindigkeit ist die Driftgeschwindigkeit**. (In der Zeichnung ist der Effekt nicht maßstabsgetreu wiedergegeben, sondern deutlich verstärkt.)



Läßt man in der Zeichnung alles weg, was sich zu null mittelt, bleiben nur die Beschleunigungseffekte übrig, die im zeitlichen Mittel zur Driftgeschwindigkeit führen:



Die Beschleunigung erfährt das Elektron aufgrund der Kraft $F = q\,E$, die vom elektrischen Feld ausgeübt wird; mit dem Newtonschen Gesetz $F = m\,a$ hat man also $q\,E = m\,a$. Wegen der linearen Zunahme der Geschwindigkeit v ist die Beschleuningung hierbei einfach $a = \mathrm{d}v/\mathrm{d}t = \Delta v/\Delta t$, wobei Δv der Zuwachs an Geschwindigkeit innerhalb der Zeit Δt ist. Dieser Quotient ist konstant, solange das Feld konstant ist. Daher kann dieser Quotient auch durch die Driftgeschwindigkeit v_D ausgedrückt werden – zusammen mit der oben erwähnten charakteristischen Zeit τ zwischen den Stößen: $a = \mathrm{d}v/\mathrm{d}t = \Delta v/\Delta t = v_\mathrm{D} / \tau$. Insgesamt haben wir:

$$q\,E = m\,v_\mathrm{D} / \tau \;\Rightarrow\; v_\mathrm{D} = q\,E\,\tau / m.$$

Die letzte Gleichung liefert den Zusammenhang zwischen der Driftgeschwindigkeit und der „charakteristischen Zeit“ τ, die aus naheliegenden Gründen ***Stoßzeit*** heißt. Es ist die Zeit, die zum Erreichen der Driftgeschwindigkeit nötig ist; anschaulich ist es die *halbe* mittlere Zeit zwischen zwei Stößen. Aus ihr folgt anhand der Definition der Beweglichkeit, daß

$$\boldsymbol{\mu = v_\mathrm{D} / E = q\,\tau / m}.$$

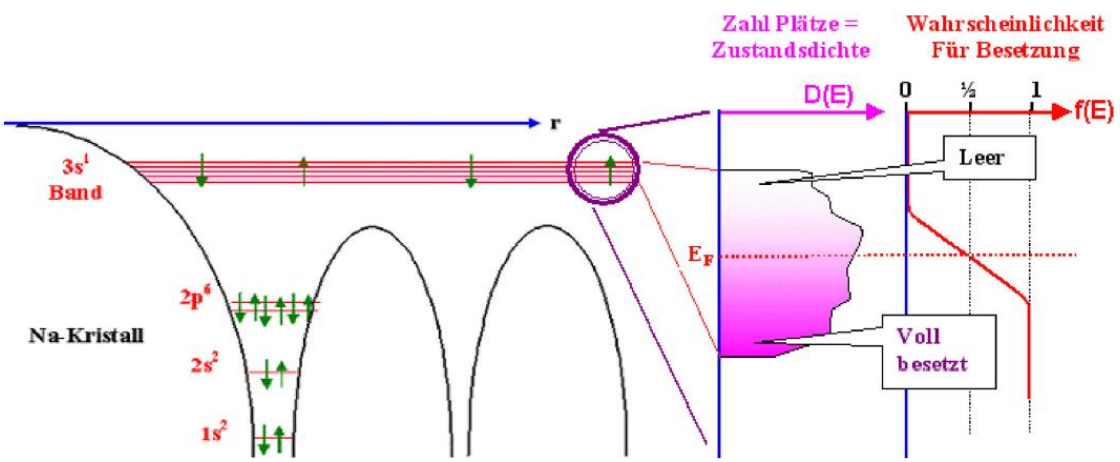
Die Beweglichkeit ist also direkt proportional zur Stoßzeit. Verbunden mit dieser Stoßzeit ist eine ***mittlere freie Weglänge*** $\boldsymbol{l = v_\mathrm{ges} \cdot 2\tau}$ (mit der Gesamtgeschwindigkeit $v_\mathrm{ges} = v_\mathrm{therm}$ des Elektrons); insgesamt ist also die *Beweglichkeit proportional zur mittleren freien Weglänge*.

Das ist eine ziemlich schlechte Nachricht für die Leitfähigkeit, denn das setzt der Beweglichkeit und damit der Leitfähigkeit deutliche Grenzen: Kristalldefekte kann man nur bei Silizium-Einkristallen komplett vermeiden (wir erinnern uns z. B. an typische Versetzungsdichten in Kristallen), aber selbst im ansonsten perfekten Kristall gibt es bei endlichen Temperaturen jede Menge Gitterschwingungen, und die begrenzen durch Stoßwirkungen die freie Weglänge für die Elektronen. Das läßt sich auch nicht durch materialtechnische Tricks umgehen, denn jegliche Veränderung des Materials führt letztlich zu mehr Defekten. (Diese Aussage sollten wir uns für später merken, denn sie wird bei den Halbleitern noch mal sehr wichtig sein.)

Und es gibt noch eine schlechte Nachricht – aber zum Glück ist sie nur auf den ersten Blick schlecht: Wenn man die obigen Gleichungen für die Leitfähigkeit einem „Realitäts-Check“ unterzieht, indem man die gemessenen Leitfähigkeiten mit ihrer Hilfe in Stoßzeiten und freie Weglängen umrechnet, kommt Unsinn heraus – wenn man dabei, wie wir es in der Übungsaufgabe tun werden, klassisch rechnet (was der Denkweise entspricht, der diese Gleichungen entsprungen sind). Elektronen sind aber keine klassischen Teilchen, sondern Fermionen, für die insbesondere der Gleichverteilungssatz nicht gilt. Statt dessen gilt für sie die Fermiverteilung, und auch die Unterscheidung nach erlaubten und nicht erlaubten Zuständen haben wir bislang nicht berücksichtigt. Das alles ist nun fällig; daher „sammeln“ wir zunächst alles ein, was wir bislang über die quantenmechanische Behandlung von Elektronen gelernt haben.

8.1.3 Die elektrische Leitfähigkeit – jetzt aber richtig

Schauen wir uns zunächst ein Metall quantenmechanisch an:



Den linken Teil der Abbildung kennen wir aus Abschnitt 2.3.1, den Teil mit der Zustandsdichte haben wir im Abschnitt 5.3.1 besprochen (zumindest im Prinzip, aber ohne ein Bildchen dazu), und die Besetzungswahrscheinlichkeit hatten wir im Abschnit 5.3.2 mit vertauschten Achsen kennengelernt. Wie die Zustandsdichte genau aussieht, ist unerheblich (bei Bedarf kann man sie messen oder in einer numerischen Simulation berechnen); entscheidend für das Metall ist allein die Tatsache, daß es in dem Band, das aus den atomaren 3s-Zuständen resultiert, genau doppelt so viele Zustände wie Elektronen gibt. Es sind also in dem Band nur die Hälfte der Zustände tatsächlich besetzt; welche das konkret sind, bestimmt die Fermi-Verteilung (rechts im Bild schematisch gezeigt; die Energieachse zeigt natürlich nach oben).

Was bedeutet das alles für die elektrische Leitfähigkeit? Was bekommen wir durch die quantenmechanische Herangehensweise besser hin als zuvor bei der klassischen Betrachtungsweise? Es gilt weiterhin, daß die Bewegung der Elektronen unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes bedeutet, daß diese ein klein wenig mehr Energie bekommen – was aber nur möglich ist, wenn sie auf einen *freien* Platz bei höherer Energie wechseln können. Daraus folgt, daß nur diejenigen Elektronen zur Leitfähigkeit beitragen können, die sich auf den energetisch höchsten Plätzen befinden, denn nur dort gibt es freie Nachbarplätze. Die anderen Elektronen können keine Energie aufnehmen und tragen daher *nicht* zur Leitfähigkeit bei. Allgemein gilt:

Nur Elektronen im Aufweichungsbereich der Fermiverteilung sind „handlungsfähig“.

Im Vergleich zur klassischen Betrachtungsweise unterscheidet sich die quantenmechanische Herangehensweise in zwei wichtigen Punkten (was dafür sorgt, daß die obigen Gleichungen bei der Interpretation gemessenener Leitfähigkeiten auf sinnvolle Werte für Stoßzeiten und freien Weglängen führen): Zum einen sind viel weniger Elektronen an der Stromleitung betei-

ligt, und zum anderen haben diese wesentlich höhere Energien. Beides hängt direkt mit den „erlaubten“ Zuständen und also der Bandstruktur zusammen. Allgemein gilt:

Die Bandstruktur der Elektronen bestimmt die elektronischen Materialeigenschaften.

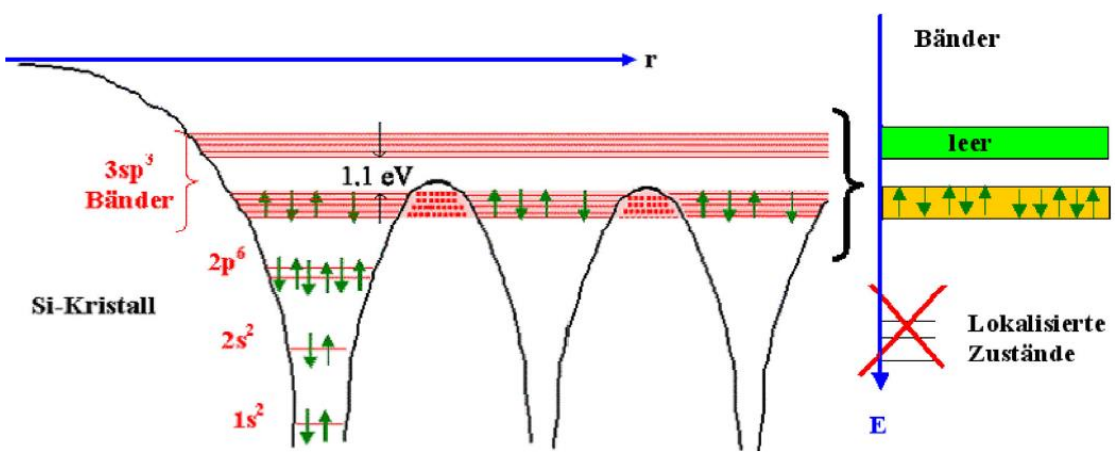
Daher werden wir uns nun ausführlich mit der Bandstruktur der Elektronen beschäftigen.

Unterkapitel 8.2: Elektronenwellen und Bandstruktur

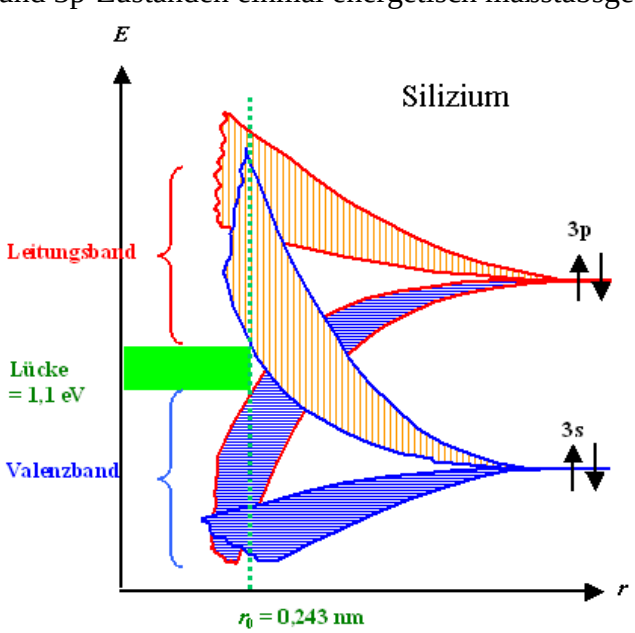
Dieses Unterkapitel ist einerseits sehr fundamentaltheoretisch und sehr umfangreich, andererseits ist nur sehr wenig davon essentiell. Die Ausführlichkeit dient nur dazu, um einmal im Detail gesehen zu haben, wo das alles herkommt; merken muß man sich das meiste davon nicht. Damit Sie schon mal wissen, wohin die Reise hier letztlich führt: Ein zentrales Ergebnis dieses Unterkapitels ist der Unterschied zwischen „direkten“ und „indirekten“ Halbleitern.

8.2.1 Elektronenwellen im idealen Kristall

Schauen wir uns nun einen Halbleiter quantenmechanisch an; „natürlich“ ist es Silizium:



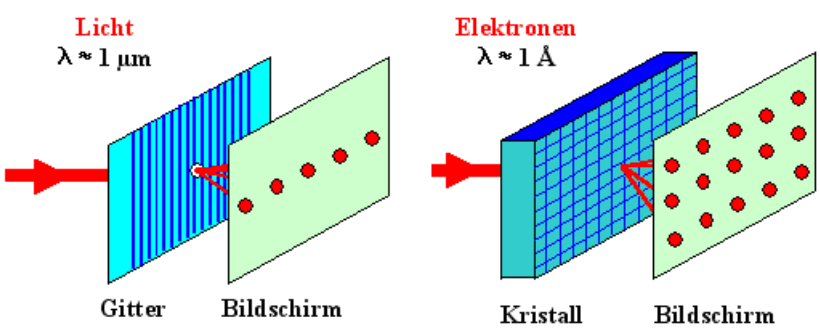
Den linken Teil hatten wir im Abschnitt 2.3.1 als Beispiel für eine kovalente Bindung. In Zukunft interessieren wir uns nur noch für die beiden $3sp^3$-Bänder und lassen den Rest weg; dann bleibt von der Bandstruktur nur das rechts gezeigte Schema übrig. Wie schematisch die Darstellung hier ist, wird deutlich, wenn man sich das Zustandekommen der beiden Bänder aus den atomaren 3s- und 3p-Zuständen einmal energetisch maßstabsgetreu anschaut:



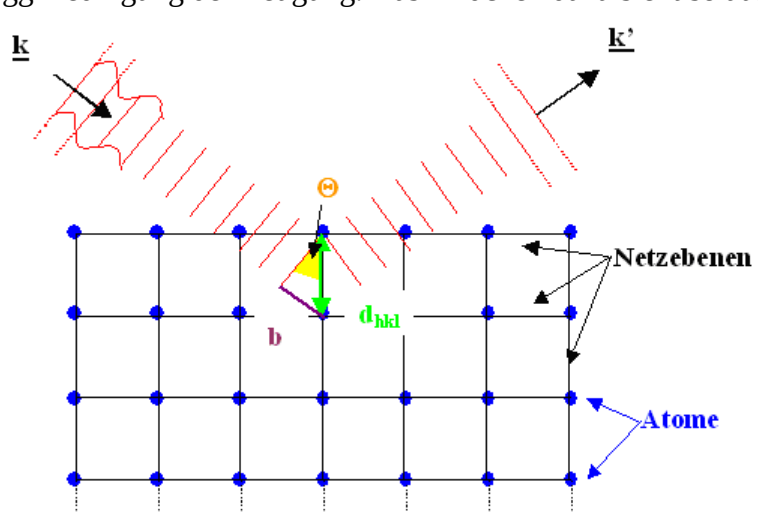
Weil beide Bänder (ober- und unterhalb der Bandlücke = des Bereichs auf der Energieachse ohne elektronische Zustände) für uns relevant sind, bekommen sie eigene Namen: Das obere Band ist das **Leitungsband**, das untere das **Valenzband**. Die Größe der Bandlücke kann Bruchteile von eV oder mehrere eV betragen; sie ist ein wichtiger Materialparameter. Diesen Wert für ein vorgegebenes Material auszurechnen, ist mit den fortgeschrittenen numerischen Methoden der Vielteilchen-Quantenmechanik heutzutage keine sonderlich schwierige Angelegenheit mehr (höchstens langwierig, wenn sehr viele Atome zu berücksichtigen sind). Gemessen werden kann die Größe der Bandlücke meist sogar recht einfach; später mehr dazu.

Quantenmechanisch betrachtet, verhalten sich die Elektronen wie Wellen; die zugehörige Wellengleichung ist die Schrödingergleichung. Wir kennen schon die Lösungen dieser Gleichung für ein Elektron, das in einem Kasten eingesperrt ist (siehe den Abschnitt 2.3.3 sowie die Übungsaufgabe 7 zum Tunneleffekt): Es sind ebene Wellen, mit unterschiedlichem Wellenvektor $\underline{k}$; die zugehörige Energie des Elektrons ist $\hbar^2 k^2/(2m)$, was nach de Broglie wegen $\underline{p} = \hbar\underline{k}$ eine rein kinetische Energie ist: $E_{\text{kin}} = p^2/(2m)$. Allerdings haben nur freie Teilchen eine rein kinetische Energie; hingegen sind die Elektronen im Kristall nicht frei: Sie sind im Kristall „eingesperrt“, und dort gibt es viele „Dinge“, mit denen sie wechselwirken. Weil aber die Coulomb-Potentialtrichter im Kristall *periodisch* angeordnet sind, werden die von sich aus bereits periodischen ebenen Wellen nur leicht modifiziert. Daher sind die freien Elektronen eine gute Näherung für die tatsächlich im Kristall befindlichen Leitungselektronen.

Es gibt aber einen Effekt, der besonders betrachtet werden muß: Eine Welle, die sich durch eine periodische Struktur bewegt, wird daran gebeugt – und das gilt auch für Elektronenwellen. Zur Erinnerung: Links die Beugung von Licht an einem optischen Gitter, rechts die Beugung von Materiewellen an einem Kristallgitter.



Für unsere Elektronen ist entscheidend, 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. Das Bildchen dazu sieht so aus:

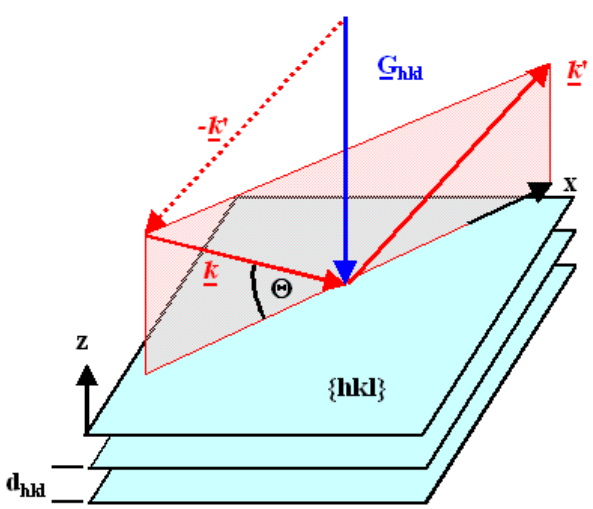


Die einfallende Welle hat den Wellenvektor $\underline{k}$, die gebeugte $\underline{k}$', mit gleicher Wellenlänge λ. Weil die einfallende Welle von allen Atomen als Kugelwelle gestreut wird, tritt die gebeugte Welle nur bei *konstruktiver Interferenz sämtlicher Streuwellen* auf. Das funktioniert nur, wenn zum einen „Einfallswinkel gleich Ausfallswinkel" ist und zum anderen der Gangunterschied $2b$ zwischen den an zwei benachbarten Netzebenen gestreuten Wellen genau ein Vielfaches der Wellenlänge beträgt. Den Netzebenenabstand d_{hkl} können wir aus den Miller-Indizes berechnen (siehe Abschnitt 3.1.2 sowie die Übungsaufgabe 11). Aus $b = d_{hkl} \sin(\Theta)$ und $2b = n\lambda$ ergibt sich für die Winkel Θ_B, bei denen Reflexion stattfindet, die **Bragg-Bedingung**

$$\mathbf{2\, d_{hkl} \sin(\Theta_B) = n\lambda.}$$

Weil *nur* bei diesen Winkeln Reflexion stattfindet, läuft eine Welle *unverändert* durch den Kristall, wenn diese Bedingung *nicht* erfüllt ist. **Ein Elektron, für das die Bragg-Bedingung *nicht* gilt, spürt nichts von den anwesenden Atomen!** Speziell können für $n\lambda > 2d_{hkl}$ keine Lösungen existieren, d. h. für Wellenlängen, die größer sind als zweimal die Gitterkonstante a, gibt es keine Möglichkeit der konstruktiven Interferenz. Wir werden bald sehen, daß dieses Nichts-von-den-Atomen-Spüren *fast alle* für uns relevanten Elektronen betrifft.

Vektoriell ausgedrückt, bedeutet die hier betrachtete elastische Streuung (= keine Energieänderung), daß $|\underline{k}| = |\underline{k}'|$. Im einfachsten Fall gilt der Zusammenhang $\underline{k} - \underline{k}' = \underline{G}$, wobei der Vektor $\underline{G}$ das Gitter und seine Beugungseigenschaften repäsentiert. Wichtig: Genau wie die Wellenvektoren hat der Vektor $\underline{G}$ die Maßeinheit m^{-1} und ist also kein gewöhnlicher Vektor. Das Bildchen dazu sieht so aus:



Nehmen wir als z-Richtung die Senkrechte auf der betrachteten Ebenenschar und legen die x-Richtung in die Richtung, in der $\underline{k}$ von der Senkrechten abweicht, so haben wir (weil die y-Komponente keine Rolle spielt, lassen wir sie einfach weg):

$$\begin{pmatrix} G_x \\ G_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_x \\ k_z \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} k'_x \\ k'_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ k \cdot \sin\Theta + k \cdot \sin\Theta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 2k \cdot \sin\Theta \end{pmatrix}$$

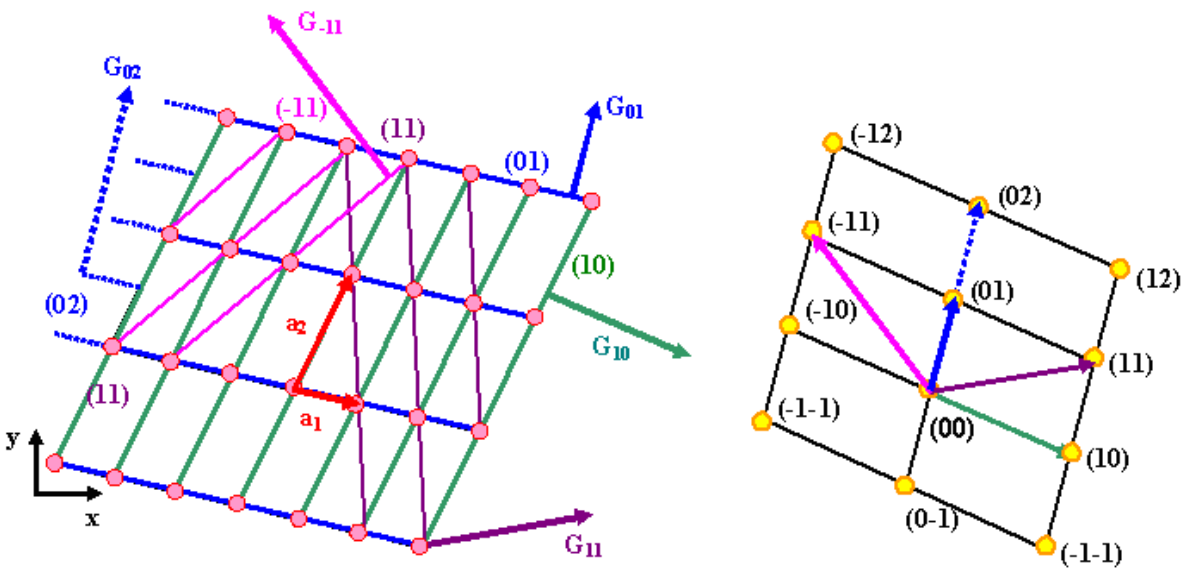
Für $\sin(\Theta)$ verwenden wir die Bragg-Bedingung (mit $n = 1$, weil sich die Bedingung nur dann auf die Ebenen {hkl} bezieht), und wir schreiben die Wellenlänge als $\lambda = 2\pi/k$. Damit ist $G_z = 2\pi/d_{hkl}$. Insgesamt gilt also für die elastische Beugung am Gitter: $|\underline{\boldsymbol{k}}| = |\underline{\boldsymbol{k}}'|$ und $\underline{\boldsymbol{k}} - \underline{\boldsymbol{k}}' = \underline{\boldsymbol{G}}_{hkl}$. Der Vektor $\underline{G}_{hkl}$ steht senkrecht auf der Ebenenschar {hkl}, seine Länge ist proportional zum reziproken Abstand der Ebenen: $|\underline{G}_{hkl}| = 2\pi/d_{hkl}$. **Eine Welle mit dem Wellenvektor $\underline{\boldsymbol{k}}$ wird an der Ebenenschar{hkl} *nur dann* gebeugt, falls diese Gleichungen erfüllt sind.**

Was bedeuten nun die Eigenschaften der $\underline{G}_{hkl}$ für unsere Elektronenwellen im Kristall?

8.2.2 Brillouin-Zonen und stehende Elektronenwellen

Was wissen wir über die für die Beugung am Gitter entscheidenden Vektoren $\underline{G}_{hkl}$? Weil diese Vektoren genau wie die Wellenvektoren $\underline{k}$ die Einheit m^{-1} haben, liegen sie in einem eigenen Raum. Konstruieren wir zu allen möglichen Netzebenen {hkl} eines gegebenen Gitters den jeweiligen Vektor $\underline{G}_{hkl}$ und tragen all diese Vektoren in ihrem eigenen Raum von dem gemeinsamen Ursprung aus auf, so definieren die Endpunkte aller dieser Vektoren ebenfalls ein Gitter. Dieses Gitter nennen wir das **reziproke Gitter**, die Vektoren $\underline{G}_{hkl}$ heißen **reziproke Gittervektoren**. Die Bezeichnung „reziprok" erklärt sich aus der reziproken Einheit m^{-1}.

Das reziproke Gitter läßt sich in eineindeutiger Weise aus den Raumgitter konstruieren; es ist vollkommen äquivalent zum Raumgitter, d. h. es enthält dieselbe Information. Für alle Phänomene, die sich mit Wellen in Kristallen befassen, ist aber das reziproke Gitter viel wichtiger als das Raumgitter, weil es die Grundlage für die zugehörige Mathematik bildet. Daher schauen wir uns jetzt näher an, wie man zu diesem Gitter kommt:

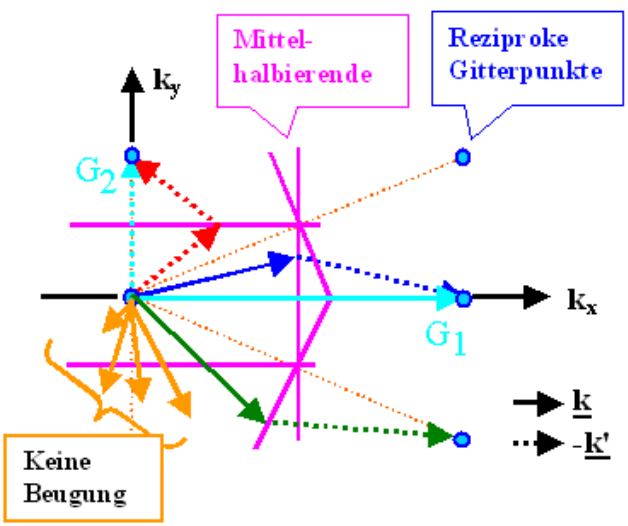


Die der rosafarbenen Punkte auf der linken Seite bilden das (Orts-)Raumgitter (hier zweidimensional). Als Beispiele für „Ebenenscharen" sind Scharen paralleler Geraden eingezeichnet; jede Schar hat eine eigene Farbe. Auf einer Ebene wird der erste reziproke Gittervektor konstruiert und eingezeichnet. Länge und Richtung können wir (noch) willkürlich wählen, die restlichen müssen sich an die damit definierte Skala halten. Wiederholen wir die Prozedur auf den restlichen Ebenen (wobei wir darauf achten, ein rechtshändiges System zu konstruieren), so bekommen wir einen Satz von Vektoren, die 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.

Nun zu den Elektronenwellen im Kristall (d. h. den Kristallelektronen): Falls ihr Wellenvektor die Bragg-Bedingung erfüllt, werden sie am Kristallgitter gebeugt. Genau für diese Wellenvektoren interessieren wir uns besonders, denn die zugehörigen Elektronen werden in ihrem Verhalten von dem freier Teilchen abweichen. Die betroffenen Wellenvektoren nennen wir $\underline{k}_{Br}$ (warum, wird später erklärt). Schön wäre eine simple Formel (oder eine anschauliche Konstruktion), mit der man die $\underline{k}_{Br}$ für ein gegebenes Gitter aus der Menge aller möglichen Wellenvektoren $\underline{k}$ heraussieben könnte. Diese $\underline{k}$ befinden sich im reziproken Raum; von dem kennen wir bislang ja nur die speziellen Vektoren $\underline{G}_{hkl}$, die das reziproke Gitter aufspannen, aber zwischen diesen Gitterpunkten ist noch viel Platz – so wie im „normalen" Raum (auch direkter Raum oder Ortsraum genannt) viel Platz zwischen den „normalen" Gitterpunkten ist.

Was sagen uns nun die bekannten Beugungs-Bedingungen $\underline{k} - \underline{k}' = \underline{G}_{hkl}$ und $|\underline{k}| = |\underline{k}'|$ über die gesuchten Vektoren $\underline{k}_{Br}$? Schreiben wir die erste Gleichung als $\underline{k} + (-\underline{k}') = \underline{G}_{hkl}$, sagt uns die zweite Gleichung, daß wir zwei Vektoren addieren, die gleich lang sind. Das bedeutet anschaulich, daß wir vom Ursprung des reziproken Raumes starten und nach zwei gleich weiten Schritten bei einem Punkt des reziproken Gitters landen. Also sind alle als erster Schritt dienende Wellenvektoren $\underline{k}$, mit denen das klappt, die gesuchten $\underline{k}_{Br}$.

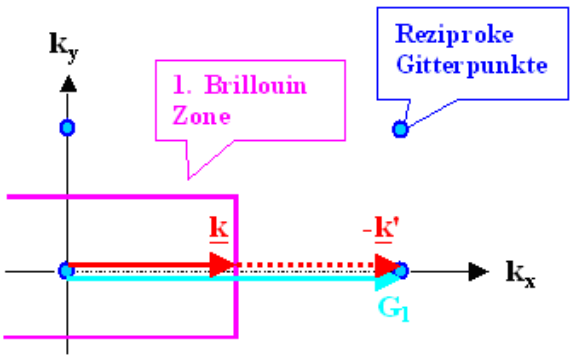
Aus der Bedingung, daß die beiden Schritte gleich lang sind, folgt sofort, daß der erste Schritt auf der Mittelhalbierenden endet, die man auf der Strecke zum zugehörigen Endpunkt $\underline{G}_{hkl}$ errichtet; bei allen anderen klappt das nicht. Zweidimensional sieht das so aus:



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. Das kleinstmögliche dieser Polyeder ist die Elementarzelle (diesen Begriff hatten wir im Abschnitt 3.1.1 kennengelernt) des reziproken Gitters, es bekommt den Namen „**erste Brillouin-Zone**“, abgekürzt „**1. BZ**“ (Aussprache: [bʁilwɛ̃]). Setzt man das Mittelhalbierenden-Rezept konsequent fort, kommt man zu den höheren Brillouin-Zonen; dabei zählt als nächsthöhere Zone nur das, was neu hinzukommt (Zählung von innen nach außen). Wie diese Zonen für das bcc- und das fcc-Gitter aussehen, ist im Online-Skript gezeigt.

Wichtig: Wegen der Beugung, die bei den $\underline{k}$-Vektoren auftritt, die auf dem Rand einer der Brillouin-Zonen liegen (daher die Bezeichung $\underline{k}_{Br}$), gilt für die Kristallelektronen nicht mehr die Kugelsymmetrie des freien Elektronengases, sondern die des Kristallgitters, d. h. im Kristall hängen die Eigenschaften der Elektronen von der Richtung ihres Wellenvektors ab. Das bedeutet insbesondere für die Energie der Elektronen, daß die Funktion $E(\underline{k})$ an allen Stellen $\underline{k} = \underline{k}_{Br}$ von der quadratischen Beziehung abweicht, die für freie Elektronen gilt. [Zur Erinnerung: Bei freien Elektronen ist $E = E_{kin} = \hbar^2 k^2/(2m)$, d. h. für sie ist $E(\underline{k})$ eine Parabel.] **Diese Funktion $E(\underline{k})$ ist die Bandstruktur der Elektronen**, von der wir bereits wissen, daß sie von zentraler Bedeutung ist – denn sie bestimmt die elektronischen Materialeigenschaften.

Was passiert mit der Energie eines Elektrons mit $\underline{k} = \underline{k}_{Br}$, das also am Gitter gebeugt wird? Dazu betrachten wir den Fall einer Welle, die im obigen Bild in $\underline{G}_1$-Richtung läuft und die Bragg-Bedingung erfüllt. Das bedeutet, daß es dann eine gebeugte Welle mit dem zugehörigen Wellenvektor $\underline{k}'$ gibt. Aber genau dieser Wellenvektor $\underline{k}'$ erfüllt dann auch die Bragg-Bedingung, und zwar mit dem ***ursprünglichen*** Vektor $\underline{k}$ als Wellenvektor der zugehörigen gebeugten Welle – und das bedeutet, daß ständig hin- und rückgebeugt wird. Hier das Bildchen dazu:



Für diesen speziellen Fall (Wellenvektor $\underline{k} = \underline{k}_{Br}$ wie oben gezeigt auf der k_x-Achse) gilt also, daß $\underline{G}_1/2$ der Vektor der einen und $-\underline{G}_1/2$ der Vektor der anderen Welle ist. Die Wellenfunktion für diese hin und her gebeugten Elektronen ergeben sich konsequenterweise durch eine Überlagerung der Wellenfunktionen der hin- und rücklaufenden Wellen. Das Ergebnis der Überlagerung zweier in entgegengesetzte Richtungen laufender ebener Wellen gleicher Wellenlänge ist eine **stehende Welle**. Rechnerisch ist die Überlagerung der beiden einzelnen Wellen sowohl als Summe wie als Differenz möglich, denn beides liefert eine Lösung für die Schrödingergleichung:

$$\psi^{+} \propto \exp\left(i \cdot \frac{G}{2} \cdot x\right) + \exp\left(-i \cdot \frac{G}{2} \cdot x\right)$$

$$\psi^{-} \propto \exp\left(i \cdot \frac{G}{2} \cdot x\right) - \exp\left(-i \cdot \frac{G}{2} \cdot x\right)$$

Den Unterschied zwischen diesen beiden Wellen erkennt man sofort, wenn man jeweils die zugehörige Aufenthaltswahrscheinlichkeit berechnet:

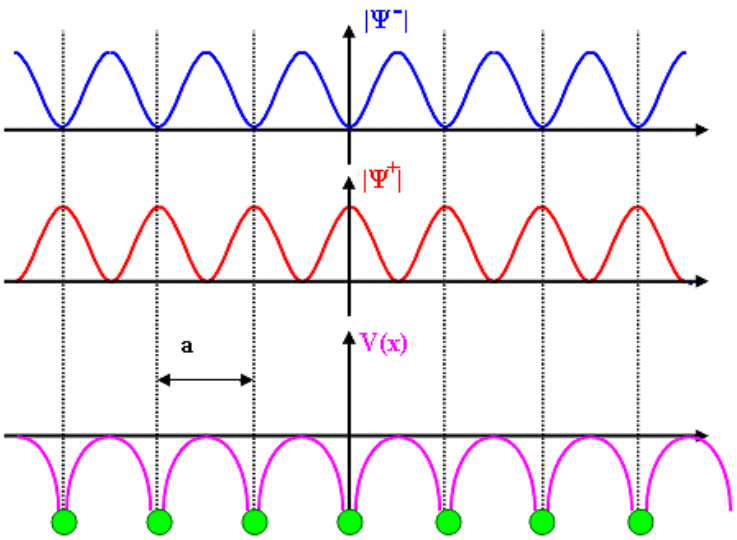
$$|\psi^{+}|^2 \propto \cos^2\left(\frac{G}{2} \cdot x\right) \qquad |\psi^{-}|^2 \propto \sin^2\left(\frac{G}{2} \cdot x\right)$$

Das bedeutet, daß es Maxima und Minima der Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die Elektronen gibt, deren Wellenvektoren die Bragg-Bedingung erfüllen – im Unterschied zu all den Elektronen, die von der Beugung nichts merken, denn deren Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist nach wie vor überall konstant. Für die Stellen, bei denen die Maxima/Minima liegen, gilt:

Maxima der ψ^{+}-Elektronen: $x^{+}_{max} = \frac{2n\,\pi}{G}$ n = 0, 1, 2, 3, ...

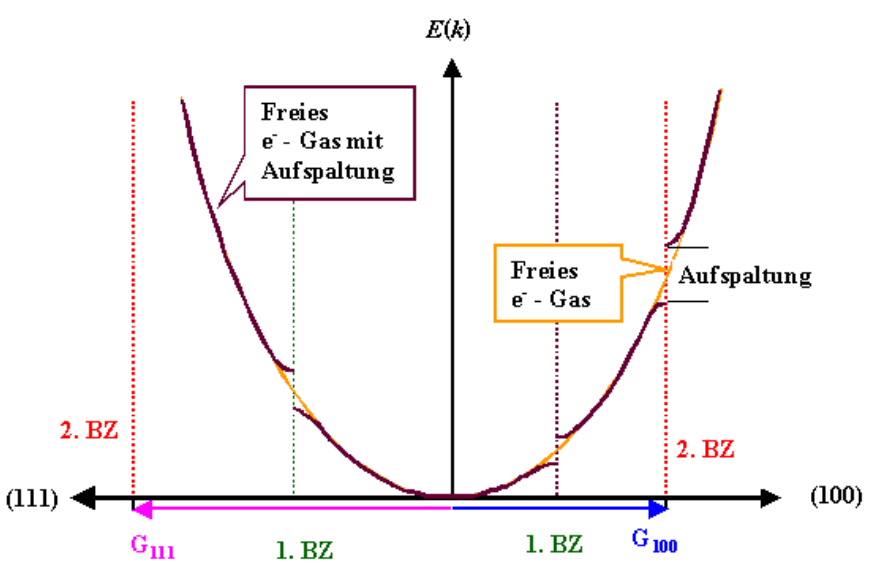
Maxima der ψ^{-}-Elektronen: $x^{-}_{max} = \frac{(2n+1)\pi}{G}$ n = 0, 1, 2, 3, ...

Um zu veranschaulichen, was das für eine Konsequenz bezüglich der Energie des Elektrons hat, betrachten wir den ersten reziproken Gittervektor in einem kubischen Gitter, $\underline{G}_{100}$. Dessen Betrag ist $|\underline{G}_{100}| = 2\pi/a$, mit der Gitterkonstante a. Damit erhalten wir als Orte maximaler Aufenthaltswahrscheinlichkeit der beiden Typen von Elektronen: $x_{max}^{+} = n \cdot a$ (n = 0, 1, 2, ...), $x_{max}^{-} = n \cdot a + a/2$ (n = 0, 1, 2, ...). Sitzt auf jeden Gitterpunkt nur ein Atom, bedeutet das, daß die Ψ^{+}-Elektronen ihre maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Ort der Atome haben, die Ψ^{-}-Elektronen genau dazwischen. Das Bildchen dazu sieht so aus (hier sind die Atome sind in Grün eingezeichnet, und die lilafarbene Kurve zeigt den tatsächlichen Verlauf der potentiellen Energie $V(x)$ entlang einer <100>-Richtung):



Weil die Elektronen nun das atomare Potential „spüren“, ist ihre Gesamtenergie nicht mehr rein kinetisch – im Gegensatz zum Fall der Laufende-Wellen-Elektronen, für die sich das atomare Potential effektiv wegmittelt. Entscheidend ist nun, daß die Potentialwerte, die sie im Mittel spüren, verschieden sind, und daher unterscheidet sich die effektive potentielle Energie der beiden Elektronensorten. Die Ψ^+-Elektronen befinden sich hauptsächlich „im Potentialtrichter“ und spüren daher die Bindungskräfte der Atome, also ist ihre Gesamtenergie leicht abgesenkt. Die Ψ^--Elektronen befinden sich dagegen hauptsächlich zwischen den Atomen, sie spüren keine oder zumindest nur stark verringerte Bindungskräfte; ihre Gesamtenergie ist daher leicht erhöht. Fazit: Die Energie für Wellenvektoren auf den Rändern der BZ nimmt *zwei* Werte an; wir haben eine **Energieaufspaltung bei $\underline{k} = \underline{k}_{Br}$**.

Damit ist klar: Die Funktion $E(\underline{k})$, d. h. die Bandstruktur, weicht auf jeden Fall an all den Stellen von der Parabel der freien Elektronen ab, an denen die Wellenvektoren auf den Rändern (und in deren Nähe) einer BZ liegen; für unterschiedliche Richtungen im reziproken Gitter tritt diese Abweichung an verschiedenen Stellen auf. Hier eine Prinzipskizze dazu:

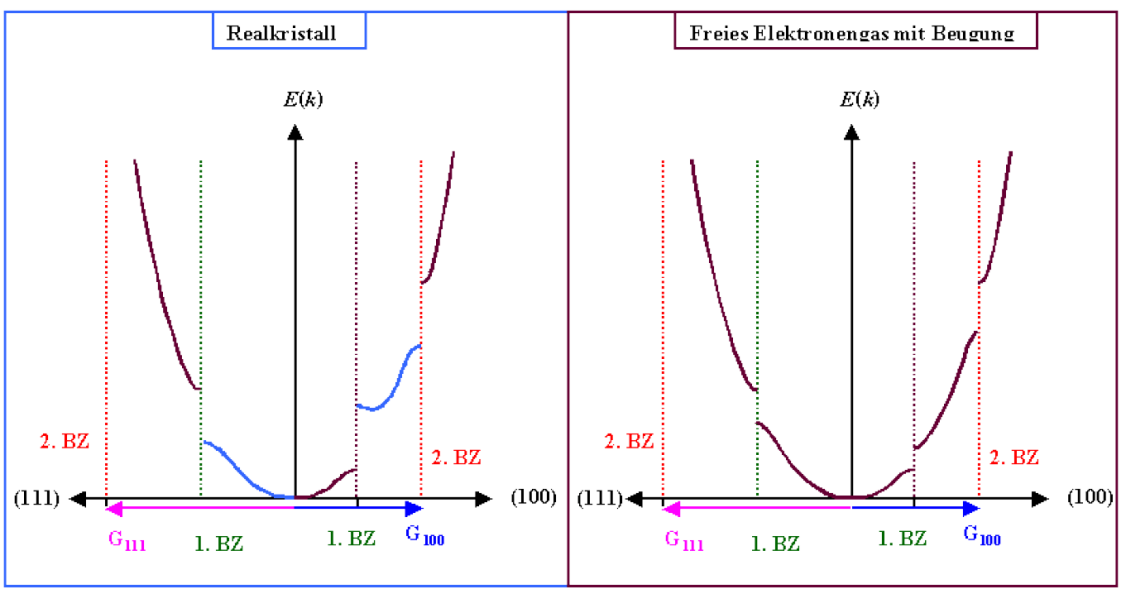


Die orangefarbene Parabel ist die Energie der quasi-freien Elektronen. An den Schnittpunkten der Parabel mit den Rändern der BZ haben wir zwei Energiewerte. Falls wir keine pathologisch-unstetige Funktion erhalten wollen, kommen wir nicht umhin, die Parabel wie gezeichnet zu modifizieren – mit der Konsequenz, daß es für die quasi-freien Kristallelektronen bestimmte Energiewerte gibt, die sie unter keinen Umständen annehmen können; wir haben im

Spektrum der möglichen Energiewerte dann eine Energielücke. Und 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 Abschnitt näher an.

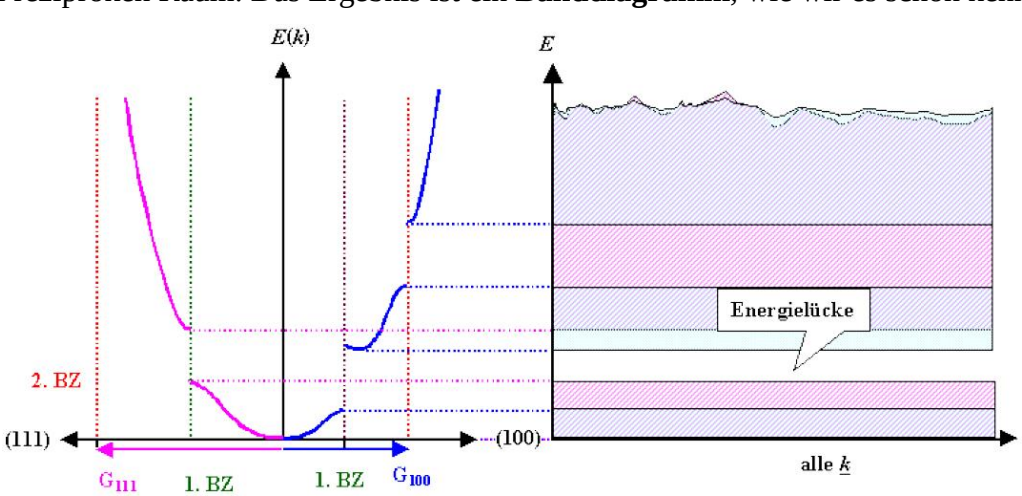
8.2.3 Bandlücke und Zustandsdichte

Bisher haben wir uns auf qualitative Überlegungen gestützt; jetzt möchen wir aber wissen, wie die $E(\underline{k})$-Bandstrukturen wirklich aussehen. Dazu fließen einige prinzipielle Erkenntnisse ein, die von den Festkörperphysikern mit harten Rechnungen bzw. mühsamen Messungen gewonnen wurden. Vergleichen wir also einmal unsere Prinzipskizze mit einem realen Verhalten:



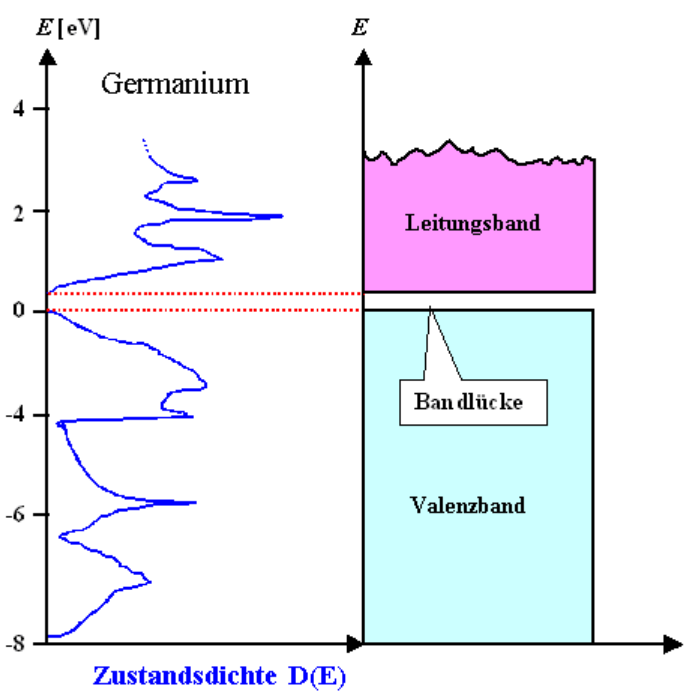
Wie man sieht, brauchen wir nur zwei, „irgendwie“ auch ohne lange Rechnung verständliche Verallgemeinerungen: Zum einen ist die Größe der Aufspaltung, d. h. die Breite der Energielücke, kristall- und richtungsspezifisch, zum anderen kann sich der genaue Verlauf der $E(\underline{k})$-Kurve kräftig von der einfachen Parabel des freien Elektronengases unterscheiden. 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.

Falls die richtigen Kurven für einen gegebenen Kristall in allen Details bekannt sind, haben wir alles, was wir brauchen – es ist aber äußerst unübersichtlich! Deshalb gehen wir zu einer stark vereinfachten Darstellung der Energien von Kristallelektronen über: Wir betrachten nur noch, welche Energiewerte erlaubt und welche verboten sind –ganz unabhängig von der Richtung im reziproken Raum. Das Ergebnis ist ein **Banddiagramm**, wie wir es schon kennen:



Wir projizieren alle erlaubten Energiewerte für alle Richtungen auf die Energieachse und unterscheiden nur zwischen „erlaubten“ und „nicht erlaubten“ Energiebereichen. Die Energielücke ist prominent zu sehen, wir nennen sie ab jetzt auch Bandlücke (bzw. im Laborslang auch „Bandgap“) und geben sie als E_G an (Index „G“ wg. „Gap“). Im Banddiagramm sieht man nicht mehhr, daß es zu jeder erlaubten Energie mehrere, ganz bestimmte $\underline{k}$-Werte gibt, aber das macht nichts, weil sie uns im Detail nicht mehr interessieren. Wir merken uns lediglich die Tatsache an sich, daß es sie gibt – sie sind nämlich die relevanten **Quantenzahlen**, anhand derer sich die einzelnen Elektronen in den Bändern im Detail unterscheiden.

Durch die Projektion auf die Energie (= Ordinatenachse) hat die Abszissenachse ihre Bedeutung verloren. Damit ist Platz für neue Bedeutungen; typischerweise findet man eine von zwei Varianten: 1.) Die Energien sind über dem Ort aufgetragen, d. h. man kann sehen, wie sich die Materialeigenschaften in einer bestimmten Raumrichtung ändern. Dies ist bei elektronischen Bauelementen relevant; wir werden es demnächst bei der Diode oder an der Oberfläche des Kristalls so machen. 2.) Die Bedeutung der Achse kann sich komplett ändern, indem man dort eine von der Energie abhängige Funktion aufträgt, so daß die Funktionswerte seitwärts gezählt werden. Das haben wir bereits zu Beginn des Abschnitts 8.1.3 bei der Fermiverteilung und der Zustandsdichte gesehen. Hier noch mal der Fall der Zustandsdichte (am Beispiel Germanium):



Die Details der Zustandsdichte interessieren uns nur selten; wir merken uns lediglich die Tatsache an sich, daß es sie gibt (und daß man sie berechnen kann). Ein Detail ist aber 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!