

7. Halbleiter

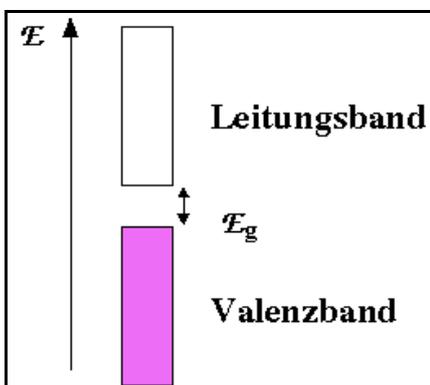
7.1. Phänomenologie

7.1.1. Einführung

Der Ausdruck "Halbleiter" deutet darauf hin, dass diese Materialien weniger gut leiten als Metalle, aber besser als Isolatoren. Mindestens genau so wichtig ist aber die Möglichkeit, die Leitfähigkeit gezielt zu beeinflussen, sowohl über die Materialeigenschaften wie auch über äußere Felder. Halbleiter haben deshalb heute eine enorme wirtschaftliche Bedeutung erhalten. Sie stellen die Grundlage der meisten elektronischen Komponenten dar. Außerdem spielen sie eine wichtige Rolle in der Optik, wo z.B. Halbleiterlaser die effizientesten und am weitesten verbreiteten Lichtquellen darstellen. Immer wichtiger wird auch die Möglichkeit, mit Hilfe von Halbleitern Licht in elektrischen Strom umzuwandeln, sowohl in Solarzellen wie auch in Detektoren wie z.B. Photodioden oder CCD Sensoren. Weitere Eigenschaften von Halbleitern sind auch die thermoelektrischen Eigenschaften, welche u.a. die Möglichkeit bieten, mit Hilfe von Halbleitern zu kühlen oder zu heizen, oder Temperaturen zu messen. In der Teilchenphysik werden Halbleiter als Detektoren verwendet.

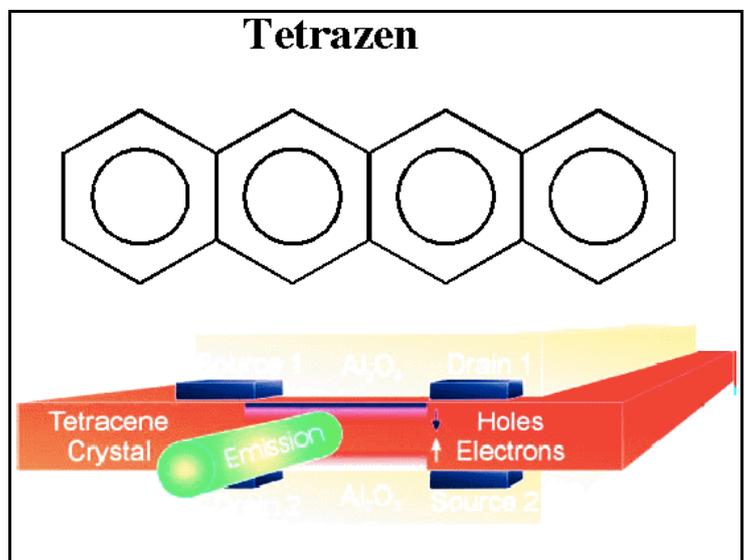
Wie im letzten Kapitel diskutiert müssen Halbleiter (wie Isolatoren) immer eine gerade Anzahl Elektronen pro Elementarzelle besitzen. Diese Bedingung ist z.B. bei den Elementen der vierten Gruppe erfüllt, wie z.B. Si oder Ge. Diese sind typische Beispiele für elementare Halbleiter. Ebenso ist die Bedingung erfüllt für Verbindungen der Gruppen III und V des Periodensystems wie GaAs, AlAs, GaN, oder InP, Verbindungen der Gruppen II und VI wie ZnS, CdTe.

Auch organische Materialien können Halbleitereigenschaften aufweisen. Ein Beispiel ist Tetracen. Allerdings wurden diese Materialien erst in den letzten Jahren entwickelt, und es ist gegenwärtig noch nicht absehbar ob sie auch praktische Bedeutung erlangen werden.



Halbleiter sind Kristalle mit einer Bandlücke, d.h. ein Band ist vollständig gefüllt und das

nächsthöhere ist leer. Das untere Band wird als Valenzband bezeichnet, das obere als Leitungsband. Am absoluten Nullpunkt sind Halbleiter deshalb Isolatoren, d.h. sie leiten keinen Strom.

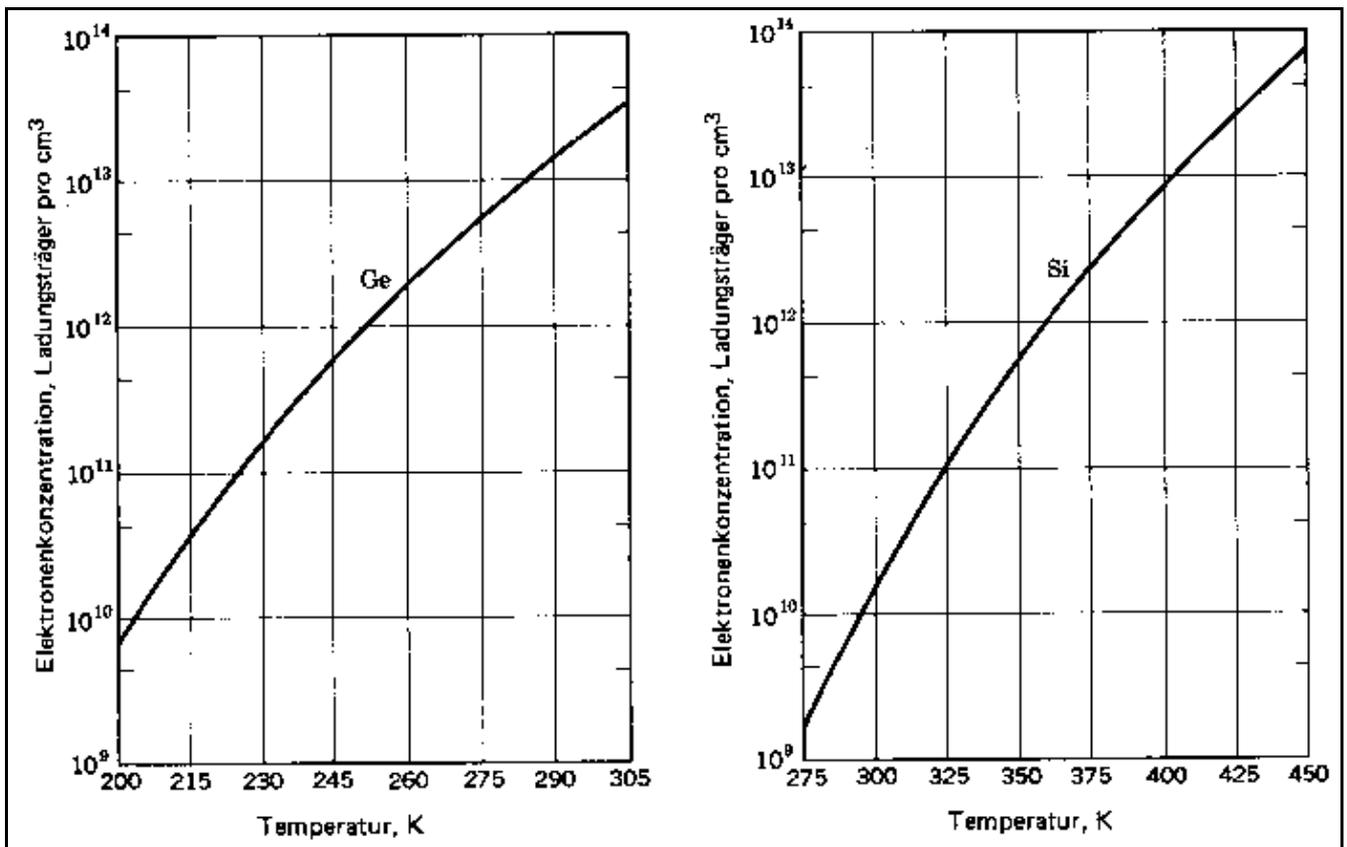


7.1.2. Ladungsträgerstatistik

Da die Bandlücke aber nur eine endliche Breite hat können bei endlichen Temperaturen einzelne Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband angeregt werden. Dabei entstehen bewegliche Ladungsträger, und zwar sowohl im Leitungsband, wo die Elektronen sich bewegen können, wie auch im Valenzband, wo Zustände frei werden, so dass benachbarte Elektronen unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes ihren Impuls ändern können. Die Anzahl der Ladungsträger, die auf diese Weise erzeugt werden, ist bestimmt durch den Boltzmannfaktor

$$e^{-E_g/k_B T}, \quad (\text{genauer: } T e^{-E_g/k_B T})$$

wobei E_g die Bandlücke darstellt.



Sie nimmt deshalb mit zunehmender Temperatur exponentiell zu. Je kleiner die Bandlücke, desto rascher die Zunahme. Bei Germanium ist die Bandlücke kleiner als bei Silizium, deshalb ist die Zunahme rascher und die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur um rund drei Größenordnungen höher als bei Silizium. Beträgt die Bandlücke z.B. 4 eV so ist die Anregungswahrscheinlichkeit 10^{-35} , d.h. praktisch null. Für eine Bandlücke von 0.25 eV hingegen beträgt der Boltzmannfaktor bei Raumtemperatur rund 1%, so dass die Ladungsträgerdichte schon fast den Wert eines Metalls erreichen kann.

Die Bandlücken der wichtigsten Halbleitermaterialien liegen im Bereich von rund einem eV. Diamant hat eine wesentlich größere Lücke und man findet deshalb erst bei Temperaturen von mehreren hundert Grad eine wesentliche Eigenleitfähigkeit. Die Bandlücke hängt auch von der Temperatur ab, sie nimmt bei zunehmender Temperatur

Kristall	Lücke	E_g, eV		Kristall	Lücke	E_g, eV	
		0 K	300 K			0 K	300 K
Diamant	<i>i</i>	5,4		HgTe ^a	<i>d</i>	-0,30	
Si	<i>i</i>	1,17	1,14	PbS	<i>d</i>	0,286	0,34 – 0,37
Ge	<i>i</i>	0,744	0,67	PbSe	<i>d</i>	0,165	0,27
α Sn	<i>d</i>	0,00	0,00	PbTe	<i>d</i>	0,190	0,30
InSb	<i>d</i>	0,24	0,18	CdS	<i>d</i>	2,582	2,42
InAs	<i>d</i>	0,43	0,35	CdSe	<i>d</i>	1,840	1,74
InP	<i>d</i>	1,42	1,35	CdTe	<i>d</i>	1,607	1,45
GaP	<i>i</i>	2,32	2,26	ZnO		3,436	3,2
GaAs	<i>d</i>	1,52	1,43	ZnS		3,91	3,6
GaSb	<i>d</i>	0,81	0,87	SnTe	<i>d</i>	0,3	0,18
AlSb	<i>i</i>	1,65	1,52	AgCl		–	3,2
SiC (hex)		3,0	–	AgI		–	2,8
Te	<i>d</i>	0,33	–	Cu ₂ O		2,172	–
ZnSb		0,56	0,56	TiO ₂		3,03	–

ab. Dies ist u.a. eine Folge der Ausdehnung des Kristalls und der dadurch abnehmenden Bindungsstärke zwischen den Atomen, wie auch der Kopplung der zunehmenden Phononenzahl.

7.1.3. Dotierung

Während bei Metallen die Leitfähigkeit abnimmt wenn das Material verunreinigt wird, ist bei Halbleitern das Gegenteil der Fall. Auch kleine Verunreinigungen können die Leitfähigkeit dramatisch verändern.

Die Figur zeigt die Ladungsträgerdichte von Germanium, das mit Antimon dotiert wurde. Je höher die Konzentration der Verunreinigungen, desto höher die Ladungsträgerdichte. Bei einer Variation der Dichte der Verunreinigungen um 3 Größenordnungen variiert der Widerstand um mehr als 10 Größenordnungen. Diese großen Unterschiede findet man allerdings nur bei niedrigen Temperaturen. Für höhere Temperaturen steigt die Leitfähigkeit in allen Fällen auf den gleichen Grenzwert an - man nennt diesen den „intrinsischen“ Wert, also die Leitfähigkeit, die das Material ohne Verunreinigungen aufweist.

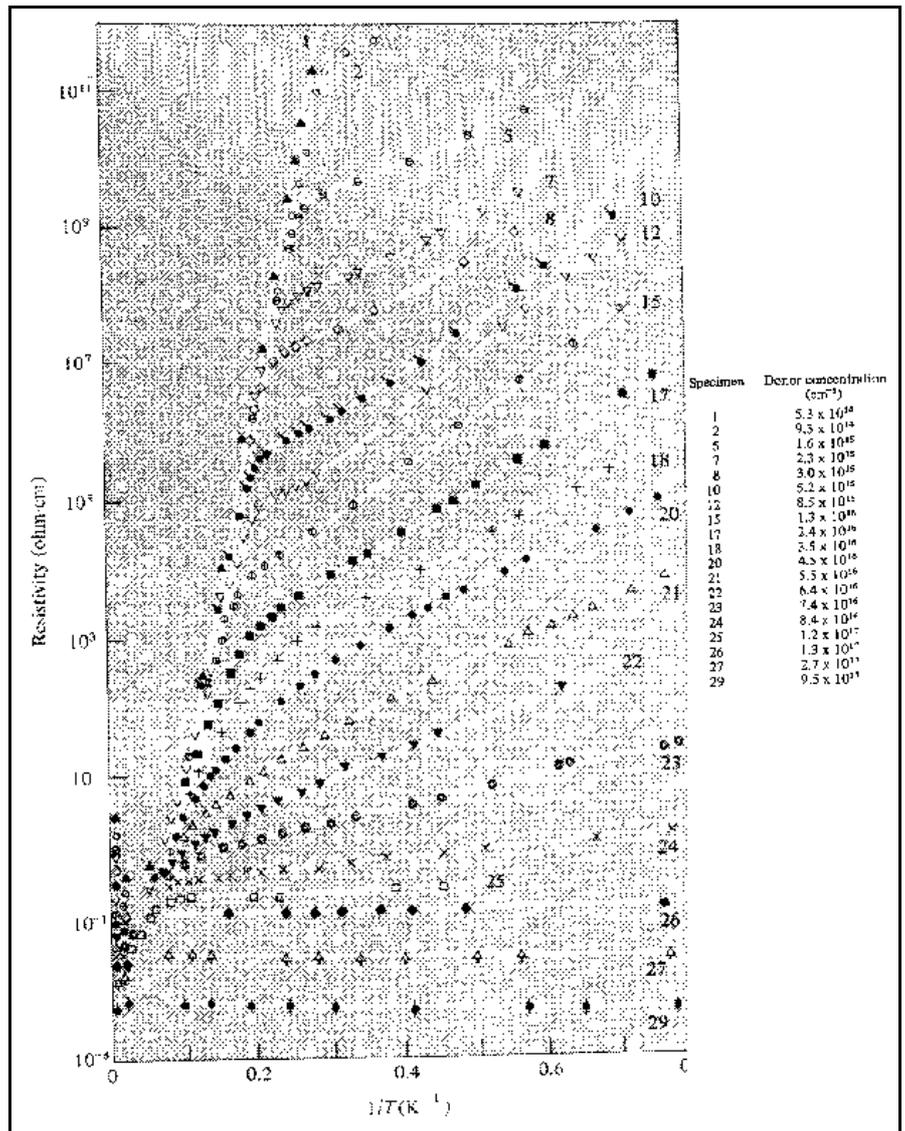
Ein weiterer interessanter Aspekt von Halbleitern sind die gemessenen Werte für die **Hallkonstante**,

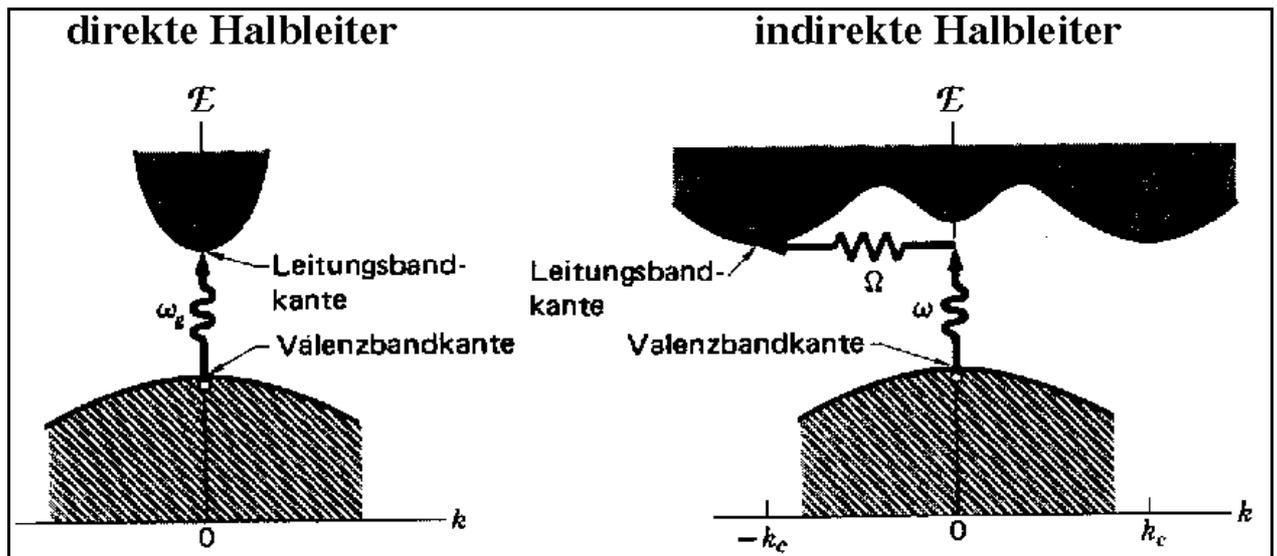
$$R_H = -\frac{1}{ne}$$

welche indirekt proportional zur Ladungsträgerdichte sein sollte. Bei Halbleitern findet man nicht nur Werte, die sehr viel größer sind als bei Metallen (wie wir es auf Grund der geringeren Ladungsträgerdichte erwarten), sie können auch **positiv** sein, was darauf hindeutet, dass der Strom nicht durch Elektronen, sondern durch positiv geladene Teilchen geleitet wird.

7.1.4. Optische Eigenschaften

Ein weiterer interessanter Aspekt ist, dass die Leitfähigkeit durch einfallendes Licht wesentlich gesteigert werden kann. Diesen Effekt, den man als **Photo-Leitfähigkeit** bezeichnet, deutet darauf hin, dass Ladungsträger nicht nur thermisch erzeugt werden, sondern auch durch Energiezufuhr über die Absorption von Photonen. Diese müssen eine Energie aufweisen, die mindestens so groß ist wie die Bandlücke. Für die Bandlücken der Halbleiter benötigt man deshalb Photonen mit einer Wellenlänge im sichtbaren oder nahen Infraroten, also ca. 500 nm bis 2 μm. Bei Silizium z.B. muss die Wellenlänge des Lichtes kleiner als 1.1 μm sein. Diese Eigenschaften, die Photovoltaik und die Photoleitfähigkeit, haben heute eine große technische Bedeutung, indem Halbleiter als Solarzellen und Detektoren für Licht zum Einsatz kommen, z.B. als Photodioden und CCD's in Kameras. Umgekehrt können Halbleiter auch Licht erzeugen; dies wird in LED's und Laserdioden benutzt.



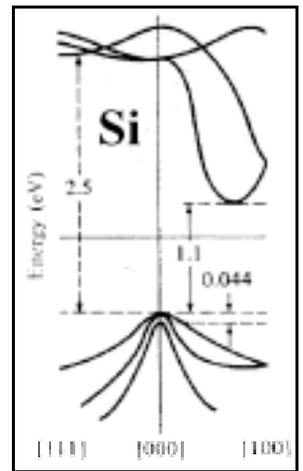


Bei der Anregung vom Valenzband ins Leitungsband muss der Impuls des Systems erhalten bleiben. Die Wellenlänge von optischem Licht ist sehr viel größer als eine typische Gitterkonstante; der Impuls $p_{\square} = \hbar k = h/\lambda$ eines optischen Photons ist deshalb klein im Vergleich zu einem typischen Impuls eines Elektrons $p_e = \hbar/a$. Die Absorption eines Photons ändert deshalb den Impuls des Elektrons kaum, er bleibt praktisch konstant. Das Elektron wechselt deshalb bei der Absorption auf einen Zustand gleicher Wellenzahl; man nennt dies einen vertikalen Übergang.

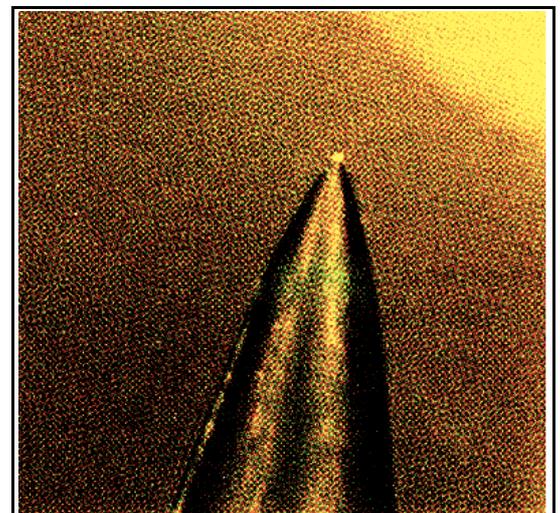
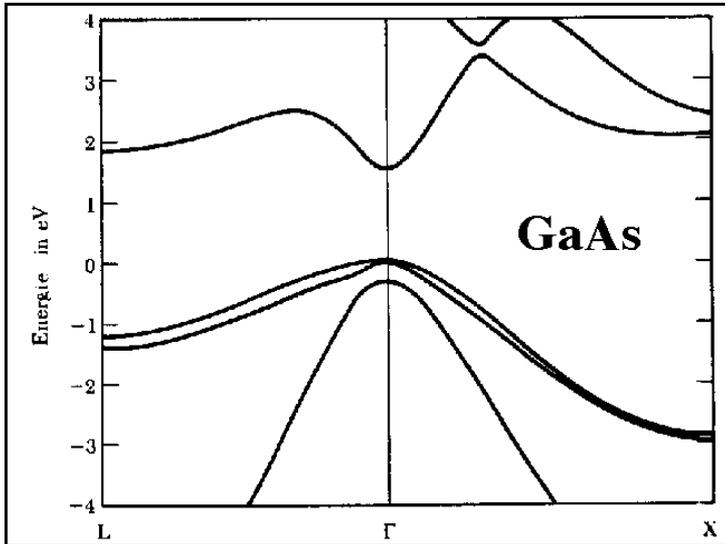
Bei Energien am Rande der Bandlücke ist dies aber nicht immer möglich. So ist es möglich, dass das Minimum des Leitungsbandes bei einem Wert $k \neq 0$ auftritt, wie hier im rechten Bild gezeigt. Photonen mit dieser Energie können somit nur dann absorbiert werden, wenn die Impulsänderung des Elektrons durch das System kompensiert werden kann. Dies geschieht normalerweise durch die Erzeugung eines Phonons mit dem richtigen Impuls, resp. durch die Vernichtung eines Phonons mit entgegengesetztem Impuls, falls diese Phononen genügend angeregt sind. Da die Energie der Phononen sehr viel kleiner ist als die Photonenenergie brauchen wir diese bei der Energieerhaltung nicht zu berücksichtigen.

Der Übergang des Elektrons in einen Zustand mit unterschiedlichem Impuls ist bei der Absorption relativ unproblematisch. Bei der Emission ist die Bedingung jedoch schwieriger zu erfüllen, da hier im allgemeinen im Valenzband kein leerer Zustand zur Verfügung steht. Man nennt diese Art von Halbleitern, bei denen das Minimum des Leitungsbandes nicht über dem Maximum des Valenzbandes liegt, **indirekte Halbleiter**. Für die elektronischen Eigenschaften ist der Unterschied nicht so wichtig, aber für die optischen Eigenschaften spielt er eine zentrale Rolle.

Silizium, z.B. ist ein indirekter Halbleiter. Das entartete Valenzband hat sein Maximum im Zentrum der Brillouin-Zone, während das Leitungsband-Minimum relativ weit vom Zentrum entfernt ist, nämlich ca. 80 % der Brillouin-Zone in Richtung 100. Aus Symmetriegründen existieren 6 äquivalente Richtungen entlang der 6 Koordinatenachsen. Wie vorhin erläutert ist in Si die Emission von Licht stark erschwert. Deshalb wird es für den Bau von Halbleiterlasern nicht verwendet.



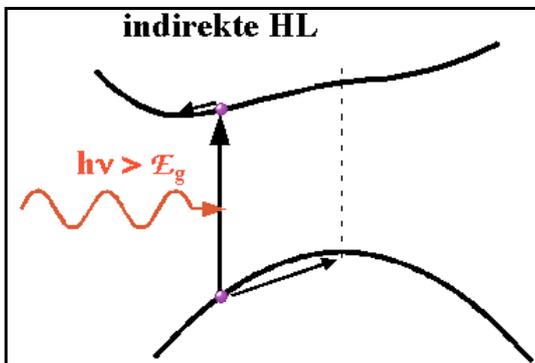
Ein typischer direkter Halbleiter, welcher hauptsächlich für optoelektronische Komponenten wie z.B. Halbleiterlaser verwendet wird, ist GaAs.



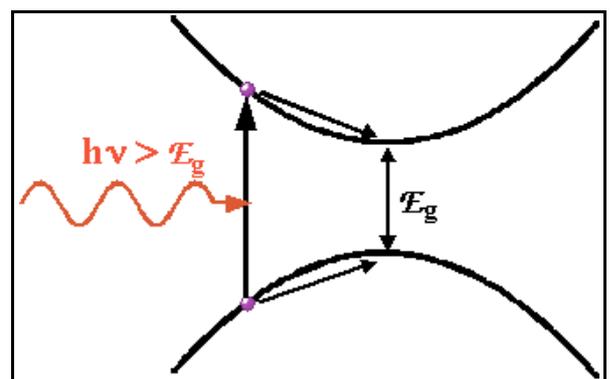
Photolumineszent angeregtes Partikelchen aus porösem Silizium auf der Spitze einer Raster-tunnelmikroskop-Nadel aus Wolfram

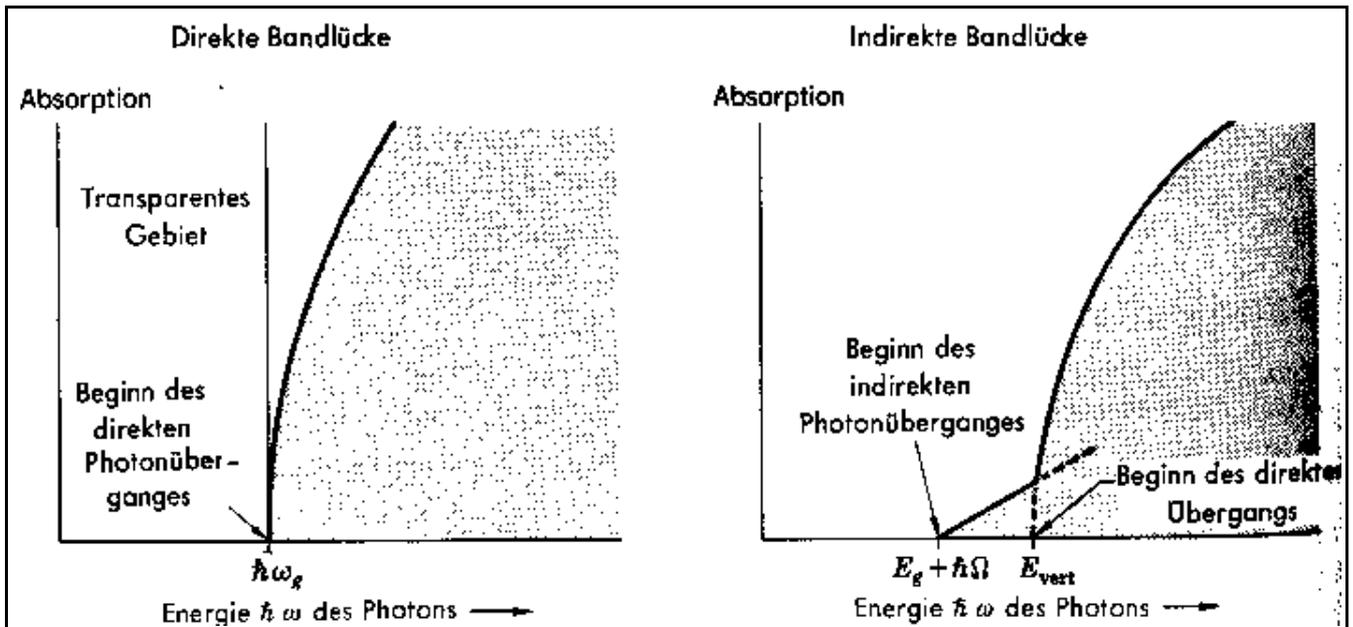
Erst seit kurzem kann man auch eine Modifikation von Si herstellen, welche leuchtet. Während man sich über den Mechanismus noch nicht ganz einig ist, scheint es dafür nötig zu sein, dass das Material auf so kleinen Skalen strukturiert ist, dass die übliche Beschreibung des Materials als unendlich ausgedehnter Kristall, die wir hier verwenden, nicht mehr gültig sind.

Natürlich können Absorptionsprozesse nicht nur an der Bandkante stattfinden, sondern auch bei höheren Photonen-Energien.



In diesem Fall wird ein Loch im Innern des Valenzbandes erzeugt, zusammen mit einem Elektron im Innern des Leitungsbandes. Diese relaxieren aber sehr rasch zum unteren, resp. oberen Ende ihrer Bänder.





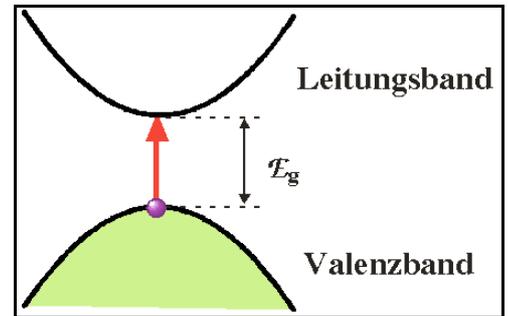
Bei einem direkten Halbleiter sieht die Absorptionskante schärfer aus als bei einem indirekten.

7.2. Dynamik der Ladungsträger

7.2.1. Löcher

Im Grundzustand ist ein Halbleiter ein Isolator: das Valenzband ist vollständig gefüllt, das Leitungsband leer. Somit existieren keine freien Ladungsträger. Der Impuls eines vollständig gefüllten Bandes ist null und da keine freien Zustände existieren können die Elektronen nicht auf äußere Felder reagieren.

Durch die Absorption von Licht können Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband gebracht werden. Damit entsteht im Leitungsband ein frei beweglicher Ladungsträger, welcher auf äußere Felder reagieren kann. Ebenso ist im Valenzband ein leerer Zustand verfügbar, welcher durch andere Elektronen besetzt werden kann, und so ebenfalls zur Leitfähigkeit beiträgt. Der Beitrag des einzelnen Elektrons im Leitungsband zur elektrischen Leitfähigkeit kann relativ leicht mit Hilfe einer halbklassischen Bewegungsgleichung beschrieben werden, da es sich um ein einzelnes Elektron handelt. Um den Beitrag des Valenzbandes zu berechnen müsste aber eigentlich die Bewegung sämtlicher Elektronen und die Besetzungszahl aller Zustände berücksichtigen – eine unlösbare Aufgabe.



Man kann jedoch den Impuls des Valenzbandes relativ leicht berechnen wenn man vom Impuls des vollständig besetzten Bandes ausgeht ($=0$) und davon den Impuls $\hbar k$ des leeren Zustandes abzieht: offenbar beträgt er $-\hbar k$. Man somit allgemein den Beitrag des Valenzbandes berechnen indem man den leeren Zustand verfolgt. Man bezeichnet ein solches fehlendes Elektron als Loch. Offenbar entstehen in einem intrinsischen Halbleiter bei der Erzeugung von Ladungsträgern durch Licht oder Wärme immer eine identische Zahl von Elektronen und Löchern.

Um das Konzept der Löcher als effektive Teilchen korrekt verwenden zu können muss man einige Regeln beachten. Zunächst muß man sich entscheiden, ob man ein Band über Löcher oder Elektronen beschreiben will. Dies ist i.a. keine Schwierigkeit: Halbleiter zeichnen sich ja dadurch aus, dass alle Bänder entweder (fast) voll oder (fast) leer (von Elektronen) sind. Volle Bänder werden sinnvollerweise als fast leere Loch-Bänder beschrieben, fast leere als fast leere Elektronen-Bänder.

$\square_h = -\square_e$: Die Summe der Wellenvektoren eines vollständig besetzten Bandes verschwindet. Fehlt ein Elektron mit Wellenvektor \square_e , so muß damit die Summe über alle besetzten Zustände gleich $-\square_e$ sein. Da wir das ganze Band als leer, abgesehen von einem einzelnen Loch beschreiben möchten, muß dieses den Wellenvektor $\square_h = -\square_e$ haben.

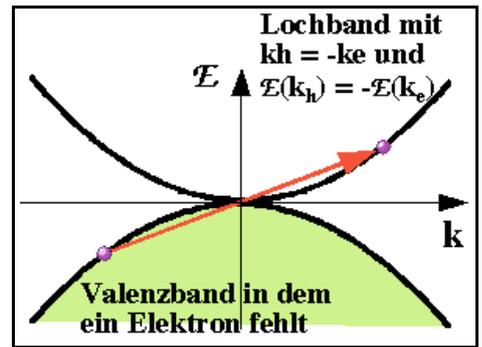
$\mathcal{E}_h = -\mathcal{E}_e$: Wir setzen den Energienullpunkt an die Oberkante des Bandes. Die Energie des Systems ist dann um so höher je niedriger die Energie des entfernten Elektrons war.

Dadurch ergibt sich, dass die Dynamik des Lochs am besten diskutiert werden kann, wenn wir das beinahe gefüllte Valenzband ersetzen durch ein beinahe leeres Lochband, welches am Scheitelpunkt des Valenzbandes gespiegelt ist.

$m_h = -m_e$: Die Masse eines Ladungsträgers ist proportional zur Krümmung des Bandes (siehe unten). Diese ist für das Lochband gerade das Inverse der Krümmung des Valenzbandes. Die effektive Masse des Elektrons an der Oberkante des Bandes ist negativ, so dass die Masse m_h des Lochs positiv wird.

$v_h = v_e$: Da sowohl Impuls wie Masse ihre Vorzeichen wechseln bleibt die Geschwindigkeit gleich.

Mit diesen Regeln folgt, dass die Bewegungsgleichung für das Loch gerade derjenigen für ein positiv geladenes Teilchen entspricht.

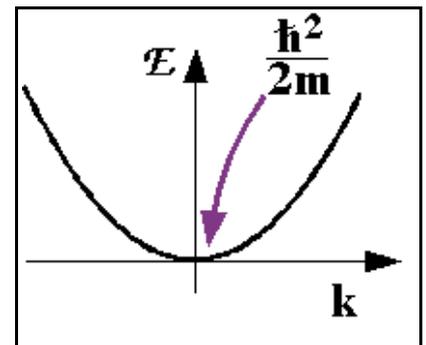


7.2.2. Effektive Masse und Bandkrümmung

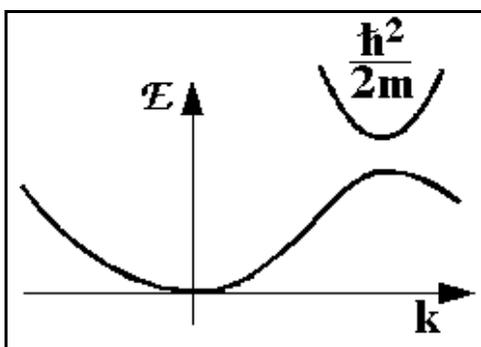
Die Energie von freien Elektron ist gegeben durch die kinetische Energie

$$E = \hbar^2/2m k^2 ,$$

d.h. die Energie ist eine quadratische Funktion des Wellenvektors, wobei der Proportionalitätsfaktor und damit die Krümmung der Kurve durch die Masse des Elektrons bestimmt wird. Die (inverse) Masse eines Elektrons kann somit aus der Dispersionsrelation berechnet werden als



$$1/m = 1/\hbar^2 d^2E/dk^2.$$



Aufgrund der Kopplung der Elektronen an das periodische Potenzial des Gitters ändert sich die Krümmung des Bandes, insbesondere in der Nähe der Zonengrenze. Dies bedeutet, dass obige Beziehung in dieser Form nicht allgemein gelten kann. Insbesondere am Rand der Brillouinzone wo durch die Kopplung an das periodische Potenzial eine Bandlücke entsteht, ergeben sich Abweichungen. Man korrigiert dies häufig so, dass man diese Beziehung postuliert und die Masse als eine Variable betrachtet: Das Elektron, resp. Loch erhält eine effektive Masse. Die Änderung widerspiegelt den Einfluß des Gitters auf die Dynamik der Ladungsträger.

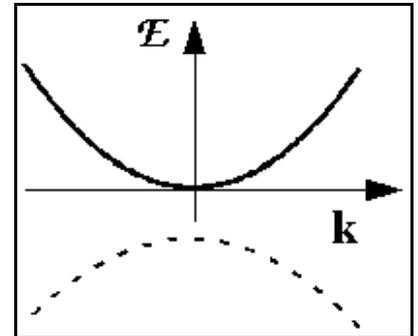
Als Beispiel für die Änderung einer effektiven Masse betrachten wir die Krümmung an der Grenze der ersten Brillouinzone. Bei der Diskussion des periodischen Potenzials hatten wir gesehen, dass die Aufspaltung zwischen Valenz- und Leitungsband die Energie der Eielekt-

ronenzustände in der Nähe der Zonengrenze verändert und damit die Krümmung vergrößert. Wir hatten gefunden, dass die Energie der Elektronen im Leitungsband in der Nähe der Zonengrenze

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 + \frac{\hbar^2 \Delta k^2}{2m} (1+2\Delta/U)$$

beträgt. Δk bezeichnet die Differenz der Wellenzahl zur Referenz an der Bandkante, Δ die kinetische Energie der Elektronen an der Bandkante, U die Stärke der Kopplung mit dem periodischen Potenzial, und \mathcal{E}_1 die Unterkante des Leitungsbandes. Diese Gleichung kann geschrieben werden als

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 + \frac{\hbar^2 \Delta k^2}{2m_e}$$



mit

$$m_e = m / (1+2\Delta/U)$$

Üblicherweise gilt $\Delta \gg U$, so dass

$$m_e \approx m U / 2\Delta$$

Die Krümmung vergrößert sich dabei um einen Faktor Δ/E_g , wobei Δ die Energie des freien Elektrons und E_g die Aufspaltung, also die Bandlücke darstellt. Typische Werte für Halbleiter sind $\Delta = 20\text{eV}$ und $E_g = 0.2 - 2\text{eV}$. Damit vergrößert sich die Krümmung um einen Faktor 10 bis 100 und die **effektive Masse** wird um diesen Faktor **kleiner** als für ein freies Elektron.

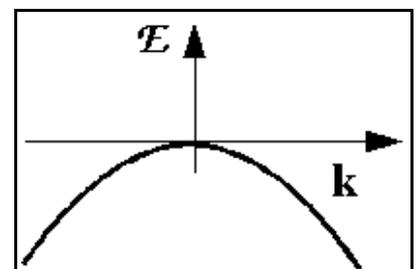
Für die Zustände im Valenzband gilt

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 - \hbar^2(\Delta k)^2/2m_h$$

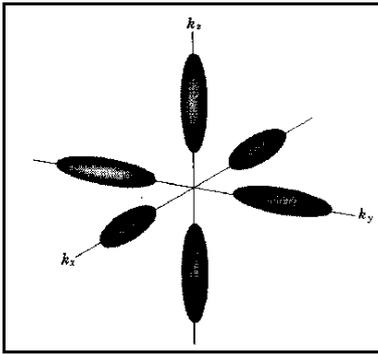
mit

$$m_h = m / (2\Delta/U-1) .$$

Das Minuszeichen bei der Energie sorgt dafür, dass die Masse positiv wird, obwohl die Krümmung der Bandkante negativ ist.



Genau genommen müßte die effektive Masse auch wieder als ein Tensor betrachtet werden. Die Energie wird dann



$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 - \hbar^2/2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} k_{\mu} k_{\nu} (1/m)_{\mu\nu}$$

In der Figur sind Ellipsoide konstanter Masse für die Elektronen in Si dargestellt. Der Massentensor ist durch die zweiten Ableitungen nach dem Wellenvektor gegeben.

7.2.3. Halbklassische Bewegungsgleichung

Eine eigentliche Herleitung benutzt die Bewegungsgleichung für ein Elektron, resp. Loch. Wir betrachten deshalb ein Wellenpaket, dessen mittlerer Impuls $\hbar k$ sein soll. Die Gruppengeschwindigkeit beträgt

$$v_G = d\mathcal{E}/dk = \frac{1}{\hbar} d\mathcal{E}/dk \quad \text{oder} \quad \hbar v_G = \frac{d\mathcal{E}}{dk}$$

Die Bewegung eines Elektrons wird sowohl durch äußere Felder wie auch durch den Kristall beeinflusst. Wir berechnen zunächst die Energieänderung bei der Bewegung in einem äußeren Feld E für eine Zeit Δt :

$$d\mathcal{E} = F dx = -e E dx = -e E v_G dt = F v_G dt,$$

wobei F die äußere Kraft darstellt, welche hier durch die Coulomb-Wechselwirkung zustande kommt. Gleichzeitig gilt

$$d\mathcal{E} = \frac{d\mathcal{E}}{dk} dk = \hbar v_G dk.$$

Damit erhalten wir eine Bewegungsgleichung für den Wellenvektor

$$\hbar dk = -e E dt \quad \text{und} \quad \hbar dk/dt = -e E = F.$$

Die äußere Kraft bewirkt also eine Änderung des Wellenvektors k : Ein Teilchen, auf das eine konstante Kraft wirkt, bewegt sich im k -Raum mit gleichförmiger Geschwindigkeit.

Wir interessieren uns aber primär für die Geschwindigkeit im direkten Raum, d.h. für die Änderung der Gruppengeschwindigkeit des Teilchens. Diese ändert sich wie folgt:

$$\hbar \frac{d}{dt} v_G = \frac{d}{dt} \frac{d\mathcal{E}}{dk} = \frac{d}{dk} \frac{d\mathcal{E}}{dk} \frac{dk}{dt} = \frac{d^2\mathcal{E}}{dk^2} F / \hbar.$$

Wir vergleichen dies mit dem Newton'schen Gesetz

$$\frac{d}{dt} v_G = F / m.$$

Wenn dieses gültig bleiben soll müssen wir eine effektive Masse m^* definieren als

$$\frac{1}{m^*} = \frac{d^2 \mathcal{E}}{dk^2} / \hbar^2.$$

Für ein anisotropes System wird die Bewegungsgleichung zu

$$\frac{d}{dt} v_\mu = \sum_{\nu} \left[\frac{1}{m^*} \right]_{\mu\nu} F_\nu .$$

Die effektive Masse ist hier ein Tensor

$$\left[\frac{1}{m^*} \right]_{\mu\nu} = (d^2 \mathcal{E} / dk_\mu dk_\nu) / \hbar^2 , \quad \text{mit} \quad \mu, \nu = x, y, z$$

Dieser Tensor der reziproken effektiven Masse ist in erster Linie ein Maß für die Krümmung der Fermi-Oberfläche an der Bandkante. Diese kann lokal immer durch ein Ellipsoid angenähert werden, genau wie durch eine Parabel.

7.2.4. Dynamik an der Zonengrenze

Die Änderung der effektiven Masse des Elektrons hängt eng zusammen mit der Bragg-Reflexion an einem periodischen Gitter: In der Nähe der Oberkante des Bandes bestehen die Zustände nicht nur aus ebenen Wellen, sondern zu jedem Zustand mit Wellenvektor k ist auch ein Komponente mit $-k$ beigemischt, welche durch Reflexion am Gitter zustande kommt:

$$\psi(x) = C_k e^{ikx} + C_{k-G} e^{i(k-G)x} .$$

Diese Zumischung einer gegenläufigen Komponente nimmt in der Nähe der Zonengrenze rasch zu. Der Erwartungswert des Impulses ist gegeben durch die gewichtete Mittelung über die beiden Komponenten

$$\langle p \rangle = \hbar \{ C_k^2 k + C_{k-G}^2 (k-G) \} .$$

und verschwindet an der Zonengrenze, genau wie die Gruppengeschwindigkeit.

Wirkt auf ein Elektron in der Nähe der Bandkante eine äußere Kraft, welche den Wellenvektor vergrößert, so müssen wir für die Änderung des Erwartungswertes auch die Abhängigkeit der Koeffizienten vom nominellen Wellenvektor berücksichtigen.

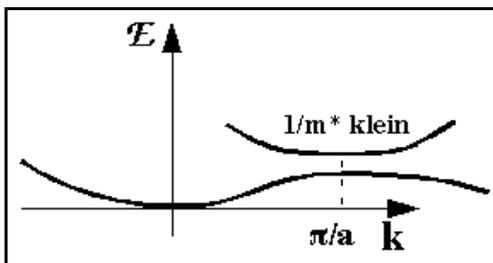
$$\begin{aligned} d/dk \langle p \rangle &= \hbar \{ 1 + k \, d/dk C_k^2 + (k-G) \, d/dk C_{k-G}^2 \} = \\ &= \hbar \{ 1 - G \, d/dk C_{k-G}^2 \} , \end{aligned}$$

wobei die Normierung $C_k^2 + C_{k-G}^2 = 1$ verwendet wurde. Der zweite Term kann größer als 1, die rechte Seite damit negativ werden. Dies bedeutet, dass die resultierende Bewegungsänderung im Mittel der Kraft entgegenwirkt, d.h. die effektive Masse ist negativ. Der erste Term entspricht dabei der Impulsänderung eines freien Elektrons, während der zweite Term den Einfluß des Gitters reflektiert. Dieser Teil der Impulsänderung wird deshalb durch eine inverse Impulsänderung der Atomrümpfe kompensiert.

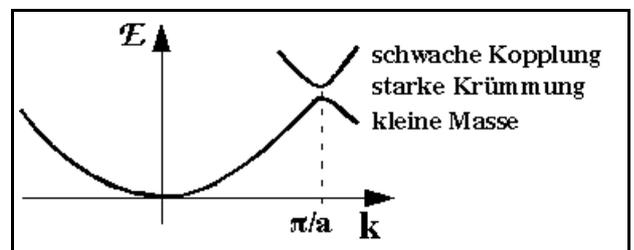
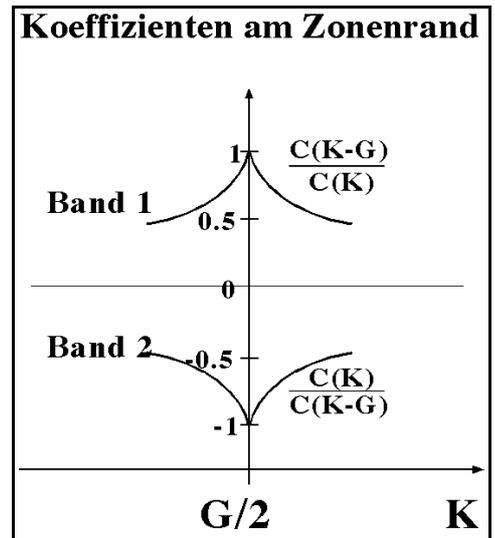
Oberhalb der Bandlücke hingegen nimmt die Amplitude der gegenläufigen Komponente mit zunehmendem Impuls rasch ab. Dies bedeutet, dass die Geschwindigkeitsänderung größer ist als bei einem freien Elektron, resp. die effektive Masse positiv und klein.

Da die inverse Masse proportional zur Krümmung des Bandes ist, wird die Masse klein wenn die Krümmung groß ist und umgekehrt. Sie ist demnach am kleinsten wenn die Koppelung ans periodische Gitter klein ist.

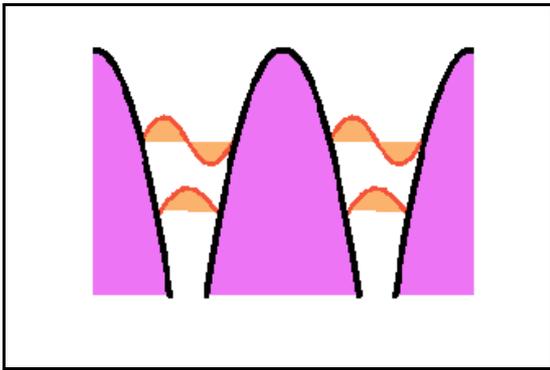
In diesem Fall ist die Bandlücke sehr klein und die gekoppelten Zustände weichen erst in der Nähe der Zonengrenze wesentlich von den Zuständen der freien Elektronen ab. Die Krümmung wird deshalb hier groß und die Masse klein.



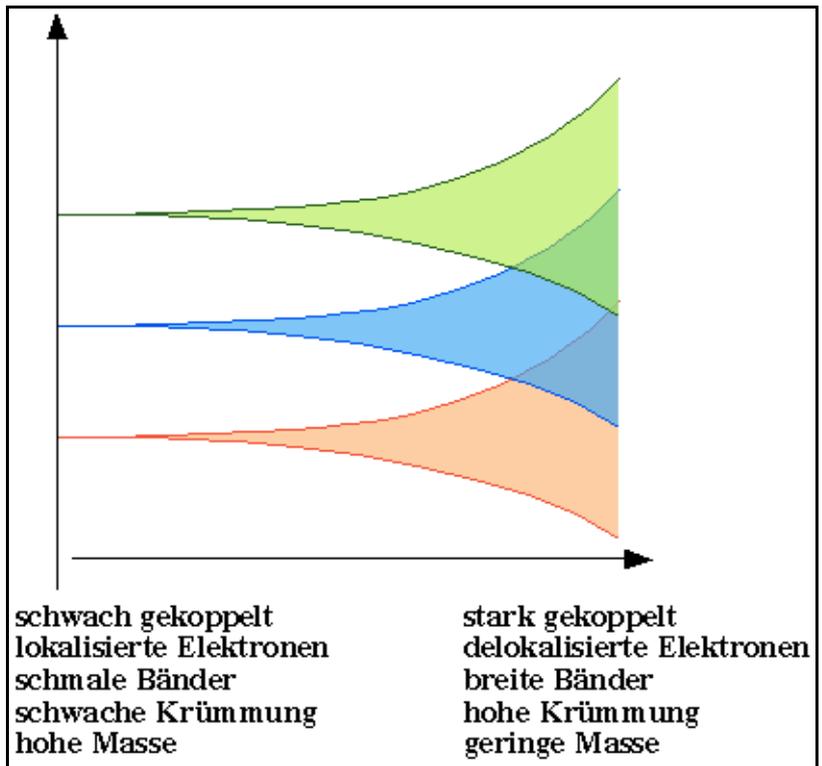
Es gibt aber auch Materialien in denen die Energie nur schwach von k abhängt.



Die Krümmung wird damit klein und die effektive Masse sehr groß.



Dies entspricht einem starken Potenzial: Die Elektronen sind dann beinahe vollständig bei den einzelnen Atomen lokalisiert und die Breite des Bandes ist klein. Es ist schwierig, das Elektron in Bewegung zu bringen und die effektive Masse ist groß. Solche Systeme erhält man vor allem wenn die Valenzelektronen f-Elektronen von seltenen Erden oder Actiniden sind. Diese Orbitale sind relativ tief im Atomrumpf versteckt und überlappen deshalb nur schwach. Die effektive Masse kann in solchen Systemen sehr groß werden. Sie sind als Schwere Fermionen Systeme bekannt.



7.2.5. Form der Fermi-Oberfläche / Zyklotronresonanz

Das elektrische Verhalten der Halbleiter wird bestimmt durch die Dynamik der Ladungsträger, welche sich in der Nähe des oberen, resp. unteren Endes des Valenz-, resp. Leitungsbandes befinden. Man kann deshalb Materialien besser charakterisieren wenn man ihre Fermi-Oberfläche kennt. Eine wichtige Methode dafür ist die Zyklotronresonanz.

Wir können die oben abgeleitete Analogie zur Newton'schen Bewegungsgleichung auf die Bewegung in einem Magnetfeld anwenden, wo wir die Lorentzkraft berücksichtigen müssen. Der zusätzliche Term ist

$$\hbar dk/dt = F = - e \mathbf{v} \times \mathbf{B}.$$

Mit der Beziehung für die Gruppengeschwindigkeit

$$\mathbf{v} = 1/\hbar \nabla_{\mathbf{k}} \mathcal{E}(\mathbf{k})$$

wird daraus

$$dk/dt = - e/\hbar^2 \nabla_{\mathbf{k}} \mathcal{E}(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}.$$

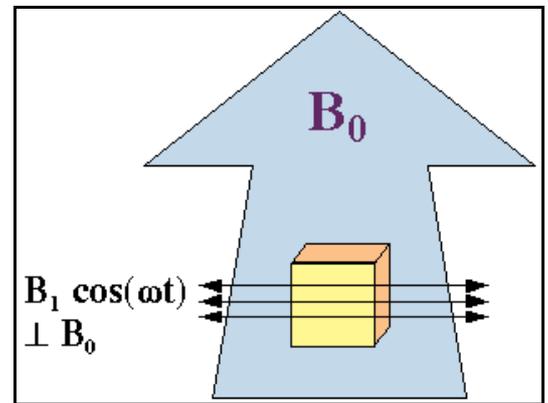
Hier tritt als einzige Koordinate der Wellenvektor auf, d.h. die Bewegungsgleichung bezieht sich auf den reziproken Raum; ihre Lösung wird durch eine Kurve im k-Raum beschrieben. Die Gleichung zeigt, dass das Elektron im Magnetfeld senkrecht zum Gradienten der Energie bewegt, und damit auf einer Fläche konstanter Energie. Gleichzeitig bewegt es sich senkrecht zum äußeren Magnetfeld. Aus diesen rein geometrischen Überlegungen folgt somit, dass sich das Elektron auf einer Kurve bewegt, welche durch die Schnittkurve der Iso-Energie Fläche mit einer Ebene senkrecht zum Magnetfeld gegeben ist - beide Flächen sind im k-Raum definiert.

Da sich bewegliche Ladungsträger notwendigerweise an der Fermi-Oberfläche befinden kann eine Messung dieser Bewegung Informationen über die Struktur der Fermi-Oberfläche liefern. Wie die obige Gleichung zeigt bewegen sich die Ladungsträger auf einem Kegelschnitt, genauer auf einer Ellipse. Die Umlauffrequenz ist

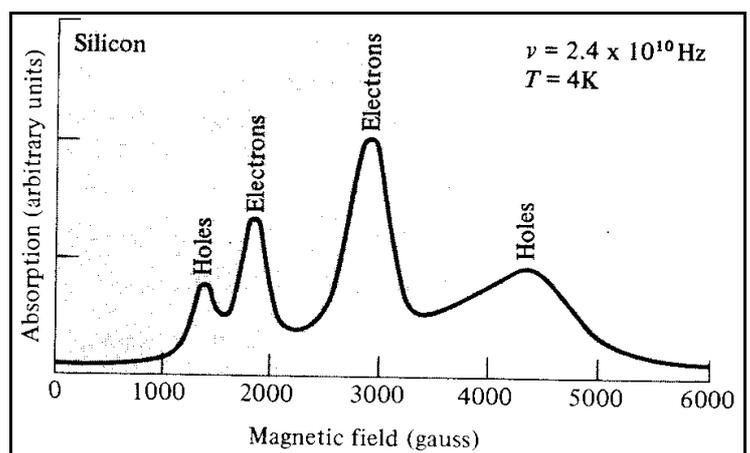
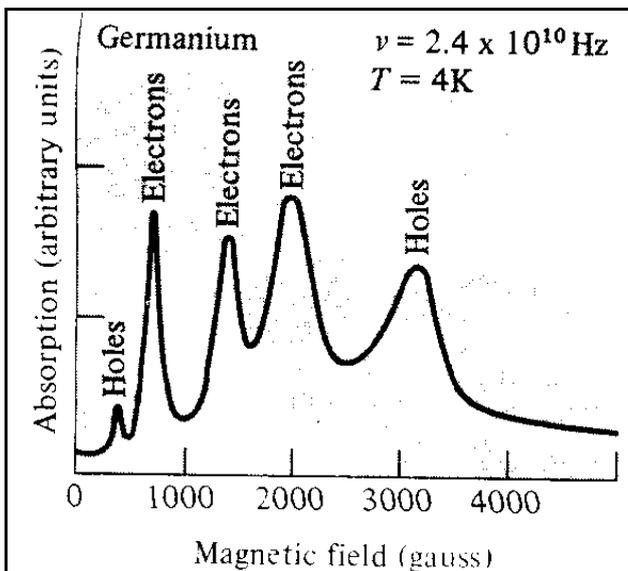
$$\omega_c = eB/m^* ,$$

wobei m^* eine effektive Masse ist, welche die drei Hauptwerte enthält.

Weil die effektive Masse gerade die Krümmung des Bandes darstellt kann über ihre Messung die Form des Bandes bestimmt werden. Diese Zyklotronfrequenz kann gemessen werden indem senkrecht zum statischen Magnetfeld ein magnetisches Wechselfeld der Frequenz ω_c angelegt wird. Man findet resonante Absorption der Mikrowellenstrahlung.



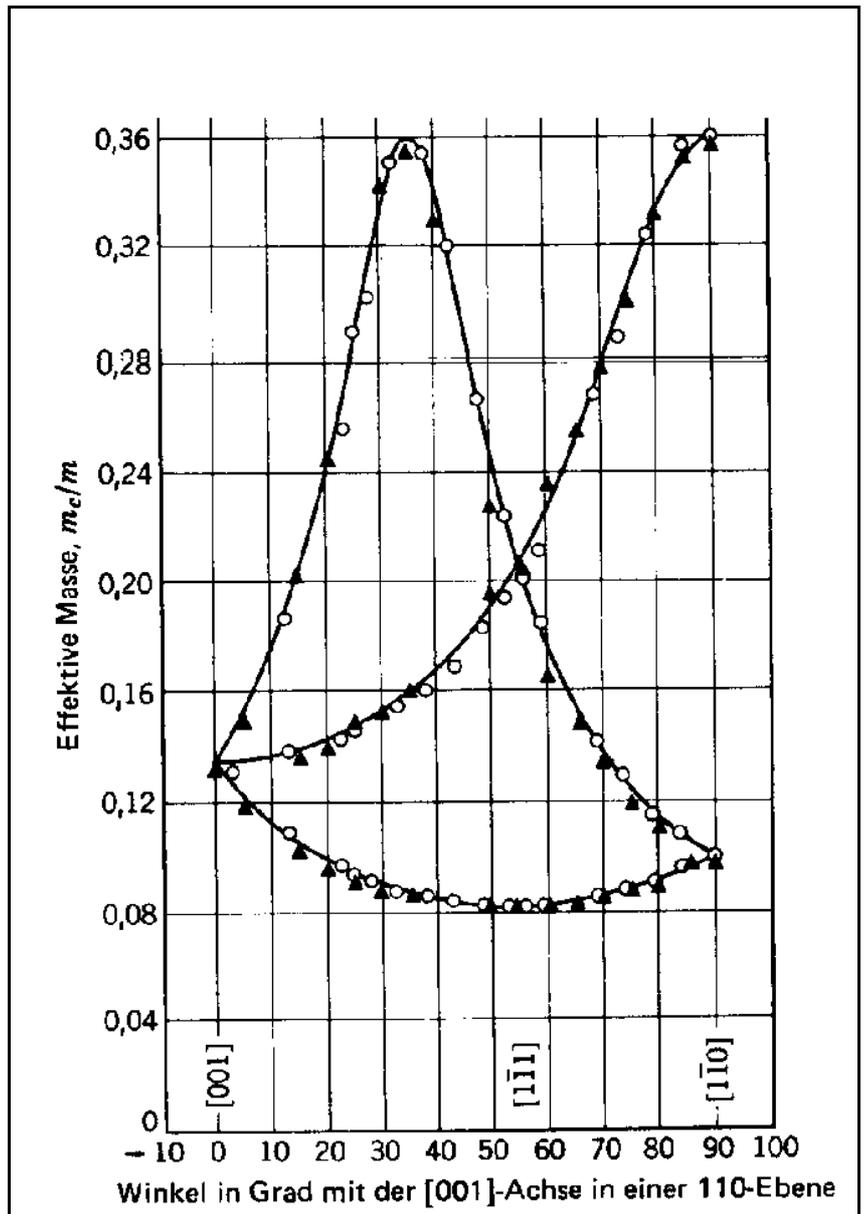
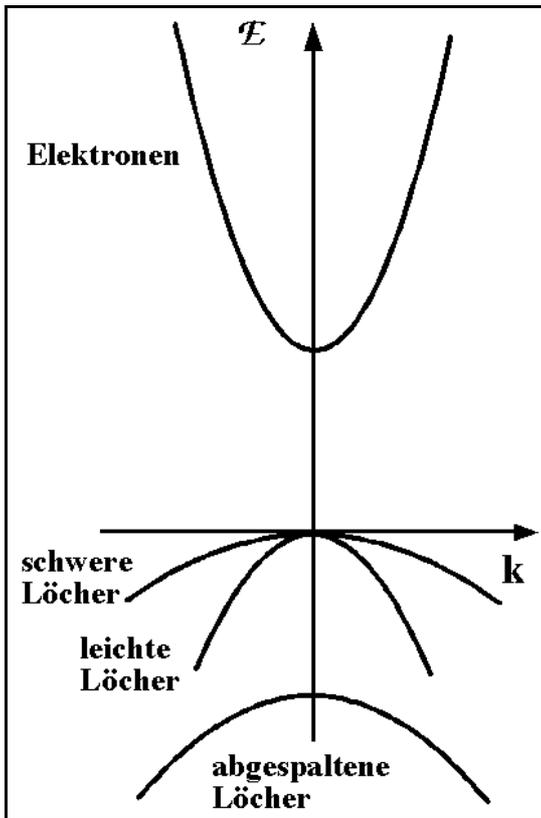
7.2.6. Beispiele



Typische Werte sind $m^*/m = 0.1$, $f_c = 24$ GHz und $B = 860$ G. Die Temperaturen müssen niedrig sein, damit die Stoßzeiten lang und die Auflösung

hoch sind.

Für Germanium z.B. sehen die effektiven Massen so aus.



Ein wichtiges Beispiel für die Bandstruktur von Halbleitern ist der Fall wo die Bandkante für das Valenz- und Leitungsband in der Mitte der Brillouin-Zone liegt. Charakteristisch an diesem Beispiel ist, dass das Valenzband dreifach aufgespalten ist: Die Subbänder der schweren Löcher und der leichten Löcher sind an ihrer Obergrenze entartet, weisen aber unterschiedliche Massen auf. Außerdem ist ein drittes Subband vorhanden, welches durch die Spin-Bahn Wechselwirkung abgespalten ist. Nimmt man für den Energienullpunkt die Obergrenze des gesamten Bandes, so werden die Energien

$$\mathcal{E}(hh) = - \hbar^2 k^2 / 2m_{hh}$$

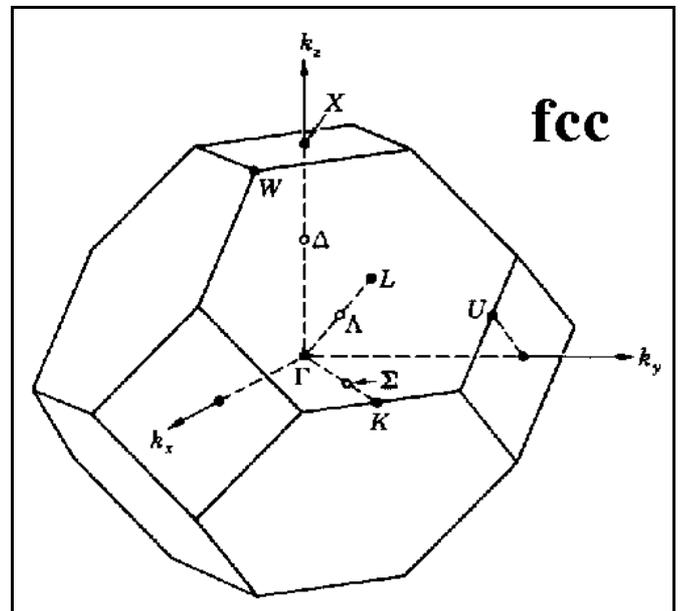
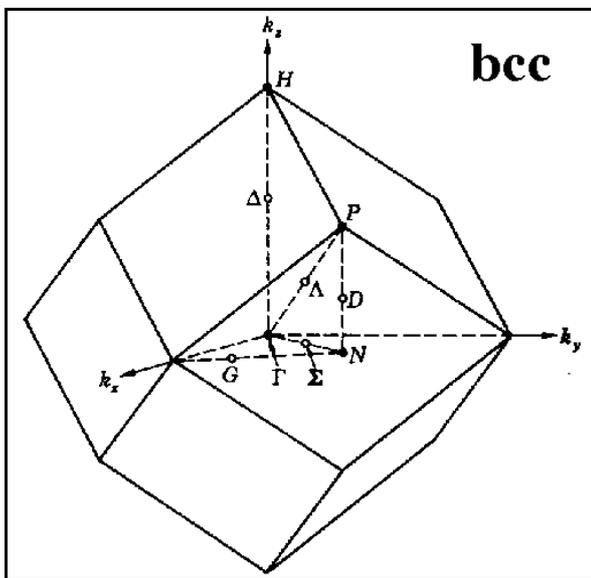
$$\mathcal{E}(lh) = - \hbar^2 k^2 / 2m_{lh}$$

$$\mathcal{E}(soh) = - \square - \hbar^2 k^2 / 2m_{soh}$$

Kristall	Elektron m_e/m	Schweres Loch m_{hh}/m	Leichtes Loch m_{lh}/m	Abgespaltenes Loch m_{sohl}/m	Spin-Bahn Δ , eV
InSb	0,015	0,39	0,021	(0, 111)	0,82
InAs	0,026	0,41	0,025	0,008	0,43
InP	0,073	0,4	(0,078)	(0, 115)	0,11
GaSb	0,047	0,3	0,06	(0, 114)	0,80
GaAs	0,066	0,5	0,082	0,117	0,34
Cu ₂ O	0,99	-	0,58	0,619	0,13

„Schwer“ ist in diesem Zusammenhang eine relative Größe: auch für das Band der „schweren Löcher“ ist die effektive Masse immer kleiner als eine Elektronenmasse. Sie sind jedoch um rund eine Größenordnung höher als für die leichten Löcher.

Bei der Diskussion der Bandstrukturen spielen einige Punkte der Brillouin-Zone eine besondere Rolle. Für diese hat sich eine eigene Nomenklatur eingebürgert.



Das Zentrum der Brillouin-Zone wird immer als Γ -Punkt bezeichnet. Weitere Punkte sind für das fcc- und bcc Gitter:

$$\frac{2\pi}{a} = (2\pi/a) \quad \text{fcc} \quad \text{bcc}$$

$$(000) \quad \Gamma \quad \Gamma.$$

$$\left(\frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{a}\right) \quad L \quad P.$$

$$\left(\frac{2\pi}{a}, 0, 0\right) \quad K \quad K.$$

K, resp. N bezeichnen die Zonengrenze in Richtung (110) und L, resp. P in Richtung (111).

7.3. Elektrische Leitfähigkeit

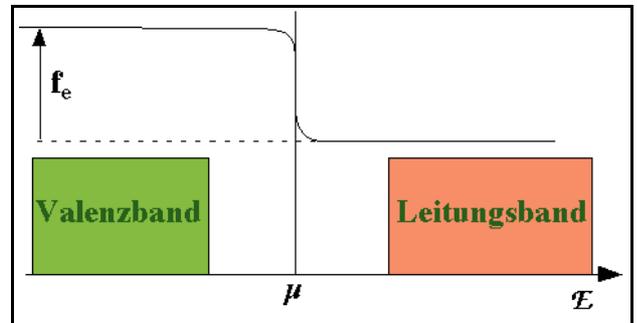
7.3.1. Ladungsträgerdichte und Zustandsdichte

Die Anzahl Elektronen im Leitungsband ist bestimmt durch die Fermi-Dirac Verteilung. Die Besetzungswahrscheinlichkeit für einen Eielektronenzustand mit Energie \mathcal{E} ist allgemein

$$f_e = 1/[\exp((\mathcal{E}-\mu)/k_B T)+1] .$$

wobei μ das chemische Potenzial darstellt. Für einen reinen Halbleiter bei niedriger Temperatur liegt diese in der Mitte zwischen Valenzband und Leitungsband. Bei nicht allzu hohen Temperaturen ist die Exponentialfunktion für Elektronen im Leitungsband groß gegen 1 und der Ausdruck kann vereinfacht werden zu

$$f_e = \exp((\mu-\mathcal{E})/k_B T) .$$



Innerhalb des Leitungsbandes wächst die Energie des Elektrons quadratisch mit dem Impuls

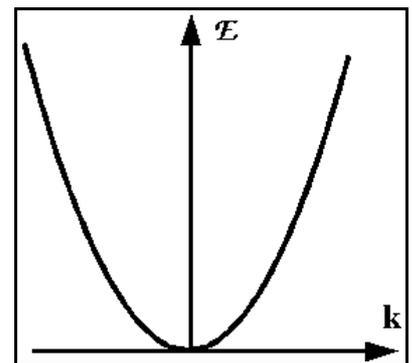
$$\mathcal{E}_k = \mathcal{E}_c + \hbar^2 k^2 / 2m_e .$$

Die Anzahl Zustände mit Wellenvektor k ist wie immer

$$n(k) = 2 V k^3 4\pi/3 (2\pi)^3 = V k^3 / 3\pi^2 = V / 3\pi^2 (2m_e(\mathcal{E}-\mathcal{E}_c)/\hbar^2)^{3/2} .$$

Die Zustandsdichte $D_e(\mathcal{E})$ als Funktion der Energie ist deshalb

$$D_e(\mathcal{E}) = V / 2\pi^2 (2m_e/\hbar^2)^{3/2} (\mathcal{E}-\mathcal{E}_c)^{1/2} .$$



Damit ergibt sich die Dichte der Elektronen im Leitungsband als

$$n = \int_{\mathcal{E}_c, \infty} D_e(\mathcal{E}) f_e(\mathcal{E}) d\mathcal{E} =$$

$$1/2\pi^2 (2m_e/\hbar^2)^{3/2} \exp(\mu/k_B T) \int_{\mathcal{E}_c, \infty} (\mathcal{E}-\mathcal{E}_c)^{1/2} \exp(-\mathcal{E}/k_B T) d\mathcal{E} =$$

$$2 (m_e k_B T / 2\pi \hbar^2)^{3/2} \exp[(\mu-\mathcal{E}_c)/k_B T]$$

7.3.2. Zustandsdichte für Löcher

Die Löcherkonzentration f_h erhält man indem man berücksichtigt, dass ein Orbital entweder voll oder leer ist, d.h. $f_h = 1 - f_e$:

$$f_h = 1 - f_e = 1 - 1/[\exp((\mathcal{E}-\mu)/k_B T)+1] = \exp((\mathcal{E}-\mu)/k_B T)/[\exp((\mathcal{E}-\mu)/k_B T)+1] = 1/[\exp((\mu-\mathcal{E})/k_B T)+1] \approx \exp((\mathcal{E}-\mu)/k_B T).$$

Für die Zustandsdichte der Löcher erhalten wir

$$D_h(\mathcal{E}) = 1/2\pi^2 (2m_h/\hbar^2)^{3/2} (\mathcal{E}-\mathcal{E}_c)^{1/2}$$

und für die gesamte Löcherzahl

$$p = 2 (m_h k_B T / 2\pi\hbar^2)^{3/2} \exp[(\mathcal{E}_v - \mu) / k_B T].$$

Das Produkt der Ladungsträger

$$n p = 4 (k_B T / 2\pi\hbar^2)^3 (m_e m_h)^{3/2} \exp[-\mathcal{E}_g / k_B T]$$

hängt damit nur von der Bandlücke E_g und der Temperatur ab. Dies bedeutet, dass eine Erhöhung der Anzahl Elektronen im Leitungsband zu einer Verringerung der Anzahl Löcher im Valenzband führt und umgekehrt. Für einen reinen Halbleiter gilt $n = p$ und damit

$$n = p = 2 (k_B T / 2\pi\hbar^2)^{3/2} (m_e m_h)^{3/4} \exp[-\mathcal{E}_g / 2k_B T]$$

Das chemische Potenzial eines reinen Halbleiters kann bestimmt werden indem wir die Ausdrücke für die Anzahl Elektronen und Löcher gleichsetzen. Dann erhalten wir

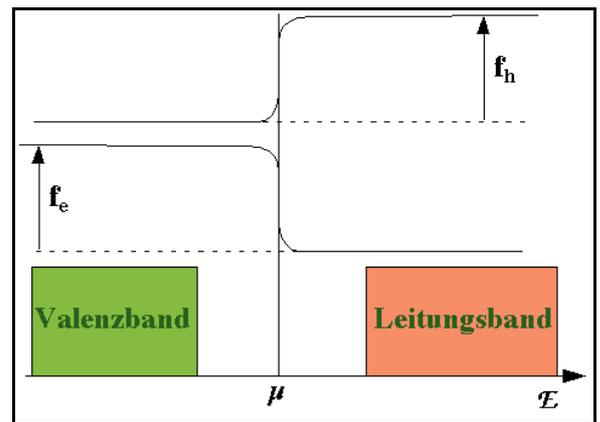
$$m_e^{3/2} \exp[\mu/k_B T] \exp[-\mathcal{E}_c/k_B T] = m_h^{3/2} \exp[\mathcal{E}_v/k_B T] \exp[-\mu/k_B T].$$

$$\exp[2\mu/k_B T] = (m_h/m_e)^{3/2} \exp[\mathcal{E}_g/k_B T]$$

oder

$$\mu = E_g/2 + 3/4 k_B T \ln(m_h/m_e).$$

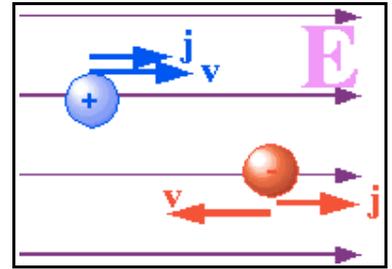
Für identische Massen oder am absoluten Nullpunkt liegt das chemische Potenzial somit in der Mitte zwischen Valenzband und Leitungsband.



7.3.3. Beweglichkeit

Der Strom in Halbleitern wird durch Elektronen wie auch Löcher geleitet.

Dabei bewegen sich die Löcher in Richtung des Feldes, die Elektronen entgegengesetzt. Die Richtung des Stromes ist in beiden Fällen parallel zum Feld.



Wenn wir uns für die Leitfähigkeit interessieren benötigen wir nicht nur die Ladungsträgerdichte, sondern auch deren Streurrate, resp. Beweglichkeit. Diese beträgt wie in den Metallen

$$\mu_e = e\hbar/m_e \quad \text{und} \quad \mu_h = e\hbar/m_h$$

Die experimentell gefundenen Beweglichkeiten hängen einerseits von der Temperatur, andererseits von der Art und Qualität der Kristalle ab. Die Beweglichkeit der Elektronen ist größer als die der Löcher, so dass die elektrische Leitfähigkeit in nicht dotierten Halbleitern durch die Elektronen dominiert wird.

Beweglichkeit der Ladungsträger bei Zimmertemperatur

in cm ² /Vs					
Kristall	Elektronen	Löcher	Kristall	Elektronen	Löcher
Diamant	1800	1200	GaAs	8000	300
Si	1350	480	GaSb	5000	1000
Ge	3600	1800	PbS	550	600
InSb	800	450	PbSe	1020	930
InAs	30000	450	PbTe	2500	1000
InP	4500	100	AgCl	50	-
AlAs	280	-	KBr (100 K)	100	-
AlSb	900	400	SiC	100	10-20

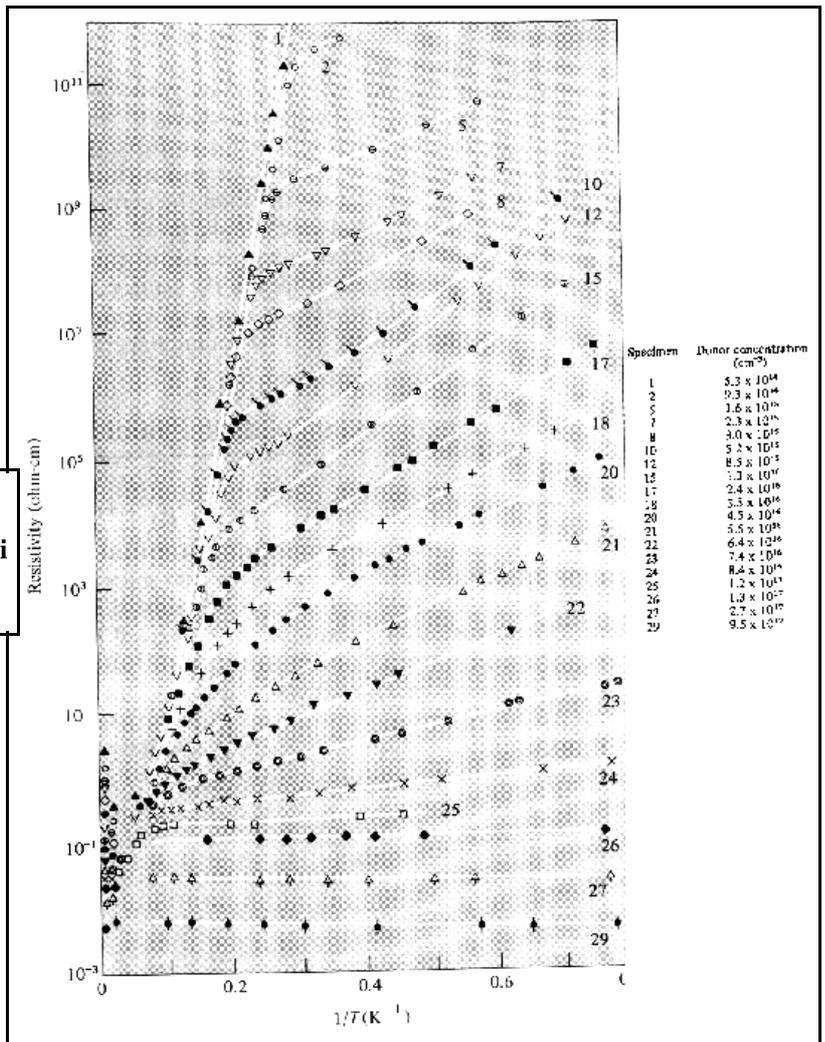
7.3.4. Dotierung

Der Grund, dass Halbleiter in der Industrie so nützlich geworden sind liegt nicht an ihrer intrinsischen Leitfähigkeit, sondern an der Möglichkeit, die Leitfähigkeit durch die Zugabe von Fremdatomen gezielt zu verändern.

Eine Zugabe von kleinsten Mengen von Antimon zu Germanium kann z.B. die elektrische Leitfähigkeit um mehr als 10 Größenordnungen verändern. Man hat zwei Arten von Variationsmöglichkeiten: In binären Verbindungen wie GaAs erzeugt eine Abweichung von der exakten Stöchiometrie Mangelhalbleiter; die häufigere Methode ist Dotieren, also der Einbau von Fremdatomen.



Am einfachsten läßt sich der Effekt bei den diamantartigen Halbleitern wie Silizium diskutieren. Wird ein fünfwertiges Atom wie N, P oder As in Silizium eingebaut, so nimmt es einen Gitterplatz von Si ein. Das Gitter bleibt damit weitgehend unverändert, aber die Rumpfladung des eingebauten Atoms ist um eins höher als die der übrigen Gitteratome; außerdem ist die Anzahl der Elektronen ist um eines höher als bei einem reinen Halbleiter. Solche Atome werden deshalb als Donatoren bezeichnet.

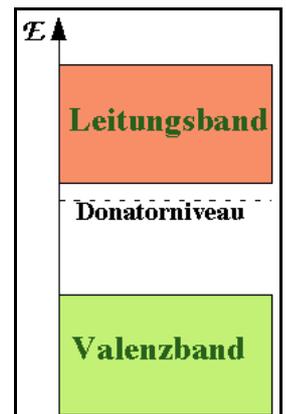


Die erhöhte positive Ladung des eingebauten Fremdatoms erzeugt elektronische Zustände, welche in der Nähe dieser Ladung lokalisiert sind. Man kann das Problem als eine Variation des Wasserstoffatoms betrachten; dessen Grundzustandsenergie beträgt

$$E_1 = e^4 m / [2(4\pi \epsilon_0 \hbar)^2] = 13.6 \text{ eV} .$$

Donator-Ionisationsenergien in Si und Ge, in meV			
	P	As	Sb
Si	45	49	39
Ge	12	12.7	9.6

Im Falle eines Dotierungsatoms gibt es zwei Unterschiede: zum einen wird die positive Ladung des Atomrumpfes durch die übrigen Elektronen abgeschirmt.



Man nähert diesen Abschirmeffekt üblicherweise durch die statische Dielektrizitätskonstante des Materials an. Außerdem wird die Elektronenmasse durch die effektive Masse ersetzt wird. Die veränderte Bindungsenergie wird damit zu

$$E_d = e^4 m_e / [2(4\pi \epsilon_0 \hbar)^2] = (13.6 / \epsilon^2 m_e / m) \text{ eV} .$$

Kristall	ϵ	Kristall	ϵ
Diamant	5,5	GaSb	15,69
Si	11,7	GaAs	13,13
Ge	15,8	AlAs	10,1
InSb	17,88	AlSb	10,3
InAs	14,55	SiC	10,2
InP	12,37	Cu ₂ O	7,1

Sie hängt somit quadratisch von der Dielektrizitätskonstante und linear von der effektiven Masse ab. Die Dielektrizitätskonstante eines Halbleiters ist in der Größenordnung von 10, die effektive Masse bei etwa 0.1. Somit erwarten wir eine Reduktion der Bindungsenergie um etwa einen Faktor 1000. Experimentell beobachtete Energien sind auch tatsächlich etwa 10 meV für Ge und 40-50 meV für Si. Durch die Abschirmung und die kleinere effektive Masse wird nicht nur die Bindungsenergie reduziert, ähnlich wird der Bohr'sche Radius vergrößert. Im Wasserstoffatom beträgt dieser

$$a_0 = 4\pi \epsilon_0 \hbar^2 / m_e^2 = 0.53 \text{ \AA} .$$

Aufgrund der gleichen Überlegungen müsste dies im Halbleiter zu

$$a_0 = 4\pi \epsilon_0 \hbar^2 / m_e e^2 \approx 50 \text{ \AA}$$

werden, was auch mit den beobachteten Werten übereinstimmt.

Anstelle von fünfwertigen Atomen können auch dreiwertige, wie B, Al, In eingebaut werden. In diesem Fall ist im Kristall eine negative Ladung vorhanden, während ein zusätzliches Elektron vorhanden ist.



Wiederum sorgt die veränderte Ladung für lokalisierte Zustände, welche ebenfalls mit dem modifizierten Bohr'schen Modell behandelt werden, wobei die Vorzeichen der Ladungen invertiert sind.

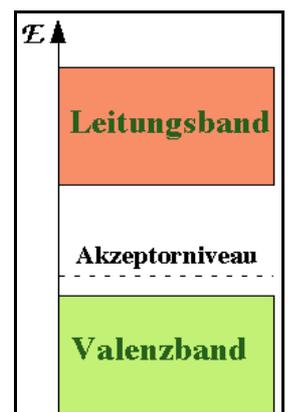
Akzeptor-Ionisationsenergien in Si und Ge, in meV				
	B	Al	Ga	In
Si	45	57	65	16
Ge	10.4	10.2	10.8	11.2

Die Ionisationsenergien sind aber ähnlich wie bei den Donatorzuständen.

Die thermische Ionisation der Donatorzustände erzeugt zusätzliche Ladungsträger. Sind nur Donatoren vorhanden und ist die Temperatur sehr klein, $k_B T \ll E_d$, so wird die Kon-

zentration der Elektronen

$$n = (n_0 N_d)^{1/2} \exp(-E_d / 2k_B T)$$

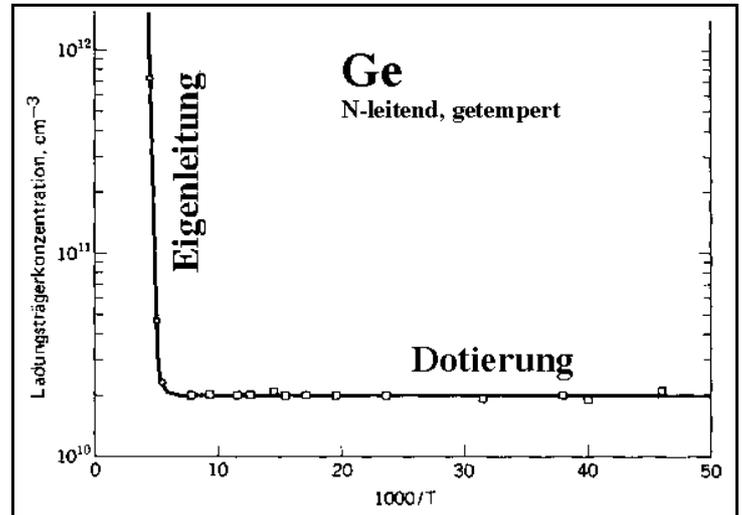


mit $n_0 = 2 (m_e k_B T / 2\pi \hbar^2)^{3/2}$ und N_d die Konzentration der Donatoren. Ein analoges Resultat gilt für die Akzeptoren. Bei Raumtemperatur ($k_B T = 26$ meV) ist ein wesentlicher Teil dieser Zustände ionisiert und die Ladungsträgerkonzentration wird zu

$$n_C = N_d - N_a \qquad p_V = N_a - N_d ,$$

sofern die Dotierung wesentlich über der Eigenleitung liegt.

Bei niedrigen Temperaturen tragen nur die Dotieratome zur Leitfähigkeit bei. Sind sie vollständig ionisiert so ändert sich die Leitfähigkeit nicht mehr mit der Temperatur. Dies ist in der Figur zwischen 20 und 200 K der Fall. Bei 200 K trägt die Eigenleitung einen wesentlichen Beitrag bei. Da die Zahl der intrinsischen Elektronen sehr viel größer ist als die der Dotieratome dominiert die Eigenleitung bei Temperaturen oberhalb 200 K. Die Temperaturabhängigkeit wird durch die Statistik der Anregungen bestimmt.



Da die Leitfähigkeit durch die Summe der Löcher und Elektronen gegeben ist erhält man sowohl für hohe Donatoren-Konzentrationen wie auch für hohe Konzentrationen von Akzeptoren eine hohe Leitfähigkeit. Je nachdem, welcher Beitrag dominiert spricht man von p-Leitung (Lochleitung), resp. n-Leitung (Elektronenleitung).

7.3.5. Halbleiter-Bauelemente

Die Halbleiterelektronik benutzt gezielt die Effekte, die beim Übergang zwischen Gebieten unterschiedlicher Dotierungen auftreten:

Eine Diode besteht aus einem p/n Übergang, ein Transistor aus einem p/n/p oder n/p/n Übergang.

7.3.6. Thermoelektrische Effekte

Elektronen und Löcher, die in Halbleitern Ladung transportieren, besitzen eine Energie, die wesentlich über der Fermienergie liegt. Sie transportieren deshalb immer auch thermische Energie. Der Energiefluß beträgt

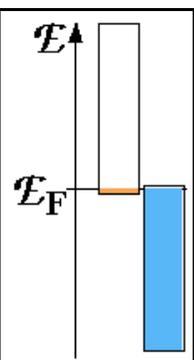
$$j_U = n(E_c - \mu + 3/2 k_B T)(-\mu_e)E,$$

wobei μ_e die Beweglichkeit der Elektronen darstellt. Der Energietransport ist verbunden mit dem Ladungstransport über den Peltier-Koeffizienten

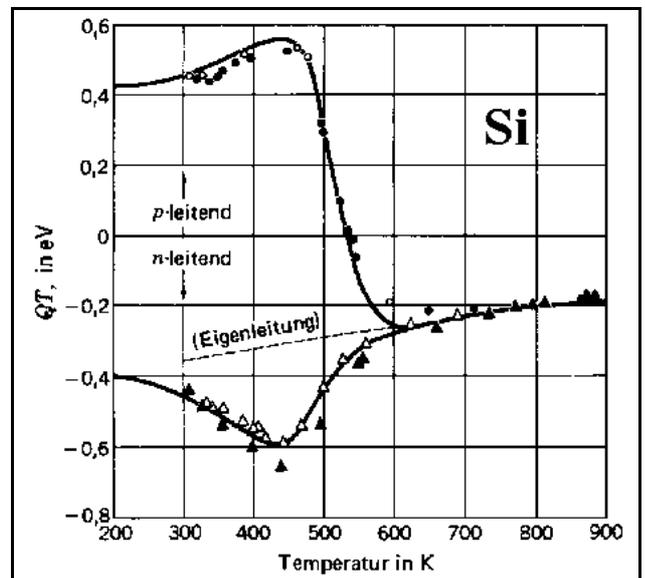
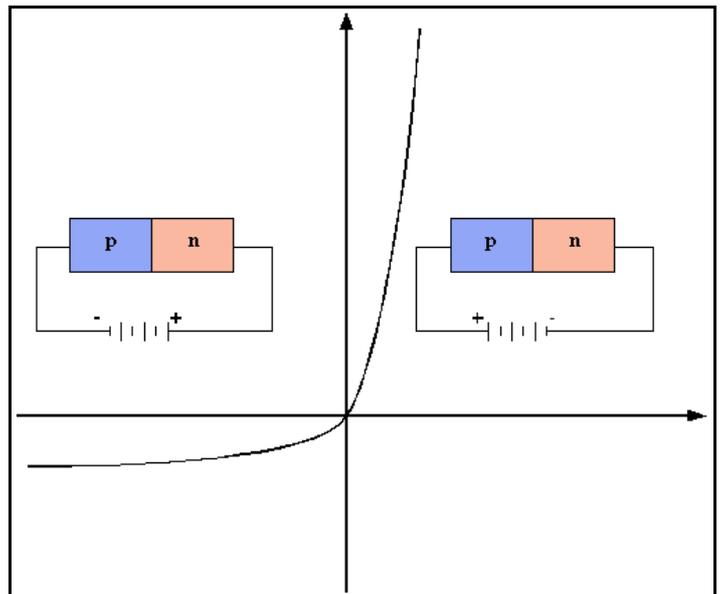
$$\Pi_e = -(E_c - \mu + 3/2 k_B T)/e.$$

Dieser ist für Elektronen negativ, da die thermische Energie in die umgekehrte Richtung transportiert wird wie die elektrische Ladung. Für Löcher gilt eine analoge Beziehung, doch ist dort der Koeffizient positiv.

Der Transport von thermischer Energie in einem elektrischen Feld führt zum Aufbau einer Temperaturdifferenz, weshalb Peltier Elemente zum Heizen oder Kühlen verwendet werden. Umgekehrt erzeugt eine Temperaturdifferenz eine Spannung $E = Q \text{ grad } T$, wobei die thermoelektrische Kraft Q direkt mit dem Peltier-Koeffizienten gekoppelt ist: $\Pi = Q T$.



Ähnlich wie bei Halbleitern ist auch bei Halbmetallen die Fermikante in der Mitte zwischen Valenz- und Leitungsband. In diesem Fall ist die Bandlücke aber negativ, d.h. die beiden Bänder überlappen. Es besteht deshalb in diesen Systemen auch am absoluten Nullpunkt eine nicht verschwindende Ladungsträgerdichte.



Allerdings ist die Konzentration wesentlich niedriger als bei Metallen, weshalb sie als Halbmetalle bezeichnet werden.

Halbmetall	n_e , in cm^{-3}	n_h , in cm^{-3}
Arsen	$(2,12 \pm 0,01) \times 10^{20}$	$(2,12 \pm 0,01) \times 10^{20}$
Antimon	$(5,54 \pm 0,05) \times 10^{19}$	$(5,49 \pm 0,03) \times 10^{19}$
Wismut	$2,88 \times 10^{17}$	$3,00 \times 10^{17}$
Graphit	$2,72 \times 10^{18}$	$2,04 \times 10^{18}$