

## 7. Halbleiter

### 7.1 Ladungsträger

**Zeichnung: Bandlücke**

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. 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.

**Folie: Ladungsträgerkonz. (T)**

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 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.

**Folie: Bandlücken**

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 Folie 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

**Folie AM565**

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**, welche proportional zur Ladungsträgerdichte sein sollte. Bei Halbleitern findet man nicht nur Werte, die sehr viel größer sind als bei Metallen, sie können auch **positiv** sein, was darauf hindeutet, daß der Strom nicht durch Elektronen, sondern durch positiv geladene Teilchen geleitet wird.

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  $\mu\text{m}$ . Bei Silizium z.B. muß die Wellenlänge des Lichtes kleiner als 1.1  $\mu\text{m}$  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. Da der Photonenimpuls relativ klein ist muß die Impulserhaltung in guter Näherung für den Kristall allein auch gelten. Diese Bedingung kann auf zwei Arten erfüllt werden. Einerseits kann natürlich der Impuls des Elektrons konstant bleiben. Man nennt dies einen vertikalen Übergang.

**Folie: direkte / indirekte Halbleiter**

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. Man nennt diese Art von Halbleiter **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

**Folie: Si-Bandkanten, AM 569**

Zentrum entfernt ist, nämlich ca. 80 % der Brillouin-Zone in Richtung 100. Aus Symmetriegründen existieren 6 äquivalente Richtungen entlang der 6 Koordinatenachsen, wie hier eingezeichnet. Wie vorhin erläutert ist in Si die Emission von Licht stark erschwert. Deshalb wird es für den Bau von Halbleiterlasern nicht verwendet.

Erst seit kurzem kann man auch eine Modifikation von Si herstellen, welche leuchtet.

**Folie: leuchtende Si-Spitze**

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 Annahmen der Festkörperphysik für ausgedehnte Kristalle, die wir hier verwenden, nicht mehr gültig sind.

Natürlich können Absorptionsprozesse nicht nur an der Bandkante

**Zeichnung: Intra-Band Relaxation**

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.

## 7.2 Löcher

Die Erzeugung von Ladungsträgern in Halbleitern ergibt immer eine identische Zahl von Elektronen und Löchern. Die elektrischen Eigenschaften werden deshalb zu einem wesentlichen Teil durch die unbesetzten Zustände des Valenzbandes bestimmt, welche als Löcher bezeichnet werden. Die Dynamik des Systems kann mit Hilfe dieses Konzeptes beschrieben werden, wenn die folgenden Regeln berücksichtigt werden:

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.

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

$E_h = - E_e$  : 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,

**Zeichnung: gespiegeltes Band**

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. 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.

### 7.3 Effektive Masse

Beim freien Elektron hatten wir gefunden daß

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

**Zeichnung: Parabel**

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.

Aufgrund der Kopplung der Elektronen an das

**Zeichnung: Bandkante an der Zonengrenze**

periodische Potential des Gitters ändert sich die Krümmung des Bandes, insbesondere in der Nähe der Zonengrenze. Dies bedeutet, daß obige Beziehung in dieser Form an einer Bandlücke nicht gelten kann. 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.

Daß effektive Massen eine Bedeutung haben sieht man zunächst aus der Form der Fermi-Oberfläche. Bei der Diskussion des periodischen Potentials hatten wir gesehen daß die Aufspaltung zwischen Valenz- und Leitungsband die Energie der Einelektronenzustände 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

$$E = E_1 + \hbar^2(\delta k)^2/2m (1+2\lambda/U)$$

beträgt.  $\lambda$  bezeichnet die kinetische Energie der

**Zeichnung: unteres Ende des Leitungsbandes**

Elektronen an der Zonengrenze,  $U$  die Stärke der Kopplung mit dem periodischen Potential. Diese Gleichung kann geschrieben werden als

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 + \hbar^2(\delta k)^2/2m_e$$

mit

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

Üblicherweise gilt  $\lambda > U$ , so daß

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

Die Krümmung vergrößert sich dabei um einen Faktor  $\lambda/E_g$ , wobei  $\lambda$  die Energie des freien Elektrons und  $E_g$  die Aufspaltung, also die Bandlücke darstellt. Typische Werte für Halbleiter sind  $\lambda = 20\text{eV}$  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 Löcher im Valenzband gilt

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 - \hbar^2(\delta k)^2/2m_h$$

mit

**Zeichnung: Oberkante Valenzband**

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

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

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

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

$$v_G = d\omega/dk = 1/\hbar d\mathcal{E}/dk \quad \text{oder} \quad \dot{\mathbf{v}} = 1/\hbar \nabla_{\mathbf{k}} \mathcal{E}(\mathbf{k})$$

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  $\delta t$  :

$$\delta E = -e E \delta x = -e E v_G \delta t = F v_G \delta t ,$$

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

$$\delta E = dE/dk dk = \hbar v_G dk .$$

Damit erhalten wir eine Bewegungsgleichung für den Wellenvektor

$$dk = -e E/\hbar \delta t \quad \text{und} \quad \hbar dk/dt = -e E \quad \text{oder} \quad \hbar dk/dt = F ,$$

d.h. 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:

$$\hbar d v_G/dt = \hbar (d/dt) (dE/dk) = \hbar (d/dk) (dE/dk) (dk/dt) = (d^2 E/dk^2) F .$$

Wir vergleichen dies mit dem Newton'schen Gesetz

$$d v_G/dt = F / m .$$

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

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

Für ein anisotropes System wird die Bewegungsgleichung zu

$$d v_\mu/dt = \sum_\nu (1/m^*)_{\mu\nu} F_\nu .$$

Die effektive Masse ist hier ein Tensor

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

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.

Die Änderung der effektiven Masse des Elektrons hängt eng zusammen mit der Bragg-Reflektion 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 Reflektion 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,

**Folie: Koeffizienten an der Bandkante**

welche den Wellenvektor vergrößert, so müssen wir für die Änderung des Erwartungswertes auch die Abhängigkeit der Koeffizienten vom nominellen Wellenvektor berücksichtigen.

$$d/dk \langle p \rangle = \hbar \{ 1 + k d/dk C_k^2 + (k-G) d/dk C_{k-G}^2 \} = \hbar \{ 1 - G d/dk C_{k-G}^2 \} .$$

Dies kann dazu führen, das die resultierende Bewegungsänderung im Mittel der Kraft entgegenwirkt, d.h. die effektive Masse ist negativ.

Um den Einfluß des Gitters auf die Bewegung zu finden, schreiben wir den Zustand des Elektrons als eine Bloch-Funktion.

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{G}} C(\mathbf{k}+\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}$$

und berechnen den Erwartungswert des Impulses

$$\langle p \rangle = \langle \Psi_{\mathbf{k}} | -i\hbar \nabla | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle = \sum_{\mathbf{G}} \hbar (\mathbf{k}+\mathbf{G}) |C(\mathbf{k}+\mathbf{G})|^2 = \hbar (\mathbf{k} + \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{G} |C(\mathbf{k}+\mathbf{G})|^2) ,$$

wobei die Normierung

$$\sum_{\mathbf{G}} |C(\mathbf{k}+\mathbf{G})|^2 = 1$$

benutzt wurde. Bei einer Änderung des Zustandes von  $\mathbf{k}$  zu  $\mathbf{k} + \delta \mathbf{k}$  aufgrund einer äußeren Kraft ändert sich der Impuls von  $\mathbf{p}$  zu  $\mathbf{p} + \delta \mathbf{p}$ , wobei

$$\delta \mathbf{p} = \delta \mathbf{p} / \delta \mathbf{k} \delta \mathbf{k} = \hbar \delta \mathbf{k} + \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{G} [\nabla_{\mathbf{k}} |C(\mathbf{k}+\mathbf{G})|^2 \delta \mathbf{k}] .$$

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. Wie wir bei der Diskussion der quasifreien Elektronen gesehen hatten ist der wichtigste Term derjenige wo  $\mathbf{k}+\mathbf{G} \approx -\mathbf{k}$ , d.h. der zweite Term ist dem ersten entgegengerichtet. Er kann

deutlich grösser werden als der erste Term und die entsprechende Masse wird negativ für Zustände unterhalb der Bandlücke.

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 Kopplung 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.

**Zeichnung: fast entarte Bänder**

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 Potential: 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.

**Zeichnung: schmales Band / starke Kopplung**

#### 7.4 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 Lorentz-Kraft berücksichtigen müssen. Der zusätzliche Term ist

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

Mit der Beziehung für die Gruppengeschwindigkeit



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

wird daraus

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

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  $\mathbf{k}$ -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  $\mathbf{k}$ -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 **Zeichnung: Magn. Resonanz** Messung die Form des Bandes bestimmt werden. Diese Zyklotronfrequenz kann gemessen werden indem senkrecht zum statischen Magnetfeld ein magnetisches Wechselfeld der Frequenz  $\omega_c$  angelegt wird. Man findet resonante Absorption der Mikrowellenstrahlung.

Typische Werte sind **Folie: Zyklotron-Resonanz Spektrum AM572**  $m^*/m = 0.1$ ,  $f_c = 24$  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 **Folie: effektive Massen** aus.

Ein wichtiges Beispiel für die Bandstruktur von Halbleitern ist der Fall wo die Bandkante für das Valenz- und **Folie: Bandkanten** 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

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

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

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

„Schwer“ ist in diesem Zusammenhang eine relative Größe: auch für das Band der „schweren Löcher“ ist die effektive Masse immer kleiner als eine Elektronenmasse.

**Folie: Massen-Tabelle**

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  $\Gamma$ -Punkt bezeichnet. Weitere Punkte sind für das fcc- und bcc Gitter:

**Folie: Symmetriepunkte**

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

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

$$\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) \quad L \quad P .$$

$$\left(\frac{1}{2} 00\right) \quad \Delta \quad \Delta .$$

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

### 7.5 Elektrische Leitfähigkeit

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

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

**Folie: Verteilung**

wobei  $\mu$  das chemische Potential 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

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

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

$$E_k = E_c + \hbar^2 k^2 / 2m_e .$$

**Zeichnung: Parabel**

Die Anzahl Zustände mit Wellenvektor  $< k$  ist wie immer

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

Die Zustandsdichte  $D_e(E)$  als Funktion der Energie ist deshalb

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

Damit ergibt sich die Dichte der Elektronen im Leitungsband als

$$\begin{aligned} n &= \int_{E_c, \infty} D_e(E) f_e(E) dE = \\ &= 1/2\pi^2 (2m_e / \hbar^2)^{3/2} \exp(\mu / k_B T) \int_{E_c, \infty} (E - E_c)^{1/2} \exp(-E / k_B T) dE = \\ &= 2 (m_e k_B T / 2\pi \hbar^2)^{3/2} \exp[(\mu - E_c) / k_B T] \end{aligned}$$

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

**Zeichnung:  $f_e, f_h(E)$**

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

Für die Zustandsdichte der Löcher erhalten wir

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

und für die gesamte Löcherzahl

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

Das Produkt der Ladungsträger

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

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

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

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

$$m_e^{3/2} \exp[\mu/k_B T] \exp[-E_c/k_B T] = m_h^{3/2} \exp[E_v/k_B T] \exp[-\mu/k_B T] .$$

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

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 Potential somit in der Mitte zwischen Valenzband und Leitungsband.

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

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

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.

**Folie: Beweglichkeiten**

## 7.6 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.

**Folie: Dotierung von Germanium**

Am einfachsten läßt sich der Effekt bei den diamantartigen Halbleitern wie Silizium diskutieren.

**Zeichnung: N-Dotierung**

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

**Folie: Donatorzustände**

der Nähe dieser Ladung lokalisiert sind. Man kann das Problem als eine Variation des Wasserstoffatoms betrachten; dessen Grundzustandsenergie beträgt

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

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

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

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

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

Aufgrund der gleichen Überlegungen müsste dies im Halbleiter zu

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

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.

**Zeichnung: p-Dotierung**

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. Die Ionisationsenergien sind aber ähnlich wie bei den Donatorzuständen.

## Folie Akzeptorzustände

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 Konzentration 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 ( $k_B T = 26 \text{ meV}$ ) ist ein wesentlicher Teil dieser Zustände ionisiert und die Ladungsträgerkonzentration wird zu

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

sofern die Dotierung wesentlich über der Eigenleitung liegt. 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 (Elektronen-Leitung). 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.

## Zeichnung: Diode, Transistor

### 7.7 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  $\mu_e$  die Beweglichkeit der Elektronen darstellt. Der Energietransport ist verbunden mit dem Ladungstransport über den Peltier-Koeffizienten

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

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:  $\Pi = Q T$ .

**Folie: Peltier-Koeffizient**

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.

**Zeichnung: Halbmetalle**