

Elektron = Welle mit Wellenl. λ

ψ_{nlm} : Zustände für Elektr.
Quantenzahlen

Besetzungsregeln der Zustände
↓
(Energien)

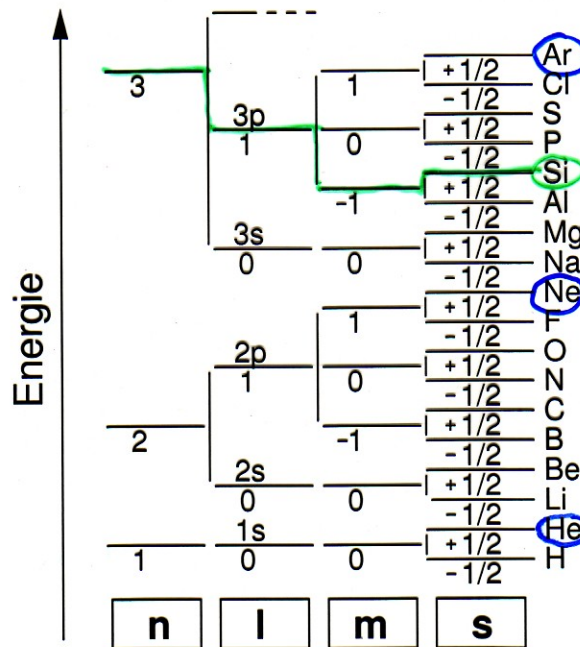
1.10 Elektronischer Aufbau der Elemente

Bei der Besetzung der Orbitale gelten folgende Regeln:

- Die energetisch am tiefsten liegenden Zustände werden zuerst von Elektronen besetzt.
- Jeder Zustand mit halbzahligem Spin enthält nur ein Elektron (Pauli-Prinzip).
- Erst wenn alle Zustände einer Nebenquantenzahl l mit einem Elektron besetzt sind, werden sie durch ein Elektron mit entgegengesetztem Spin ergänzt.

erst alle l -Zustände dann $\downarrow \uparrow$ Spin

Mit diesen Vorschriften lässt sich das in Abb. 1.9 gezeigte Quantenzahl-Energiediagramm zeichnen.



Si
} $3p^2$
 $3s^2$

} $2p^6$

 $2s^2$
 $1s^2$

nur qualitativ
z.B. Entartung nicht enthalten
aber richtig
kleine n, l, m, s
↓
nahe am Kern
↓
hohe Energie
(Bindungsenergie)

Abb. 1.9: Quantenzahl-Energiediagramm für die ersten 18 Elemente des Periodensystems.

Die Lage der Energiezustände darin ist in der Reihenfolge der Quantenzahlen dargestellt. Diese Anordnung ist als prinzipielles qualitatives Schema zu verstehen. Im Detail kann allein schon wegen möglicher Entartungen das Schema nicht stimmen.

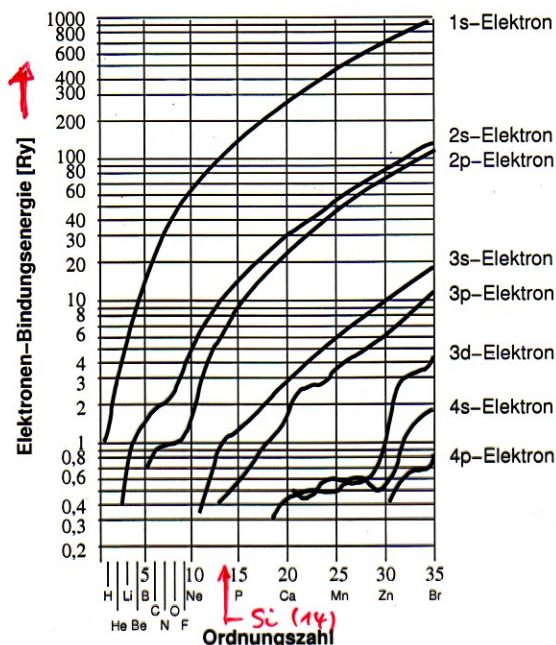
Edelgase

↓
abgeschlossene Schale

↓
niedrige Energie

Natur: Minimierung der Energie
Begründung für Bindung (Festkörper)

Ein genaueres Bild der sich mit der Ordnungszahl ändernden Bindungsenergien zeigt Abb. 1.10.



genauere Darstellung der Bindungsenergie

↓
Steigt z. B. für 1s Elektron mit steigender Ordnungszahl da Et. näher am Kern + eingeklemmt

äußere Elektronen
↓
wenig Energie

Abb. 1.10: Bindungsenergien der Elektronen für Elemente mit verschiedenen Ordnungszahlen. Die Einheit 1 Ry (Rydberg) entspricht 13,6 eV. Das ist die Energie des Grundzustandes des H-Atoms.

1 Ry

Im Großen jedoch behält die vereinfachte Darstellung in Abb. 1.9 ihre Gültigkeit, da Elektronen in Zuständen mit kleinen Quantenzahlen eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Nähe des Atomkerns haben. Ihnen muss eine hohe Energie zugeführt werden, um sie aus dem Atom zu lösen, so dass sie zu freien Elektronen werden.

Aus Abb. 1.9 liest man für das in der Halbleitertechnik verwendete Material Silizium eine Besetzung der Zustände

$$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^2$$

ab. In dieser Schreibweise zeigt die hochgestellte Zahl die Anzahl der Zustände in der jeweiligen Nebenquantenzahl l an.

Abb. 1.9 zeigt auch, dass die Edelgase He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn sich dadurch auszeichnen, dass sie gefüllte Orbitale („Schalen“) besitzen. Bei gefüllten Orbitalen ist die Energie des Elektronensystems minimal im Vergleich zu benachbarten Konfigurationen. Daher besteht bei den Edelgasen auch keine

Tendenz zur Veränderung, denn die findet nur statt, wenn sich dadurch die Systemenergie senken lässt. Dies ist auch der Grund, warum Elemente mit abgeschlossenen Schalen nur in Gasform vorliegen: Die Energie, die aufgrund einer Bindung angenommen wurde, ist höher als die Energie im ungebundenen Zustand. Atome mit nicht abgeschlossenen Schalen gehen dagegen Bindungen ein, um eine abgeschlossene Schale und damit ein energetisch niedrigeres Niveau zu erhalten.

1.11 Potentialtopfdarstellung

Wir können die energetischen Zustände der Elektronen eines Atoms schematisch in einer Potentialtopfdarstellung ähnlich Abb. 1.3 erfassen. Die Potentialtopfdarstellung dient nur zur Veranschaulichung und ist rein qualitativ. Abb. 1.11 zeigt als Beispiel den Potentialtopf eines Na-Atoms.

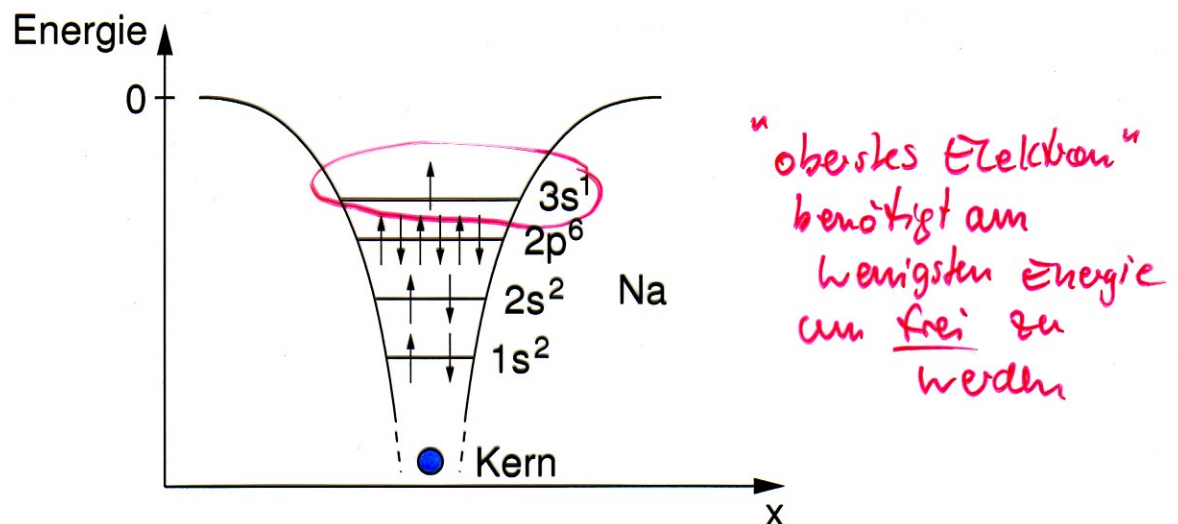


Abb. 1.11: Potentialtopfdarstellung eines Na-Atoms. Die Pfeile repräsentieren die Spin-Orientierung des jeweiligen Elektrons.

1.12 Bindungstypen

Atome gruppieren sich dann zu einem Festkörper, wenn sich dadurch ein energetisch günstiger Zustand einstellt. Aus Sicht zweier Atome, die ein Molekül bilden, wirken zwischen den beiden Atomen anziehende und abstoßende Kräfte. Eine stabile in sich geordnete Anordnung liegt im Gleichgewicht dieser Kräfte vor.

Viele Atome → Anziehende + abstoßende Kräfte

1.12.1 Ionenbindung

z.B. NaCl

Na $3s^1$: hat ein EL. zuviel
 Cl $3p^5$: möchte ein EL.

Ionenbindungen ergeben sich zwischen verschiedenen Atomen, die für eine Edelgaskonfiguration zum einen zuviel und zum anderen zuwenig Elektronen auf der äußeren Schale haben. Durch Transfer der Elektronen von einem zum anderen Atom gewinnen beide eine abgeschlossene äußere Schale. Durch die Abgabe eines Elektrons wird das eine Atom positiv geladen, das aufnehmende Atom wird negativ geladen.

↓
 Na und Cl teilen sich das Elektron
 ↓
 abgeschlossene Schale

Das anziehende Potential ist das bereits mehrfach verwendete elektrostatische Potential (Coulombanziehung) zwischen den beiden Ladungen.

EL. abgeben (+)
 EL. aufnehmen (-)

Das Potential ist entsprechend Gl. (1.16) der Form

$$W_{pot}^- = -\frac{\alpha}{r} \quad \leftarrow \text{Coulomb-Potential} \quad (1.48)$$

↓
 anziehende Kräfte $\sim \frac{1}{r}$

Kommen sich die beiden ionisierten Atome ausreichend nahe, so überwiegen die abstoßenden Kräfte zwischen den vielen Elektronen der inneren Schale gegenüber der anziehenden Kraft der einen Elementarladung. Da sich die abstoßende Kraft sehr viel schneller mit r ändert, lässt sich schreiben

$$W_{pot}^+ = \frac{\beta}{r^n} \quad \leftarrow \text{abstoßend} \quad (1.49)$$

Atome kommen sich zu nahe

wobei n im Bereich $6 \dots 12$ liegt. Aus den Energien der anziehenden und abstoßenden Kräfte ergibt sich das **Bindungspotential der Ionenbindung** von zwei Atomen

$$W_{pot} = -\frac{\alpha}{r} + \frac{\beta}{r^n} \quad (1.50)$$

↓
 EL der inneren Schale stoßen sich ab

Diese lässt sich durch einfache Überlegung auf einen ganzen Festkörper (Kristall bei Ionenbindung) übertragen. In dem Kristall überlagern sich die anziehenden und abstoßenden Potentiale aller benachbarten Ionen. Der abstoßende Teil der Nachbaratome ist jedoch aufgrund der starken Abhängigkeit vom Abstand ($r^{6 \dots 12}$) vernachlässigbar. Der anziehende Anteil ergibt sich aus der Überlagerung der Energien aller anziehenden und abstoßenden Kräfte. Dabei sind die für jeden Kristalltyp unterschiedlichen Abstände der Ionen zu berücksichtigen. Es ergibt sich aufgrund der linearen Abhängigkeit das Bindungspotential eines Ionenkristalls

$\sim \frac{1}{r^n}$
 ↑
 schnelle Änderung bei Näherkomm.
 ↓
 bei r groß vernachlässigbar

$$W_{pot} = \alpha_m \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\beta}{r^n} \quad (1.51)$$

Darin ist α_m die Madelung-Konstante. Sie beträgt für den kubisch primitiven NaCl-Kristall 1,748.

Potential einer Ladung
 Konstante berücksichtigt Überlagerung mehrerer Ladungen

Für den hexagonalen Kristall SiO_2 , der in integrierten Schaltungen als Isolator z.B. für Metallisierungen und für die Gate-Elektrode in MOS-Transistoren dient, ist $\alpha_m = 2,219$.

Beispiel: Im NaCl-Kristall ist jedes Cl^- -Ion von 6Na^+ -Ionen im Abstand r umgeben. Darauf folgen im Abstand $2\frac{1}{2}r$ 12Cl^- Ionen und darauf im Abstand $3\frac{1}{2}r$ 8Na^+ Ionen und so weiter. Daraus ergibt sich

$$W_{pot}^- = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(6 - \frac{12}{2\frac{1}{2}} + \frac{8}{3\frac{1}{2}} - \frac{6}{4\frac{1}{2}} \dots \right) ,$$

woraus $\alpha_m = 1,748$ folgt.

Abb. 1.12 zeigt die Verläufe der Energien von abstoßenden und anziehenden Kräften in allgemeiner Form, wobei auch der Radius der anziehenden Energie mit einem Exponenten m versehen wurde. Im Beispiel der Ionenbindung nach Gl. (1.51) ist $m = 1$.

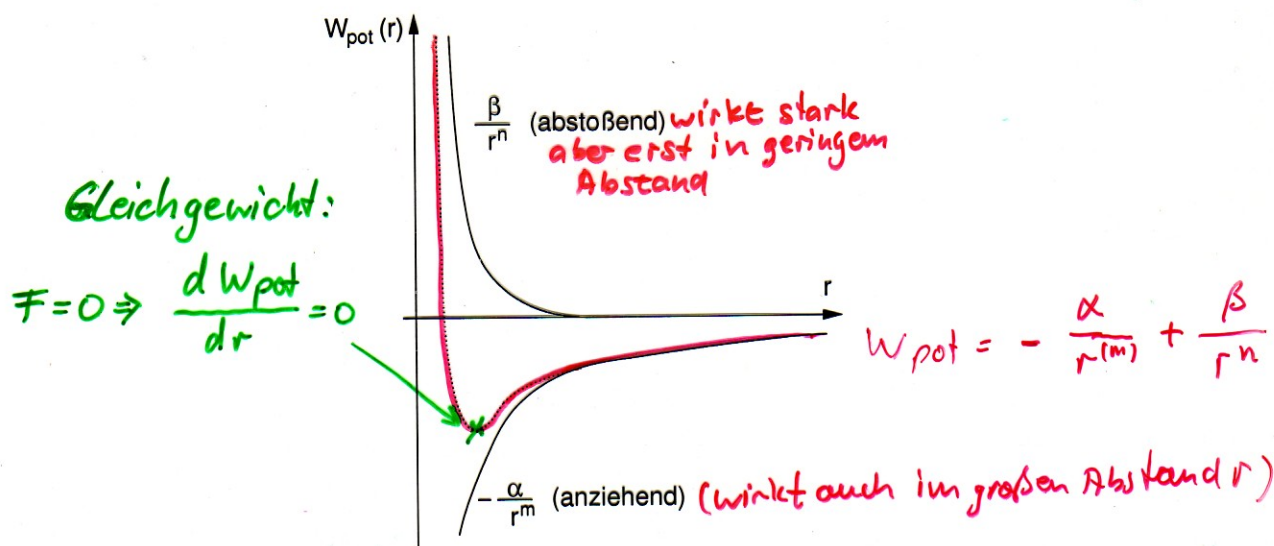


Abb. 1.12: Verläufe der potentiellen Energien von abstoßenden und anziehenden Kräften bei der Bindung von Atomen in Abhängigkeit des Atomabstandes r .

Der für die Bindung stabile Abstand ergibt sich im Gleichgewicht von abstoßender und anziehender Kraft. Die Kraft ergibt sich im Eindimensionalen aus der negativen Ableitung des gesamten Potentials $W = W_{pot}^+ + W_{pot}^-$:

$$\vec{F} = -\frac{dW(x)}{dx} \vec{e}_x \quad (1.52)$$

$(\vec{F} = -\text{grad } W(\vec{r}))$ im 3-dimensionalen R.

bzw. im Dreidimensionalen durch die Bildung des Gradienten

$$\vec{F} = -\text{grad } W(\vec{r}). \quad (1.53)$$

Der Gleichgewichtszustand ist also bei der Entfernung r_0 , bei der $\vec{F} = 0$ gilt, also W einen Wendepunkt besitzt.

1.12.2 Kovalente Bindung

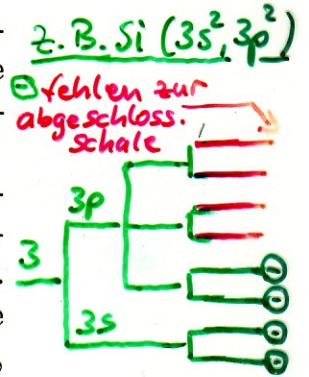
→ bei Halbleitersubstanzen

Die kovalente Bindung ist für die Halbleitertechnologie von hohem Interesse, da sie unter anderem die Bindung in den für Halbleiterbauelemente verwendeten Materialien **Si**, **Ge** und **GaAs** bestimmt. Auch **C** in der Diamantstruktur hat eine kovalente Bindung.

Das Prinzip der kovalenten Bindung beruht darauf, dass jedes an der Bindung beteiligte Atom zu wenig Elektronen hat, um eine abgeschlossene Schale zu besitzen. Z. B. sind die äußeren Schalen bei **Si**: $3s^2, 3p^2$, **Ge**: $4s^2, 4p^2$. Beide Materialien benötigen also vier Elektronen um eine abgeschlossene $3p$ - bzw. $4p$ -Schale zu erhalten. Durch eine Anordnung (dreidimensional), bei der sich um jedes Atom herum vier nächste Nachbarn gruppieren, teilt sich jedes Atom mit seinem Nachbarn die vier Elektronen auf seiner äußeren Schale und erhält so die gewünschte abgeschlossene Schale mit 8 Elektronen. Abb. 1.13 links zeigt dies in einem einfachen zweidimensionalen Modell zur Veranschaulichung.

Im Dreidimensionalen ergibt sich aus dieser Gruppierung die auf der rechten Seite gezeigte Anordnung der Atome in einem Kristallgitter in Diamantstruktur.

In der Vorstellung als Wellenmodell ergibt sich die kovalente Bindung durch die Überlappung (Überlagerung) der Wellenfunktionen der äußeren Orbitale. Es bilden sich dabei aus den s - und p -Orbitalen neue Misch- oder Hybridorbitale. Dies ist möglich aufgrund der Linearität der Schrödingergleichung, die es erlaubt, dass bei Lösungen ψ_1 und ψ_2 ($\psi_3, \psi_4 \dots$) auch Linearkombinationen $a\psi_1 + b\psi_2$ Lösungen sind. Es bilden sich aus den vier Orbitalwellenfunktionen $\psi_s, \psi_{p_x}, \psi_{p_y}, \psi_{p_z}$ des einzelnen Atoms die Linearkom-



4 Elektronen werden für abgeschlossene Schale benötigt

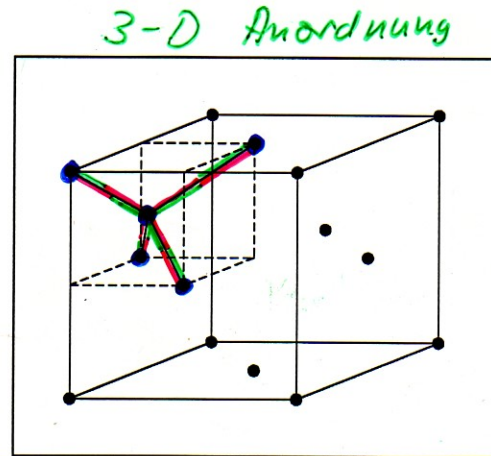
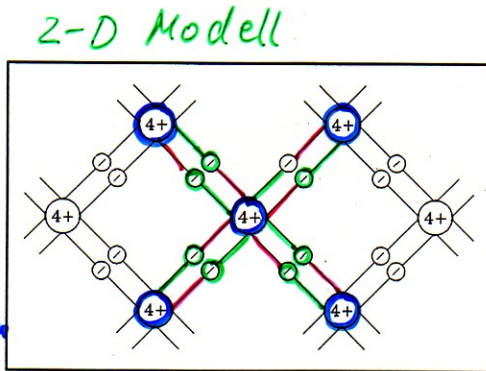


Atom teilt sich die Elektronen mit vier nächsten Nachbarn



Kovalente Bindung

Jedes Atom teilt sich die El. der äußeren Schale mit den 4 nächsten Nachbarn



Diamant-Struktur (kubisch flächenzentriert) fcc mit Basis bei 0,0,0 und $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$

Abb. 1.13: Links: Zweidimensionales Modell zur Veranschaulichung der kovalenten Bindung z. B. bei Si oder Ge. Die Rumpfe der Atome ohne die vier Elektronen der äußeren Schale besitzen eine Ladung von +4e. Rechts: Dreidimensionale Anordnung der Atome in einem Kristallgitter mit Diamantstruktur (Si, Ge).

binationen der Wellenfunktionen s- und p-Orbitale ohne Bindung

Hybrid-Orbitale

$$\begin{cases} \psi_1 = \frac{1}{2}(\psi_s + \psi_{p_x} + \psi_{p_y} + \psi_{p_z}) \\ \psi_2 = \frac{1}{2}(\psi_s + \psi_{p_x} - \psi_{p_y} + \psi_{p_z}) \\ \psi_3 = \frac{1}{2}(\psi_s - \psi_{p_x} + \psi_{p_y} - \psi_{p_z}) \\ \psi_4 = \frac{1}{2}(\psi_s - \psi_{p_x} - \psi_{p_y} - \psi_{p_z}) \end{cases}$$

Kovalente Bindung im Wellenmodell: (1.54)

Wellenfunktionen der äußeren Orbitale überlappen (überlagern) sich \rightarrow Hybrid-Orbitale

Diese bilden die für die Bindung geeigneten vier sp^3 -Orbitale³ aus, die von jedem an der Bindung beteiligten Atom mit je einem zusätzlichen Elektron besetzt sind.

Abb. 1.14 links zeigt die Darstellung der reinen s- und p-Orbitale, die für eine kovalente Bindung in einem dreidimensionalen Kristallgitter nicht geeignet sind. Dort ist das s-Orbital mit zwei Elektronen voll besetzt. In den 8 Keulen der p-Orbitale, die mit den Orbitalen der Nachbaratome überlappen, befinden sich nur zwei Elektronen. Die rechte Seite zeigt die Form

³Entgegen der bisher verwandten Darstellung kennzeichnet bei Hybridorbitalen die hochgestellte Zahl nicht die Anzahl der Elektronen, sondern die Anzahl der an der Hybridisierung beteiligten Orbitale.

Das ist möglich wegen der Linearität der Schrödinger-Gleichung

(ψ_1 und ψ_2 sind Lösungen: dann ist auch

$a\psi_1 + b\psi_2$ eine Lösung)

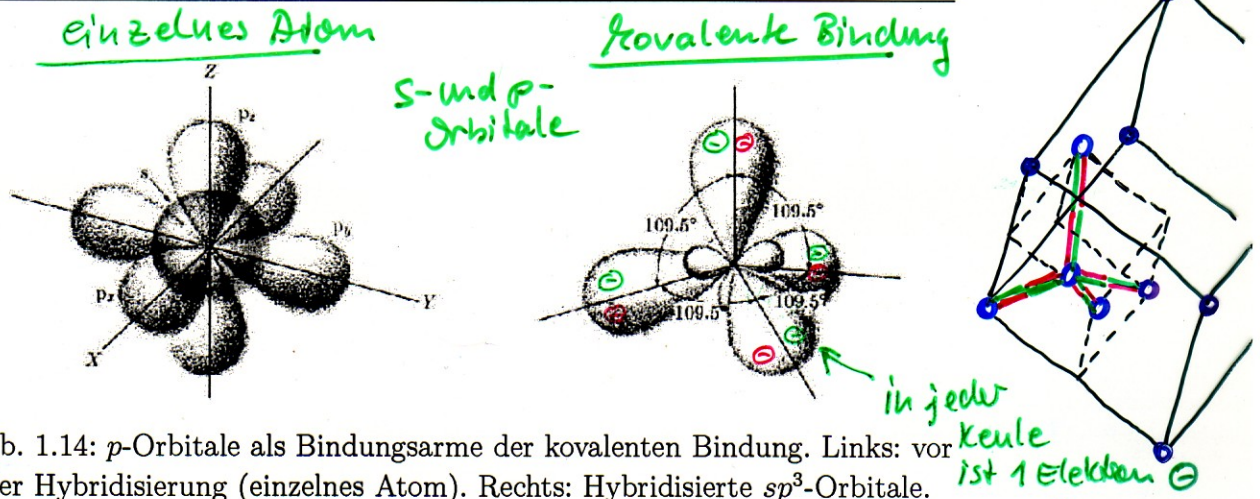


Abb. 1.14: p -Orbitale als Bindungsarme der kovalenten Bindung. Links: vor der Hybridisierung (einzelnes Atom). Rechts: Hybridisierte sp^3 -Orbitale.

der sp^3 -Hybridorbitale. Hier sind in jeder der Keulen der Hybridorbitale jeweils ein Elektron, das durch die Überlappung mit den Orbitalen der angrenzenden Atome um ein weiteres Elektron ergänzt wird, wodurch sich voll besetzte Orbitale bilden.

Die räumliche Anordnung der Hybridorbitale mit den Winkeln von $109,5^\circ$ stimmt mit der in Abb. 1.13 rechts gezeigten Diamantstruktur überein. Darin sitzt das Atom in der Mitte eines gleichseitigen Tetraeders und die Keulen zeigen vom Zentrum in die Ecke des Tetraeders mit den Tetraederwinkeln $109,5^\circ$.

In diesem Sinne muss man die in Abb. 1.13 links eingezeichneten Verbindungslinien zwischen den Elektronen und den Atomrümpfen sehen. Sie symbolisieren in vereinfachter, zweidimensionaler Darstellung die Bindungsarme in Form der Keulen der Hybridorbitale.

Ähnlich wie bei der Ionenbindung treten auch bei der kovalenten Bindung anziehende und abstoßende Kräfte auf. Die Gesamtenergie dieser Kräfte lässt sich wieder ähnlich wie in Gl. (1.50) darstellen:

$$W = -\frac{\alpha}{r^n} + \frac{\beta}{r^m} \tag{1.55}$$

Auch bei der Energie der anziehenden Kraft gibt es hier jetzt einen Exponenten n , der größere Werte als 1 annimmt.

Auch hier gibt es wieder einen Potentialtopf mit Wendepunkt für ein Kräftegleichgewicht, wie schon in Abb. 1.12 gezeigt.

↓
 in jeder Keule ist 1 Elektron \ominus
 Durch Überlappung der Keulen enthält jede Keule ein zweites \ominus Elektron

↓
 Keulen sind die Bindungsarme

Gesamtenergie ähnlich der Ionenbindung jedoch anziehende Kraft mit Exponenten n

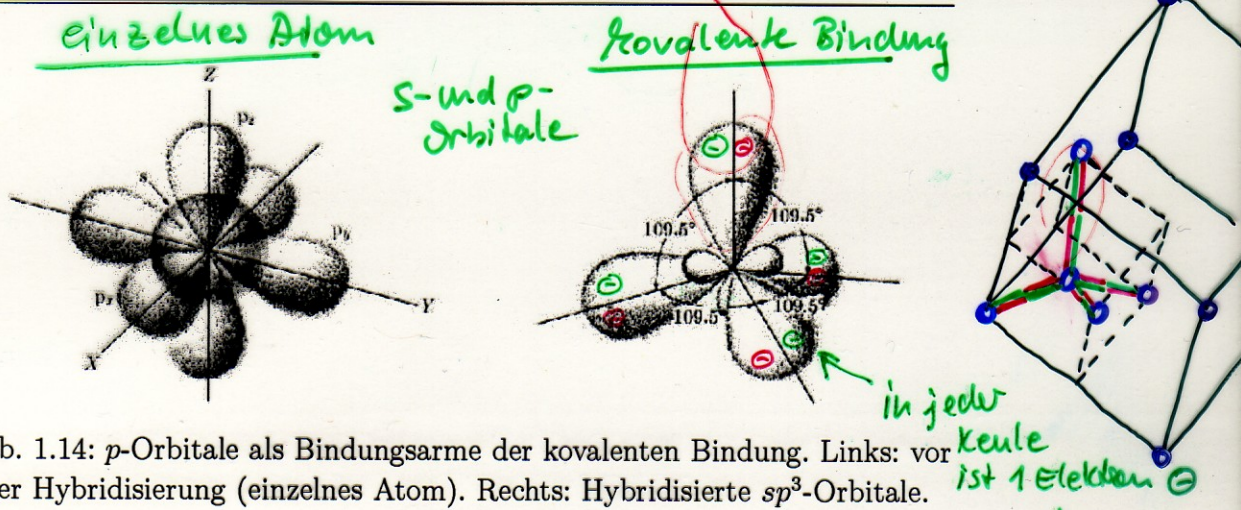


Abb. 1.14: p-Orbitale als Bindungsarme der kovalenten Bindung. Links: vor der Hybridisierung (einzelnes Atom). Rechts: Hybridisierte sp^3 -Orbitale.

der sp^3 -Hybridorbitale. Hier sind in jeder der Keulen der Hybridorbitale jeweils ein Elektron, das durch die Überlappung mit den Orbitalen der angrenzenden Atome um ein weiteres Elektron ergänzt wird, wodurch sich voll besetzte Orbitale bilden.

Durch Überlappung der Keulen enthält jede Keule ein zweites ⊖ Elektron

Die räumliche Anordnung der Hybridorbitale mit den Winkeln von $109,5^\circ$ stimmt mit der in Abb. 1.13 rechts gezeigten Diamantstruktur überein. Darin sitzt das Atom in der Mitte eines gleichseitigen Tetraeders und die Keulen zeigen vom Zentrum in die Ecke des Tetraeders mit den Tetraederwinkeln $109,5^\circ$.

↓
Keulen sind die Bindungsarme

In diesem Sinne muss man die in Abb. 1.13 links eingezeichneten Verbindungslinien zwischen den Elektronen und den Atomrümpfen sehen. Sie symbolisieren in vereinfachter, zweidimensionaler Darstellung die Bindungsarme in Form der Keulen der Hybridorbitale.

Ähnlich wie bei der Ionenbindung treten auch bei der kovalenten Bindung anziehende und abstoßende Kräfte auf. Die Gesamtenergie dieser Kräfte lässt sich wieder ähnlich wie in Gl. (1.50) darstellen:

$$W = -\frac{\alpha}{r^n} + \frac{\beta}{r^m} \tag{1.55}$$

Gesamtenergie ähnlich der Ionenbindung jedoch anziehende Kraft mit Exponenten n

Auch bei der Energie der anziehenden Kraft gibt es hier jetzt einen Exponenten n , der größere Werte als 1 annimmt.

Auch hier gibt es wieder einen Potentialtopf mit Wendepunkt für ein Kräftegleichgewicht, wie schon in Abb. 1.12 gezeigt.

1.12.3 Metallbindung

überschüssige Elektronen werden an den Festkörper abgegeben

Bei der Metallbindung haben die Atome, die sich verbinden wollen, zu viele Elektronen um eine abgeschlossene Schale zu erhalten. In diesem Fall geben die Atome, wie in Abb. 1.15 gezeigt, die überschüssigen Elektronen an den Festkörper ab.

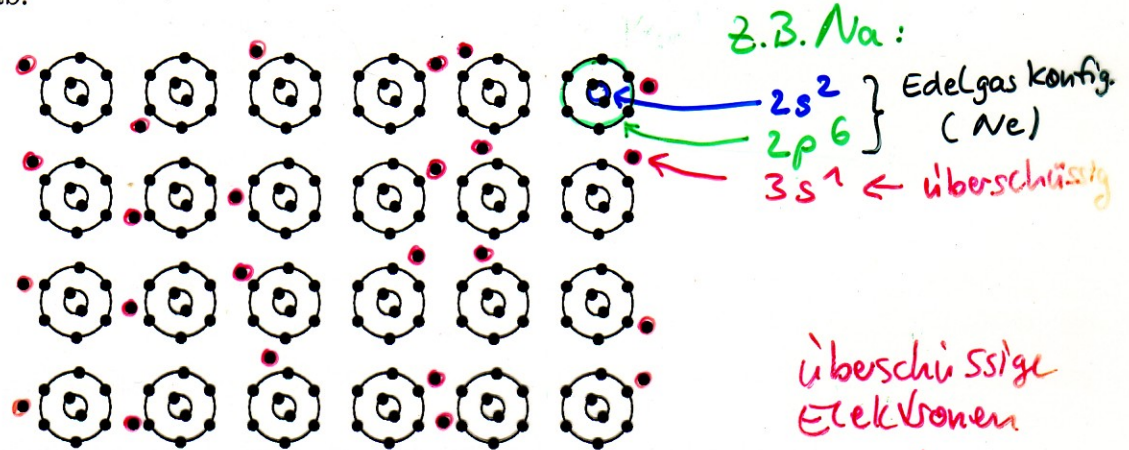


Abb. 1.15: Beispiel zur Metallbindung: Na^+ -Ionenrümpfe sind umgeben von negativ geladenen Elektronen, die frei beweglich sind und ein Elektronengas bilden.

überschüssige Elektronen
↓
frei (beweglich)
↓
Elektronengas

Die abgegebenen Elektronen sind frei und bilden ein Elektronengas aus negativ geladenen Elektronen, das innerhalb des Festkörpers beweglich ist. Die Atomrümpfe sitzen ortsfest mit positiver Ladung (das Metall ist makroskopisch elektrisch neutral).

Die Wellenfunktionen von freien Elektronen werden in einem späteren Kapitel berechnet. Sie zeigen, dass ein Elektron überall im Festkörper mit der gleichen Wahrscheinlichkeit zu finden ist. Die Bindungskräfte zwischen dem negativ geladenen Elektronengas und den positiv geladenen Atomrümpfen sind daher völlig ungerichtet. Sie lassen sich dennoch am besten mit der auch schon für die kovalente und Ionenbindung verwandte Gl. (1.55) beschreiben.

1.13 Bindungs-Ionisationsenergie, Elektronenaffinität

Ein Prozess läuft ohne Zwang (Zufuhr von Energie) nur dann ab, wenn bei dem Prozess Energie frei wird, d. h. das System einen energetisch niedrigeren Wert annimmt. Das ist der Grund für Atome, Bindungen einzugehen. Die bei der Bindung frei werdende Energie heißt Bindungsenergie.

Ein Prozess läuft zwanglos ab, wenn dabei Energie frei wird

Atome gehen Bindung zum Festkörper ein, da dadurch (Bindungs-) Energie frei wird

Um eine Ionenbindung einzugehen (z.B. NaCl) muss sich das Na von seinem äußeren Elektron trennen. Dazu ist die Energie zuzuführen, die notwendig ist, um das Elektron gegen die elektrostatische Anziehung des + geladenen Ions in das Unendliche zu bringen. Dazu muss Arbeit verrichtet werden. Die hierdurch erzeugte potentielle Energie wird in der Einheit

Problemangepasste
Energieeinheit

$$1 \text{ eV} = 1 \text{ Elektronenvolt}$$

Ein Elektron (Ladung $-e$)
gewinnt 1 eV (1.56) Energie beim
Durchlaufen von 1 V

gemessen. Sie entspricht der Energie, die ein Elektron gewinnt, wenn es eine Spannung von 1 V durchläuft. Die für das Abtrennen eines Elektrons notwendige Energie wird Ionisationsenergie genannt. Für die Ionisation des Na-Atoms ist z.B. die Zufuhr einer Ionisationsenergie von $+5,14 \text{ eV}$ (pos. Vorzeichen, da Zufuhr) notwendig.

Das Partneratom einer Ionenverbindung muss ein Elektron aufnehmen. Im Fall des Cl wird bei der Anlagerung eine Energie von $3,61 \text{ eV}$ frei (negatives Vorzeichen der Energie). Diese freiwerdende Energie wird als Elektronenaffinität bezeichnet. Das ist weniger als die Ionisationsenergie von $13,01 \text{ eV}$ des Cl.

Beispiel zur
Kristallbildung

Beispiel: Die Energiebilanzen bei der Bildung der NaCl-Ionenbindung lauten im einzelnen

Zufuhr \rightarrow $\text{Na} + 5,14 \text{ eV}$ (Ionisierungsenergie I) $\Rightarrow \text{Na}^+ + e^-$

$\text{Cl} + e^-$ (Anlagerung) $\Rightarrow \text{Cl}^- + 3,61 \text{ eV}$ (Elektronenaffinität A)

$\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \Rightarrow \text{Na}^+ \text{Cl}^- + 7,9 \text{ eV}$ (Bindungsenergie B)

Wir schreiben die gesamte Energiebilanz:

Energie (Na-Atom)	+ Ionisierungsenergie (I)
+ Energie (Cl-Atom)	- Elektronenaffinität (A)
= Energie ($\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ Molekül)	+ Bindungsenergie (B)

oder kurz $W(\text{Na}) + I + W(\text{Cl}) - A = W(\text{Na}^+ \text{Cl}^-) + B$

umgestellt $W(\text{Na}) + W(\text{Cl}) + I - A - B = W(\text{Na}^+ \text{Cl}^-)$

$W(\text{Na}) + W(\text{Cl}) + (-7,9 - 3,61 + 5,14) \text{ eV} = W(\text{Na}^+ \text{Cl}^-)$

Die Energie des $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ -Moleküls ist also um $(-7,9 - 3,61 + 5,14) \text{ eV}$ geringer.

Energie-
bilanz

Wird bei
Anlagerung frei

Wird bei
 $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ Kristall-
bindung frei

geringere Energie
als einzelne Atome

1.14 **Energiebänder**

Was passiert mit den diskreten Energieniveaus des einzelnen Atoms bei Bindung zum Festkörper?

Wir fragen uns, welche Änderungen die diskreten Energieniveaus der Elektronen eines einzelnen Atoms erfahren, wenn sie eine Bindung zu einem Festkörper eingegangen sind.

Zur Beantwortung dieser Frage schauen wir uns die Lösungen der Schrödingergleichung für die Wellenfunktion der Elektronen in einem einzelnen Atom genauer an. Speziell betrachten wir die Radial-Komponente, welche die Entfernung zum Atomkern erfasst. Als Näherung betrachten wir die Lösungen für das Wasserstoffatom, die wegen Kap. 1.8 auf alle Atome übertragbar sind. Die ersten sechs Lösungen der Radialkomponente lauten

$$R_{1,0,0}(r) = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad (1.57)$$

$$R_{2,0,0}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2} a_0^{3/2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \quad (1.58)$$

$$R_{2,1,0}(r) = R_{2,1,+1}(r) = R_{2,1,-1}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6} a_0^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \quad (1.59)$$

$$R_{3,0,0}(r) = \frac{1}{81\sqrt{3} a_0^{3/2}} \left(27 - 18\frac{r}{a_0} + 2\frac{r^2}{a_0^2}\right) e^{-\frac{r}{3a_0}} \quad (1.60)$$

Radialkomponenten von $\psi_{n,l,m}$
Ableitungen für große r durch $e^{-\frac{r}{x}}$

Aber:
für endliche Abstände r niemals Null

Z.B. beschreibt Gl. (1.60) die Abhängigkeit der Wellenfunktion und damit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons im $3s^1$ Zustand. Für ein Na-Atom ist dies der letzte besetzte Zustand.

Für die Wellenfunktionen höherer Orbitale ergeben sich für die Radialkomponenten Terme ähnlicher Struktur, immer mit einem Faktor $e^{-\frac{r}{x}}$. Bemerkenswert ist, dass der radius-abhängige Anteil zwar mit dem Faktor $e^{-\frac{r}{x}}$ gegen Null strebt, aber im Endlichen niemals den Wert Null annimmt. Dies führt dazu, dass in einer Anordnung von mehreren Atomen sich deren Wellenfunktionen überlappen. Bei sehr dichten Atomverbänden, wie z.B. in einer Kristallstruktur mit kovalenter Bindung, berühren sich daher die äußeren Orbitale.

Da die Zustände aller Elektronen in einem Kristall Lösungen ein und derselben Schrödingergleichung, aufgestellt für diesen Kristall, sind, kann jedes Elektron aufgrund des Pauli-Prinzips auch nur einen Zustand be-

d.h. Atome sind nicht isoliert da sich die $\psi_{n,l,m}$ s überlagern

Der gesamte Kristall wird durch ein- und dieselbe Schrödingergleichung beschrieben.

Pauli-Prinzip

FÜR JEDES ELEKTRON IM FESTKÖRPER EXISTIERT EIN EIGENER, IN MINDESTENS EINER QUANTENZAHLEN VERSCHIEDENER ZUSTAND

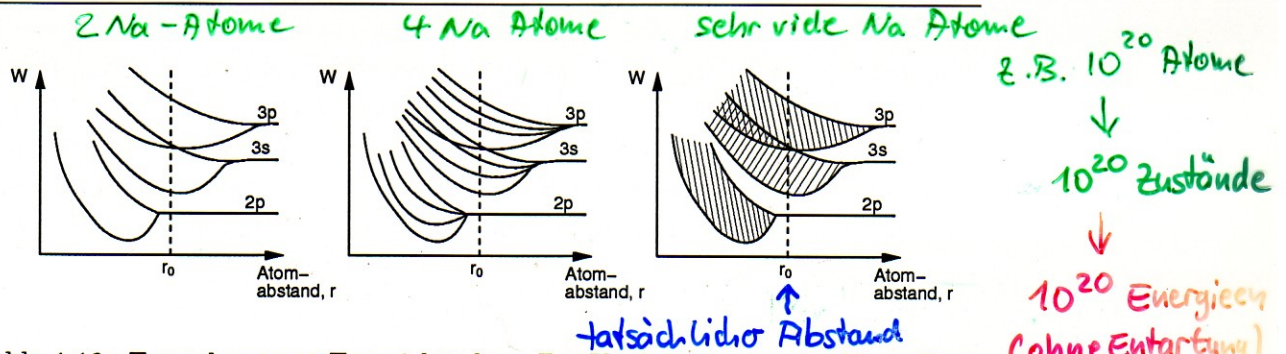


Abb. 1.16: Entstehung von Energiebändern. Zur Konkretisierung der Vorstellung kann angenommen werden, dass es sich um die äußeren Orbitale eines Na-Atoms handelt. Links: wenn zwei Na-Atome mit zunächst gleichen Energiewerten sich nähern, spalten diese sich auf, da ihre Wellenfunktionen sich überlappen. Mitte: die Anzahl der Aufspaltung stimmt mit der Anzahl der Elektronen in diesem Zustand, also mit der Anzahl der Atome überein (hier 4 Atome). Rechts: sehr große Anzahl von Atomen, durch die die Einzelniveaus zu einem Band kontinuierlich besetzbarer Energiezustände verschmieren.

setzen.⁴ Dies bedeutet z. B., daß bei einem Festkörper mit 10^{20} Atomen auch 10^{20} voneinander verschiedene Zustände der Elektronen mit gleichen Quantenzahlen existieren müssen. Es bilden sich also in einem Atomverbund Unterniveaus aus zu den Niveaus eines einzelnen Atoms.

Aus diesem Grund erfahren auch die Energieniveaus der Elektronen des einzelnen Atoms eine Aufspaltung in Unterniveaus.

Dies gilt insbesondere für die Energieniveaus der äußeren Elektronen, da sich deren Wellenfunktionen stark überlappen und damit deren Energieniveaus für die anderen Elektronen im Kristall verfügbar sind.

Da die Unterniveaus der Energie sehr dicht beieinander liegen, werden sie nicht mehr als diskrete Energien wahrgenommen, sondern als Energieband, in dem kontinuierlich alle Energiezustände besetzbar sind. Abb. 1.16 zeigt die Entstehung von Energiebändern in Abhängigkeit des Atomabstandes schematisch. Die Breite eines Bandes ändert sich bei steigender Anzahl von Atomen kaum. Der Zwischenbereich spaltet sich jedoch immer weiter in Unterniveaus auf.

Die tatsächliche Breite des Bandes bestimmt der Atomabstand, der sich aus dem Gleichgewichtszustand der jeweiligen Bindungsart ergibt (vgl.

⁴Aufgrund des von Null verschiedenen Wertes der Wellenfunktion besteht aufgrund der von Null verschiedenen Wahrscheinlichkeit prinzipiell für jedes Elektron im Kristall die Möglichkeit, sich im Orbit eines anderen Atoms zu befinden.

z.B. 10^{20} Atome
 ↓
 10^{20} Zustände
 ↓
 10^{20} Energien
 (ohne Entartung)
 ↓
 sehr dicht
 ≈ kontinuierlich
 ↓
Energieband

äußere
 Energieniveaus
 spalten stärker
 (früher) auf,
 da deren ψ ems
 stark überlappen
 (werden von den
 anderen kris-
 tall elektronen
 "gesehen")

Innere Elektronen-
 Energien spalten
 wenig auf, da
 durch die Elektr.
 auf den äußeren
 Bahnen abgeschirmt.

Kap. 1.12). In Abb. 1.16 ist dieser Abstand mit r_0 bezeichnet.

Energieniveaus zu Quantenzuständen mit geringem Abstand zum Atomkern spalten weniger stark auf. Anschaulich lässt sich das durch ihre starke Bindung an den Atomkern und die abschirmende Wirkung der Elektronen auf den äußeren Orbitalen verstehen. Elektronen in den äußeren Orbitalen sind nur noch wenig oder gar nicht mehr an den Atomkern gebunden und reagieren daher stärker auf die Aufspaltung der Energieniveaus. Durch die Aufspaltung der Energieniveaus können diese auch, wie in Abb. 1.16 gezeigt, überlappen, wodurch die Anzahl (Breite) der kontinuierlich besetzbaren Energieniveaus steigt.

Abb. 1.17 zeigt die für eine Metallbindung charakteristischen Energiebänder am Beispiel des Na-Kristalls. Dabei sitzen die Na-Atome in einem festen Kristallverband und erzeugen ein periodisches Potentialfeld.

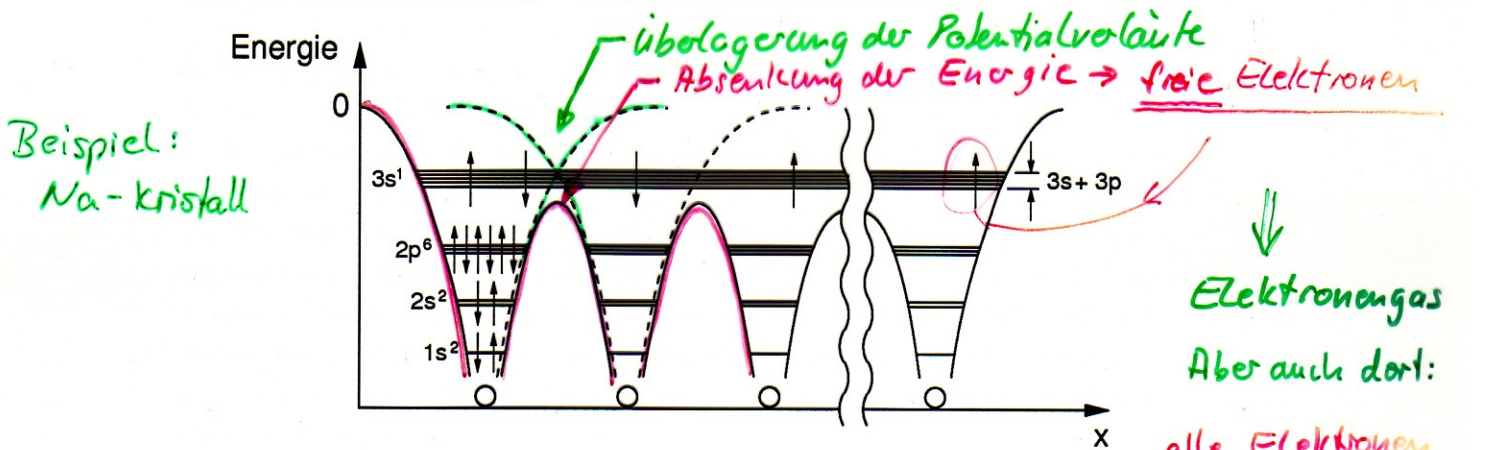


Abb. 1.17: Aufspaltung des $3s^1$ Energieniveaus der Atome eines Na-Kristalls in ein Energieband (schwache Aufspaltung auch für das darunter liegende $2p^6$ Niveau). Das periodische Potential entsteht durch Überlagerung der Potentiale der einzelnen Atome (gestrichelte Potentialtöpfe).

Das periodische Potential des Kristalls ergibt sich durch die Überlagerung der Potentialtöpfe der einzelnen Atome (vgl. Abb. 1.11). Außer an den Kristallgrenzen (keine Nachbaratome) ergibt sich dadurch eine Absenkung der Energie der Potentialtöpfe, wodurch die Elektronen des $3s^1$ -Niveaus nicht mehr in den Potentialtöpfen liegen. Sie können ihre Energie nicht senken, da es unter ihnen keine freien Quantenzustände mehr gibt. Da sie oberhalb der Potentialberge liegen, können sie leicht von einem Atom

zu einem anderen gelangen. Sie können sich daher in dem Kristallgitter (dreidimensional) frei bewegen. Man nennt sie daher „freie Elektronen“. Aufgrund ihrer Beweglichkeit in allen drei Dimensionen wird ihre Gesamtheit als Elektronengas beschrieben.

Die vereinfachte Modellvorstellung, dass sich die Elektronen als Elektronengas in einem Kristall frei bewegen, heißt jedoch nicht, dass sie wie im freien Raum jede beliebige Energie annehmen können. In dem Kristall gibt es weiterhin nur Wellenfunktionen der einen Schrödingergleichung dieses Kristalls, deren diskrete Quantenzustände nach dem Pauli-Prinzip besetzt werden. Diese Energien sind jedoch so zahlreich und fein abgestuft, dass ein quasi-kontinuierliches Band möglicher Energiezustände angenommen wird. Das aufgrund der Periodizität des Kristallgitters entstehende periodische Potential erzwingt spezielle Lösungen der Schrödingergleichung, wodurch sich innerhalb des Energiebandes eine Unterteilung in Bereiche mit nicht besetzbarer Energie (Band- oder Energielücke) ergibt. Diese Unterteilung ist außerdem abhängig davon, in welcher Richtung sich die Wellenfunktion durch den dreidimensionalen Kristall ausbreitet.

Wir werden diese Besonderheiten später genauer untersuchen.

Abb. 1.18 zeigt am Beispiel des Si-Kristalls die Aufspaltung der Energiebänder in Abhängigkeit des Atomabstandes. Bei der Annäherung der Atome bilden sich, wie in Kap. 1.12.2 erläutert, die sp^3 -Hybridorbitale aus. Die Energiebänder der Orbitale entstehen durch Aufspaltung des $3s$ - und $3p$ -Zustandes in jeweils ein energieergrößerndes und ein energieabsenkendes Teilband. Beide Bänder überlappen bei dem sich im Kristallgitter einstellenden Atomabstand. Zwischen den beiden vermischten Bändern entsteht eine neue Energielücke W_g .

1.15 Elektronenleitung in einem Band

Wir betrachten hier die Elektronenleitung.⁵ Um Strom leiten zu können, müssen in einem Festkörper frei bewegliche Elektronen vorhanden sein. Diese Elektronen nehmen Energie auf durch Beschleunigung in einem elektrischen Feld, das von außen durch Anlegen einer Spannung an den Festkörper entsteht.

⁵Im Gegensatz zu Flüssigkeiten und Gasen spielt in Festkörpern die Ionenleitung eine untergeordnete Rolle.

Rekapitulation:

Atom



Kristall:

- 1) Je Elektron ein Zustand (Pauli)
- 2) Ein Zustand eine Energie (ohne Entartung)
- 3) Aufspaltung W ~ kontinuierlich



Energiebänder

Aber auch Lücke

Ursache:
Periodizität
(später)

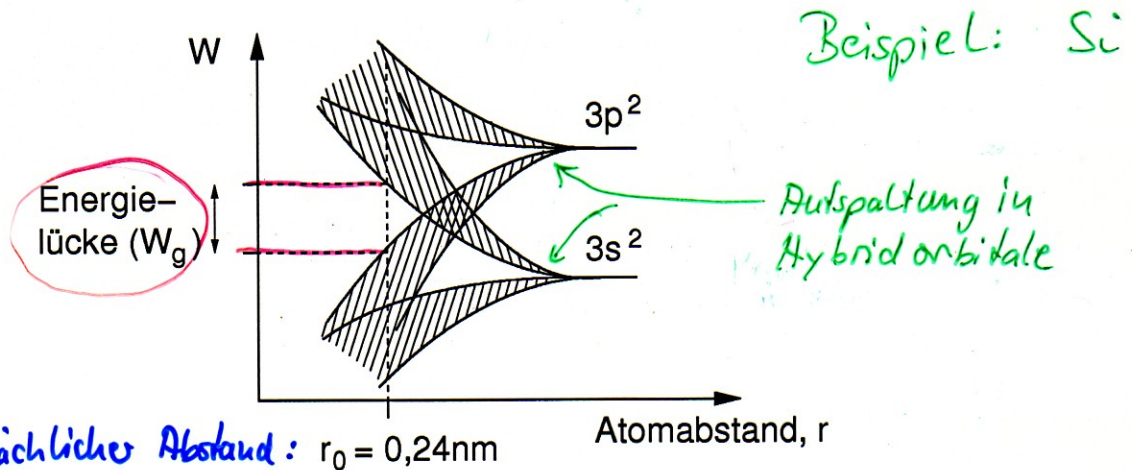


Abb. 1.18: Aufspaltung der $3s^2$ - und $3p^2$ -Zustände durch Annäherung der Si-Atome bei Bildung eines Si-Kristalls. Der Atomabstand im Si-Kristall beträgt r_0 . Die Energiebänder unter- und oberhalb der Energielücke werden als Valenz- und Leitungsband bezeichnet.

Um Energie aufnehmen zu können, muss ein Elektron auf ein höher gelegenes Energieniveau gelangen. Ist dies nicht möglich, weil es in dem Bereich der für das Elektron erreichbaren Energien kein freies Niveau gibt, kann das Elektron nicht beschleunigt werden und steht nicht für die Stromleitung zur Verfügung. Aus dieser Überlagerung lässt sich unmittelbar schlussfolgern:

Hat ein Festkörper ein teilbesetztes Energieband, so ist er ein elektronischer Leiter. + frei bewegliche Elektronen

Nach dieser Definition werden sämtliche Festkörper-Elemente in Leiter und Nichtleiter unterteilt. Da jeder Quantenzustand zwei Elektronen mit antiparallelem Spin aufnehmen kann, ist unmittelbar klar, dass Stoffe mit einer ungeraden Anzahl von Elektronen in einem Band Leiter sein müssen. Nichtleiter haben ein vollbesetztes Band mit zweimal (wegen Spin) Anzahl der Zustände (n, l, m) der Elektronen darin. Ein Elektron in diesem Band müsste in einem elektrischen Feld mindestens die Energiedifferenz bis zum nächst höher gelegenen (unbesetzten) Band aufnehmen. Dann wäre es frei beweglich und könnte zum Stromfluss beitragen. Dieser Vorgang nennt man Stoßionisation. Dazu sind hohe Feldstärken im Inneren des Festkörpers nötig. Die Erzeugung freier Elektronen auf diese Weise heißt Zener-Effekt und zählt zu den Durchbruch-Effekten.

Elektronen-
leitung
in einem
Band

"außen" angelegtes
elektrisches Feld
↓
Elektronen
beschleunigen
(nehmen Fahrt)
↓
höheres Energie-
niveau
↓
muss frei sein
damit besetzbar
↓

frei z.B. bei
ungerader Anzahl
(wegen 1/2 Spin)

(andere Möglichkeit: Viel Energie, so daß
SW bis zum nächsten Band
überwunden:
STOßIONISATION
(Zener-Effekt)

Er ist die Grundlage der sogenannten Zener-Diode,⁶ die als elektronisches Bauelement zur Erzeugung einer konstanten Spannung dient.

Die vorstehenden Überlegungen machen deutlich, dass am Leitungsmechanismus nur zwei Bänder des Festkörpers beteiligt sind. Wegen ihrer Bedeutung für die Stromleitung bekommen sie eigene Namen:

- Das letzte besetzte Band heißt Valenzband (VB). Dabei ist es egal, ob das Band teil- oder vollbesetzt ist.
- Das Band direkt über dem Valenzband heißt Leitungsband (LB). Ohne zusätzliche Anregung der Elektronen im Leitungsband (z. B. durch Zener-Effekt oder thermische Energiezufuhr) ist es immer leer.

Leitungsmechanismus:

2 Bänder:

teil- oder vollbesetzt

ohne Anregung leer

Mit dem bis zu diesem Kapitel erarbeiteten Wissen lässt sich folgende wichtige Erkenntnis formulieren:

Das Vermögen eines Festkörpers mit voll besetztem Valenzband, Strom zu leiten, wird dadurch bestimmt, ob und in welchem Umfang sich (freie) Elektronen in seinem Leitungsband befinden.

Grundlage aller Halbleitersbauelemente

1.16 Bändermodell

Durch die Definition von Leitungs- und Valenzband, lässt sich die Darstellung der für die Stromleitung relevanten Eigenschaften deutlich vereinfachen. Aus der bisher verwendeten Energietopf-Darstellung brauchen nur, wie in Abb. 1.19 am Beispiel des Na-Kristalls gezeigt, das Leitungs- und Valenzband übernommen werden.

Für manche Überlegungen ist es nützlich, auch das Energieniveau mit in das Bänderdiagramm zu zeichnen, bei dem die Elektronen den Kristall verlassen. Das ist die Energie, die ein freies ruhendes Elektron (kinetische Energie = 0) außerhalb des Kristalls hat. Man nennt diese Energie Vakuumenergie, da dies die Energie ist, die man gewinnt, wenn man ein Elektron aus dem Unendlichen in den Kristall bringt. Aus Richtung des Kristalls gesehen, ist dies die Energie, die benötigt wird, um ein Kristallelektron gegen das Potentialfeld außerhalb des Kristalls, in das „Unendliche“ zu bringen. In dieser Betrachtungsweise wird die Energie häufig in der Form: Potential mal Elementarladung $\Phi_0(-e)$ angegeben. Das Potential Φ_0 nennt man

Elektronen müssen Energie aufnehmen können



freie Zustände

⁶meist zusammen mit Lawinendioden als Z-Dioden bezeichnet.

Sehr wichtig!

Bändermodell

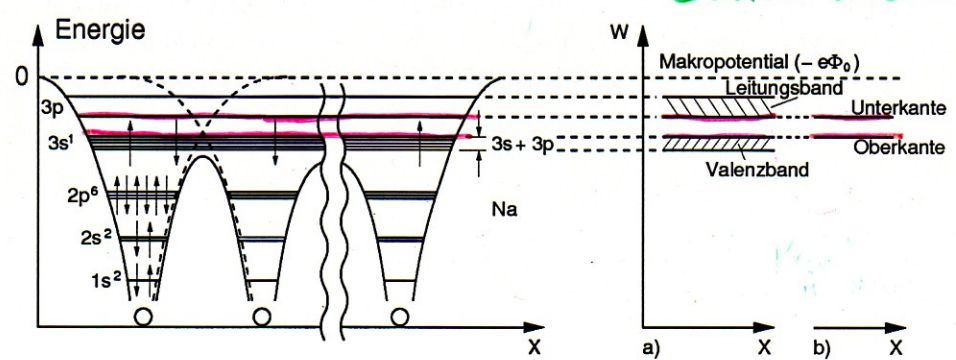


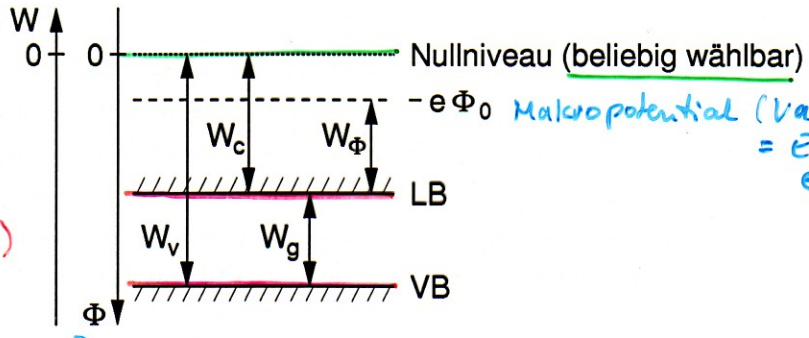
Abb. 1.19: Vereinfachung des Potentialtopfmodells (links) zum Bändermodell (rechts). Im gezeigten Beispiel des Na-Kristalls ist das Valenzband teilbesetzt und das Leitungsband leer. Das Bändermodell rechts (a) kann weiter vereinfacht werden zu (b), indem das Koordinatensystem weggelassen und nur die Ober- bzw. Unterkante des Valenz- bzw. Leitungsbandes gezeichnet werden.

Makropotential.

Wir besprechen im Folgenden einige wichtige Definitionen und Konventionen, die bei der Anwendung des Bänderdiagramms nützlich sind. Wir verwenden zur Erläuterung das in Abb. 1.20 gezeigte Bändermodell.

Energieskala für Elektronen (steigt, da Elektron Energie aufnehmen muß um vom Kern weg zu kommen)

Potentialskala $W = -e\phi$ (entgegengesetzt zu W)



Makropotential (Vakuumenergie) = Energie um Kristallelektron $\rightarrow \infty$ zu bringen

Abb. 1.20: Allgemeines Bänderdiagramm zur Erläuterung der darin ablesbaren Energien und Potentiale.

Zu der Leistungs- und Potentialskala auf der linken Seite gibt es folgendes anzumerken:

- Der Energienullpunkt ist für jedes abgeschlossene System frei wählbar,

Bänderdiagr.

da die Gesamtenergie des Systems bis auf eine frei wählbare Konstante bestimmt ist. (Es gibt keinen Energienullpunkt im Universum)

Nullpunkt frei wählbar

- Die Richtung der Energieskala ist so gewählt, dass eine Zunahme der Elektronenenergie nach oben aufgetragen wird.

Energie nimmt "nach oben" zu

- Die Potentialskala hat die entgegengesetzte Richtung zur Energieskala, da für den Zusammenhang zwischen Energie und Potential gilt (vgl. Übung 1)

Potential $\Phi(\psi)$ entgegengesetzt

$$W = -e\Phi. \quad (1.61)$$

Eiselsbrücke (eV)

- Auch der Nullpunkt der Potentialskala ist wie bei der Energieskala frei wählbar (vgl. Integrationskonstante in Übung 2). Zur Vereinfachung werden Energie- und Potentialnullpunkt zusammengelegt.

Auch für ψ freie Wahl des Bezugspunktes

- In der Literatur wird häufig – anders als in Abb. 1.20 gezeigt – der Nullpunkt an die Oberkante des Valenzbandes gelegt.

Oft: $W=0, \psi=0$ oberkante VB

- Da letztlich nur Energie- und Potentialdifferenzen die elektrischen Eigenschaften des Festkörpers bestimmen, werden wir, wann immer möglich, ohne Definition eines Nullpunktes arbeiten.

Besser: mit Potentialdifferenzen arbeiten

Die in Abb. 1.20 eingezeichneten Energien besitzen folgende Bedeutung:

- W_Φ wird im Bänderdiagramm als Austrittsarbeit bezeichnet. Sie ist die Differenz der Energie eines Elektrons an der LB-Unterkante zum Makropotential.

$W_\Phi = -e\Phi_0$ Austrittsarbeit (Glimmkathode)

- W_C und W_V („C“ steht für „conducting“) sind die Energien des Leitungs- und Valenzbandes bezogen auf den Nullpunkt.

- W_g („g“ steht für „gap“) ist eine der wichtigsten Größen für die Halbleitertechnik. Sie gibt die Größe der Energielücke zwischen Leitungs- und Valenzband an. Sie ist in erster Näherung konstant und charakteristisch für das gewählte Material:

W_C : UK LB

W_V : OK VB

Beispiele

$$\begin{aligned} W_g(\text{Ge}) &= 0,68 \text{ eV} \\ W_g(\text{Si}) &= 1,08 \text{ eV} \\ W_g(\text{GaAs}) &= 1,38 \text{ eV} . \end{aligned}$$

$$W_g = W_C - W_V \quad (1.62)$$

$W_g = E_g$

Der Energiebereich W_g wird im Deutschen häufig als „verbotene Zone“ oder „Bandlücke“ bezeichnet, da sich in diesem Bereich wegen fehlender Energiewerte als Lösung der Schrödingergleichung keine Elektronen aufhalten können.

Im internationalen Sprachgebrauch wird dieser Bereich als „Bandgap“ bezeichnet und es steht E_g (Energy gap) für W_g .

1.17 Leiter, Halbleiter, Isolator

Anhand der vorangegangenen Überlegungen zur Elektronenleitung in einem Band, lassen sich mit Hilfe des Bändermodells in Abb. 1.21 die Unterschiede zwischen Leiter und Nichtleiter darstellen.

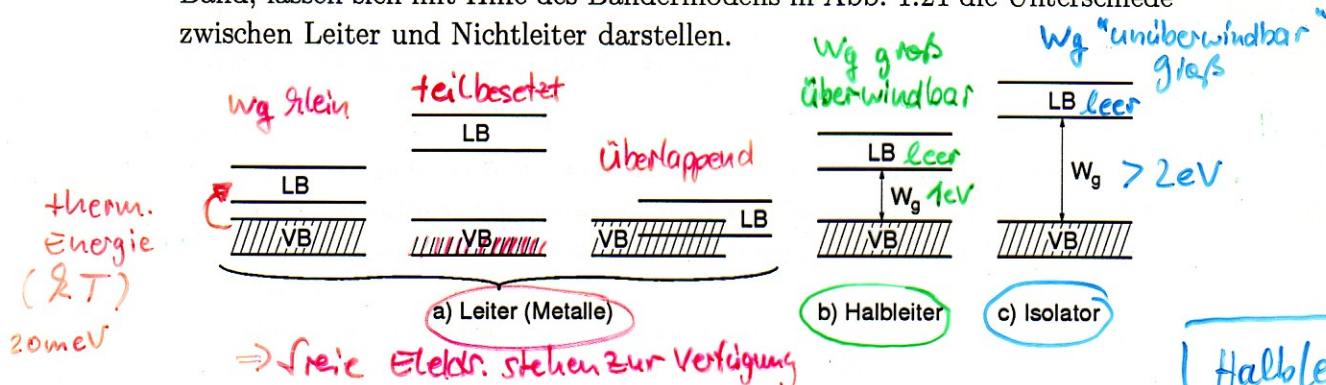


Abb. 1.21: Bändermodelle für Festkörper mit verschiedener Leitfähigkeit.

Ein Festkörper ist ein Leiter und wird als Metall bezeichnet, wenn er entweder

- einen sehr kleinen Bandabstand hat, so dass geringe (thermische) Energien ausreichen, damit Elektronen vom VB in das nicht besetzte LB gelangen können (Halbmetall), oder
- ein teilbesetztes Valenzband besitzt, oder
- ein überlappendes VB mit einem leeren LB, wodurch ein durchgehendes teilbesetztes Band entsteht.

In allen Fällen stehen freie Elektronen in einem teilbesetzten Band zur Stromleitung zur Verfügung.

Spezifische Leitfähigkeiten für in der Elektronik am häufigsten verwendeten Materialien sind in Tab. 1.2 angegeben. Darin ist zu sehen, daß Gold zwar das edelste aller Metalle ist, aber **Cu** und **Ag** besser leiten.

Ein Festkörper ist ein Isolator, wenn er ein vollbesetztes Valenzband und

Leiter

	Ag	Cu	Au	Al	Sn	Pb
Spez. Widerstand [$10^{-6} \Omega\text{cm}$]	1,61	1,7	2,2	2,74	11,0	21,0
Spez. Leitfähigkeit [$10^5 (\Omega\text{cm})^{-1}$]	6,21	5,88	4,55	3,65	0,96	0,48

Silber (Ag) ist bester Leiter

Tabelle 1.2: Spezifische Leitfähigkeit und spezifischer Widerstand für einige Metalle bei 295 K.

...dann Cu $\approx 2 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$

einen großen Bandabstand besitzt (i.e. $> 2\text{eV}$). Auch die Zuführung von thermischer Energie reicht nicht aus, damit Elektronen vom VB in das LB gelangen; somit stehen keine freien Ladungsträger im LB zur Stromleitung zur Verfügung.

$(R = \rho \cdot \frac{l}{A})$

Der spezifische Widerstand von Isolatoren liegt in der Größenordnung $> 10 \text{ G}\Omega (10^{10})$.

Isolator

Das in integrierten Schaltungen zur Isolation der Verdrahtungs-Metallebenen eingesetzte SiO_2 hat einen Wert von $10^{19} \Omega\text{cm}$. Wegen seines hohen Widerstandes und seiner damit verbundenen geringen Leckströme wird es zur Isolation der Gate-Elektrode bei Feldeffekt-Transistoren eingesetzt.

¹⁹
 $\text{SiO}_2: 10^{19} \Omega\text{cm}$
(Gate Isolation FET)

Ist der Bandabstand kleiner als bei einem Isolator, aber größer als bei einem (Halb-)Metall und ist das VB vollbesetzt, so spricht man von einem Halbleiter.

Halbleiter

Durch die geringere Größe des Bandabstandes als bei einem Isolator gelangen durch thermische Anregung Elektronen in das LB und ermöglichen eine Stromleitung. Die thermische Energie bei Raumtemperatur reicht bei einem Halbleiter aus, so dass „einige wenige“ Elektronen in das LB gelangen. Der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur (!) liegt im Bereich $\text{k}\Omega\text{cm} \dots \text{M}\Omega\text{cm}$. Werte für **Si** liegen bei $0,3 \text{ M}\Omega\text{cm}$, für **GaAs** bei $10 \text{ G}\Omega\text{cm}$. Ohne thermische Anregung ($T = 0$) sind Halbleiter Isolatoren. Aufgrund der Abhängigkeit der freien Elektronen von der Zuführung thermischer Energie ist die Fähigkeit zur Stromleitung (Eigenleitung) stark temperaturabhängig.

$T=0$: Isolator

$T>0$ einige Elektronen in LB

Halbleiter entstehen aus kovalenten Bindungen, wodurch die Elemente in der vierten Gruppe des Periodensystems zu finden sind (**Si**, **Ge**). Halbleiter mit kovalenter Bindung sind auch durch Kombination von Elementen der 3. und 5. Gruppe möglich, wodurch z.B. das in der Halbleiterindustrie eingesetzte **GaAs** entsteht.

$T \approx 300\text{K}$:

$\text{K}\Omega\text{cm} \dots \text{M}\Omega\text{cm}$

STARKE TEMPERATUR-ABHÄNGIGKEIT

Halbleiter entstehen durch kovalente Bindung \rightarrow 4. Gruppe des Periodensystems

oder 3.+5. Gruppe (GaAs)



1.18 Zustände in Leitungs- und Valenzband

Mit dem Blick auf das Ziel, die physikalischen Grundlagen für die Halbleiter-Elektronik zu erarbeiten, verwenden wir im Folgenden auch den Begriff Halbleiter und meinen damit einen (Festkörper-)Kristall.

In den vorangegangenen Kapiteln haben wir gelernt, dass bei Halbleitern nur Elektronen im Leitungsband (LB) zur Stromleitung beitragen können. Das Leitungsband wurde definiert als ein bei fehlender Anregung leeres Energieband, dessen Energien zu einem oder mehreren (Entartung) Zuständen (Lösungen der Schrödingergleichung) der Elektronen gehören. Jeder Zustand ist aufgrund des Pauli-Prinzips genau mit zwei Elektronen mit antiparallem Spin ($\uparrow\downarrow$) besetzbar. Durch das Prinzip der minimalen Energie besetzen Elektronen, die in das LB gelangen, immer zuerst die Zustände niedrigster Energie. Sie halten sich also an der Unterkante des LB auf. Die energetisch über ihnen liegenden freien Zustände ermöglichen ihnen in einem von außen an den Halbleiter angelegten Feld Energie aufzunehmen, wodurch sie auf diese freien Plätze gelangen. Durch die Kraftwirkung des elektrischen Feldes auf die Elektronen, wandern sie durch den Kristall und tragen zur Stromleitung bei. Durch die physikalische Beschreibung dieses Transportvorgangs erhält man die bekannte Beziehung für die spezifische Leitfähigkeit aufgrund der Elektronen im Leitungsband

$$\sigma_{LB} = e\mu n_L \quad (1.63)$$

mit e = Elementarladung, μ = Beweglichkeit der Elektronen im LB und n_L = Konzentration der Elektronen im LB.

Anschaulich ist es einsichtig, dass eine solche Beziehung von der Beweglichkeit und Konzentration der Ladungsträger abhängt. Doch von welchen Eigenschaften des Halbleiters werden sie bestimmt? Das ist die Frage, mit deren Beantwortung wir uns im Folgenden beschäftigen werden.

1.19 Modell freier Elektronen

Wir vergessen zunächst wieder, dass es das aus den vorangegangenen qualitativen Überlegungen entstandene Leitungs- und Valenzband gibt. Wir wollen die Struktur der Energiebänder in diesem Bereich genauer beschreiben, um quantitative Aussagen über das Verhalten der Elektronen machen zu können. Dazu müsste die Schrödingergleichung zumindest für

Rekapitulation:

Halbleiter:

→ Stromleitung

nur wenn Elektronen in LB gelangen

→ LB: leeres Energieband mit Energien die zu einem oder mehreren Elektronen gehören

→ äußeres Feld Elektr. nehmen Energie auf

↓
gehen auf freie Zustände

↓
wandern durch Kraftwirkung durch Kristall

↓
Leitwert

$$\sigma_{LB} = e\mu n_L$$

↑
Beweglichkeit

↑
Konzentration