

Zusammenfassung

Grundgebiete elektronischer Materialien und Bauelemente

RWTH Aachen, WS 2005/2006, Prof. Dr.-Ing Rainer Waser

©2005-2006 by Sebastian Strache
Korrekturen bitte an Sebastian.Strache@rwth-aachen.de

9. Mai 2006

Inhaltsverzeichnis

1	Thermodynamik und Kinetik	6
1.1	Systeme und ihre innere Energie	6
1.1.1	Innere Energie W	6
1.1.2	Energieaustausch von System und Umgebung	6
1.1.3	ideales Gasgesetz	6
1.1.4	Gleichverteilungssatz der Energie	6
1.2	Energetische Verteilung in Vielteilchensystemen - Boltzmann-Verteilung	6
1.3	Gaskinetik und Transportphänomene	7
1.3.1	Diffusion aus unendlicher Quelle	7
1.3.2	Diffusion aus endlicher Quelle	7
1.4	Chemische Reaktionen	9
1.4.1	Oxidationsreaktionen	9
1.4.2	Redoxreaktionen	9
1.4.3	Oxidationszahl	9
1.4.4	Säure- und Basenreaktionen	9
1.4.5	Definition des pH-Wertes	9
1.5	Entropie und freie Energie	9
1.5.1	2. Hauptsatz der Thermodynamik	9
1.5.2	Entropie S	10
1.6	Massenwirkungsgesetz	10
2	Elektronen, Atome und ihre Bindungen	12
2.1	Quantentheorie	12
2.1.1	Grundbegriffe der Quantenmechanik (QM)	12
2.1.2	Die Schrödinger-Gleichung	12
2.1.3	Freie Elektronen an Potentialstufen	14
2.1.4	Freie Elektronen an einer Potentialbarriere	16
2.2	Elektronischer Aufbau der Atome	17
2.2.1	Elektronen im Coulomb-Potential	17
2.2.2	Quantenzahlen	18
2.2.3	Besetzung der Energieniveaus im Atom	18
2.2.4	Periodensystem der Elemente	18
2.3	Chemische Bindungen	19
2.3.1	Ionische Bindung	19
2.3.2	Kovalente Bindung	19
2.3.3	Metallische Bindung	20
2.3.4	Dipol-Bindung und Van-der-Waals-Bindung	20
3	Festkörper	21
3.1	Aufbau von Kristallstrukturen	21
3.1.1	Punkte, Flächen und Richtungen (Millersche Indizes (hkl))	21
3.1.2	Weitere wichtige Größen in Kristallen	23
3.2	Reale Kristalle	25
3.2.1	Punktdefekte im Kristallgitter	25
3.2.2	Eindimensionale Kristallfehler: Versetzung	27

3.2.3	Zweidimensionale Kristallfehler: Korngrenzen	28
3.2.4	Dreidimensionale Kristallfehler: Fremde Phasen	28
3.3	Amorphe Festkörper	29
3.3.1	Gläser	29
3.3.2	Polymere Kunststoffe	29
3.4	Gitterdynamik	30
3.5	Physikalische Eigenschaften von Festkörpern	31
3.5.1	Mechanische Eigenschaften	31
3.5.2	Thermische Eigenschaften	31
3.5.3	Elektronische Eigenschaften	33
4	Metallische Leiter	36
4.1	Elektronische Leitung - klassisch	36
4.1.1	Elektronische Leitung	36
4.1.2	Wärmeleitung in Metallen	37
4.1.3	Thermoelektrizität	38
4.2	Elektrische Leitung - Potentialtopfmodell	38
4.2.1	Anwendung der Quantenmechanik	38
4.2.2	Ladungstransport und Wärmekapazität	38
4.2.3	Austrittsarbeit und Elektronenemission	39
4.3	Elektronisch leitende Werkstoffe	41
4.4	Anwendungen metallischer Leiter	41
5	Halbleiter	42
5.1	Halbleitermaterialien	42
5.2	Elektrische Leitung in reinen Halbleitern	42
5.2.1	Eigenleitung	43
5.2.2	Photoleitung	44
5.3	Halbleitertechnologie 1: Herstellung hochreiner Einkristalle	44
5.4	Dotierung	45
5.4.1	Störstellenerschöpfung	47
5.4.2	Störstellenreserve	47
5.5	Berechnung der Trägerdichte und der Fermi-Energie	47
5.5.1	Trägerdichte	48
5.6	Halbleitertechnologie 2: Dotierungsprozesse	49
5.7	Beweglichkeit von Ladungsträgern	50
5.7.1	Halleffekt	50
5.7.2	Leitfähigkeit und Halleffekt	51
5.8	Abbau von Nicht-Gleichgewichten:	51
5.8.1	Dielektrische Relaxation	51
5.8.2	Diffusionskoeffizient	52
5.8.3	Rekombinationszeit	52
5.8.4	Differentialgleichungen zur Bestimmung des Ladungstransports	52
5.9	Raumladungseffekte an Grenzflächen	53
5.9.1	Modellsystem: Kondensator mit Halbleiter-Elektrode	53
5.9.2	Oberflächen- und Grenzflächenzustände	57
5.9.3	Isolatoren/Halbleiter-Übergang (MOS)	58

5.9.4	Metall/Halbleiter-Übergang	58
5.9.5	Halbleiter/Halbleiter-Übergang	59
5.10	MOS-Bauelemente	59
5.10.1	Mos-Kondensator	59
5.10.2	Funktionsprinzip und Kennlinien des MOSFET	60
5.10.3	MOSFET-Typen	64

Anmerkungen

Diese Zusammenfassung wurde mit der Intention geschrieben, möglichst den gesamten klausurrelevanten Stoff der Vorlesung Grundlagen elektronischer Materialien und Bauelemente I zusammenzufassen. Ich hoffe ebenfalls durch den Einfluss von ausführlicheren Erklärungen das Verständnis des Stoffes zu erleichtern. Ich übernehme aber keinerlei Verantwortung für die Vollständigkeit oder Korrektheit (Korrekturen bitte an Sebastian.Strache@rwth-aachen.de). Ebenfalls sind die Quellenangaben nicht vollständig, deshalb bitte ich Personen, die ihre Urheberrechte verletzt sehen, mir dies einfach mitzuteilen, so dass ich die Quellenangaben nachtragen kann. Allgemein beruht die gesamte Zusammenfassung auf der Aufgabensammlung und den Hilfsblättern zur Vorlesung von Prof. Dr.-Ing. R.Waser.

Danken möchte ich besonders all denen, die mir mit konstruktiver Kritik bei der Erstellung dieser Zusammenfassung geholfen haben, aber vor allem auch bei der Korrektur. Mein besonderer Dank gilt an dieser Stelle Ralf Wilke.

Also nun viel Spaß beim Lesen und Lernen.

1 Thermodynamik und Kinetik

1.1 Systeme und ihre innere Energie

Die Einteilung von Systemen erfolgt hinsichtlich der konstant gehaltenen Größen:

- Isobares System $\Leftrightarrow p = \text{const}$
- Isochores System $\Leftrightarrow V = \text{const}$
- Isothermisches System $\Leftrightarrow T = \text{const}$
- Adiabatisches System $\Leftrightarrow W_{th} = \text{const}$ = es wird keine Wärme mit der Umgebung ausgetauscht

1.1.1 Innere Energie W

$$W = W_{th} + W_{mech} + W_{el} + W_{chem}$$

W_{th} = thermische Energie (Wärme)

W_{mech} = mechanische Energie

W_{el} = elektrische Energie

W_{chem} = chemische Energie

1. Hauptsatz der Thermodynamik: Energie kann nicht vernichtet oder erzeugt, sondern nur umgewandelt werden.

1.1.2 Energieaustausch von System und Umgebung

Vorzeichen: Energieabgabe = positives Vorzeichen

1.1.3 ideales Gasgesetz

$\aleph$ steht hier für die Teilchenanzahl und soll extra von N unterscheidbar sein, da $N = \frac{\aleph}{V}$
 $p V = k \aleph T$

1.1.4 Gleichverteilungssatz der Energie

$\Leftrightarrow$ mittlere kinetische Energie von Gasmolekülen pro Freiheitsgrad ist $\frac{1}{2}kT$

Die Anzahl der Freiheitsgrade betragen bei Atomen 3 und bei Molekülen je nach Komplexität 3–7

Wärmekapazität: $C_{th} = \frac{dW_{(th)}}{dT}$

1.2 Energetische Verteilung in Vielteilchensystemen - Boltzmann-Verteilung

gilt nur, wenn es viel mehr Zustände als Teilchen gibt ($\neq$ Fermiverteilung)

$$\frac{f_B(W)}{f_0} = -\exp\left(-\frac{W}{kT}\right)$$

1.3 Gaskinetik und Transportphänomene

Das erste Ficksche Gesetz beschreibt die stationäre Diffusion = Materialtransport durch (statistischen) Platztausch von Teilchen. Ursache für den Nettotransport ist der Konzentrationsgradient. Diffusionskoeffizient: $D = -\frac{1}{3}\lambda\bar{v}$

1. Ficksches Gesetz: $J = -D \frac{\partial N}{\partial x}$
mit $D = -\frac{1}{3}\lambda\bar{v}$

Das 2. Ficksche Gesetz stellt eine Beziehung zwischen zeitlichen und örtlichen Konzentrationsunterschieden dar. Es eignet sich somit zur Darstellung instationärer Diffusion, im Gegensatz zum 1. Fickschen Gesetz, das einen zeitlich konstanten Diffusionsfluss beschreibt.

2. Ficksches Gesetz: $\frac{\partial N}{\partial t} = D \cdot \Delta N$
Im (immer betrachteten) eindimensionalen Fall sieht das so aus
 $\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2}$

Besetzungswahrscheinlichkeit $f(r)$ gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Zustand im Abstand r besetzt ist.

Zustandsdichte $Z(R)$ Gibt die Anzahl der möglichen Zustände in Abhängigkeit von r an
effektive Besetzung ist $dN = Z(r) \cdot f(r)$

1.3.1 Diffusion aus unendlicher Quelle

Anfangsbedingung $N(x, 0) = 0$

Randbedingung $N(0, t) = N_0$

mit $a = \frac{x}{2 \cdot \sqrt{Dt}}$
 $N(x, t) = N_0 [1 - \operatorname{erf}(a)]$
 $\operatorname{erf}(a) = \text{Gaußsche Fehlerfunktion} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{u=0}^a \exp^{-u^2} du$

1.3.2 Diffusion aus endlicher Quelle

Anfangsbedingungen $\frac{N}{A}(0, 0) = N_0 \cdot d$ für $x = 0$

d ist hierbei die Dicke des Materials, mit dem dotiert wird.

$N(x, 0) = 0$ für $x > 0$

Randbedingung $N(0, 0) = N_0$

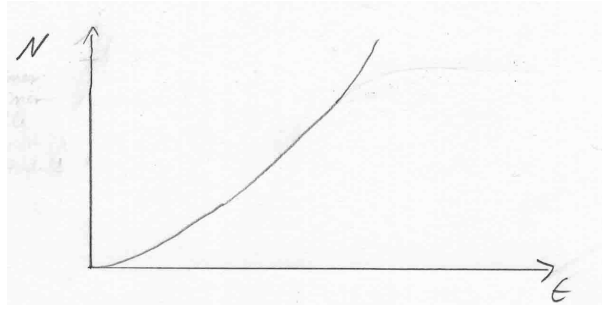


Abbildung 1: Diffusion aus einer unendlichen Quelle an einer Stelle x_0 im Werkstoff, in den hineindiffundiert wird

Loesung $N(x, t) = \frac{N_0 d}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right)$
Eindringtiefe: $x_0 = 2\sqrt{D t}$
Vorraussetzung $d \ll x_0$

Für die Berechnung der Diffusionskonstante kann man die Arrhenius Gleichung heranziehen (Die Arrhenius-Gleichung (nach Svante Arrhenius) beschreibt quantitativ die Temperaturabhängigkeit der chemischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k).

$$k = A \exp \frac{-E_a}{R \cdot T}$$

Mit A präexponentieller Faktor oder Frequenzfaktor, entspricht nach der Stoßtheorie dem Produkt aus der Stoßzahl Z und dem Orientierungsfaktor P , ist für uns aber irrelevant, wir nehmen einfach einen Vorfaktor D_0

E_A = Aktivierungsenergie (Einheit: J/mol),

$R = 8,314 \text{ J/(K mol)}$ allgemeine Gaskonstante,

T = absolute Temperatur (Einheit: K).

folgt $D(T) = D_0 \cdot \exp \frac{-W_D}{kT}$

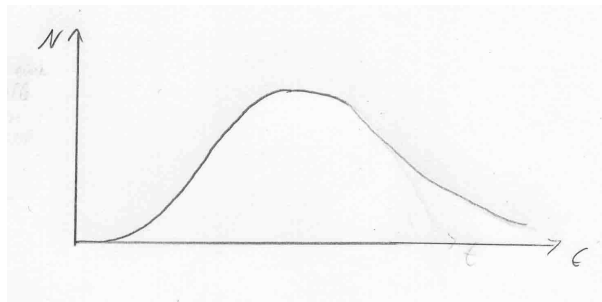


Abbildung 2: Diffusion aus einer endlichen Quelle an einer Stelle x_0 im Werkstoff, in den hineindiffundiert wird.

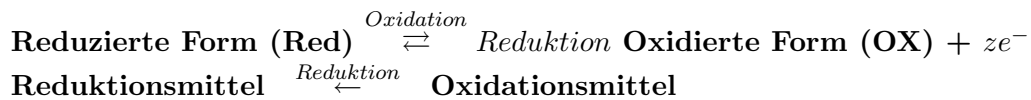
1.4 Chemische Reaktionen

1.4.1 Oxidationsreaktionen

=Reaktion mit Sauerstoff = Reaktion mit e^- Abgabe

1.4.2 Redoxreaktionen

=Reaktion unter e^- Aufnahme



Oxidation und Reduktion sind immer gekoppelt, da e^- in kondensierter Materie eine sehr kurze Lebensdauer aufweisen (Halbwertszeit $\sim 1\text{ms}$)

1.4.3 Oxidationszahl

Oxidation und Reduktion chemischer Verbindungen lassen sich auch als Änderung der Oxidationsstufe beschreiben:

Oxidation = Erhöhung der Oxidationsstufe

Reduktion = Verminderung der Oxidationsstufe

Anm. Die Oxidationsstufe korrespondiert meist mit der Ionenladung

Exotherme Reaktion = Reaktion unter Energieabgabe an die Umwelt

Endotherme Reaktion = Reaktion unter Energieaufnahme von der Umwelt

1.4.4 Säure- und Basenreaktionen

Säure: Teilchen, die Protonen abgeben $\rightarrow$ Protonendonatoren

Basen: Teilchen, die Protonen aufnehmen $\rightarrow$ Protonenakzeptoren

Ampholyte = Teilchen, die sowohl als Säure als auch als Base reagieren können.

In sauren Lösungen überwiegt: $c(H_3O^+)$

in alkalischen (Base) Lösungen überwiegt: $c(OH^-)$

1.4.5 Definition des pH-Wertes

$$pH = -\log c(H_3O^+)$$

1.5 Entropie und freie Energie

1.5.1 2. Hauptsatz der Thermodynamik

Alle spontanen Prozesse laufen in Richtung einer Vergrößerung der Unordnung oder alle spontanen Prozesse laufen in Richtung des Minimums der freien Energie.

1.5.2 Entropie S

$$S = k \cdot \ln(\Omega)$$

Anm. Multiplikation der Anordnungsmöglichkeiten = Addition der Entropien, wegen $\ln$.

Darstellung des 2. Hauptsatzes

freie Energie $\Delta A := \Delta W - T \cdot \Delta S$

Gleichgewicht $\Leftrightarrow$

- **A hat Minimum erreicht = treibende Kraft für Prozesse**
- **S ist Maximal**

Wichtig zu erwähnen ist noch, dass sich die Entropie aus der thermischen Entropie S_{th} und der Konfigurationsentropie zusammensetzt S_{KE}

$S_{ges} = S_{th} + S_{KE}$ Die Konfigurationsenergie lässt sich durch die Anzahl der möglichen Anordnungen vergrößern

1.6 Massenwirkungsgesetz

Das Massenwirkungsgesetz gibt einen Zusammenhang zwischen den Aktivitäten der Edukte und der Produkte einer chemischen Reaktion im **chemischen Gleichgewicht** an .

$$K(T) = \prod_i x_i^{\nu_i} = \exp \frac{-\Delta_R \bar{A}^0}{kT}$$

Mit $\nu_i = \bar{A}^0$ = Stöchiometrischer Koeffizient (Der stöchiometrische Koeffizient gibt an, wie viele Atome oder Moleküle von diesem Typ "gebraucht" werden. Er ist positiv für die Produkte und negativ für die Edukte anzusetzen, d.h. $|\nu_i|$ gibt an wie viele "Einheiten" in der Reaktionsgleichung stehen)

$K(T)$ = Gleichgewichtskonstante

x_i = Aktivitäten (Die Aktivität ist die effektiv an einer chemischen Reaktion teilnehmende Konzentration eines Reaktanden.)

Viel wichtiger ist aber die "rechenbare" Fassung

$$K(T) = \frac{P}{E}$$

Mit **P = Produkte** der Produkte in der Form, dass vor jedem Faktor sein stöchiometrischer Koeffizient in der Form x^{ν_i} siehe Beispiel steht.

E = Produkt der Edukte in der selben Form geschrieben wie bei den Produkten

Beispiel H_2O

Gleichgewichtsreaktion: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

Massenwirkungsgesetz: $K(T) = \frac{X_{H_2O}^2}{X_{H_2}^2 \cdot X_{O_2}} = X_{H_2O}^2 \cdot X_{H_2}^{-2} \cdot X_{O_2}^{-1}$

2 Elektronen, Atome und ihre Bindungen

2.1 Quantentheorie

2.1.1 Grundbegriffe der Quantenmechanik (QM)

h ist das Plancksche Wirkungsquantum $h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

In GeMuB wird $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ definiert.

De Broglie-Wellenlänge $\lambda = \frac{h}{p}$ beschreibt Materie durch Materiewellen (nur in QM-Größen relevant)

mit $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda}$ als Wellenvektor bzw. Ausdruck für den Impuls kann die Impulsgleichung umgeformt werden zu

$$\lambda = \frac{h}{p} \Rightarrow \vec{p} = \hbar \vec{k}$$

Wellenfunktion $\Psi(\vec{r}, t) = C \exp[j(\vec{r} \cdot \vec{k} - \omega t)]$

Heisenbergsche Unschärfe-Relation $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$

Axiome der QM

- Jedes Teilchen, z.B. ein Elektron wird durch eine (komplexe) Wellenfunktion beschrieben $\Psi = \Psi(\vec{r}, t)$
- Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte eines Teilchens ist die quadrierte Wellenfunktion $\Psi^2 = \Psi^* \cdot \Psi$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\Psi|^2 dV$ ist die einzige physikalische relevante Aussage, die mit Hilfe der Wellenfunktion getroffen werden kann. Die Wellenfunktion an sich hat nur rein mathematische Bedeutung.
- Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Gesamtraum muss identisch 1 sein. (Normierung)
$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dV = 1$$
- Jeder physikalischen Größe A entspricht in der Quantenmechanik ein Differentialoperator $\hat{A}$
Berechnung: Zuerst den Impulsanteil der Größe A separieren, dann alle Impulse durch Differentialoperatoren ersetzen $p_q \rightarrow \hat{p}_q = \frac{\hbar}{j} \cdot \nabla$
Beispiel kinetische Energie (1-D): $W_{kin} = \frac{mv^2}{2} = \frac{1}{2m} p^2 = \frac{\hbar}{2mj^2} \left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^2 = -\frac{\hbar}{2m} \left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^2$
- Die Wellenfunktion $\Psi(\vec{r}, t)$ muss eine Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung $\hat{H}\Psi = j\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$ sein. Mit $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2}{\partial q^2} + W_{pot}$, dem Hamilton-Operator für die Gesamtenergie.

2.1.2 Die Schrödinger-Gleichung

eindimensionale, zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung: $W \cdot \Psi(x) = -\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2}$

Diese Gleichung muss an das bestehende Problem z.B. Elektron im eindimensionalen Potentialtopf (mit den Wänden bei $x = 0$ und $x = a$) durch 3 Schritte angepasst werden, da das Elektron in diesem Fall einer stehenden Welle entspricht und somit nicht beliebige Energiewerte annehmen kann sondern nur diskrete. Dies bedeutet, dass die Energie gequantelt ist:

1. Randbedingungen: Wir wissen, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb des Topfes $\equiv 0$ ist und dass die Wellenfunktion stetig ist, d.h. sie ist an den Rändern $= 0$.
 $\Rightarrow \Psi(0) = \Psi(a) = 0$
2. Normierung: Aufenthaltswahrscheinlichkeit im gesamten Bereich $= 1$, da das Elektron ja irgendwo sein muss $\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dV = 1$
3. Die Potentielle Energie des Elektrons im Potentialtopf $= 0$, d.h. der Potentialtopf befindet sich auf Nullniveau
 $\Rightarrow$ Schrödingergleichung $= \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \cdot W_{kin} \cdot \Psi(x) = 0 \quad (1)$

Wir müssen nun die DGL (1) lösen. Dies können wir durch einen allgemeinen $\sin / \cos$ Ansatz machen.

$$\text{Ansatz } \Psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx) \quad \left(\frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} = -k^2 A \sin(kx) - k^2 B \cos(kx) = -k^2 \Psi(x) \right)$$

Wenn wir dies nun in die DGL (1) einsetzen erhalten wir:

$$-k^2 \Psi(x) + \frac{2m}{\hbar^2} \cdot W_{kin} \cdot \Psi(x) = 0$$

$$\Leftrightarrow k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} W_{kin} \Leftrightarrow k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} W_{kin}} \quad (2)$$

Mit Hilfe der Randbedingungen können wir jetzt die Variablen (A, B, k) bestimmen:

- $\Psi(x=0) = 0 = B \cos(x=0) = 0 \Rightarrow B = 0$
- $\Psi(x=a) = 0 = A \sin(ka) \Rightarrow$ da der Sinus immer bei Vielfachen von π 0 wird folgt aus dieser Gleichung
 $\Rightarrow k_n = \frac{n\pi}{a}$, d.h. $\Psi(x) = A \sin(n\pi \frac{x}{a})$
- $\int_0^a |\Psi|^2 dx = A^2 \sin^2(n\pi \frac{x}{a}) = 1$
 Nach dem Lösen dieser Integrals mit Hilfe des Bronsteins oder guten HöMa Kenntnissen erhält man $\Rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{a}}$

$$\Rightarrow \Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin(n\pi \frac{x}{a}), \quad n \in \mathbb{N}$$

Wenn wir nun unsere Ergebniss für k_n nun in (2) einsetzen und nach W_{kin} umformen erhalten wir für die kinetische Energie folgende mögliche Werte

$$W_{kin_n} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2am}$$

An dieser Gleichung kann man auch erkennen das die diskreten Energiewerte quadratisch wachsende Abstände haben (durch das n^2)

Jetzt können wir die Anzahl der möglichen Zustände aus $k_n = \frac{n\pi}{a}$ durch Umformung nach n gewinnen $= n = \frac{a}{\pi} k_n$ (3). Hieraus können wir die Zustandsdichte der Wellenzahl

$$Z_{k_n} = \frac{dn}{dk_n} = \frac{a}{\pi} \text{ berechnen (vgl Zustandsdichte).}$$

$$\text{Wenn wir nun (2) in (3) einsetzen erhalten wir } n(W) = \frac{a}{\hbar\pi} \sqrt{2mW_{kin}}$$

Hiermit können Zustandsdichte der Energiezustände $Z(W) = \frac{dn}{dW} = \frac{1}{2}a \frac{\sqrt{2m_e}}{\hbar} \sqrt{W}$ berechnen.

Zustandsdichte verschiedener Potentialtöpfe

1. Eindimensionaler Potentialtopf $Z \propto W^{-\frac{1}{2}}$
2. Zweidimensionaler Potentialtopf Z ist unabhängig von der Energie W
3. Dreidimensionaler Potentialtopf $Z \propto W^{\frac{1}{2}}$

2.1.3 Freie Elektronen an Potentialstufen

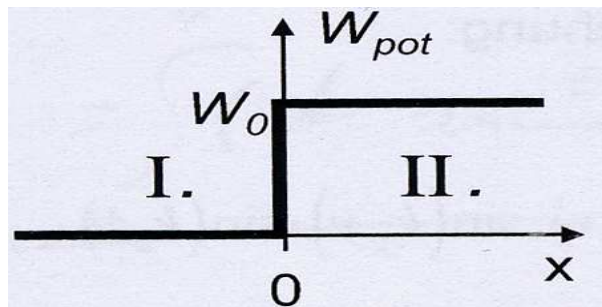


Abbildung 3: Potentialstufe

Dies ist als Beispiel für das Verhalten von Teilchen an Potentialbarrieren anzusehen und kann auch auf andere Teilchen übertragen werden. Freie Elektronen haben keine potentielle Energie (nur kinetische) und erfüllen die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$W \cdot \Psi(x) = -\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2}$ ohne Randbedingungen, deshalb ist sie nur allgemein lösbar, mit $k^2 = \frac{2mW}{\hbar^2}$ erhalten wir die allgemeine Lösung $\Psi(x) = A \exp[jkx] + B \exp[-jkx]$. Wenden

wir dies nun auf unsere Potentialstufe an, so erhalten wir: $k_I = \sqrt{\frac{2mW}{\hbar^2}}$ und

$k_{II} = \sqrt{\frac{2m(W-W_0)}{\hbar^2}}$. Diese Wellenzahlen kann man nun in die Wellenfunktion $\Psi(x)$ einsetzen

und erhält: $\Psi_I(x) = A \exp[jk_I x] + B \exp[-jk_I x]$ und

$\Psi_{II}(x) = C \exp[jk_{II} x] + D \exp[-jk_{II} x]$

Teilchenstromdichte $\vec{J}_e = N \vec{v}$

mit $\vec{v} = \mu_e \vec{E}$ und $N = N(\text{ElektronenAnzahl}) \Psi \cdot \Psi^*$

Reflexionskoeffizient:

$$\frac{\text{reflektierte Elektronen}}{\text{einfallende Elektronen}} = \frac{|\vec{J}_{eI}|}{|\vec{J}_{eI}|} = \frac{B^2 |\vec{v}_I|}{A^2 |\vec{v}_I|} = \frac{B^2}{A^2}, \text{ da wir von}$$

elastischen Stößen ausgehen, d.h. $|\vec{v}_I| = |\vec{v}_I|$

Transmissionskoeffizient

$$T = \frac{\text{transmittierter Elektronenstrom}}{\text{einfallender Elektronenstrom}} = \frac{|\vec{J}_{eII}|}{|\vec{J}_{eI}|} = \frac{C^2 |\vec{v}_{II}|}{A^2 |\vec{v}_I|}, \text{ beachte}$$

$|\vec{v}_I| \neq |\vec{v}_{II}|$ da die Elektronen kinetische Energie in potentielle Energie umgewandelt haben um die Potentialstufe zu überwinden

An diesen Potentialstufen kann man auch wieder sehr deutlich den Unterschied zwischen der klassischen Betrachtung und der quantenmechanischen Betrachtung sehen, wir betrachten dazu folgendes Gedankenexperiment:

1. Fall $W < W_0$ (links) 2. Fall $W > W_0$ (rechts)

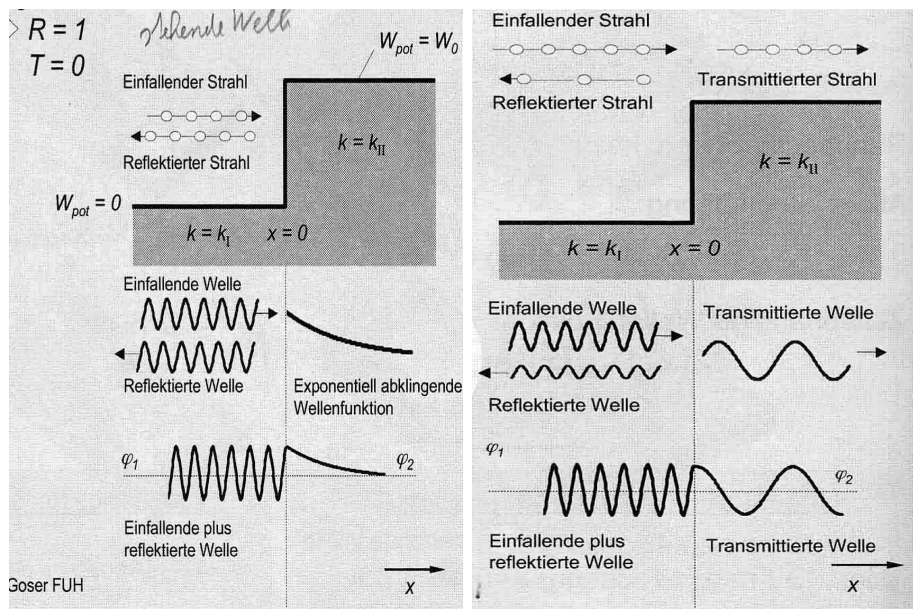


Abbildung 4: Fallbetrachtung an der Potentialstufe

Im Fall 1. müsste nach klassischer Sichtweise eine Totalreflexion beobachtet werden und im Fall 2. eine vollständige Transmission.

2.1.4 Freie Elektronen an einer Potentialbarriere

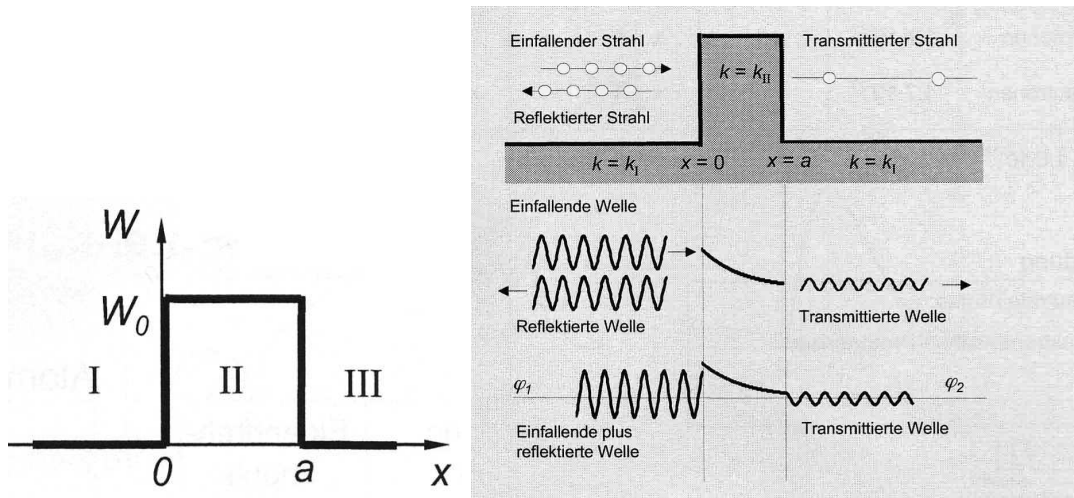


Abbildung 5: Elektronenstrahl an einer Potentialbarriere

Der Wellenzahl der Potentialbarriere ist gleich dem der Potentialstufe $K = \sqrt{\frac{2m(W - W_0)}{\hbar^2}}$. Der Transmissionskoeffizient ist in guter Näherung $T_0 = \frac{16W(W_0 - W)}{W_0^2}$, mit $W = W_{kin} \wedge a =$ Breite der Barriere und $T = T_0 \exp(-2ka)$

2.2 Elektronischer Aufbau der Atome

2.2.1 Elektronen im Coulomb-Potential

Die Verteilung von Elektronen im Coulomb-Potential wird hier am Wasserstoff-Atom beispielhaft beschrieben (sehr einfach und anschaulich). Aufgrund der Coulomb-Kraft besitzen Elektronen, die um einen Atomkern "kreisen", potentielle Energie. Diese lässt sich wieder als Potentialtopf auffassen. Mit $W_{pot}(r) = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0 r}$ erhält man dem im Bild dargestellten Potentialtopf.

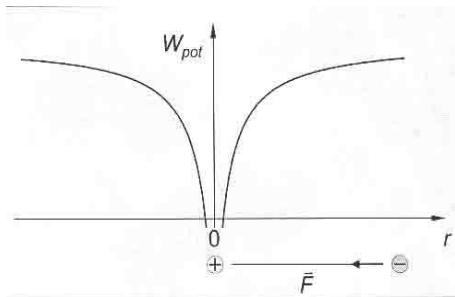


Abbildung 6: Potentialtopf des Wasserstoffatoms

Wenn wir diese Verteilung nun quantenmechanisch betrachten, wissen wir, dass sich jedes Elektron auf einen diskreten Energieniveau befinden muss und der Gleichung $|\Psi|^2 = \frac{1}{\pi r_1^3} \cdot e^{\frac{2r}{r_1}}$ genügen muss. Wenn man nun diese Aufenthaltswahrscheinlichkeit nur 2-d über dem Radius aufträgt, sieht man (links), dass sie mit dritter Potenz des Radius abnimmt. Interessanter und aussagekräftiger ist aber das rechte Bild, in dem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit über der Kugeloberfläche aufgetragen ist. Man sieht deutlich, dass die größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit genau bei r_1 , dem schon im Bohr'schen Atommodell vorhergesagten Atomradius liegt.

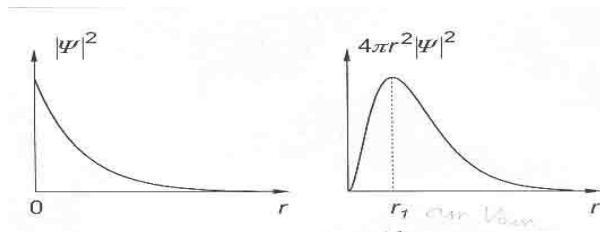


Abbildung 7: Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit um das Wasserstoffatom

Energieniveaus des Elektrons im Wasserstoffatom: Wir können nun mit unserem QM-Wissen auch die Energieniveaus für das an den Kern "gebundene" Elektron des H-Atoms berechnen. Aus der Eigenfunktion(Lösung der Wellenfunktion) Ψ_1 und mit k können wir wie oben die Energieniveaus berechnen. Zu beachten ist nur, dass das Elektron im Potentialtopf des H-Atoms nun auch potentielle Energie besitzen kann $\Rightarrow W_n = -\frac{m \cdot e}{8 \cdot \epsilon_0^2 \cdot h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$. Beispielhaft ist die Bindungsenergie (= -Ionisierungsenergie) des Elektrons an das H-Atom im Grundzustand $W_1 = -13,6 \text{ eV}$

2.2.2 Quantenzahlen

Es gibt 4 Quantenzahlen:

1. **Haupt-Quantenzahl n** : beschreibt die Energie W_n der Elektronen
 $n \in \mathbb{N} : n = 1, 2, 3, \dots$
2. **Bahndrehimpuls-Quantenzahl m_l** : beschreibt den Bahndrehimpuls der Elektronen.
 Anzahl **pro Hauptquantenzahl** (Als Hilfestellung kann man sich auch merken, dass diese Quantenzahl den Atomorbitalen die Form gibt)
 $l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1) \vee l = s, p, d, f, \dots$
3. **Magnetische Quantenzahl m_l** : beschreibt räumliche Ausrichtung des Drehimpulses (z.B. an einem externen Magnetfeld). Anzahl **pro Bahndrehimpuls-Quantenzahl**
 $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$
4. **Quantenzahl des Elektrons m_s** : beschreibt den Betrag des Eigendrehimpulses des Elektrons, der entweder nach "oben" = + oder "unten" = -. $S = \pm \frac{1}{2} \hbar$

2.2.3 Besetzung der Energieniveaus im Atom

Pauli Prinzip: Elektronen im Atom dürfen nicht in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen.

Hieraus ergibt sich die maximale Elektronenanzahl pro Hauptschale n

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) \cdot 2 = 2n^2$$

Aus dem Pauli Prinzip folgt auch, dass maximal zwei Elektronen ein Atomorbital besetzen können. Ein Atomorbital ist eine Kombination der ersten 3 Quantenzahlen. Näheres und schöne anschauliche Bilder unter <http://de.wikipedia.org/wiki/Atomorbital>.

Energetische Lage der Atomorbitale

Da die Energieniveaus mit zunehmender Anzahl immer dichter beieinander liegen, kommt es zu Überlappungen zwischen den "hohen" Niveaus (z.B. d, e,...) des unteren Energieniveaus und den "niedrigen" Niveau (z.B. s) des nächst höheren Energieniveaus. Dies führt dazu, dass es nun günstiger ist, schon das untere Niveau des höheren Energieniveaus zu besetzen, als das untere Energieniveau vollständig aufzufüllen.

2.2.4 Periodensystem der Elemente

Das Periodensystem der Elemente wurde aufgrund von "ähnlichen" chemischen Eigenschaften entwickelt. Mit dem Atommodell und vor allem der Erkenntnis, dass hauptsächlich nur die Elektronen in der äußersten Schale (Valenzelektronen) für die chemischen Eigenschaften verantwortlich sind, konnte man nun auch diesen Aufbau erklären. Alle Atome streben die Edelgaskonfiguration an, d.h. eine voll besetzte äußere Schale. Dieser Zustand ist vor allem bei den s- und p-Atomorbitalen energetisch besonders günstig. Konfigurationen dieser Art sind daher sehr stabil und chemisch praktisch nicht reaktiv. Weitere Informationen zum PSE <http://de.wikipedia.org/wiki/Periodensystem>.

Hundsche Regel : Die Besetzung der Atomorbitale einer Unterschale erfolgt zuerst mit ungepaarten Elektronen (d.h. Elektronen mit gleichen Spin).

Elektronenaffinität bezeichnet die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand eines elektr. neutralen Atoms und dem Grundzustand des zugehörigen Anions (= Atom + neues gebundenes Elektron). Man kann sich somit einfach merken, dass die Elektronenaffinität ein Maß dafür ist, wie "einfach" ein Atom ein freies Elektron an sich bindet. Wird bei dieser Bindung Energie frei, so ist der Wert der Elektronenaffinität negativ. Insofern gilt die Elektronenaffinität als größer, die numerisch kleiner ist. [Elektronenaffinität] = eV.

Ionisierungsenergie ist die Energie, die benötigt wird, um ein Elektron vom Atom oder Molekül zu lösen, d.h. es zu ionisieren. Für ein einzelnes Elektron wird die Ionisierungsenergie in eV/Atom angegeben, für 1 Mol Elektronen aber in kJ/mol.

2.3 Chemische Bindungen

Atome bilden Verbindungen durch Wechselwirkung der äußeren Atomorbitale. Die treibende Kraft für alle Bindungen ist die elektrostatische Anziehung und Abstoßung. Es gibt 3 Wechselwirkungen:

- Ionisierung, Elektronenaufnahme
- Überlappung der Elektronenwolken
- Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Die chemischen Verbindungen werden in folgende Typen unterschieden

- ionische
- kovalente
- metallische
- van-der-Waals

2.3.1 Ionische Bindung

Bindung (zwischen 2 Atomen) erfolgt durch Abgabe eines Elektrons von einem Atom zu anderen, so dass beide ionisiert sind (eines positiv das andere negativ). Die Ionen bilden meist Ionenkristallgitter wie z.B. Na^+Cl^- .

2.3.2 Kovalente Bindung

Die Bindung bildet sich dadurch, dass die äußeren teilbesetzten Atomorbitale sich überlappen und so nun die Elektronendichte zwischen den beiden Atomkernen größer ist. Man kann sich das so vorstellen, dass sich quasi die beiden Atome ihre Valenzelektronen "teilen", um so möglichst die Edelgas-Konfiguration zu erreichen. Besondere Merkmale für diese Bindung sind:

- dass sie sich bevorzugt zwischen Atomen gleicher oder ähnlicher Ionisierungsenergie oder Elektronenaffinität ausbilden (z.B. H_2)

- und dass es sich hierbei um eine gerichtet Bindung handelt

Quantenmechanisch kann man sich diese Bindung vereinfacht wie zwei gekoppelte, schwingende Massen an Federn vorstellen. Nach der Koppelung gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder das System schwingt nun in Phase (hat also Energie abgegeben) und ist somit in einen stabileren Zustand (vergleichbar bei der Kovalenten Bindung, dass sich die Atome binden) oder das System schwingt gegenphasig (besitzt nun mehr Energie, in diesem Zustand kommt keine Bindung zu Stande).

Die Überlappung der Atomorbitale wird auch Hybridisierung genannt. Besonders häufig kommt dies bei den sp^3 Orbitalen vor. Diese bilden dabei einen Tetraeder (charakteristisch Winkel von $109,5^\circ$). Weitere Infos <http://de.wikipedia.org/wiki/Hybridisierung>
Wichtig ist dieses Phänomen auch für die Dotierung von Halbleitern, da Si-Kristalle aus kovalent gebundenen Atomen aufgebaut sind.

2.3.3 Metallische Bindung

Diese Verbindung zeichnet sich dadurch aus, dass alle Atome ionisiert werden (geben also mindestens ein Elektron ab). Sie geben ihre Elektronen an ein so genanntes "Elektronengas" ab, was sich zwischen den ionisierten Atomkernen befindet. Somit bleibt also die elektrische Neutralität nach außen bewahrt. Dieses Elektronengas sorgt (vorstellbar als elektrostatischer "Kleister") für die Kraft, die die sich abstoßenden Atomkerne zusammenhält. Diese Bindung gibt es aus logischen Grund nur bei Atomen mit niedriger Elektronenaffinität, da diese besonders leicht ein Elektron an das Elektronengas abgeben. Wie man sich des weiteren gut vorstellen kann, transportiert diese Elektronengas besonders gut Ladung und Wärme.

2.3.4 Dipol-Bindung und Van-der-Waals-Bindung

Dipolbindungen entstehen dadurch, dass sich mehrere Moleküle (z.B. H_2O) so ausrichten, dass sich die negativen und positiven Partialladungen zweier Moleküle anziehen. Von dieser Kraft werden die Moleküle untereinander zusammen gehalten. Die Partialladungen entstehen dadurch, dass die Aufenthaltswahrscheinlich für die Elektronen z.B. bei H_2O um das O -Atom viel größer ist als bei den beiden H-Atomen. Aus diesem Grund tragen die beiden H-Atome eine positive Partialladung und der Sauerstoff eine negative Partialladung. Der wichtigste Vertreter dieser Verbindungsart ist die Wasserstoffbrückenbindung, die vor allem in der organischen Chemie sehr wichtig ist.

Noch schwächer als die Dipol-Bindung ist die Bindung von Molekülen mittels der Van-der-Waals-Bindung. Diese Bindung entsteht dadurch, dass sich die Elektronen um den Kern bewegen und seine positive Ladung nicht immer "gleichmäßig" abschirmen, so dass sich für kurze Zeiten positive und negative Partialladungen ausbilden. Diese führen dann zu einer Bindung wie bei den Dipol-Bindungen, nur schwächer. Dass auch Van-der-Waals-Bindung zeitlich konstant sind, hängt einfach mit der sehr großen Anzahl an Atomen und somit auch Elektronen in schon sehr kleinen Volumenelementen von Materie und dem damit verbunden statistischen Ausgleichprozessen zusammen. Die Van-der-Waals-Bindungen halten z.B. Edelgase oder unpolare Moleküle zusammen. Die Kraft ist so schwach, dass sie proportional zu $\frac{1}{r^6}$ abnimmt.

Um eine bessere Einordnung der Bindungen zu ermöglichen hier ein Kräftevergleich

Kovalente Bindung > Ionische Bindung > Dipol-Bindung > Van-der-Waals-Bindung

3 Festkörper

Ein Festkörper besteht aus unbeweglichen (außer Gitterschwingungen = Phononen Austausch auf Grund von $T > 0K$), fest miteinander verbundenen Atomen. Man unterscheidet die Festkörper wie folgt:

- streng regelmäßige Struktur $\Rightarrow$ Kristalliner Aufbau, d.h. feste Nahordnung UND strenge sich periodisch wiederholende Fernordnung
- "regellose" Struktur $\Rightarrow$ amorpher Aufbau, d.h. weitgehend feste Nahordnung aber keine Fernordnung.

3.1 Aufbau von Kristallstrukturen

Die Kristallstruktur kennzeichnet sich durch eine periodische Wiederholung eines Anordnungsmusters. Eine Kristallstruktur bzw. ein Kristall wird mit Hilfe der Einheitszelle und des Gitters beschrieben. Nur beide Größen zusammen können die räumliche Struktur des Kristalls beschreiben.

Elementarzelle ist das kleinstmögliche Volumenelement, durch dessen identische Wiederholung in alle Raumrichtungen der Kristall aufgebaut werden kann. Sie kann entweder ein Atom oder Molekül sein oder einfach nur eine Form, die durch x,y,z (Achsenrichtungen), a,b,c (Achsenabschnitten) und α,β,γ (Gitterwinkel) eindeutig gekennzeichnet ist.

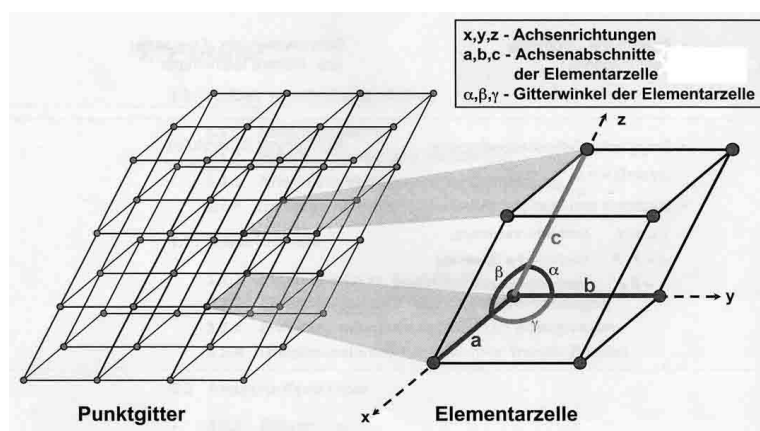


Abbildung 8: Elementarzelle

3.1.1 Punkte, Flächen und Richtungen (Millersche Indizes (hkl))

Ein Gitter ist ein Punktgitter mit translationssymmetrischer Anordnung (d.h. symmetrisch in x,y,z Richtung). Durch die Festlegung eines Ursprungs und eines Koordinatensystems wird das Gitter (aus Elementarzellen) beschrieben.

In Kristallen sind die sogenannten Netzebenen wichtig, um die Kristallstruktur genauer zu kennzeichnen. Sie sind Ebenen, die in regelmäßigen Abständen durch (gleiche) Gitterpunkte gehen. Um diese Netzebene beschreiben zu können, wurden die Millerschen Indizes eingeführt. Diese können wie folgt bestimmt werden:

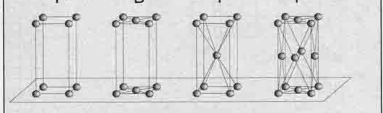
Kristallsysteme = Formen der Elementarzelle			Elementarzellen-Besetzungen	
System	Achsenlängen	Winkel zwischen den Achsen	primitiv basiszentriert innenzentriert flächenzentriert 	
1. Triklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	Kombination: Kristallsysteme (7) (•) Zellenbesetzungstyp (4) $\Rightarrow$ 14 Bravais-Gitter	
2. Monoklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$		
3. Orthorhombisch	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		
4. Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$		
5. Rhomboedrisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$		
6. Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		
7. Kubisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		

Abbildung 9: Wichtige Formen der Elementarzellen

1. Einführung eines Koordinatensystems (meist trivial einfach kartesische Koordinaten)
2. Auswahl der Ebene (darf nicht den Ursprung enthalten, sonst einfach parallel verschieben)
3. Ermittlung der Achsenabschnittspunkte (d.h. die Schnittpunkte der Ebene mit den 3 Koordinatenachsen)
4. Bildung der Kehrwerte der Achsenabschnittspunkte
5. Erweiterung auf Ganzzahligkeit

Wichtig: in der (hkl)-Schreibweise wird z.B. $(-1, 2, 3)$ so geschrieben $(\bar{1} \ 2 \ 3)$, d.h. ein negatives Vorzeichen wird durch einen Strich über der Zahl gekennzeichnet und die Zahlen werden NICHT durch Kommata getrennt.

Beispiel für Millersche Indizes:

$$P_1(0, 1, 1) \quad P_2\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \quad P_3(1, 1, 1)$$

1. Wähle Kartesisches Koordinaten System
2. Diese Ebene schneidet den Ursprung $\Rightarrow$ Verschiebung um $z=1$
3. Schnittpunkte mit den Koordinatenachsen:

- X-Achse Ebene $\parallel$ X-Achse $\Rightarrow x = \infty$
- Y-Achse $y = 1$
- Z-Achse $z = -1$

$$(\infty, 1, -1)$$

4. Kehrwerte $0 \ 1 \ -1$
5. ganzzahlige Vielfache $0 \ 1 \ -1$
6. $(h \ k \ l) = (0 \ 1 \ \bar{1})$

3.1.2 Weitere wichtige Größen in Kristallen

- **Koordinationszahl N** gibt die Anzahl der nächsten Nachbarn einer Sorte mit gleichem (= kürzestem) Abstand an. Zu beachten ist hierbei z.B., dass in kubischen Elementarzellen die 4 Atome in den Ecken jeweils nur zu $\frac{1}{8}$ in die jeweilige Elementarzelle gehören. Man kann sich auch merken, dass die chemische Formel z.B. $BA^{2+}Ti^{4+}O_3^{1-}$ angibt, wie viel Atome in einer Einheitszelle sind, in diesem Fall $1 \times Ba^{2+}$ $1 \times Ti^{4+}$ und $3 \times O^{2-}$.
- **strukturbestimmend /strukturbestimmende Bindung** heißt in diesem Fall, dass hier angenommen werden soll, dass sich die Atome der Bindung berühren. Nur so kann für solche Fälle die Größe der Elementarzelle berechnet werden.
- **Gitterkonstante a** ist die Seitenlänge einer Elementarzelle (bei Kubischen Elementarzellen $a = b = c$ oder $a = a_1 = a_2 = a_3$)
- **Packungsdichte δ** : $\delta = \frac{V_I}{V_E}$ Mit V_I = Volumina der Ionen in der Einheitszelle und V_E Volumen der Einheitszelle
- **Massendichte ρ** : $\rho = \frac{\text{Gesamtmasse}}{\text{Gesamtvolumen}}$ jeweils der Einheitszelle
- **relatives Molekulargewicht**= Masse pro Mol und kann in normale Masse umgerechnet werden mit der Formel Masse = $\frac{\text{Molekulargewicht}}{N_a}$ mit N_a = Avogadrozahl = $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- **Kristallrichtung** Es wurde noch eine Kristallrichtung und deren Berechnung im Skript erwähnt (3-11), da diese ähnlich zu den Millerschen Indizes ist und nie weiter benutzt wurde, wird sie aus Platzgründen nicht weiter behandelt.

Bindungstyp	Ausrichtung der Bindung	Ladungsvorzeichen der Gitterbausteine	Packungsdichte und Koordinationszahl
metallisch	ungerichtet	vorzeichenlos	sehr große Packungsdichten hohe Koordinationszahlen (N bis zu 12)
ionisch	ungerichtet	unterschiedlich	mittlere bis große Packungsdichten Koordinationszahlen bestimmt durch: $\frac{\text{Kationenradius}}{\text{Anionenradius}}$
kovalent	gerichtet	-	kleine Packungsdichten Kristallstrukturen bestimmt durch Anzahl und Richtung der kovalenten Bindung
Moleküldipol	Vorzugsrichtung	-	Dipolrichtung und Molekülform bestimmen Kristallstruktur
Van der Waals	ungerichtet	vorzeichenlos	sehr große Packungsdichten

Metallgitter

Metallgitter kommen in 3 verschiedenen Anordnungsformen vor:

- Hexagonal dichteste Kugelpackung (hdp) ($N = 12$ $\rho = 74\%$)

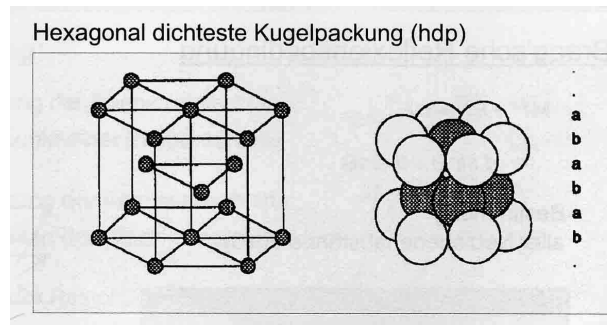


Abbildung 10: Hexagonal dichteste Kugelpackung

- Kubisch dichteste Kugelpackung (kdp)

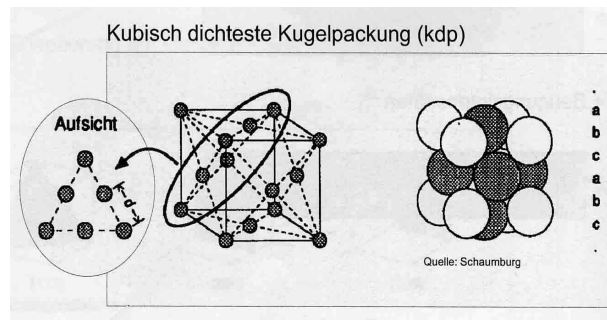


Abbildung 11: Kubisch dichteste Kugelpackung

- kubisch raumzentrierte Packung (krz) ($N = 8$ $\rho = 68\%$)

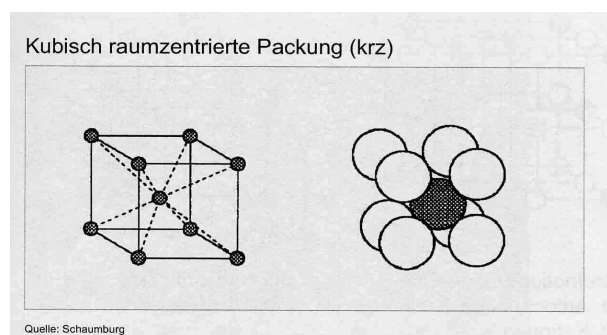


Abbildung 12: kubisch raumzentrierte Packung

Ionenkristall Zur Veranschaulichung stellt man sich bei Packungsmodellen Atome immer als perfekte Kugel vor. Mit dieser Vorstellung kann man sich auch die "Lücken" zwischen großen Ionen gut vorstellen. Diese Lücken treten immer auf, wenn man versucht, Kugeln möglichst dicht anzuordnen. Dreieckslücke (Lücke, die entsteht, wenn man 3 Kugeln zusammenpackt) < Tetraederlücke < Oktaederlücke. Bei der Ionenbindung gilt meistens $r_k \ll r_a$, mit r_a = Radius des Anions r_k Radius des Kations so, dass die Anionen als die großen Kugeln angesehen werden können und die Kationen in den Lücken liegen.

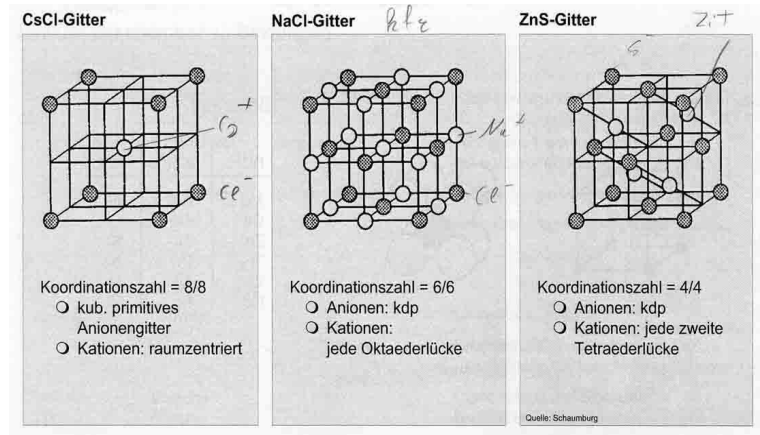


Abbildung 13: Bilder der Ionenkristalle

Kristallstrukturen: weitere wichtige Vertreter

Perowskit-Struktur ABX_3

Bei dieser Struktur ist das

- A-Kation: als kubisch primitives Gitter angeordnet
- X-Anion: besetzt die Flächenzentren
- B-Kation: besetzt das Raumzentrum

Fluorit-Struktur AX_2

Diese Struktur setzt sich auch aus (großen) Kationen, die in kubisch dichter Packung angeordnet sind zusammen und die Anionen alle Tetraederlücken auffüllen. ($N = 8$ oder 4).

Kovalente Kristalle

ist der bekannte Tetraederaufbau eines Kristall, wie z.B. bei C (Diamant) oder Si

3.2 Reale Kristalle

3.2.1 Punktdefekte im Kristallgitter

⇔ nulldimensionaler Fehler

Ionische / Atome Defekte

- Leerstellen, d.h. anstelle eines Ions/Atoms ist nichts im Kristallgitter vorhanden

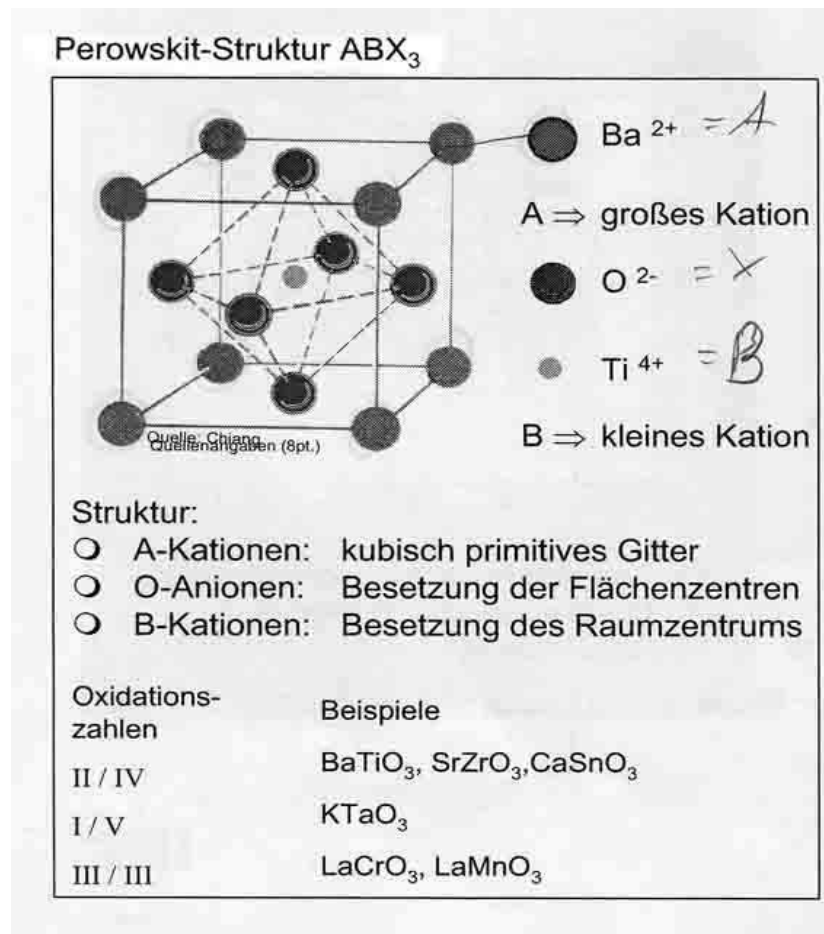


Abbildung 14: Perowskit Struktur

- Zwischengitter-Ionen, d.h. zwischen dem Gitter befindet sich ein nicht gebundenes Ion
- Substitutionsdefekte, d.h. ein Ion/Atom wird durch ein anderes/anderswertiges ersetzt

Elektronische Defekte sind zusätzliche Elektronen oder Löcher, wie sie von den Halbleitern bekannt sind. Dies sind also Substitutionsdefekte, verursacht durch anderswertige Atome. Diese Punktdefekte bestimmen in Halbleitern und vielen Keramiken die elektronischen Eigenschaften.

Krüger-Vink-Noataion (nicht wichtig, nur zum Verständnis) z.B. Fe''_{Ti} , Fe ist der Name des Atom/Ions mit dem substituiert wird. Ti steht für den Platz bzw. für das Atom/Ion, das wegsubstituiert wird. " " gibt die relative Ladungszahl zum Gitter an ('=negativ, °= positiv, ^x neutral)

3.2.2 Eindimensionale Kristallfehler: Versetzung

Stufenversetzung

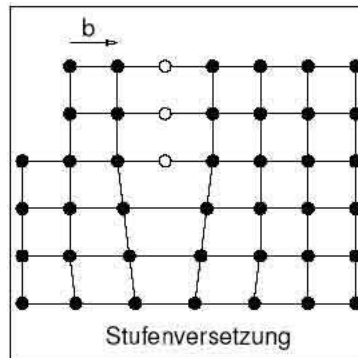


Abbildung 15: Stufenversetzung

Schraubenversetzung

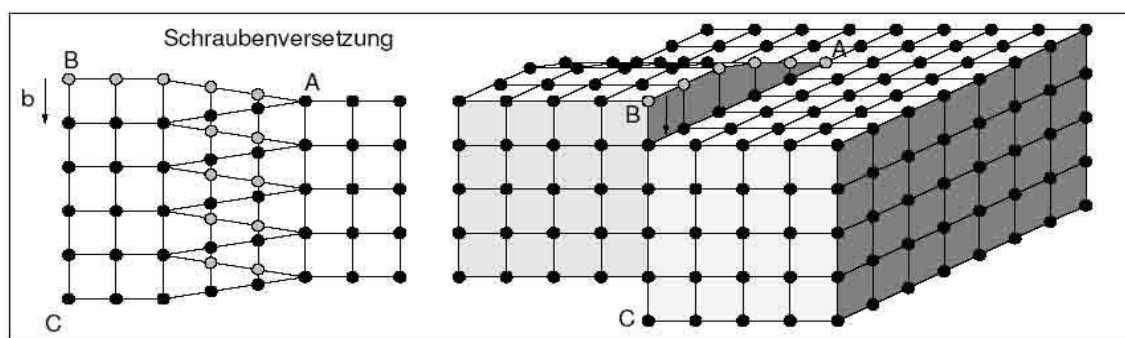


Abbildung 16: Schraubenversetzung

Burger Vektor Der Burger Vektor charakterisiert eine Versetzungslinie. Um ihn zu ermitteln, wird das gestörte Gitter mit dem ungestörten verglichen, indem die elementaren Schritte (=Schritt von einem Atom zum nächsten) beim Umlauf um die Versetzung in jeder Richtung gezählt werden. Anschließend werden genau dieselben Schritte in einem ungestörten Gitter wiederholt. In diesem Fall wird der Umlauf aber nicht mehr geschlossen sein, es fehlt mindestens ein elementarer Schritt. Dieser Schritt wird nun als Burger Vektor definiert. Anhand des Burger Vektors können die eindimensionalen Versetzungen unterschieden werden. Bei der Stufenversetzung steht der Burgervektor senkrecht auf der Stufe/Versetzungslinie und bei der Schraubenversetzung ist er parallel zur Stufe/Versetzungslinie.

Bewegung einer Stufenversetzung Die Bewegung einer Stufenversetzung erfolgt entlang einer Gleitebene im Kristallgitter. Die Gleitebene (hier verläuft sie zwischen der 3. und 4. Atomreihe von unten) ist immer senkrecht zur Stufenversetzung. Der Pfeil stellt eine Schubspannung dar. Es ist deutlich zu erkennen, wie sich die Stufenversetzung (die weißen Hohlkreise) von links nach rechts bewegen.

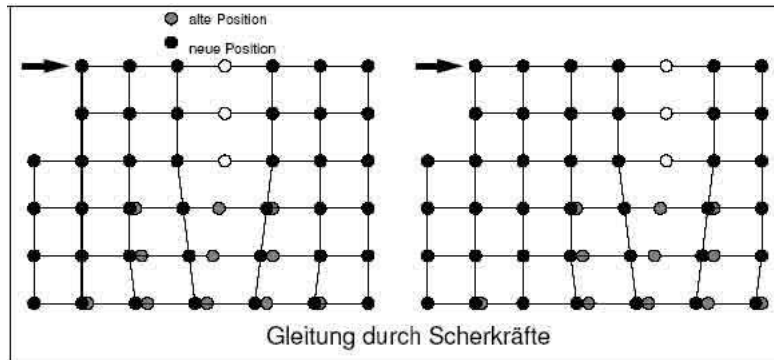


Abbildung 17: Bewegung einer Stufenversetzung

3.2.3 Zweidimensionale Kristallfehler: Korngrenzen

Korngrenzen trennen Bereiche unterschiedlicher Orientierung von ansonsten gleicher Kristallstruktur. Es gibt 2 Arten der Korngrenze:

- Kleinwinkel-Korngrenze (=periodische Anordnung von Stufen- und Schraubenversetzungen (Winkel $< 15^\circ$))
- Großwinkel-Korngrenze(=Korngrenzen, deren Orientierung um mehr als 15° von einander abweichen)

3.2.4 Dreidimensionale Kristallfehler: Fremde Phasen

Die dreidimensionalen Kristallfehler werden in 3 Typen unterschieden:

- Poren und Löcher
- Ausscheidungen und Zweitphasen
- Heterogenität (mehrphasige Verbundwerkstoffe)

Die Auswirkungen dieser Fehler kann entweder bei gezielten Einsatz zur Verbesserung des Werkstoffes führen oder bei unerwünschten Auftreten durch Verunreinigungen die Eigenschaften verschlechtern.

Beispiel: Durch stark poröse Metallelektroden kann die Oberfläche für die Reaktion vergrößert werden; des Weiteren können durch dreidimensionale Kristallfehler z.B. die mechanische Festigkeit, die elektrische Widerstandsänderung von Halbleitern in Magnetfeldern, etc. verändert werden.

3.3 Amorphe Festkörper

Amorphe Festkörper haben in Gegensatz zu den Kristallen keine Fernordnung

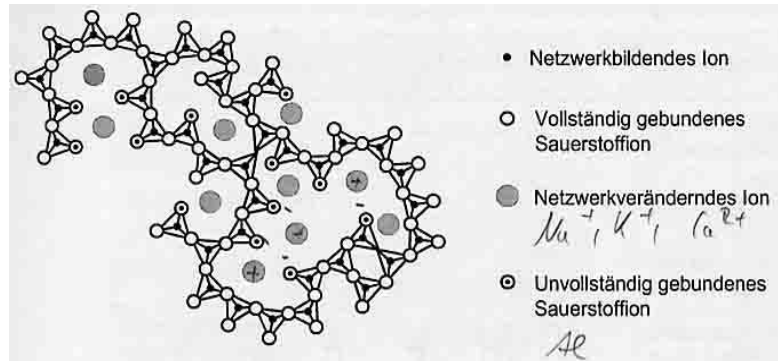


Abbildung 18: Quarzglas mit Ionen

3.3.1 Gläser

Einlagerung von netzwerkandelnden Ionen

Wegen der nicht vorhandenen Fernordnung von Gläsern kommt es dazu, dass manche Ionen nur unvollständig gebunden sind. Dies bedeutet, dass sie wegen ihrer Anordnung nicht die volle Anzahl an nötigen Nachbarionen haben und somit einen Ladungsüberschuss besitzen. Von ihnen werden die netzwerkverändernden Ionen angezogen und ins Glas "eingebaut". Sie sind verantwortlich für viel wichtige Eigenschaften: z.B. Erweichungspunkt, elektrische Leitfähigkeit (Ionenleitung), thermischer Ausdehnungskoeffizient, Brechungsindex, Dielektrizitätskonstante, dielektrische Verluste. Somit können diese Eigenschaften auch durch gezielte Steuerung der Einlagerung von netzwerkandelnden Ionen verändert werden.

3.3.2 Polymere Kunststoffe

Wichtige Merkmale der Polymere

- bestehen aus Verbindungen von Kohlenstoff (C) und Wasserstoff (H) und ggf. noch mit Sauerstoff (O) und (N, S, F, Cl)
- Hochmolekulare Verbindungen Molekülgrößen $10^3 \dots 10^6$ Atome, d.h. Polymere sind sehr große (bzw. sehr lange) Moleküle
- Chemische Bindung innerhalb der Molekülketten sind kovalent
- Chemische Bindung zwischen den Molekülketten erfolgt auf grund von Van-der-Waals-Kräften

Polymere werden in drei Gruppen unterschieden:

1. Elastomere: schwach vernetzt $\Rightarrow$ weichelastische Eigenschaften bis gummiartig
2. Thermoplaste: lineare amorphe bzw. teilkristalline Molekülketten $\Rightarrow$ plastisches Verhalten
3. Duroplaste: räumlich vernetzte Ketten $\Rightarrow$ große Festigkeit, nicht plastisches Verhalten, Zersetzung erst bei hohen Temperaturen

3.4 Gitterdynamik

Aufgrund von einer Temperatur $> 0\text{K}$ bewegen sich die Atome im Kristallgitter um ihre Ruhezustände ($\Leftrightarrow$ Gitterschwingungen durch Austausch von Phononen)

Dies bildet die Grundlage für: akustische Eigenschaften von Festkörpern, ihre spezifische Wärmekapazität/Wärmeleitfähigkeit, ihre thermische Ausdehnung oder für den Bau von Mikrowellen- und optischen Bauelementen.

Elastische Wellen im Kontinuum: $\omega = v_s k = \sqrt{\frac{E}{\rho(T)}} \cdot \frac{2\pi}{\lambda}$

Somit ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Wellen im Kontinuum wegen der Temperaturabhängigkeit von ρ temperaturabhängig. Des Weiteren hängt sie außerdem noch vom E-Modul (also wie gut sich das Material stauchen und dehnen lässt) und von der Wellenlänge λ ab. vgl. Physik II Schallgeschwindigkeit.

Elastische Wellen im Kristallgitter

Damit sich überhaupt Wellen ausbilden können, muss gelten: Wellenlänge $\lambda \geq 2d$ mit der Gitterkonstante d . Veranschaulicht kann man sich dies dadurch plausibel machen, dass eine Welle mindestens aus 3 Knoten (zwei am Rand einer in der Mitte) bestehen muss, also aus mindestens 3 Atomen $\Rightarrow$ mindestens $2d$ lang sein muss. $\lambda \geq 2d \hat{=} k \leq \frac{\pi}{d}$

Akustische und optische Schwingungen

Diese Betrachtungen beziehen sich nur auf den Fall, dass eine Elementarzelle aus mindestens P Atomen besteht. ($P \geq 2$)

Die Gitterschwingungen ($\Leftrightarrow$ elastische Welle) sind quantisiert, d.h. sie können nur diskrete Energiezustände annehmen. $W = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$, $n = 1, 2, 3, \dots$

Man unterscheidet akustische und optische Schwingung anhand der Auslenkung:

- gleichsinnige Auslenkung $\Rightarrow$ akustische Schwingung
- gegensinnige Auslenkung (= stehende Welle) $\Rightarrow$ optische Schwingung

Aus diesen Eigenschaften kann man über die Lösung von Schwingungsgleichungen und unter Berücksichtigung der möglichen Freiheitsgrade im Kristall berechnen, dass sich

- $\Rightarrow 3$ akustische Zweige
- $(3P - 3)$ optische Zweige

pro Elementarzelle ausbilden können. Diese Gitterschwingungen führen dazu, dass sich die Ladung im Kristall verschiebt. Dieser Effekt ist für den optischen Zweig stark ausgeprägt. Für den akustischen Zweig ist er aber im allgemeinen Fall $m_1 \neq m_2$ (mit den Massen der Atome m_1 und m_2) nur sehr schwach vorhanden.

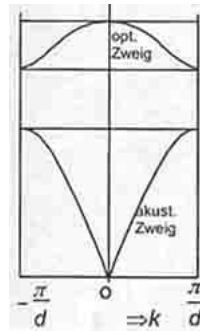


Abbildung 19: Dispersion

3.5 Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

3.5.1 Mechanische Eigenschaften

Mechanische Spannung $\sigma = \frac{F}{A}$ (KLET $\sigma = \frac{F}{A}$)

Verzerrung (KLET: (relative) Dehnung) $\xi = \frac{\delta l}{l}$ (KLET $\epsilon = \frac{\delta l}{l}$)

Man unterscheidet Druck und Zug ($F \parallel$ Druck/Zug) und Scherspannung ($F \perp A$)

elastisches Verhalten

Für kleine Spannungen reagiert der Festkörper mit linearer, reversibler Dehnung (Hooke'sche Gerade) $\sigma = C\xi$, C = mechanisches Modul (KLET E-Modul) In isotropen Körper wird das Hooke'sche Gesetz einfach für jede Raumrichtung aufgestellt. Bei allgemeinen ($\Leftrightarrow$ anisotropen) Körper hingegen muss mit Tensoren vor allem auch für das mechanische Modul gearbeitet werden.

Plastisches Verhalten

Eigenschaft, auf mechanische Spannung mit bleibender Verformung zu reagieren

3.5.2 Thermische Eigenschaften

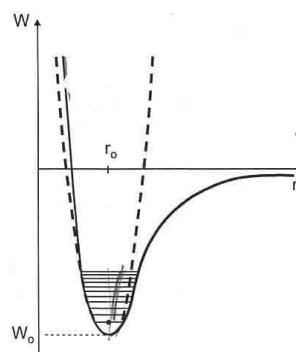


Abbildung 20: Potentialkurve

Anhand der Potentialkurve für Atome im Festkörper können wir nochmals einiges vertiefen bzw. erklären

- die Bindungskraft ($F = -\nabla W$) ist in diesem eindimensionalen Fall einfach $F = -\frac{\partial W}{\partial r}$
- das E-Modul ist das Maß für die Änderung dieser Kraft also $E = \frac{\partial^2 W}{\partial r^2}$

Thermische Ausdehnung

An dieser Potentialkurve können wir auch die thermische Ausdehnung erklären. In einem Festkörper schwingt ein Atom (ab $T > 0\text{K}$) um seine Gleichgewichtspunkt (Potentialkurve r_0). Wäre diese Schwingung um seine Ruhelage, die das Atom vollführt eine harmonische, so würde es in beide Richtungen (zum Nachbaratom (nach links) und weg vom Nachbaratom (nach rechts)) gleich weit schwingen, d.h. die Entfernung zwischen den Atomen würde sich nicht verändern und es gäbe somit auch keine thermische Ausdehnung.

Die Atome in Festkörpern schwingen also nicht harmonisch, d.h. mehr nach "rechts" also weg vom Nachbaratom als nach "links" zum Nachbaratom, da sie in dessen Richtung einen abstoßende Kraft erfahren, in die andere aber nicht. Dies ist gleichbedeutend damit, dass die potentielle Energie stärker steigt, wenn sich zwei Atome einander nähern, als wenn sie sich voneinander entfernen. Durch die steilere Potenzialkurve ist bei der Schwingung die Auslenkung in Richtung eines näheren Nachbaratoms kleiner und gleichzeitig die rücktreibende Kraft größer als bei der Schwingung weg vom Nachbaratom (bzw. in Richtung eines weiter entfernten Atoms); dadurch verbringt das Atom weniger Zeit in der Nähe des Nachbaratoms, die Abstände zwischen den Atomen sind im Mittel größer als der Gleichgewichtsabstand. Falls die Schwingungen mit geringen Energien stattfinden, ist das Potenzial noch relativ symmetrisch, je höher die Energien werden, desto weiter schwingen die Atome in den asymmetrischen Bereich des Potenzials. Höhere Energien sind bei höheren Temperaturen vorhanden, deshalb kommt es bei Erwärmung zur Ausdehnung. (Quelle Wikipedia)

Längenausdehnung $\alpha = \frac{dl}{l dT}$

Volumenausdehnung $\beta = \frac{dV}{V dT}$

Umrechnung $\beta = 3\alpha$

Temperaturkoeffizienten

Der Temperaturkoeffizient ist die relative Änderung einer physikalischen Größe bei einer Temperaturänderung von 1 K.

Definition: Temperaturkoeffizient TK einer Größe X

$$TK_x = \frac{1}{X} \cdot \frac{dX}{dT} = \frac{d}{dT} \ln x$$

Kommen in der Darstellung der Größe X Summen oder Differenzen vor, reicht für die Berechnung von TK_x die Kenntnis der einzelnen Temperaturkoeffizienten der einzelnen Komponenten allein NICHT aus.

Wärmekapazität

Die Wärmekapazität ist ein Begriff aus der Thermodynamik und bezeichnet das Vermögen eines Körpers, Energie in Form von thermischer Energie zu speichern. Da wir hier von homogenen Festkörpern ausgehen, ist es sinnvoll, die Wärmekapazität auf eine genormte Menge Stoff, in diesem Fall ein mol zu beziehen.

Molare Wärmekapazität $C_{th} = \frac{dW_{th}}{dT}$

Einfaches Modell (Modellierung der Elektronen wie ein ideales Gas) 6 Freiheitsgrade der Schwingung pro Atom im Kristallgitter $\Rightarrow C_{th} = \frac{6}{2}k \approx 0,25meV/K$ (Dulong-Petit-Regel)

Verbessertes Modell (Debye, Einstein) Gitterschwingungen (Phonen) im Festkörper

Die Idee hinter diese Modell ist, dass Gitterschwingungen nichts anderes als der Austausch von Phononen sind. Wie bei Licht (Austauschteilchen Photonen) sind damit nur diskrete (gequantelte) Energiezustände der Schwingung möglich. Das Debye-Modell beschreibt dies nun numerisch (ist also noch nicht allgemein analytisch gelöst).

Wärmeleitfähigkeit Aufgrund des Temperaturgradienten in einem Festkörper findet Wärmetransport durch das "Phononengas" (durch Phononen bzw. Phonon Streuung) oder in Metallen auch durch freie Elektronen statt.

1. Fouriersches Gesetz:

$$I_Q = -\lambda \cdot \text{grad} \cdot T$$

mit der Wärmeleitfähigkeit λ

vgl. 1. Ficksches Gesetz: $J = -D \text{grad} N$

2. Fouriersches Gesetz: $\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c_{th}} \cdot \Delta T$

mit $\rho c_{th} = \text{Temperaturleitwert}$

Im eindimensionalen Fall sieht das so aus

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c_{th}} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

vgl. 2. Ficksches Gesetz $\frac{\partial N}{\partial t} = D \Delta N$

Wichtig zu erwähnen ist noch, dass bei Metallen die Wärmeleitfähigkeit quasi direkt mit der elektrischen Leitfähigkeit korrespondiert.

Um Wärme von Bauteilen abzuführen, gibt es die schon in KLET besprochen 3 Möglichkeiten:

- Wärmeleitung
- Wärmestrahlung
- Konvektion

3.5.3 Elektronische Eigenschaften

Bändermodell für Festkörper

Das Bild zum Bändermodell zeigt gut, wie sich die Atomorbitale, wenn man von einzelnen Atomen (links) zu kristallinen Festkörpern übergeht, zu Bändern entwickeln. Dies erklärt sich dadurch, dass gebundene Atome in Festkörpern sich miteinander wechselwirken.

Dadurch, dass wir dies nun quantenmechanisch betrachten, gibt es für die Elektronen die an ein Atom in einem Festkörper gebunden sind, mehr mögliche Energiezustände. Dies ist der Fall, weil in Festkörpern durch den geringen Abstand zwischen den Atomen, sich deren

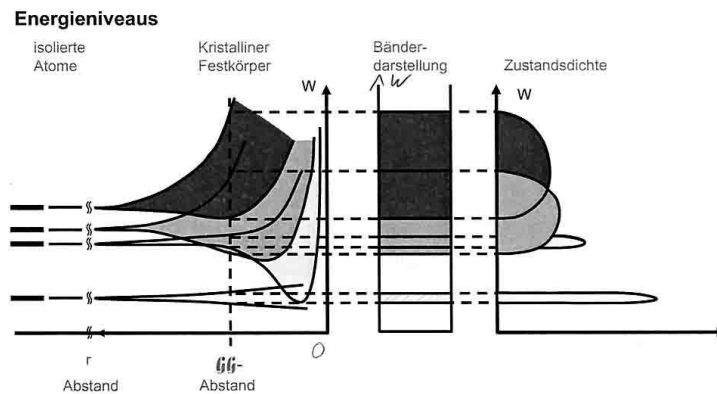


Abbildung 21: Bändermodell

diskrete Energieniveaus verschieben, da sie nicht übereinstimmen dürfen (Pauli Prinzip). Wegen der großen Anzahl von Atomen bilden sich Bänder, die eine Vereinfachung von sehr vielen diskreten Energiezuständen darstellen. Die Verbotene Bänder bzw. Bereiche sind nichts anderes wie die Abstände zwischen zwei diskreten Energieniveaus bei einem Atom. (vgl. Wasserstoffatommodell bzw. Potentialtopf)

Besetzungswahrscheinlichkeit Aufgrund des Pauli Prinzips (Elektronen im Atom dürfen nicht in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen) und dem Fakt, dass die Anzahl der Elektronen $\leq$ der Anzahl der thermisch erreichbaren Zustände ist, verteilen sich die Elektronen nach der **Fermi-Dirac-Statistik**

Fermi-Dirac-Statistik (Fermi-Verteilung)

$$f_{fd}(W, T) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{(W - W_f)}{kT}\right]}$$

$W_f = W_{F0} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{W_{F0}}\right)^2\right]$ W_{F0} ist eine stoffspezifische Größe und liegt in Bereichen von 3 bis 10 eV. Bei Raumtemperatur liegt kT bei 25 meV. $\Rightarrow$ die Fermienergie ist nur schwach temperaturabhängig. Fermienergie ist die Temperatur, bei der genau 50% aller Zustände besetzt sind.

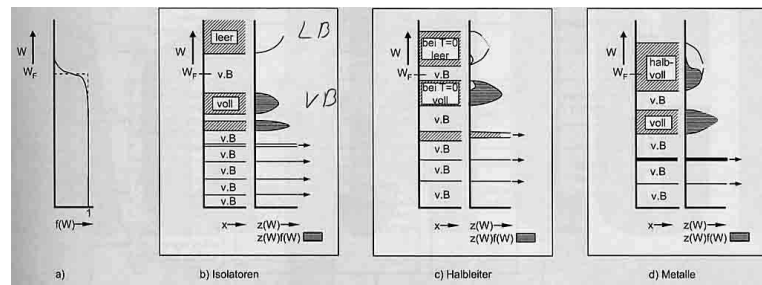


Abbildung 22: Bänder von Metallen, Halbleitern und Isolatoren

VB: Valenzband = oberstes voll besetztes Band (bei $T = 0\text{K}$)

LB: Leitungsband = unterstes leeres oder teilbesetztes Band (bei $T = 0\text{K}$) δW_B : Abstand zwischen VB - und LB - Kante v.B. = verbotener Bereich

Metalle

Fermi-Energie liegt in einem Energieband

⇒ teilbesetztes Band und hohe elektrische Leitfähigkeit

Halbleiter und Isolatoren Fermi-Energie liegt in einer Bandlücke

⇒ für ($T = 0\text{K}$) Valenzband ist voll besetzt, das Leitungsband aber leer.

In **Isolatoren** ist die Bandlücke sehr groß. Aus diesem Grund ist auch bei höheren Temperaturen das Valenzband voll besetzt und das Leitungsband leer. Deshalb haben sie eine so schlechte elektrische Leitfähigkeit.

In **Halbleitern** ist die Bandlücke klein ($W_B < 3\text{eV}$), deshalb gehen aufgrund ihrer thermischen Energie die Elektronen des Valenzbandes bei höheren Temperaturen von Valenzband ins Leitungsband über. Hieraus resultiert bei Raumtemperatur eine "mittlere" Leitfähigkeit.

4 Metallische Leiter

4.1 Elektronische Leitung - klassisch

Das klassische Bild zeichnet sich dadurch aus, dass

- das Verhalten der Elektronen im Metall zu denen von idealen Gasen idealisiert wird
- das Metall quasi nur eine Matrix aus Streuzentren für die Elektronen ist
- die Elektronen keine potentielle Energie besitzen, sondern nur kinetische
- dass die Elektronen "Reibungsverluste" durch Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen und den Gitterfehlstellen erfahren

Diese klassische Betrachtung wird, obwohl sie bekannterweise überholt ist, besprochen, um einige wichtige Begriffe und Rechengrößen einzuführen. Des Weiteren soll dies das Verständnis des Stoffes durch die leichtere Anschaulichkeit erleichtern und gewisse Parallelen aufzeigen.

4.1.1 Elektronische Leitung

Wenn an ein Bauteil ein externes elektrisches Feld angelegt wird, so bekommt die bis dahin ungeordnete thermische Bewegung eine Vorzugsrichtung und es entsteht ein Ladungstransport. (vgl. Grundgebiete der Elektrotechnik 3). Die folgenden Größen können mit Hilfe der Lösung der vollständigen Bewegungsgleichung für die Elektronen hergeleitet werden.

(lokales) Ohmsches Gesetz

$$J = -n \cdot e \cdot v_D$$

mit der Driftgeschwindigkeit $v_D = -\mu_e E$

$$J = n \cdot e \cdot \mu_e E$$

mit der Leitfähigkeit $\sigma_n = n \cdot e \cdot \mu_e$

$$J = \sigma_n E$$

Die Leitfähigkeit ist im allgemeinen die Summe der Leitfähigkeiten der Effekte, die die Ladung transportieren.

$$\sigma = \sum_i \sigma_i = e \sum_i |z_i| N_i \mu_i$$

z_i = Ladungszahl, N_i = Anzahl, μ_i = Beweglichkeit = $\frac{e\tau}{m}$
 mit der mittleren freien Flugdauer $\tau = \frac{\lambda}{v_{th}}$, m = Masse, λ = mittlere freie Weglänge, v_{th} = Geschwindigkeit aufgrund von thermischen Bewegungen

Driftgeschwindigkeit v_d

In einem Metallischen Leiter herrscht bei extern angelegten E-Feld ein Kräftegleichgewicht: $-eE = m_e \dot{v}_d + bv_d$. Die treibende Kraft ist das äußere Magnetfeld ($-eE$) und muss gleich der Trägheit ($m \dot{v}_d$) und der Reibung (bv_d) sein. Mit $\tau = \frac{v_d}{b}$ kann das Kräftegleichgewicht zu $v_d + \tau \dot{v}_d = \frac{-e}{m_e} \tau E$ umgeformt werden. Diese inhomogene lineare Differentialgleichung hat die Randbedingung $v_{d,\infty} = -\frac{e\tau}{m} E = \text{const}$ und kann mit einem einfachen Exponentialansatz gelöst werden. $\Rightarrow v_d(\tau) = v_{d,\infty} \cdot [1 - e^{-\frac{t}{\tau}}]$

Um ein besseres Gefühl für die Größenordnung dieser Geschwindigkeit zu haben, sei gesagt, dass sie sehr gering ist und maximal im Bereich von einigen Metern pro Sekunde liegt.

thermische Geschwindigkeit

aus der Modellvorstellung des idealen Gases ist noch bekannt $W_{\text{then}} = \frac{3}{2}kT$ was gleich der kinetischen Energie der Elektronen sein muss $W_{\text{kin}} = \frac{1}{2}m_e v_{th}^2$. Hieraus folgt:

$$v_{th} = \sqrt{\frac{3kT}{m_e}} \approx 10^5 \frac{m}{s}$$

effektive Masse m^*

In Festkörpern gibt es ein abweichendes Verhalten der Elektronen gegenüber freien Elektronen. Dies resultiert daraus, dass das Elektron ab einer gewissen Entfernung vom Atomkern auch von den Nachbaratomen angezogen wird und sich somit der parabolische Verlauf des Potentials abschwächt. Um dies ausgleichen zu können und weiterhin mit der Gleichung $W = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$ rechnen zu können wurde die effektive Masse als eine Funktion von k in Festkörpern eingeführt. Somit lautet die Gleichung nun $W = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*(k)}$. Die effektive Masse berücksichtigt neben der Änderung des Potentialverlaufes auch andere Erscheinung in Festkörpern, wie Interferenz und die Ausbildung von stehenden Wellen, die aber nicht so große Relevanz haben.

Fermigeschwindigkeit v_F

aus der Quantenmechanik und dem Bändermodell kommt die Fermienergie ($W_f = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}$) mit der Elektronenkonzentration n . Wenn wir nun hier wie bei der thermischen Geschwindigkeit die Fermienergie mit der kinetischen Energie gleichsetzen erhalten wir $W_F = kT_F = \frac{m^*}{2} v_F^2$. Mit der Fermigeschwindigkeit kann nun auch die mittlere freie Weglänge neu formuliert werden $\lambda = \frac{v_F}{\tau}$. Zur Einordnung der Größe folgender Vergleich $v_F > v_{th} > v_d$

4.1.2 Wärmeleitung in Metallen

Elektronen können auch in einer gewissen Weise schwingen, d.h. sie haben auch eine "Temperatur". Somit können auch Elektronen Wärme transportieren. In Metallen sind sie für den Wärmetransport verantwortlich; Gitterschwingungen sind vernachlässigbar. Wie schon allgemein bei den Festkörpern gezeigt, findet Wärmeleitung aufgrund eines Temperaturgradienten statt. Das 1. Fouriersche Gesetz sieht für metallische Leiter (Leitfähigkeit λ explizit ausgerechnet und anstatt I_Q J_Q) so aus:

$$J_Q = -\kappa \frac{dT}{dx}$$

Mit der Wärmeleitfähigkeit $\kappa = \left(\frac{3k}{2}\right)^2 \frac{n\tau}{m} T$

Wiedemann-Fran'sches Gesetz

beschreibt den Zusammenhang zwischen Wärmeleitfähigkeit und elektrischer Leitfähigkeit.

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \left(\frac{3k}{2e}\right)^2 T$$

verbessertes Modell (unter Berücksichtigung quantenmechanischer Effekte)

$$\text{Lorentz-Zahl } L := \frac{\kappa}{\sigma T} = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \text{ K}^{-2}$$

4.1.3 Thermoelektrizität

Da in metallischen Leitern freie Elektronen die Wärme transportieren, führt ein Wärmeunterschied zu einem Elektronenstrom (von warm nach kalt), da diese versuchen den Wärmeunterschied auszugleichen. Somit führt ein Wärmeunterschied in Metallen zu einem elektrischen Feld ($\Leftrightarrow$ Thermoelektrizität). Dieser Elektronenstrom baut ein elektrisches Feld auf, das den weiteren Elektronenstrom hemmt. Ein Gleichgewicht ist dann erreicht, wenn die thermische Kraft gleich der Kraft ist, die das elektrische Feld auf die Elektronen ausübt. Dieses Modell kann die Thermoelektrizität in Halbleitern gut vorhersagen, versagt aber bei Metallen (um den Faktor 10 bis 100 zu groß). $\Rightarrow$ quantenmechanische Betrachtung notwendig für ein verbessertes Modell.

4.2 Elektrische Leitung - Potentialtopfmodell

Das Potential eines Festkörpers kann man sich wie die Überlagerung vieler Potentialtöpfe von einzelnen Atomen vorstellen (wie z.B. der des besprochenen Wasserstoffatoms). Bildlich kann man sich dies einfach wie ganz viele DIREKT aneinander gereihte Potentialtöpfe mit unendlich hohen Wänden vorstellen (vgl. 2.2). Es gibt aber einen wichtigen Unterschied: die periodische Randbedingung. Bei der Lösung der Schrödinger-Gleichung kommt eine weitere Randbedingung hinzu und zwar, dass sich die Welle an den Rändern der Potentialtöpfe periodisch fortsetzen muss. Dies bedeutet, dass die Wellen zwischen den Potentialtöpfen nicht springen kann, d.h. wie sie in Topf a aufgehört hat, muss sie sich in Topf b fortsetzen.

4.2.1 Anwendung der Quantenmechanik

Wenn wir nun das Potential der freien Elektronen in metallischen Leitern mit einem dreidimensionalen Potentialtopf nähern und die periodische Randbedingung (die einfach nur zu einem Faktor 2 führt) berücksichtigen, erhalten wir folgendes Ergebnis:

Zustandsdichte $Z(W)$

$$Z(W)dW = \frac{4\pi}{2m^*} h^3 \sqrt{W} dW$$

4.2.2 Ladungstransport und Wärmekapazität

Mit Hilfe der neuen Erkenntnisse durch das Potentialtopfmodell kann nun die spezifische Wärmekapazität neu formulieren. $C_v = \frac{\pi^2}{2} k \frac{T}{T_f}$, mit der Fermi-Temperatur T_f

4.2.3 Austrittsarbeit und Elektronenemission

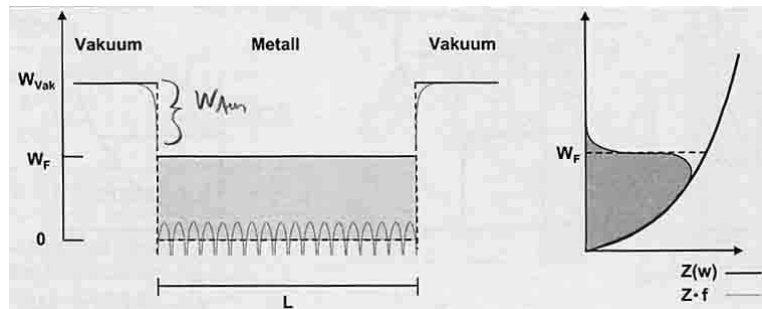


Abbildung 23: Austrittsarbeit

Die Austrittsarbeit ist $\Delta W_{aus} = W_{vak} - W_f$ mit der W_{vak} der Energie, die das Elektron im Vakuum besitzt. Allgemein ist die Austrittsarbeit die Arbeit, die aufgewendet werden muss, um ein Elektron aus einem Stoff zu "lösen". Bei normalen Temperaturen ($T < 1000K$) können keine Elektronen nur aufgrund ihrer thermischen Energie aus einem Stoff austreten ($W_{aus} \gg kT$)

Elektronen können durch folgende Effekte aus Stoffen "gelöst" werden

- **Thermische Emission** Elektronen, für die bei hohen Temperaturen gilt $W > W_{vak} = W_f + \Delta W_{aus}$ können das Metall verlassen.

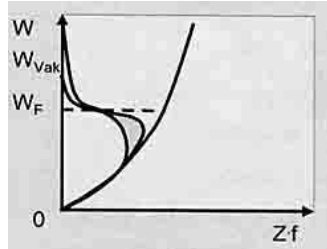


Abbildung 24: Thermische Emission

- **Photoemission** bei Bestrahlung einer Metalloberfläche mit Licht (Wellenlänge klein genug) können alle Elektronen für die gilt $h\nu > \Delta W_{aus}$ das Metall verlassen, d.h. ihre kinetische Energie muss durch die Bestrahlung größer als die Austrittsarbeit sein.

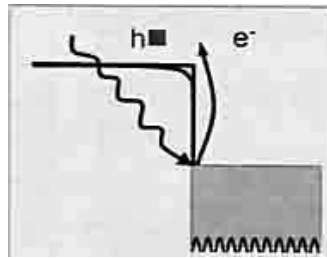


Abbildung 25: Photoemission

- **Feldemission** ein starkes E-Feld führt zu einer Barrierenabsenkung (Sottky-Effekt). In diesem Fall gilt für die Austrittsarbeit $W_{aus}(E) = W_{aus}(E = 0) - \sqrt{\frac{eE}{e\pi\epsilon_0}}$. Nun können die Elektronen bei sehr schmalen Barrieren diese durchtunneln (siehe Potentialbarriere)

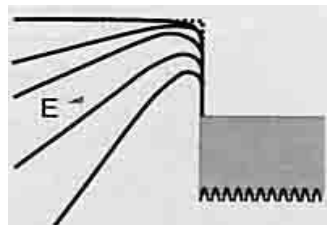


Abbildung 26: Feldemission

4.3 Elektronisch leitende Werkstoffe

Reine Metalle

unterscheiden sich durch ihre Zustandsdichteverteilung und die effektive Besetzung in der Umgebung der Fermienergie. Insbesondere die d - und s- Bänder sind für die elektronische Leitfähigkeit in Metallen entscheidend. Im d-Band (innere Schale) sind die Elektronen gut gebunden und haben deshalb eine große effektive Masse ($m^* \gg m_0$ mit $m_0 = m_e$ = Masse der Elektronen im Vakuum), weshalb sie schlecht leiten. Die Elektronen im s- Band (äußere Schale) sind hingegen nur schwach gebunden und besitzen eine leichte effektive Masse ($m^* \approx m_0$) und leiten deshalb sehr gut.

Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit REINER Metall Die Leitfähigkeit reiner Metalle ist stark temperaturabhängig, da mit zunehmender Temperatur auch die Gitterschwingungen zunehmen und somit die Leitung behindern.

$$\sigma \cong \frac{1}{T} \text{ bzw. } \rho = \text{const} \cdot T$$

Mischkristalle und Legierungen

Fremdatome stören die Periodizität des Kristallgitters und bilden zusätzliche Streuzentren, deshalb führen sie zu einem konstanten Offset (ρ_F) bei dem spezifischen Widerstand (ρ)

$$\Rightarrow \rho_{tot} = \rho_{th} + \rho_f$$

Um dieses geringere relative Temperaturabhängigkeit besser vergleichen zu können wurde das Restwiderstandsverhältnis $RWV = \frac{\rho_{300K}}{\rho_{4K}}$ eingeführt.

4.4 Anwendungen metallischer Leiter

Metallische Leiter werden in viele verschiedene Anwendungsgebieten eingesetzt. Hier werden zum Teil widersprüchliche Anforderungen gestellt, die meiste nur durch Kombination verschiedener Kristalle oder Legierungen erreicht werden können. (mehr siehe Skript 4-25 - 4-29)

5 Halbleiter

5.1 Halbleitermaterialien

Anforderungen an praktisch verwendbar Halbleiter

- Bandlücke 0.1...3eV
- keine Ionenleitung
- Bandleitung von Elektronen und Löchern
- chemische und thermische Stabilität
- hinreichende Löslichkeit für heterovalente Substituenten (Dotierungen)

Punkt 2 und 3 sind hauptsächlich in kovalenten Kristallen wichtig.

Aufgrund diese Anforderungen werden hauptsächlich die wohlbekannten

Halbleitermaterialien (wie Silizium und Germanium) genutzt. Halbleiter, wie Silizium, die aus nur einem Element entstehen heißen Element-Halbleiter. Verbindungshalbleiter sind Halbleiter, die aus zwei Elementen bestehen, d.h. durch eine Kombination aus z.B.

Elementen der dritten und fünften Hauptgruppe die Halbleitereigenschaft erreicht werden.

Die Leitfähigkeit von intrinsischen Halbleitern ist extrem temperaturabhängig weshalb sie meist nicht in Bauelementen benutzt werden. Darüber Hinaus hat jeder reale Kristall immer Defekte, die (um so reiner er ist) einen großen Einfluss auf die Eigenschaften haben und deshalb die Reproduzierbarkeit gleicher Bauelemente erschweren.

5.2 Elektrische Leitung in reinen Halbleitern

Sowohl die Elementhalbleiter als auch die Verbindungshalbleiter sind mit tetraedrisch angeordneten σ Bindungen gebunden (in sp^3 „Form“)

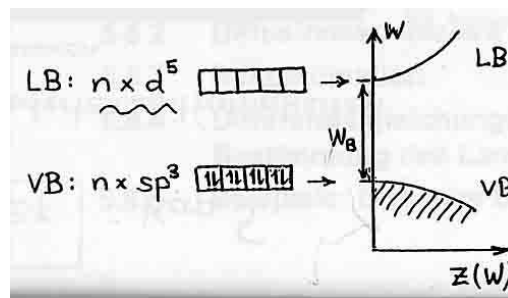


Abbildung 27: thermische Anregung von Valenzelektronen

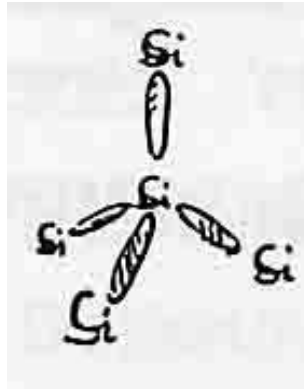


Abbildung 28: sp3 Bindung

5.2.1 Eigenleitung

Aufgrund von thermischer Anregung der Valenzelektronen gehen einige von ihnen vom Valenzband ins Leitungsband über. Nur die Elektronen im Leitungsband tragen zur Leitfähigkeit bei. Ihre Anzahl lässt sich mit Hilfe der Fermi-Dirac Verteilung Berechnen. Bei intrinsischen Halbleitern ist aber $|W - W_{Fi}| \gg kT$ bzw. $W_L > W_{Fi} > W_V$ (W_{Fi} = Fermi-Energie des intrinsischen Halbleiters, W_L Energie des Leitungsbandes, W_V Energie des Valenzbandes), weshalb die Boltzmann Verteilung genutzt werden kann („da die Anzahl zu besetzender Zustände viel größer ist als die Anzahl der Teilchen (Elektronen)“). Die Elektronenkonzentration im Leitungsband erhalten wir nun durch Multiplikation der effektiven Zustandsdichte (N_L) für Elektronen im Leitungsband mit der Boltzmann-Verteilung.

Elektronenkonzentration im Leitungsband

$$n = N_L \cdot \exp\left[\frac{-(W_L - W_{Fi})}{kT}\right]$$

$$N_L = 2\left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

Die Löcherkonzentration im Valenzband ergibt sich genau wie die Elektronenkonzentration im Leitungsband aus der Multiplikation der Zustandsdichte der Löcher im Valenzband mit ihrer Verteilungsfunktion. Diese ist in diesem Fall einfach 1-Verteilungsfunktion der Elektronen, da nur Löcher entstehen, wenn Elektronen ins Leitungsband angehoben werden.

Löcherkonzentration im Valenzband

$$p = N_V \cdot \exp\left[\frac{-(W_{Fi} - W_V)}{kT}\right]$$

$$N_V = 2\left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

Bild effektive Besetzung im Eigenhalbleiter

Allgemein ist für die Eigenleitung wichtig, dass sie sehr stark temperaturabhängig ist (T steht im Exponenten) und nur für relativ hohe Temperaturen ($T > 300K$) genügend freie Ladungsträger für praxisrelevante Leitfähigkeiten existieren.

Fermi Energie

Im intrinsischen Halbleiter (=Eigenhalbleiter) gilt für die Eigenleitungsdichte $n = p = n_i$ und für den Bandabstand gilt allgemein $W_B = W_L - W_V$. Nach der Definition der Fermi Energie ist diese die Energie, bei der genau 50% aller Zustände besetzt sind (bei $T = 0$ $\Rightarrow W_{Fi} = W_V + \frac{1}{2}W_B$).

Fermi-Energie

$$W_{Fi} = W_V + \frac{1}{2}W_B + \frac{3}{4}kT \ln\left(\frac{m_p^*}{m_n^*}\right)$$

(m_p^* ist die effektive Masse der positiven Ladungsträger, m_n^* ist die effektive Masse der negativen Ladungsträger) Für die Fermienergie in dotierten Halbleitern ergibt sich folgender Verlauf, der durch die zusätzlichen Zustände für Elektronen in der Bandlücke (W_D bzw. W_A aufgrund der Dotierung) entstanden sind.

Eigenleiterdichte

Im thermischen Gleichgewicht ist die Generation gleich der Rekombination, d.h. es werden genauso viele Löcher und freie Elektronen erzeugt wie rekombinieren. Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes und den Zusammenhang $n = p = n_i$ erhält man für die Eigenleitungsdichte

Eigenleiterdichte

$$n_i = AT^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{W_B}{2kT}\right]$$

A ist der nicht temperaturabhängige Faktor aus der effektiven Ladungsträgerkonzentration ($\sqrt{(N_L N_V)}$).

Für die Leitfähigkeit σ ergibt sich $\sigma(T) \approx e(\mu_n + \mu_p) \exp\left(\frac{-W_i}{2kT}\right)$.

5.2.2 Photoleitung

= Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren durch Lichtquanten. Dieser Effekt wird z.B. für den Bau von resistiven Photosensoren genutzt.

Für die Absorption gilt

$$\frac{I(X)}{I_0} = \exp(-\alpha_p x)$$

mit $I(x)$ = (Einstrahlungs-)Intensität bei der Tiefe x , I_0 Intensität an der Oberfläche, α_p Photoabsorptionskoeffizient.

5.3 Halbleitertechnologie 1: Herstellung hochreiner Einkristalle

Zur Herstellung hochreiner Einkristalle wird z.B. ein noch verunreinigter Polysiliziumstab mit einem schon sehr reinen Keim verbunden und durch eine Hochfrequenzspule gezogen. Innerhalb der Hochfrequenzspule schmilzt das Silizium und weil es energetisch günstiger ist, bilden die Siliziumatome beim Erkalten eine möglichst einkristalline Struktur, so dass sich die Verunreinigungen in der Schmelze anreichern. Nach jeder Durchfahrt durch die Hochfrequenzspule wird das oberste Stück des Siliziumstabes, indem sich die Verunreinigungen angereicht haben, abgesägt. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Prozedur kann hochreines Silizium, wie es für die Wafer gebraucht wird, hergestellt werden.

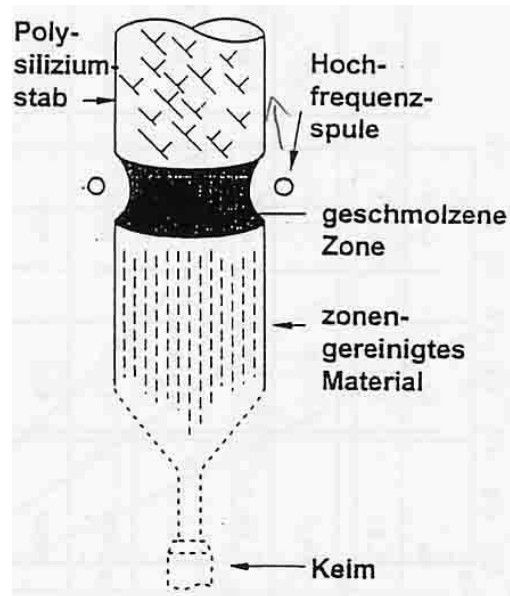


Abbildung 29: Herstellung hochreiner Einkristalle

5.4 Dotierung

= gezieltes Einbringen von Störatome mit andere Wertigkeit an einer bestimmten Stelle
 Ein Fremdatom ist in einem Kristallgitter eine Störstelle (vgl. 3.2) und verändern die Eigenschaften des Kristalls (substitutionelles Einbauen). Man unterscheidet die Elemente mit denen dotiert wird in Donatoren und Akzeptoren.

Donatoren

sind höherwertige Elemente (als das Wirtselement) als Störstelle; z.B. Phosphor (P), Arsen(As), ... auf Silizium Platz

Diese Elemente haben also ein e^- zu viel. Dieses ist nach der Bindungsbildung mit 4 Silizium Atomen nur noch schwach an das Gruppe 5 Atom gebunden.

- $\Rightarrow$ geringe Energiezufuhr reicht zum Transfer ins Leitungsband
- $\Rightarrow$ Dotierung mit Gruppe 5 Atomen erzeugt eine (zusätzliches) Energieniveau (W_D) knapp unterhalb der Leitungsbandkante W_L , das entweder mit einem Elektron besetzt ist (elektrisch neutral) oder nicht besetzt ist (einfach positiv ionisiert).

Generation: $D^0 \rightarrow D^+ + e^-$ findet hauptsächlich statt

Rekombination: $D^0 \leftarrow D^+ + e^-$ Die Rekombination der ionisierten Störstelle mit einem freien Elektron geschieht um ein vielfaches seltener als die Abgabe eines Elektrons

$$\Delta W_D \ll W_B$$

Flache Donatoren sind Dotierstoffe, die ein Dotierniveau direkt unterhalb des Leitungsbandes erzeugen.

Tiefe Donatoren erzeugen Dotierniveaus weiter unterhalb des Leitungsbandes.

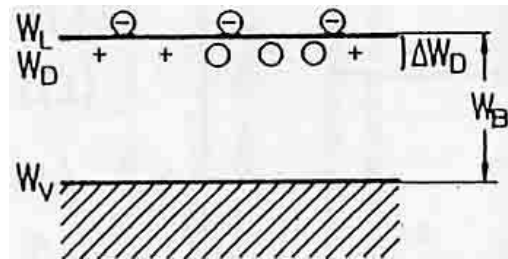


Abbildung 30: Bänder nach n-Dotierung

Für Akzeptoren gilt diese analog, nur mit dem Unterschied das hier der Abstand zum Valenzband entscheidend ist.

Akzeptoren

sind Elemente mit niedriger Valenz als die Störstelle (haben weniger Valenzelektronen), z.B. Aluminium (Al) oder Bor(B) auf Silizium Platz

Diese Elementen haben ein Elektron zu wenig, dies führt dazu, dass

- eine freie Bindung am Akzeptor lokalisiert ist
- wenn einem Elektron in einer Silizium-Bindung (Valenzband) genügend Energie zugeführt wird, um diese freie Bindung abzusättigen (=besetzen) bleibt ein Loch im Valenzband, welches dort "frei beweglich" ist zurück. Im Valenzband bleibt ein negativ geladenes ortsfestes Gruppe 3 Ion zurück.

Generation: $A^0 \rightarrow A^- + h^+ | e^+$ Schreibweise mit Löchern (h^+)

Rekombination: $A^0 \leftarrow A^- + h^+ | e^+$ viel seltener als Generation

Generation: $A^0 + e^- \rightarrow A^-$ Schreibweise mit freien Elektron

Rekombination $A^0 + e^- \leftarrow A^-$

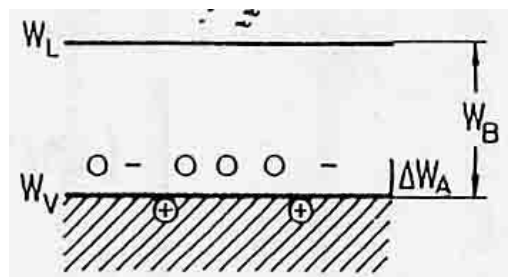


Abbildung 31: Bänder nach p-Dotierung

$$\Delta W_A \ll W_B$$

5.4.1 Störstellenerschöpfung

liegt vor, wenn die thermische Energie ausreicht um alle Donatoren zu ionisieren $\Rightarrow$ Majoritätsträgerdichte $n = N_D$, wenn gilt $N_D \gg n_i$

Weil die Donatoranzahl nicht von der Temperatur abhängt, ist in der Störstellenerschöpfung auch die Konzentration an freien Elektronen nicht temperaturabhängig (genauer: die Temperaturabhängigkeit der Anzahl der freien Elektronen ist vernachlässigbar kleine (wegen $N_D \gg n_i$))

Der Halbleiter ist nach außen elektrisch neutral $\Rightarrow n \cdot p = n_i^2$

$\Rightarrow$ Minoritätsträgerdichte $= p = \frac{n_i^2}{N_D} = f(T) \sim \exp(\frac{W_B}{kT})$

Die elektrische Leitfähigkeit wird in Störstellenerschöpfung nur von der Majoritätsträgerdichte bestimmt $\Rightarrow \sigma = ne\mu_e$

Dies gilt auch für positiv dotierte Halbleiter. In diesem Fall müssen einfach nur die n und p in den Formel vertauscht werden, da dann die Löcher die Majoritätsladungsträger sind.

5.4.2 Störstellenreserve

liegt vor, wenn die thermische Energie zu gering ist um alle Störstellen zu ionisieren
Ladungsträgerbilanz

$$N_D^{tot} = N_{D^+} + N_{D^0}$$

mit N_D^{tot} = Anzahl aller Ladungsträger, N_{D^+} = Anzahl der Ladungsträger die bereits ionisiert sind und N_{D^0} = Anzahl der Ladungsträger die noch nicht ionisiert sind.

Auch hier gilt, dass der Halbleiter nach außen elektrisch neutral sein muss was zu einen Ionisierungs-Gleichgewicht führt



Mit den Massenwirkungsgesetz ergibt sich

$$\frac{N_{D^+} \cdot n}{N_{D^0}} = K_1(T) \exp(\frac{-\Delta W_D}{kT})$$

Auch diese Zusammenhänge gelten ebenfalls für positiv Dotierte Halbleiter. In diesem Fall müssen einfach nur die D durch A ersetzt werden.

5.5 Berechnung der Trägerdichte und der Fermi-Energie

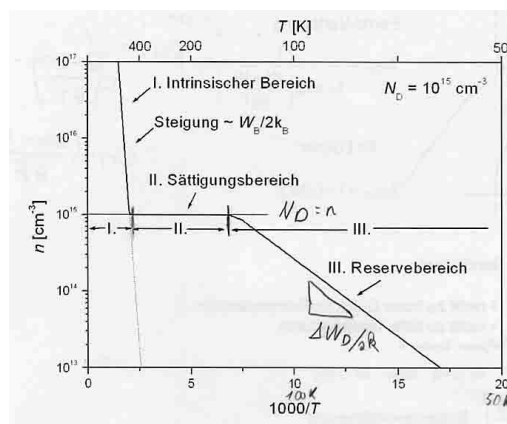


Abbildung 32: Bereiche der Trägerdichte

Wie im Bild gut zu erkennen ist, gibt es drei verschiedenen Bereiche, den intrinsischen Bereich I (Eigenleitung), den Sättigungsbereich II (Störstellenerschöpfung) und den Reservebereich III (Störstellenreserve). Im Skript wird hier die Berechnung der Fermi Energie mit Hilfe der effektiven Besetzung für das Leitungsband und das Valenzband sowie der Störstellenniveaus und der Elektroneutralitätsbedingung (Halbleiter ist nach außen elektrisch neutral) gezeigt. Die Fermi-Energie wird einmal über ein Gleichungssystem und danach noch analytisch für jeweils 2 Bereiche ausgerechnet. Der Vollständigkeit halber hier eine analytische Lösung: Analytische Lösung für Bereich I und II

$$W_F = \frac{1}{2}(W_V + W_L) + \frac{3}{4}kT \ln\left(\frac{m_p^*}{m_n^*}\right) + kT \operatorname{arcsinh}\left(\frac{N_D}{2n_i}\right)$$

Der erste Teil der Summe kommt von der Eigenleitung der zweite durch den Beitrag der ionisierten Donatoren

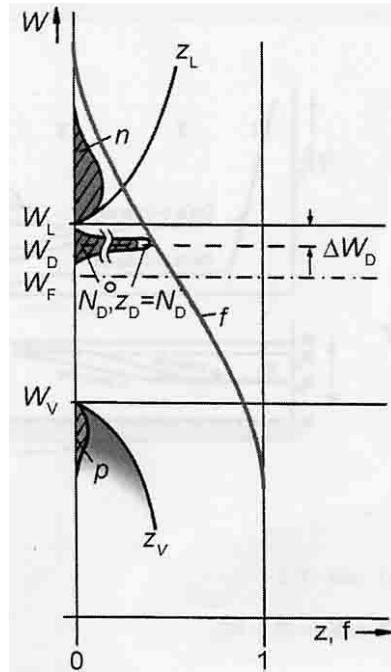


Abbildung 33: Bänder nach Dotierung

5.5.1 Trägerdichte

Bereich I: Eigenleitung

- Voraussetzung: $N_D \ll 2n_i$
- Fermienergie: $W_F = W_{FI} \neq f(T)$
- Trägerdichten: $n = p = n_i \exp\left(\frac{W_B}{2kT}\right)$
- Leitfähigkeit $\sigma \approx en_i(\mu_n + \mu_p)$

Bereich II: Störstellenerschöpfung

- Voraussetzung: $N_D \gg 2n_i$ & $W_D - W_F > 3kT$
- Fermienergie wird mit fallender Temperatur größer
- Trägerdichten: $n = N_D \neq f(T)$
- Minoritätsträgerdichten $p \sim \exp(\frac{W_B}{kT})$
- für p-dotierten Halbleitern gelten die selben Formeln nur n und p vertauschen
- Leitfähigkeit $\sigma \approx eN_A\mu_p$ für p-dotierte Halbleiter bzw. $\sigma \approx eN_D\mu_n$ für n-dotierte Halbleiter

Bereich III: Störstellenreserve

- Voraussetzung: $-(W_D - W_F) > 3kT$
- Fermienergie: $W_F > W_D$ $W_F \rightarrow \frac{1}{2}(W_L - +W_D)$ für sinkende T
- Trägerdichten: $n = \sqrt{\frac{N_L N_D}{2}} \exp(\frac{-\Delta W_D}{2kT})$ mit $\Delta W_D = W_L - W_D$
- bei p-dotierten Halbleiter Trägerdichten: $p = \sqrt{\frac{N_V N_A}{2}} \exp(\frac{-\Delta W_A}{2kT})$ mit $\Delta W_a = W_A - W_V$
- Leitfähigkeit $\sigma \approx en\mu_n$ für n- dotierte Halbleiter $\sigma \approx ep\mu_p$ für p-dotierte Halbleiter

5.6 Halbleitertechnologie 2: Dotierungsprozesse

Dotierung von Si-Wafern im Diffusionsofen

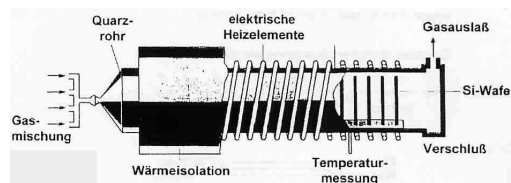


Abbildung 34: Dotierung mittels eines DotierungsOfens

In dem Gas (meist Stickstoff) sind die Dotieratome beigemischt. Diese diffundieren durch die hohen Temperaturen in das Silizium. Da die Diffusion langsam abläuft sind nur relativ geringe Eindringtiefen erreichbar.

Dotierung von Si-Wafern durch Ionenimplantation

Bei der Dotierung durch Ionenimplantation werden Ionen (=Dotierelement) stark beschleunigt und auf die Wafer gelenkt. Mit dieser Technik lassen sich viel tiefer Eindringtiefen als mit dem Diffusionsofen erreichen. Allerdings schädigt der Beschuss mit Ionen die kristalline Struktur der Wafer. Diese wird durch erneutes Erhitzen wieder weitestgehend hergestellt (Thomann Ausheilung). Dotierungsprofile können durch Kombination beider Techniken oder auch mehrmaliges Anwenden einer Technik mit verschiedenen Parametern (z.B. Variation der Beschleunigungsspannung für verschiedene Eindringtiefen) erreicht werden.

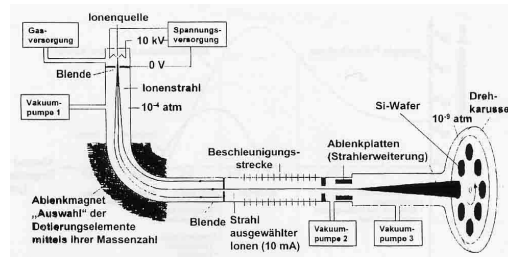


Abbildung 35: Dotierung mittels Ionenimplantation

5.7 Beweglichkeit von Ladungsträgern

$$\mu_n = \frac{e\tau_n}{m_n^*} \quad \mu_p = \frac{e\tau_p}{m_p^*} \quad (\text{vgl. Metalle})$$

$$\text{Temperaturabhängigkeit } \tau(T) = \frac{\lambda(T)}{v(T)}$$

(mit der mittleren freien Flugdauer $\tau = \frac{\lambda}{v_{th}}$, λ = mittlere freie Weglänge, v_{th} = Geschwindigkeit aufgrund von thermischen Bewegungen)

Die Ladungsträger werden in ihrer Beweglichkeit durch 2 Effekte eingeschränkt:

- Streuung an Phononen
Bei hohen Temperaturen ($\geq 100K$) und niedrigen Dotierungskonzentration überwiegt die Streuung an Phononen, deshalb wird die Beweglichkeit von der Temperaturabhängigkeit der Stoßzeit bestimmt
 $\Rightarrow \mu_{n,th} T^{-\frac{3}{2}} \quad \mu_{p,th} T^{-\frac{3}{2}}$
- Streuung an Ionen (Störstellen = Dotieratome)
Bei niedrigen Temperaturen und hohen Dotierungskonzentrationen überwiegt die Streuung an Ionen, weshalb gilt: $\Rightarrow \mu_{n,ion} T^{\frac{+3}{2}} \quad \mu_{p,ion} T^{\frac{+3}{2}}$

5.7.1 Halleffekt

In einem Magnetfeld (=relativistische Korrektur der Coulomb Kraft) erfahren Ladungsträger eine Kraft (=Lorentzkraft $\vec{F}_L = q\vec{v}_D \times \vec{B}$). Sind nun gleich viel negative wie positive Ladungsträger vorhanden kann keine Spannung am Bauelement gemessen werden, da die Ladungsträger aufgrund ihrer entgegengesetzten Geschwindigkeitsvektoren und Ladungen in die selbe Richtung abgelenkt werden. Ist dies nicht der Fall lässt sich eine Spannung messen, mit der z.B. die Dotierungsart (negativ oder positiv und Stärke der Dotierung) bestimmt werden kann.

Hallspannung

$$U_H = R_H \frac{lB}{a}$$

mit l = Länge der Probe, a = Dicke der Probe, B = Stärke des B-Feldes,

$$R_H = \frac{1}{e} \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{(p\mu_p + n\mu_n)^2}$$

In Störstellenerschöpfung gilt:

$$R_H = -\frac{1}{ne} \quad \text{für Elektronenleiter (Elektronen = Majoritätladungsträger);}$$

$$R_H = \frac{1}{pe} \quad \text{für Löcherleiter}$$

5.7.2 Leitfähigkeit und Halleffekt

elektronische Leitfähigkeit (allgemein) $\sigma = ne\mu_n + pe\mu_p$

Hallkoeffizient (allgemein) $R_H = r \frac{1}{e} \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{(p\mu_p + n\mu_n)^2}$ mit r = Hall Faktor $r \approx 1$ für nicht entartete Halbleiter.

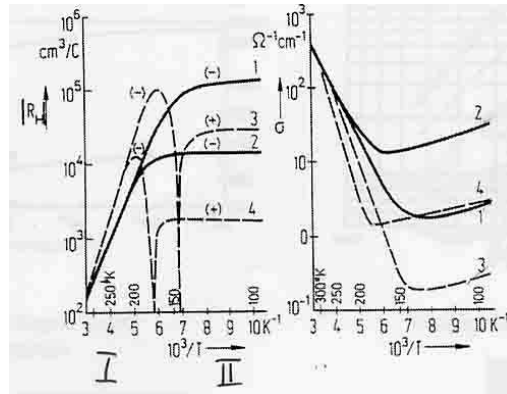


Abbildung 36: Leitfähigkeit und Halleffekt

Die Kurven 1 und 2 sind n-dotiert, wobei die Kurve 2 stärker dotiert wurde. Die Kurven 3 und 4 sind p-dotiert, wobei Kurve 4 stärker dotiert ist als Kurve 3

Eigenleitungsbereich $\sigma_i = en_i(\mu_n + \mu_e) - \exp(\frac{-W_B}{2kT})$

$$R_{Hi} = \frac{1}{n_i e} \cdot \frac{\mu_p - \mu_n}{\mu_p + \mu_n} < 0 \text{ wenn } \mu_n > \mu_p$$

Störstellenerschöpfung n-Typ: $\sigma = ne\mu_n T^{-\beta_n}$ $R_H = -\frac{1}{ne}$ p-Typ: $\sigma = pe\mu_p T^{-\beta_p}$

$$R_H = \frac{1}{pe}$$

Zur Veranschaulichung empfehle ich die Bilder aus Übung und KGÜ

5.8 Abbau von Nicht-Gleichgewichten:

Relaxation, Rekombination, Diffusion

Nicht-Gleichgewicht $\Rightarrow$ ausgelöster Prozeß

- Raumladung $\Rightarrow$ elektrisches Feld $\Rightarrow$ Relaxation (Drift)
- Elektron-Loch-Paar-Überschuß $\Rightarrow$ Rekombination
- Konzentrationsgradienten $\Rightarrow$ Diffusion

5.8.1 Dielektrische Relaxation

Für die dielektrische Relaxation aufgrund von Raumladungen, die sich nicht im Gleichgewicht befinden, gilt (wie in ET3 gezeigt), dass die (z.B. Überschuss-) Ladung proportional zu $\rho \exp \frac{-t}{\tau_e}$ abnimmt; mit $\tau_e = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\sigma}$.

5.8.2 Diffusionskoeffizient

Der Diffusionskoeffizient bestimmt den Abbau des Konzentrationsgradienten

Über die Einstein-Beziehung lassen sich die individuellen Diffusionskoeffizienten $D_i = \frac{kT}{|z_i|e} \mu_i$ mit $i = n, p$ berechnen.

Ambipolare Diffusion Es kann nie eine Sorte geladener Teilchen alleine einer reinen Diffusion unterliegen, denn dann läge kein Gleichgewicht mehr bei der Raumladung vor und es würde ein Relaxationsprozess statt finden.

Auswege um die elektrische Neutralität zu erhalten

- gegensinnige Diffusion gleichgeladener Teilchen
- gleichsinnige Diffusion ungleichgeladener Teilchen

Diese Diffusionen werden aber trotzdem durch *einen* Diffusionskoeffizienten beschrieben, den ambipolaren Diffusionskoeffizienten

Allgemein

$$D_a = \frac{D_1 D_2 (z_1^2 N_1 + z_2^2 N_2)}{z_1^2 D_1 N_1 + z_2^2 D_2 N_2}$$

für $z_1 = Z_2 = 1$ und Halbleiter gilt $D_a = \frac{D_n D_p (n+p)}{n D_n + p D_p}$

5.8.3 Rekombinationszeit

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Generationsrate von Elektron-Loch-Paaren gleich der Remobinationsrate. Sollte dieses Gleichgewicht z.B. durch einen Lichtblitz gestört werden ist die Zeit bis zum erneuten Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts und die dabei auftretenden Effekte von Interesse. Die Zeit bis zum Wiedererreichen des Gleichgewichtes wird durch τ_{Rek} charakterisiert (Rekombinationsrate $\frac{\partial \Delta np}{\partial t} = \frac{\partial np}{\partial t} = \frac{\Delta np}{\tau_{Rek}}$ Einflussgrößen auf τ_{Rek}

- Bandstrukturen
- Dichte tiefer Störstellen
- Gitterdefekte (Versetzung, Oberflächen)
- Temperatur

Beispiele

- reines Germanium oder Silizium $\tau_{Rek} \approx 10^{-3} \Rightarrow$ Wärmeabstrahlung Phononen
- Si: Au (tiefe Störstellen) $\tau_{Rek} \approx 10^{-10} \Rightarrow$ Wärmeabstrahlung Phononen
- reines GaAs: $\tau_{Rek} \approx 10^{-8} \Rightarrow$ Lichtabstrahlung Photonen
- an Oberflächen: τ_{Rek} stark herabgesetzt

5.8.4 Differentialgleichungen zur Bestimmung des Ladungstransports

-

5.9 Raumladungseffekte an Grenzflächen

5.9.1 Modellsystem: Kondensator mit Halbleiter-Elektrode

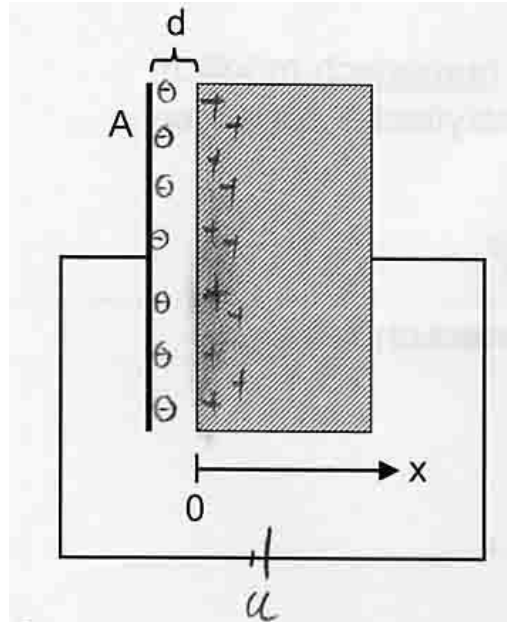


Abbildung 37: Modellsystem Kondensator mit Halbleiterelektrode

Vereinfachungen zur Berechnung (allgemein nur numerisch lösbar)

- perfekte Halbleiter Oberfläche, d.h. keine Oberflächenzustände
- n-Halbleiter in Störstellenerschöpfung
- p, N_A vernachlässigbar
- $n = N_D$ im Bulk = Substrat

Wir betrachten nur stationäre Zustände, d.h. $I_{ges} = 0$ bzw. $(div(J) = 0)$

mit $\Delta n(x) = n(x) - n_{bulk}$ folgt $ne\mu_n E(x) + e \cdot D_n \frac{d\Delta n(x)}{dx} = 0$

wobei der erste Teil der Summe den Driftstrom repräsentiert und der zweite Teil Diffusionsstrom

Schwache Anreicherung / Verarmung

Beispielhaft wird der Fall der schwachen Anreicherung besprochen, die Verarmung kann mit den selben Formel nur mit negierten Vorzeichen berechnet werden.

Die Debye-Länge bezeichnet allgemein die charakteristische Länge auf der elektrische Felder in Gemischen von Ladungsträger unterschiedlicher Polaritäten abgeschirmt werden (Quelle Wikipedia). In unsere Fall gibt die Debyelänge $L_{Dn} = \sqrt{D_n \tau_n}$ die Eindringtiefe der Oberflächeneffekte an (mit $\tau_n = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{en\mu_n}$ und $D_n = \frac{kT}{e} \mu_n$)

Aus der Stationaritätsbedingung lässt sich folgende DGL herleiten

$$\frac{\sigma \Delta n(x)}{\epsilon_0 \epsilon_r} = D_n \frac{\partial^2 \Delta n}{\partial x^2}$$

Mit der Lösung $\Delta n(x) = \Delta n(x=0) \exp \frac{-x}{L_{Dn}}$

Konzentration an der Oberfläche $\Delta n(x=0) = \frac{Q}{eAL_{Dn}}$ (mit A = Oberfläche)

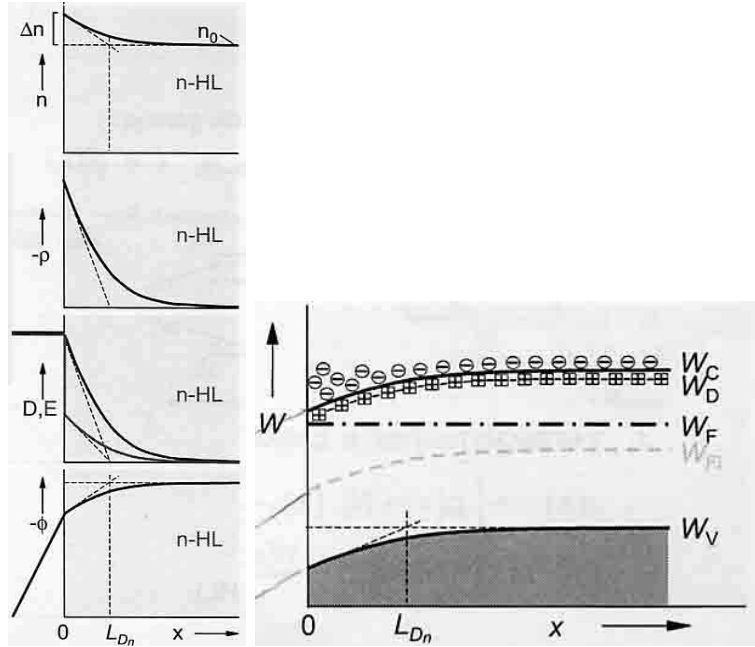


Abbildung 38: Schwache Anreicherung

Starke Anreicherung ist sehr aufwendig zu berechnen, deshalb nur quantitative Betrachtung. Die Lösung ist qualitativ ähnlich. In der Nähe der Oberfläche ist die Elektronenkonzentration aber viel stärker (vergleichbar wie in Metallen)

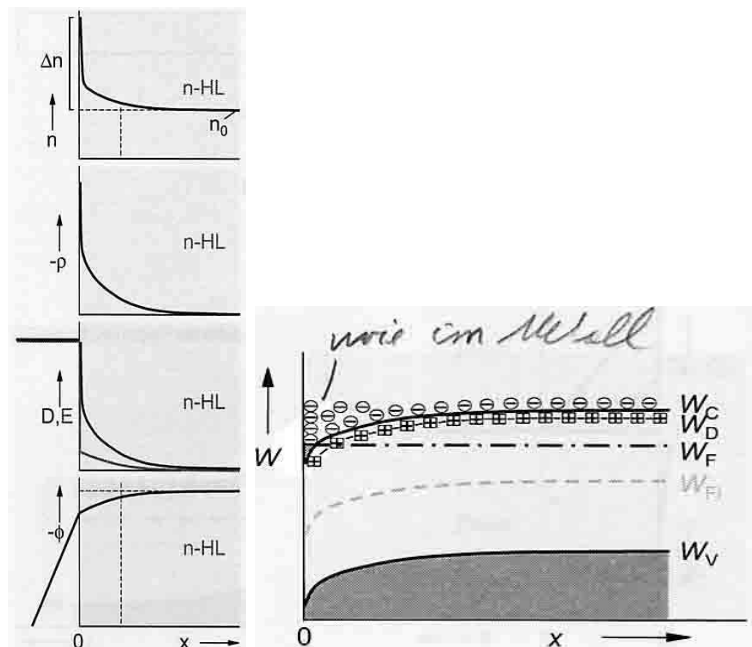


Abbildung 39: Starke Anreicherung

Starke Verarmung Die Oberflächenkonzentration kann maximal auf Null abnehmen. Bei weiterer Steigerung der positiven Spannung bildet sich eine Verarmungsrandschicht. In der Schottky-Näherung nimmt man an, dass die Energieniveaus der Störstellen dicht unterhalb der Bandkante liegen und daher leicht durch Anlegen eines äußeren Feldes zu ionisieren sind. Der Ort der Raumladungszone ist dann also verknüpft mit dem Ort der ionisierten Donator- beziehungsweise Akzeptor-Atome. Man kann nun durch zweimaliges Integrieren der Poisson-Gleichung die Breite W der Raumladungszone in der Schottky-Näherung abschätzen (Quelle www.hmi.de)

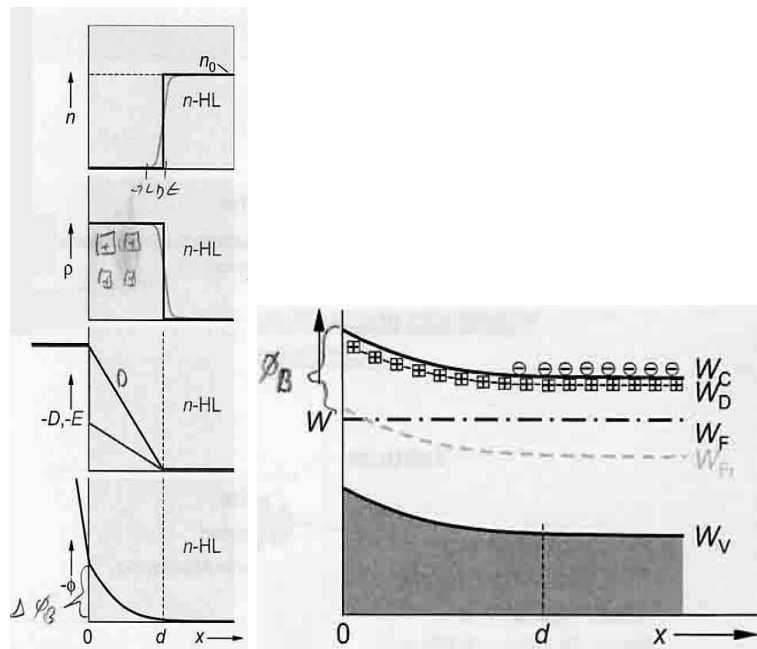


Abbildung 40: Starke Verarmung

Inversion

- Wenn die positive Spannung weiter gesteigert wird nähert sich W_F W_V an. (W_F = Fermienergie, W_V Energie des Valenzbandes)
- $\Rightarrow$ führt zur Entstehung einer p-Anreicherungssicht an der Elektrode
- Die Löcher stammen aus
 - thermischer Generation (langsam)
 - seitlichen Zufluss (schnell) (bei Bauelementen mit seitlich angeordneten p-dotierten Regionen (MOSFET))

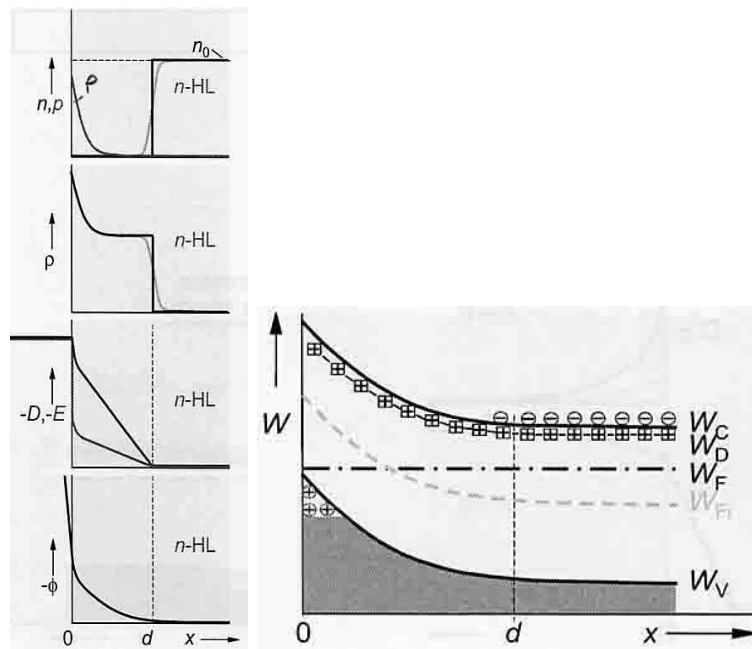


Abbildung 41: Inversion

5.9.2 Oberflächen- und Grenzflächenzustände

Diese Bilder sollen nur darauf aufmerksam machen, dass es Oberflächeneffekte, insbesondere Oberflächenladungen gibt. Sie werden aber bei allen Rechnungen vernachlässigt.

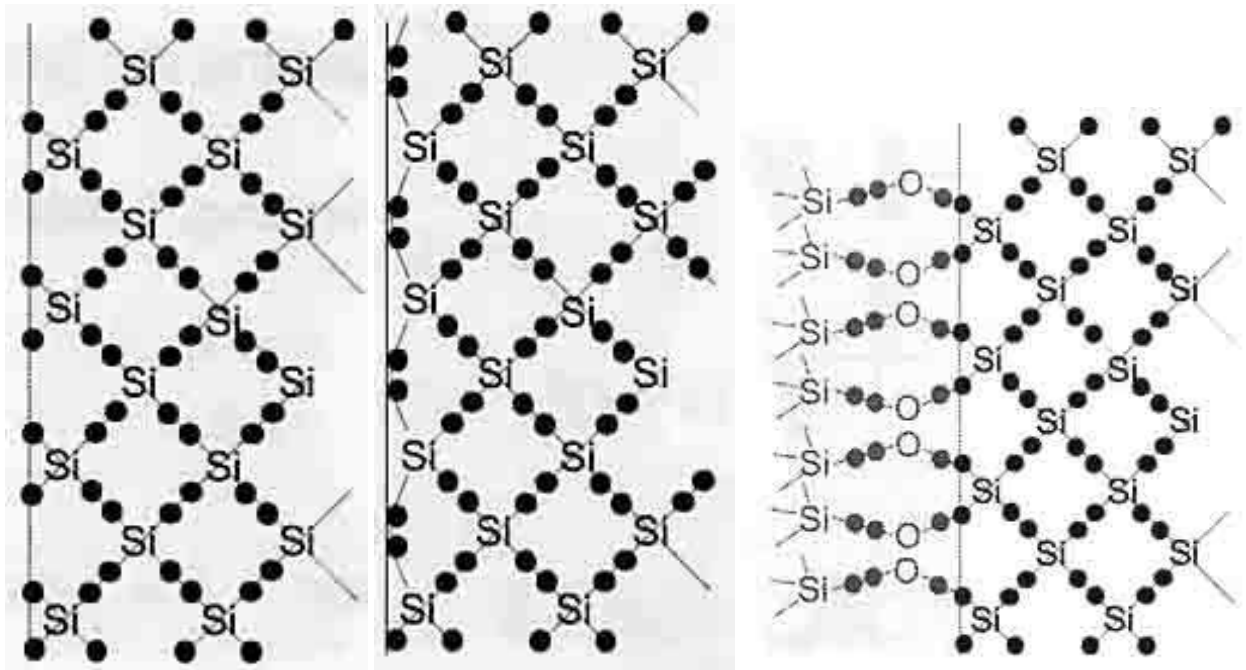


Abbildung 42: gespaltene(links) und abgesättigte Oberfläche(mitte), Isolator (SiO_2)(rechts)

5.9.3 Isolatoren/Halbleiter-Übergang (MOS)

Wurde in Werkstoffe nur als Basis für den MOSFet besprochen, da der Isolatoren/Halbleiter-Übergang vor allem für die parasitären Kapazitäten verantwortlich ist.

5.9.4 Metall/Halbleiter-Übergang

Schottky-Kontakt

1. Entsteht, wenn $\phi_M > \phi_{HL}$
2. Verarmungsraumladungszone im Halbleiter
3. Die Kennlinie ist vergleichbar mit der einer pn-Diode (mit $U_d = 0\text{V}$)

5.9.5 Halbleiter/Halbleiter-Übergang

Elektrostatik des pn-Übergangs

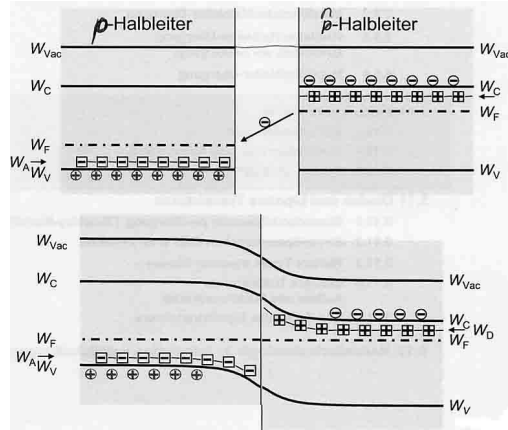


Abbildung 43: Elektrostatik des PN-Übergangs

Vereinfachende Annahmen (Schottky):

- pn-Dotierungsprofil abrupt
- Störstellenerschöpfung
- Keine Grenzflächenzustände

Ausgleichvorgänge am pn-Übergang

Nach der Verbindung des beiden Halbleiterstücke (Bildung des pn-Übergangs) gleichen sich die Fermi-Niveaus an, wodurch sich die Verarmungs-Raumladungszone bildet.

Wie in Et3 gelernt kann man aus der Raumladungsverteilung das E-Feld und das Potential berechnen. Aufgrund einer Potentialdifferenz zwischen den n- und p-Seiten stellt sich eine Diffusionsspannung ein ($V_d := \varphi(x_p) - \varphi(x_n) = \frac{W_d}{e} \frac{kT}{e} \ln(\frac{N_C N_V}{N_A N_D})$) bzw. mit der Eigenleitendichte $n_i^2 = n_{n0} p_{n0} = n_{p0} p_{p0}$ ergibt sich $U_d = \frac{kT}{e} \ln(\frac{p_{p0}}{p_{n0}}) = \frac{kT}{e} \ln(\frac{n_{p0}}{n_{n0}})$

Die Breite der Raumladungszone $\Delta x_{RLZ} = \Delta x_p + \Delta x_n = \sqrt{\frac{2\epsilon_r \epsilon_0 V_d}{e} \frac{N_D + N_A}{N_D N_A}}$

5.10 MOS-Bauelemente

5.10.1 Mos-Kondensator

MOS = Metal-Oxide-Semiconductor

Wurde in Werkstoffe nur als Basis für den MOSFet besprochen, da der Isolatoren/Halbleiter-Übergang vor allem für die parasitären Kapazitäten verantwortlich ist.

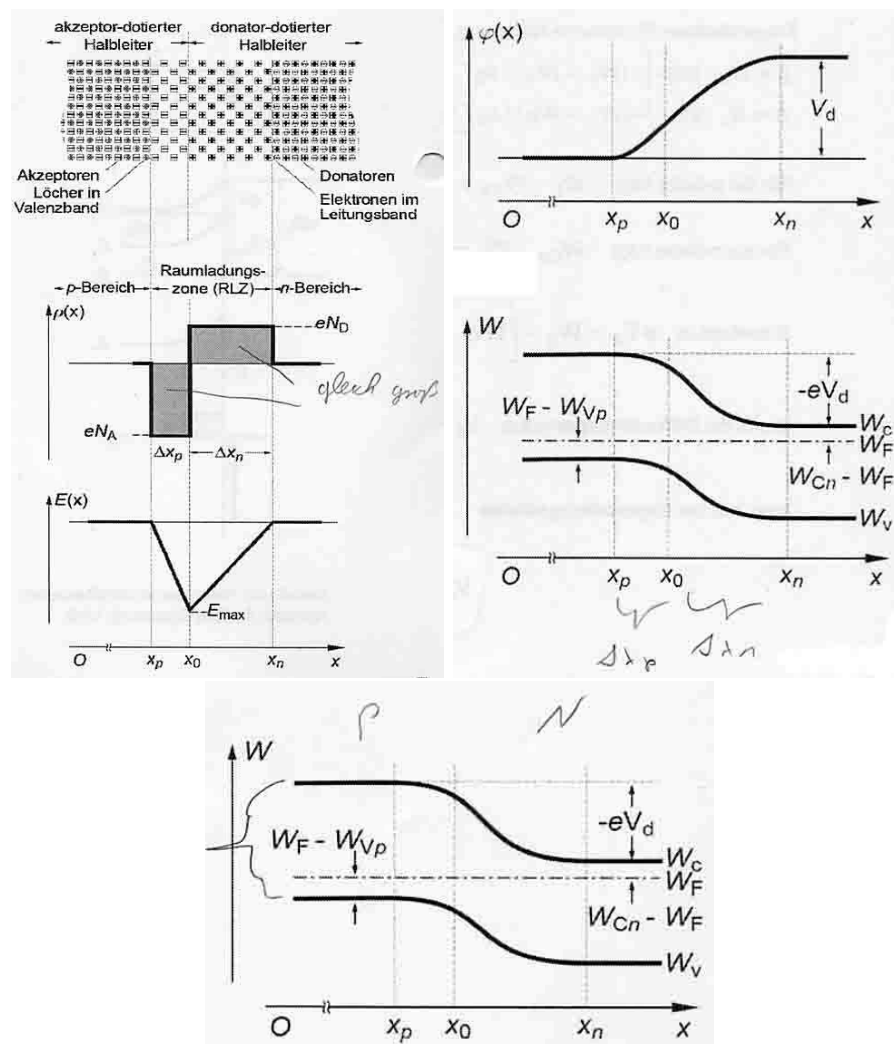


Abbildung 44: Elektrostatik des PN-Übergangs

5.10.2 Funktionsprinzip und Kennlinien des MOSFET

Source = Quelle, Zufluss vgl. Emitter (beim Bipolartransistor)

Gate = Tor vgl. Basis (beim Bipolartransistor)

Drain = Abfluss vgl. Kollektor (beim Bipolartransistor)

U_{th} = Thresholdspannung = Spannung zwischen Gate und Bulk (Substrat) die angelegt werden muss, damit der Transistor leitet. Hier werden nur die n-Kanal (p-Substrat) Typen besprochen, die p-Kanal (n-Substrat) Typen funktionieren genauso, es müssen nur die Spannungen andersherum gepolt sein.

n-Kanal, Anreicherungstyp (enhancement type)

für hinreichende große positive Spannung ($U > U_{th}$) ergibt sich eine Inversion, wodurch ein leitender n-Kanal zwischen Source und Drain entsteht. Bild s.u.

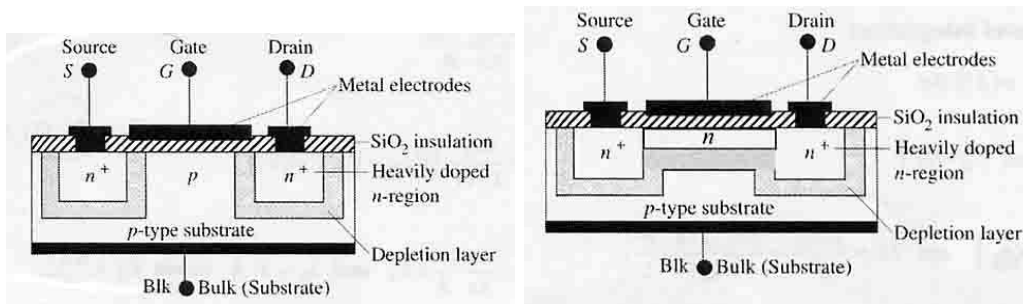
n-Kanal, Verarmungstyp (depletion type)

Abbildung 45: n-Kanal, Anreicherungstyp (links), n-Kanal, Verarmungstyp (rechts)

Dieser Typ leitet immer. Eine Spannung ($< 0V$) für zu einer Verarmung der Ladungsträger; wird diese weiter vergrößert, sperrt der Transistor ab einem gewissen Wert, weil sich keine freien Ladungsträger mehr zwischen Source und Drain befinden.

Berechnung von $I_D(V_{GS})$, V_{DS} Voraussetzung

- Feldstärke im Oxid senkrecht zum Kanal
- Feldstärke im Kanal parallel zum Kanal

Rechenweg

- V_{GS} Steuerbare Ladung im Kanal
- Strom im Kanal
- Betrachtung der Betriebsbereiche

Strom $I_D = 2k[(U_{GS} - U_{th})U_{DS} - \frac{1}{2}U_{DS}^2]$
mit $2k = \frac{\mu C_G}{L^2} = \frac{\mu \epsilon_{r,ox} \epsilon_0}{d_{ox}} \frac{w}{L}$ **mit** U_{GS} = Spannung Gate-Source,
 U_{DS} = Spannung zwischen Drain und Source, d_{ox} , w , L
geometrische Faktoren

Betriebsbereiche eines MOSFET

1. **Ohmscher Bereich** $U_{DS} \ll U_{GS} - U_{th}$
 $I_D \approx 2k(U_{GS} - U_{th})U_{DS} = \frac{1}{R}U_{DS}$
2. **Ungesättigter Bereich** $U_{DS} \leq U_{GS} - U_{th}$
 $I_D = 2k[(U_{GS} - U_{th})U_{DS} - \frac{1}{2}U_{DS}^2]$
3. **Sättigungsbereich** $U_{DS} \geq U_{GS} - U_{th}$
 $\frac{dI_D}{dU_{DS}} = 0 = 2k[(U_{GS} - U_{th}) - U_{DSS}]$
 wegen $k \neq 0$ folgt $U_{DSS} = U_{GS} - U_{th} \Rightarrow I_{DSS} = k(U_{GS} - U_{th})^2$

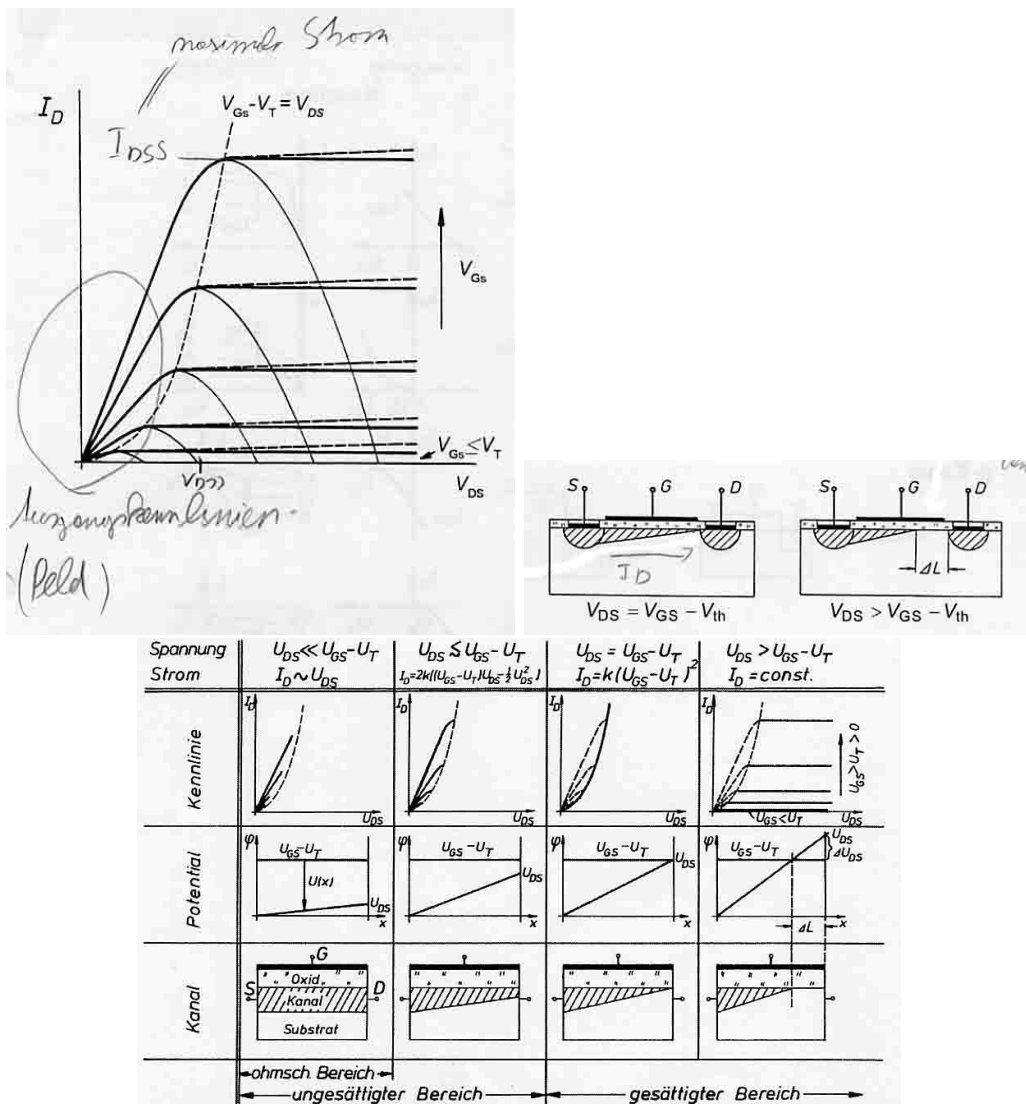


Abbildung 46: Ausgangskennlinienfeld eines MOSFET (links oben), Stromfluss in einem MOSFET (oben rechts) Betriebsbereiche eines MOSFET (unten)

5.10.3 MOSFET-Typen

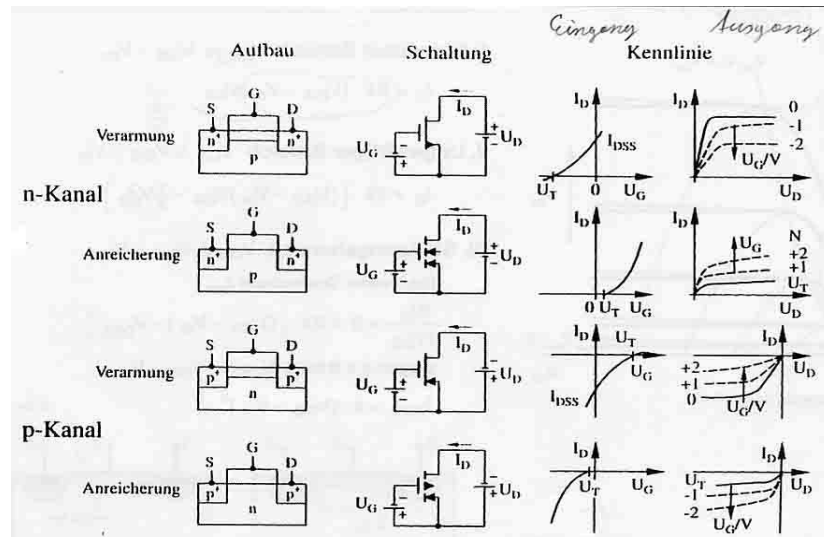


Abbildung 47: MOSFET-Typen

Abbildungsverzeichnis

1	Diffusion aus einer unendlichen Quelle an einer Stelle x_0 im Werkstoff, in den hineindiffundiert wird.	
2	Diffusion aus einer endlichen Quelle an einer Stelle x_0 im Werkstoff, in den hineindiffundiert wird.	
3	Potentialstufe	14
4	Fallbetrachtung an der Potentialstufe	15
5	Elektronenstrahl an einer Potentialbarriere	16
6	Potentialtopf des Wasserstoffatoms	17
7	Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit um das Wasserstoffatom	17
8	Elementarzelle	21
9	Wichtige Formen der Elementarzellen	22
10	Hexagonal dichteste Kugelpackung	24
11	Kubisch dichteste Kugelpackung	24
12	kubisch raumzentrierte Packung	24
13	Bilder der Ionenkristalle	25
14	Perowskit Struktur	26
15	Stufenversetzung	27
16	Schraubenversetzung	27
17	Bewegung einer Stufenversetzung	28
18	Quarzglas mit Ionen	29
19	Dispersion	31
20	Potentialkurve	31
21	Bändermodell	34
22	Bänder von Metallen, Halbleitern und Isolatoren	35
23	Austrittsarbeit	39
24	Thermische Emission	40
25	Photoemission	40
26	Feldemission	40
27	thermische Anregung von Valenzelektronen	42
28	sp ³ Bindung	43
29	Herstellung hochreiner Einkristalle	45
30	Bänder nach n-Dotierung	46
31	Bänder nach p-Dotierung	46
32	Bereiche der Trägerdichte	47
33	Bänder nach Dotierung	48
34	Dotierung mittels eines Dotierungssofens	49
35	Dotierung mittels Ionenimplantation	50
36	Leitfähigkeit und Halleffekt	51
37	Modellsystem Kondensator mit Halbleiterelektrode	53
38	Schwache Anreicherung	54
39	Starke Anreicherung	55
40	Starke Verarmung	56
41	Inversion	57
42	gespaltene(links) und abgesättigte Oberfläche(mitte), Isolator (SiO_2)(rechts)	58
43	Elektrostatik des PN-Übergangs	59
44	Elektrostatik des PN-Übergangs	60
45	n-Kanal, Anreicherungstyp (links), n-Kanal, Verarmungstyp (rechts)	61

46	Ausgangskennlinienfeld eines MOSFET (links oben), Stromfluss in einem MOSFET (oben rechts) I	
47	MOSFET-Typen	64