

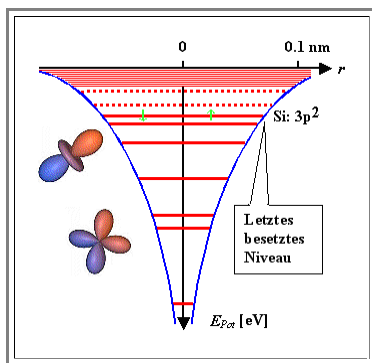
8.3.3 Zustandsdichte, Fermiverteilung, effektive Zustandsdichte und Boltzmann-Näherung

Entstehung der Bänder

Wir fangen, um **Zustandsdichten** zu verstehen, nochmal ganz von vorne an:

- Wir haben **ein** Atom, z. B. ein **Si-Atom**. Wir lösen die **Schrödingergleichung** für seine **14** Elektronen und bekommen ∞ viele Lösungen oder **Zustände** $\psi_{n,l,m}(x,y,z)$, die nach den **Quantenzahlen** n, l, m sortiert werden, außerdem eine Energie $E_{n,l,m}$ für jeden Zustand.
- Wir wissen, dass auf jedem Zustand zwei und nur zwei Elektronen sitzen können: Eines mit "Spin rauf" (bzw. vierte Quantenzahl $s = +1/2$) und eines mit "Spin runter" (bzw. $s = -1/2$).
- Bei näherer Betrachtung der Lösung stellen wir fest, dass verschiedene Zustände dieselbe Energie haben können. Auf einem Energieniveau haben dann mehr als zwei Elektronen Platz; wir nennen das betreffende Energieniveau dann **x-fach entartet**.

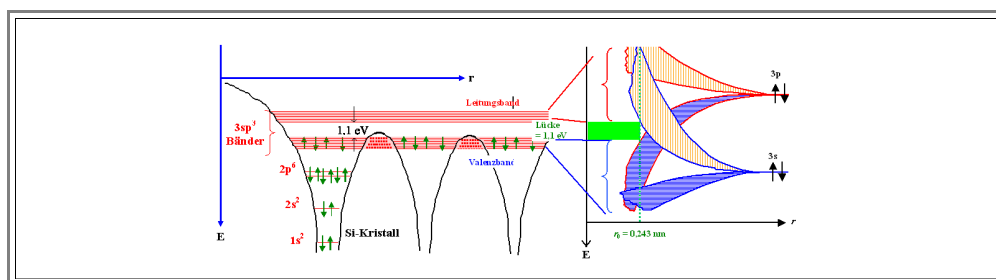
In einem **schematischen** Potentialtopfbild stellen wir das so dar:



- Gezeigt sind die Energieniveaus der **Elektronen des Atoms** in einem Potentialtopf. Die Elektronen füllen "von unten her", d. h. von den tiefsten Energien her, die verfügbaren Zustände oder **Plätze** auf.
- Ein Energieniveau wird häufig **entartet** sein, es gibt dann doppelt so viel Plätze (Spin rauf / runter) wie der jeweilige Entartungsgrad angibt.
- Die **Wellenfunktionen** der Zustände haben eine typische Gestalt; sie codieren hier die **Aufenthaltswahrscheinlichkeit** des Elektrons. Im Schemabild sind zwei Beispiele für Wellenfunktionen gezeigt.
- Auf irgendeinem Energieniveau ist dann das letzte Elektron untergebracht – im Schemabild sind das **2** durch grüne Pfeile symbolisierte Elektronen. Bei **Si** wäre das das **3p²**-Niveau, d. h. das Energieniveau das zu den **Quantenzahlen** $n = 3, l = 1 = s$ gehört, und auf dem **2** Elektronen sitzen. Diese beiden Elektronen sind schematisch durch die grünen Pfeile mit Spin rauf / runter dargestellt.

Jetzt bilden wir einen **Silizium-Kristall**. Dazu nehmen wir viele Atompotentialtöpfe und überlagern sie im richtigen Bindungsabstand graphisch und rein qualitativ. Wir bekommen das schon **oft verwendete** schematische Bild:

- Die "oberen" Energieniveaus müssen in zahlreiche Einzelniveaus aufspalten, damit die **10²⁴** oder so Elektronen des Kristalls genügend Zustände finden – nur mit Entartung **eines** Energieniveaus ist das nicht zu schaffen.



- Außerdem muss die Energie der Elektronen in der entstehenden Bandstruktur tiefer sein können als im Einzelatom – sonst gäbe es keinen Grund, warum die Atome Bindungen eingehen sollten.

Im rechten Teil des obigen Bildes ist gezeigt, wie das wirklich geht.

- Die beiden "letzten" besetzten Niveaus beim **Si-Atom** sind **3s²** und **3p²**. Bringt man die Atome von Abstand $r = \infty$ auf kleinere Abstände, beginnen sie sich so um $r = 1 \text{ nm}$ zu "spüren". Mit kleiner werdendem Abstand spalten die beiden Einzelniveaus auf in jeweils zwei durch eine **Energielücke**, d. h. zustandsfreie Zone getrennte **"Bänder"**.
- Beim tatsächlichen Bindungsabstand (= Energieminimum unter Berücksichtigung der hier nicht gezeigten abstoßende Kräfte) entsteht das **Valenzband** und das **Leitungsband**, getrennt durch eine Energielücke von **1,1 eV** jeweils aus einer Mischung von **3s-** und **3p-Zuständen** (den mal kurz erwähnten **sp³-Hybridorbitalen**).
- Die Zustände im Valenzband liegen energetisch tiefer als im Atom. Bindung und Kristallbildung bringt also tatsächlich einen beträchtlichen Energiegewinn für die **3p**-Elektronen des Einzelatoms, und selbst die **3s**-Elektronen können sich energetisch noch etwas "verbessern".

Wie kommen wir jetzt auf die *Zustandsdichte* in den Bändern? Erstmal durch Rechnen!

Zur Berechnung der Zustandsdichte

Was unter dieser Überschrift steht, ist nur für das Verständnis wichtig. Gläubige, die das Ergebnis ohne weiteres akzeptieren, können das alles überschlagen. Wissen muß man die Details jedenfalls nicht.

Was wir tun müssen ist klar: Wir schreiben das in drei Dimensionen periodische Potential der Elektronen hin (also eine passende Formel für die oben gezeigten Töpfe), setzen die Formel in die [Schrödingergleichung](#) ein, und lösen sie dann.

Das geht – mit diversen Tricks und Näherungen. Wer mal sehen will, wie man anfängt, betätigt die Links: [Noch relativ einfach](#) – [Mit Fouriertransformationen](#).

Wir haben das übrigens im Ansatz auch schon mal gemacht: In [Übung 2.3.1](#), die wir aber "damals" noch nicht so ernst genommen haben.

Was haben wir in dieser Übung gemacht? Das schauen wir uns jetzt nur der Spur nach an; es wird uns aber sehr deutlich machen, wie man zu den Zustandsdichten in den Bändern kommt.

1. Schritt: Wir haben statt einem *periodischen* Potential in einer *Näherung* (noch vollständig unklarer Güte), erstmal ein *konstantes* Potential genommen, und damit erstmal nur eine *eindimensionale Schrödingergleichung* aufgestellt.

2. Schritt: Löse die Schrödingergleichung. Die Lösungen waren einigermaßen einfach zu erhalten. Wir bekamen (erweitert auf dann drei Dimensionen) die Wellenfunktionen oder *Zustände*:

$$\psi(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{L} \right)^{3/2} \cdot \exp(i \cdot \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$
$$k_x = \pm \frac{n_x \cdot 2\pi}{L} \quad k_y = \pm \frac{n_y \cdot 2\pi}{L} \quad k_z = \pm \frac{n_z \cdot 2\pi}{L}$$
$$E = \frac{\hbar^2 \cdot k_x^2}{2m_e}$$

Die Quantenzahlen sind die $n_{x,y,z}$ die auf den Wertebereich $n_{x,y,z} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, n_y$ beschränkt sind. Wir haben also formal folgende Zustände und Energien

- $\psi_{n_x, n_y, n_z}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$.
- $E_{n_x, n_y, n_z} = E_{\mathbf{k}}$

wobei wir als Index für die einfacheren Schreibweise wegen auch gleich den hier diskreten *Wellenvektor* \mathbf{k} als eine Art vektorieller Quantenzahl schreiben.

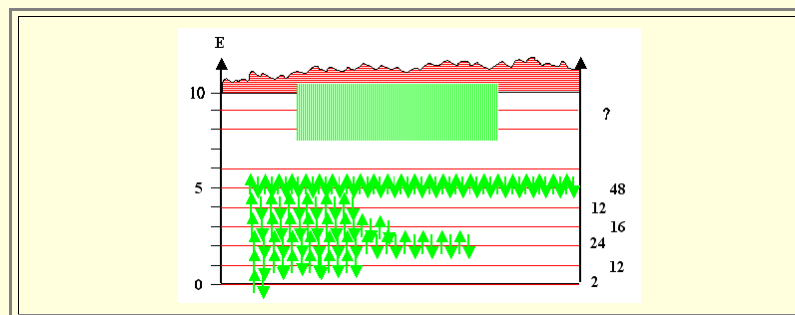
3. Schritt: Interpretation der Lösungen als *ebene Wellen* mit Impuls $\hbar \mathbf{k}$ und rein kinetischer Energie $E = \hbar^2 \cdot k_x^2 / 2m_e$. Das interessiert uns hier aber nicht mehr so sehr.

4. Schritt: Berechnung der Energieniveaus und des Entartungsgrades.

Das ist der Punkt, an dem wir hier besonders interessiert sind. Die Vorgehensweise ist einfach: Wir fangen bei den kleinstmöglichen \mathbf{k} -Werten an und berechnen jeweils die Energie aus obiger Formel. Dabei fällt uns sofort auf, dass praktisch immer *Entartung* vorliegt, da ein-und derselbe Zahlenwert für k_x^2 und damit E sich aus verschiedenen \mathbf{k} 's ergibt:

Quantenzustand			Energie (x Konstante)	Zustände		Zahl der e ⁻ pro E
n _x	n _y	n _z				
0	0	0	0		1	2
±1	0	0	1	2	6	12
0	±1	0		2		
0	0	±1		2		
±1	±1	0	2	4	12	24
±1	0	±1		4		
0	±1	±1		4		
±1	±1	±1	3		8	16
±2	0	0	4	2	6	12
0	±2	0		2		
0	0	±2		2		
Weiter ohne Details						
2	1	0	5			48
2	1	1	6			?
2	2	0	8			?
2	2	1	9			?
3	0	0				
und so <i>wie</i> weiter?						

Zeichnet man das schematisch auf, erhält man das folgende Energie und Besetzungsschema:



Damit haben wir alles was wir brauchen: Wir halten fest.

- Schon ein extrem einfaches Potential gibt uns ein "kompliziertes" Energieschema. Wir haben alle Energien von "0" bis "10" – außer der Energie "7". Warum das so ist, ist klar: "7" kann nicht als Summe dreier Quadratzahlen dargestellt werden.
- Der Entartungsgrad und damit die Zahl der Plätze N pro E -Niveau ist von E -Niveau zu E -Niveau recht verschieden - wir haben die Sequenz 1 - 6 - 12 - 8 - 6 -
- Auf Anhieb ist nicht so recht klar wie's weitergeht - es ist kein Bildungsgesetz für den Entartungsgrad erkennbar.

Der dritte Punkt ist aber etwas irreführend. Aus der Abzählung wie in der Tabelle vorgenommen, lässt sich zwar in der Tat kein Bildungsgesetz für Energien und Entartungsgrad erkennen, aber wenn man ein bißchen genauer hinschaut findet man eine einfache Formel für die Zustandsdichte $D(E) = \frac{dN}{dE}$, die für *nicht zu kleine* Energien eine gute Näherung darstellt.

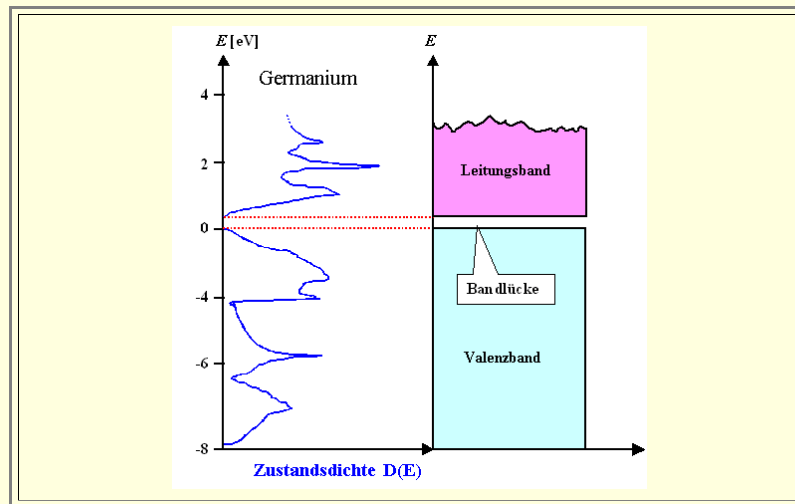
$$D(E) = \frac{1}{V_{\text{krist}}} \cdot \frac{N(E + \Delta E) - N(E)}{\Delta E} = \frac{1}{V_{\text{krist}}} \cdot \frac{dN(E)}{dE} = \frac{(2 \cdot m_e)^{3/2}}{2 \cdot \pi^2 \cdot \hbar^3} \cdot E^{1/2}$$

In Worten: Im Bereich E und $E + \Delta E$ gibt es $D(E) \cdot \Delta E$ Zustände und damit genau doppelt so viel Plätze pro cm^3 für Elektronen

Mehr wollten wir eigentlich gar nicht wissen.

Wie gut ist denn die Näherung mit konstantem Potential oder, wie man das allgemein nennt, die Näherung des "freien Elektronengases"?

Erstaunlich gut! Aber notgedrungen doch noch weit weg von der Realität. Eine *reale* Zustandsdichte sieht zum Beispiel so aus:



Woher hat man diese Kurven? In der Regel sind sie *gemessen*. Wie, das lassen wir mal dahingestellt.

Heutzutage kann man Zustandsdichten von nicht zu komplexen Kristallen aber auch hinreichend genau rechnen – allerdings aber nicht mehr "von Hand".

Was immer sich ergibt: das Prinzip ist dasselbe wie beim freien Elektronengas. Dass nicht immer alles in einfachen Formeln ausgedrückt werden kann, ist halt so.

Das einzige was man sich merken muss ist: Die Zustandsdichte (in Form einer Kurve) eines (Halbleiter) Materials ist letztlich ein "*Materialparameter*". Hat man diesen Parameter *einmal* gemessen oder gerechnet, hat man ihn für *alle Zeiten*.

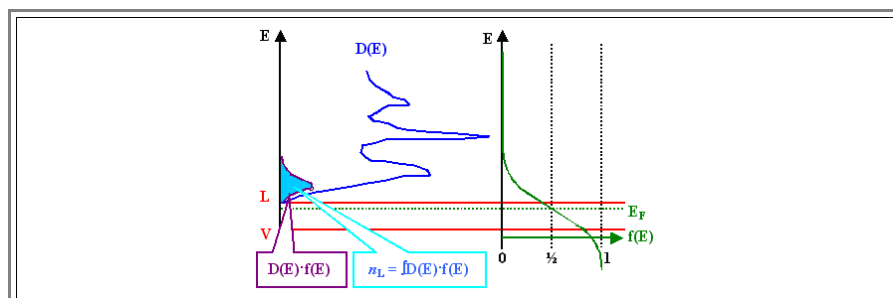
Fermiverteilung, effektive Zustandsdichte und Boltzmann-Näherung

Wie groß ist die Dichte n_L der Elektronen im Leitungsband eines Halbleiter mit jetzt gegebener Zustandsdichte?

Einfach: Die Antwort auf eine Frage dieser Art ist *immer* dieselbe: (Volumen)dichte der Plätze ($n(E) = D(E) \cdot \Delta E$) mal Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron drauf sitzt (Fermiverteilung; $f(E; E_F, T)$) und dann aufsummieren (= integrieren). In Formeln also

$$n_L = \int_{E_L}^{\infty} D(E) \cdot f(E; E_F, T) \cdot dE$$

Für Puristen: Wir dürfen bis ∞ integrieren, da die Fermiverteilung bei großen Energien sowieso alles auf null setzt. Das sieht man ganz gut in dem folgenden Bildchen:



Für alle: Man tut gut daran, sich die Zeit zu nehmen, um dieses Bildchen gut zu durchdenken und wirklich gut zu verstehen – und zwar bezüglich seiner Aussage, wie n_L rechnerisch zustandekommt.

Wir machen uns das Leben einfach und benutzen zwei Näherungen:

1. Die **Boltzmann-Näherung** $f(E; E_F, T) \approx \exp[-(E - E_F)/(k_B T)]$. Das ist eine gute Näherung, solange die Fermienergie einige $k_B T$ unter der betrachteten Energie E liegt.
2. Die Näherung der **effektiven Zustandsdichte**. Das ist eine gute Näherung, solange die Fermienergie einige $k_B T$ unter der betrachteten Energie E liegt – s.o. Wir ersetzen das Integral dann durch die simple Formel:

$$n_L \approx N_{\text{eff}} \cdot \exp[-(E_L - E_F)/(k_B T)]$$

- Für die 2. Näherung benutzen wir schlicht die Tatsache, dass ein bestimmtes Integral letztlich eine **Zahl** ist, und die kann man unter den gegebenen Umständen auch wie gezeigt schreiben. Damit müssen wir jetzt als neuen (und einfacheren) Materialparameter die **effektiven Zustandsdichten** N_{eff} für die verschiedenen Halbleiter bestimmen – getrennt für Leitungs- und Valenzband; statt einer Kurve nur noch eine Zahl.
- Das tun wir durch Nachschauen in der Literatur. Hier sind die wichtigsten **effektiven Zustandsdichten**; für **Si** auch noch mit der (immer vorhandenen) Temperaturabhängigkeit:

Halbleiter	Effektive Zustandsdichte (in 10^{18} cm^{-3})	
	Leitungsband	Valenzband
Silizium (Si)	24	15
Germanium (Ge)	10	6
Galliumarsenid (GaAs)	0,5	7
Galliumnitrid (GaN)	0,5	3

T / K	100	200	300	500	1000
Silizium: $N_{\text{eff}}(T)$ (in 10^{18} cm^{-3})	4,59	13,0	23,9	51,3	145

- Wir nehmen zur Kenntnis, dass die effektiven Zustandsdichten im Leitungs- und Valenzband etwas verschieden sind, werden aber, um die Dinge einfach zu halten, diese Unterschiede in Zukunft ignorieren.
- Wir nehmen auch noch gerade so zur Kenntnis, dass man, je nachdem, wo man nachschaut, etwas verschiedene Zahlen findet. Ab und zu wird die Zustandsdichte auch noch mal mit verbesserten Methoden nachgemessen; wenn man es genau wissen will, kommt man also nicht darum herum, erst mal die neueste wissenschaftliche Literatur zu konsultieren.

Wir beschließen dieses Kapitel mit den **drei** Grundformeln, die wir noch sehr oft brauchen werden:

Dichte n_e^L der mit Elektronen besetzten Plätze im Leitungsband

$$n_e^L = N_{\text{eff}} \cdot \exp\left(-\frac{E_L - E_F}{k_B T}\right)$$

Dichte n_h^V der Löcher, also der **nicht besetzten Plätze im Valenzband**

$$n_h^V = N_{\text{eff}} \cdot \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right)$$

Massenwirkungsgesetz

$$n_e^L \cdot n_h^V = N_{\text{eff}}^2 \cdot \exp\left(-\frac{E_L - E_V}{k_B T}\right) = \text{const.}(T)$$

Das gibt uns Gelegenheit für eine schöne Übungsaufgabe:

Übungsaufgabe 8.3-2

Massenwirkungsgesetz

- Außerdem haben wir natürlich noch die schnellen Fragen:

Fragebogen

Schnelle Fragen zu 8.3.3