

Wintersemester 2021/22

Lehrveranstaltung Festkörperelektronik

Prof. Dr.-Ing. habil. Gerald Gerlach

Dr. rer. nat. Thomas Kämpfe

Inhalte:

1. Einleitung

- 1.1. Was sind Festkörper?
- 1.2. Elektronik
- 1.3. Bohrsches Atommodell
- 1.4. Beispiele

2. Chemische Bindung

- 2.1. Starke Bindungen
- 2.2. Schwache Bindungen
- 2.3. Vergleich der Bindungsarten

3. Raumgitter der Kristalle

- 3.1. Symmetrioperationen, Bravais-Gitter
- 3.2. Wigner-Seitz-Zelle
- 3.3. Reziproke Gitter, Brillouin-Zone
- 3.4. Phononen

4. Dielektrische Festkörper

- 4.1. Makroskopische Beschreibung
- 4.2. Mikroskopische Beschreibung
- 4.3. Lokales elektrisches Feld
- 4.4. Polarisierbarkeit
- 4.5. Ferro-, Antiferro- und Ferrielektrika

5. Wahrscheinlichkeitstheoretische Grundlagen

- 5.1. Einführung
- 5.2. Thermodynamische Wahrscheinlichkeit
- 5.3. Verteilungsfunktionen

(Maxwell-Boltzmann-, Fermi-Dirac-, Bose-Einstein-Verteilung)

5.4. Kinetische Gastheorie

6. Elektronentheorie 1 (klassisch)

6.1. Drude-Modell

6.2. Wiedemann-Franz-Gesetz

6.3. Oberflächenplasmonen

7. Stromleitung in Gasen

7.1. Elektronenemission, Richardson-Gesetz, Schottky-Effekt, Tunneleffekt)

7.2. Trägergenetik und –kinetik

7.3. Plasma

Literatur:

N.W. Ashcroft, N.D. Mermin: Festkörperphysik. München: Oldenbourg 2013

R. Gross, A. Marx, D. Einzel: Festkörperphysik. Aufgaben und Lösungen. München: Oldenbourg 2014

H. Hänsel, W. Neumann: Physik. Band 4: Moleküle und Festkörper. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag 1996

S. Hunklinger: Festkörperphysik. München: Oldenbourg 2007

S.O. Kasap: Principles of Electrical Engineering Materials and Devices. McGraw-Hill 1997

C. Kittel: Einführung in die Festkörperphysik. De Gruyter Oldenbourg 2013 (1,5 kg !)

W. Kowalsky: Dielektrische Werkstoffe der Elektronik und Photonik. Stuttgart: Teubner 1994

G. Mierdel: Elektrophysik. Berlin: Verlag Technik, 1969/1972

D. Neundorf, R. Pfendtner, H.-P. Popp: Berlin: Springer 1997

M.N. Rudden, J. Wilson: Elementare Festkörperphysik und Halbleiterelektronik. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag 1995

Kapitel 1 Einleitung

1.1 Was sind Festkörper?

Aus Rudden/Wilson 1995:

Prolog

Obwohl die Bezeichnung Festkörper heute Teil der Umgangssprache geworden ist, sind sich wahrscheinlich nur wenige Menschen über die tatsächliche Bedeutung dieses Begriffes im klaren. In der Physik wurde dieser Ausdruck kurz vor Beginn des 2. Weltkrieges eingeführt.

Es waren Arbeiten von R. W. Pohl in den frühen zwanziger Jahren, die das Interesse am Verhalten von Elektronen in Festkörpern weckten. Forschungsarbeiten, die er zusammen mit seinen Kollegen in Göttingen durchführte, bewirkten, daß die Technik zur Herstellung von reinen Steinsalz-Einkristallen schließlich zur Entwicklung von Begriffen führte, die als Grundlage der modernen Halbleiterphysik betrachtet werden können. Bereits 1933 kam die Anregung von Pohl, daß Röhren möglicherweise durch kleine Kristalle ersetzt werden könnten, in denen die Bewegung der Elektronen steuerbar ist. Am 1. Juli 1948 meldete die New York Times, daß ein Bauteil aus Silicium namens Transistor erfolgreich als Verstärker verwendet worden war. Damit begann die sogenannte elektronische Revolution, die noch größere Auswirkungen auf die Gesellschaft und das tägliche Leben hatte als die industrielle Revolution im 19. Jahrhundert. Die Entdeckung, daß man auf einem einzigen Stück Silicium mehr als nur einen Transistor unterbringen kann, entwickelte eine rasante Eigendynamik und fand ihren Höhepunkt in der integrierten Schaltung – dem berühmten „Chip“. Doch unabhängig davon, wie viele Bauelemente letztendlich auf einem Stückchen Silicium integriert werden können, gelten die Grundlagen der Festkörperphysik weiterhin so, wie sie in diesem Buch dargestellt sind. Wenn man versteht, wie eine Diode und ein Transistor funktionieren, eröffnet sich dadurch noch immer ein geeigneter Zugang zum Verständnis der hochentwickelten integrierten Schaltungen, die heute Stand der Technik sind.

Aus: Hänsel/Neumann, S. 196-201

4 Struktur und mechanische Eigenschaften der Kristalle

4.1 Zum Begriff Festkörper

Die Wechselwirkung zwischen den Hüllenelektronen verschiedener Atome führt nicht nur zur Molekülbildung, sondern sie ist auch Ursache für die Existenz von flüssigen und festen Körpern.

Zunächst soll geprüft werden, ob die im Rahmen der Mechanik gegebenen makrophysikalischen Merkmale zur Abgrenzung zwischen Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern (s. Abschn. I 6.3.1) ausreichen. Die dort vorgenommene Zuordnung entsprechend der Volumen- und Formbeständigkeit führt wohl in den meisten Fällen zum Ziel, ist aber für bestimmte Probleme nicht hinreichend und bedarf demzufolge einer strengeren Fassung. Durch das Fehlen von Volumen- und Formbeständigkeit ist eindeutig ein Gas charakterisiert. Sind aber z. B. Gläser Flüssigkeiten oder Festkörper? Gläser haben keine feste Schmelztemperatur, der Übergang von einer in hohem Maße vorhandenen Formbeständigkeit zum flüssigen Zustand erfolgt kontinuierlich. Eine Einordnung der Gläser in obiges Schema ist damit nicht mehr eindeutig möglich. Das allmähliche Verschwinden der Formbeständigkeit in einem bestimmten Temperaturbereich zeigen außer den Gläsern auch andere Stoffe, z. B. Polymere. Man zählt Stoffe mit einem derartigen Verhalten zur Gruppe der *amorphen Körper*. Amorphe Festkörper sind makrophysikalisch also u. a. dadurch gekennzeichnet, daß das Vorliegen oder Nichtvorliegen der Formbeständigkeit nicht zur Festlegung der Schmelztemperatur dienen kann. Verschwindet die Formbeständigkeit bei einer bestimmten Temperatur schlagartig, so bezeichnet man den Festkörper als *kristallin*.

Eine größere Klarheit bringt die mikrophysikalische Unterscheidung von amorphen Körpern und kristallinen Festkörpern. Wie u. a. die Röntgenbeugung zeigt (vgl. Abschn. 4.4.2), ist der Kristall durch eine bezüglich Abstand und Orientierung periodische Anordnung seiner atomaren Bausteine über sehr viele Atomabstände hinweg ausgezeichnet. Man nennt diese Eigenschaft *Fernordnung*. Amorphe Festkörper und Flüssigkeiten (bis auf die flüssigen Kristalle, s. u.) besitzen demgegenüber nur eine *Nahordnung*, d. h., daß die Regelmäßig-

keit der Anordnung nur für die einem Atom nahestehenden Nachbarn gegeben ist und nach wenigen Perioden abklingt.

Für Gase sind völlige Unordnung und eine geringe van der Waals-Wechselwirkung der Moleküle charakteristisch. Die Kenndaten der Gase (wie z. B. die kritischen Daten, die mittlere freie Weglänge) sind daher überwiegend durch das unterschiedliche Verhalten der Einzelmoleküle bestimmt. Flüssigkeiten sind nach dieser Systematik durch eine sehr große Wechselwirkung und die Nahordnung der atomaren Bausteine definiert. Bezüglich des Ordnungszustandes sind amorphe Festkörper demnach den Flüssigkeiten verwandt. Andererseits weisen sie bei Temperaturen unterhalb des Erweichungsbereichs analog zu kristallinen Festkörpern Eigenschaften wie Härte und Formelastizität auf. Eine translatorische Bewegung der atomaren Bausteine wird durch die relativ hohen Bindungskräfte weitestgehend verhindert und kann ähnlich wie in Kristallen im allgemeinen nur diffusionsartig erfolgen. In Flüssigkeiten dagegen liegt eine vergleichsweise ausgeprägte Fluktuation der Atome oder Moleküle vor. Die Nahordnung in einem bestimmten Bereich einer Flüssigkeit wird im Laufe der Zeit durch andere atomare Bausteine realisiert und ist in diesem Sinne von statistischer Natur. Formbeständige amorphe Körper ordnet man üblicherweise den Festkörpern zu.

Besitzen die atomaren Bausteine eines Festkörpers über eine sehr große Anzahl von Atomabständen hinweg eine periodische Anordnung, dann spricht man vom kristallinen Festkörper. Beschränkt sich dagegen eine eventuelle ausgeprägte Ordnung nur auf die jeweilig nächsten Nachbarn der Gitterbausteine des Festkörpers, dann nennt man ihn amorph.

(D 4.1)

kristalline und amorphe Festkörper

Die Röntgenbeugung bzw. die äquivalenten Verfahren der Elektronen- oder Neutronenbeugung erlauben die deutlichste Abgrenzung zwischen der amorphen und der kristallinen Phase. Körper, die keine diskreten Beugungsreflexe dieser Strahlenarten zeigen, nennt man deshalb auch *röntgenamorph*.

röntgenamorphe Festkörper

Der Phasenübergang zwischen dem flüssigen und dem festen Zustand ist weniger prägnant als der vom flüssigen zum gasförmigen. Um die Verwandtschaft von Flüssigkeiten und Festkörpern zu betonen, faßt man sie auch als *kondensierte Zustandsformen der stofflichen Materie* zusammen, deren wesentliches Charakteristikum die hohe Dichte ist, die einem mittleren Atomabstand von einigen Zehntel Nanometern entspricht. Auch andere makroskopische Stoffparameter (spezifische Wärmekapazität, elektrische Leitfähigkeit, optischer Absorptionskoeffizient u. a.) ändern sich beim Phasenübergang fest – flüssig meist nur um Bruchteile, während für verschiedene Substanzen im gleichen Aggregatzustand extreme Unterschiede auftreten können.

kondensierte Zustandsformen

Auch die Richtung der Änderung eines Stoffparameters beim Phasenübergang vom festen zum flüssigen Zustand ist für verschiedene Substanzen unterschiedlich. Die Frage der Zuordnung zur Kategorie Festkörper oder Flüssigkeit erscheint vor diesem Hintergrund eher als ein Problem der Spezialisierung als eines der Abgrenzung. Das ist um so mehr der Fall, als für die Festkörperphysik im Gegensatz zur Mechanik nicht die phänomenologische Betrachtung, sondern die Beschreibung des Verhaltens mit Hilfe von atomistischen Modellen im Vordergrund steht.

4.1.1 Amorphe Festkörper

Festkörperphysikalische Modellvorstellungen gehen überwiegend vom kristallinen Festkörper aus. Ansätze zu gültigen Theorien über amorphe Festkörper existieren erst seit wenigen Jahrzehnten. Das wachsende Interesse für den amorphen Zustand läuft parallel mit der Zunahme der Vielfalt amorpher Substanzen und der Vielschichtigkeit ihrer technischen Anwendungen. Wichtige Anstöße zur Theoriebildung lösten vor allem die Versuche aus, ihre Halbleitereigenschaften zu verstehen.

Substanzgruppen
amorpher Festkörper

Chalkogenidgläser

metallische Gläser

Über lange Zeit wurde den amorphen Festkörpern wenig Aufmerksamkeit in der Forschung entgegengebracht, obwohl die klassischen anorganischen Gläser als Werkstoffe eine überaus lange Tradition haben. Das liegt sicher auch darin begründet, daß amorphe, also nichtkristalline Zustände auf sehr verschiedene Weise realisiert sein können. Zu nennen sind die anorganischen Gläser, Polymere, amorphe Dünnschichten oder auch hochdispersive Pulver als Fällungsprodukte aus Lösungen. Amorphe Modifikationen bei Elementen sind insbesondere vom Kohlenstoff in Form von Ruß, vom Germanium, Silicium, Selen, Phosphor, Arsen und Antimon seit langem bekannt. Neben den klassischen anorganischen Gläsern vor allem auf der Basis von Siliciumoxid, Bortrioxid und Phosphorpentoxid sind die *Chalkogenidgläser* (bei ihnen wird der Sauerstoff in den Oxiden durch die Elemente Schwefel, Selen oder Tellur ersetzt) und *metallischen Gläser* von Interesse. Letztere bestehen überwiegend aus Legierungen der Übergangsmetalle mit Nicht- oder Halbmetallen. Sie lassen sich durch extrem schnelles Abkühlen (es werden Abkühlraten bis zu 10^{10}K s^{-1} erreicht) in Form von dünnen Bändern oder Drähten herstellen. Auch einige reine Metalle (Nickel, Kobalt, Tantal) wurden durch Kondensation ihres Dampfes auf einem gekühlten Substrat in amorpher Form hergestellt. Sie gehen beim Erwärmen aber in den kristallinen Zustand über. Die röntgenografische Untersuchung glasartiger Metallschichten zeigt, daß der Übergang zwischen der amorphen und der kristallinen Phase letztendlich kontinuierlich ist.

Amorphe Festkörper lassen sich aus einer Schmelze, einer Lösung oder durch Sublimation aus der Gasphase gewinnen, wenn die im Verlauf eines Kristallisationsprozesses erfolgende gitterperiodische Anordnung der atomaren oder molekularen Bausteine beim Übergang in die feste Phase verhindert wird. Das ist zu realisieren, wenn der Abkühlungsprozeß so schnell erfolgt, daß für die zur Herstellung der gitterperiodischen Anordnung notwendigen translatorischen Bewegungen der Bausteine zu wenig Zeit bleibt und letztere ihre zur Bewegung erforderliche thermische Energie verloren haben, bevor sie den Zielort erreichen. Man nennt einen so geführten Prozeß *Einfriervorgang*. Da die Anordnung der atomaren Bausteine in einem Kristall den energetisch günstigsten Zustand darstellt, der aber wegen der schnellen Abkühlung nicht erreicht werden kann, ist der amorphe Zustand von Festkörpern prinzipiell metastabil. Eine amorphe Substanz ist gegenüber ihrer kristallinen Modifikation bei gleicher Bruttozusammensetzung stets durch einen größeren Energieinhalt gekennzeichnet. Amorphe Festkörper befinden sich demzufolge nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, ihr Energieinhalt ist höher, als es ihrer Umgebungstemperatur entspricht. Sie unterliegen deshalb nach der Thermodynamik irreversibler Prozesse einer Umwandlung, die die Herstellung des stabilen kristallinen Zustandes zum Ziel hat. Bei Gläsern wird dieser durch Energiefluktuation ermöglichte, extrem langsam ablaufende Vorgang als *Entglasung* bezeichnet. Er führt zunächst zur Bildung kristalliner Teilbereiche. Bei Polymeren wird die Umwandlung durch die Größe und die Form der Moleküle sterisch nahezu blockiert.

Herstellung amorpher Festkörper

Einfriervorgang

Entglasung

Abbildung 4.1 stellt das p - T -Diagramm für ein Element oder eine reine Verbindung dar. Weil ungeordnete Zustände mit einer höheren

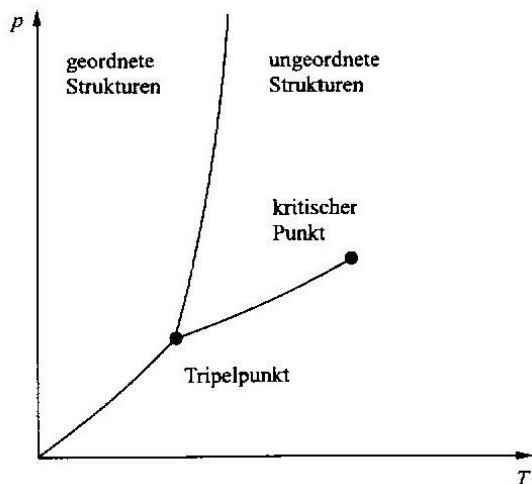
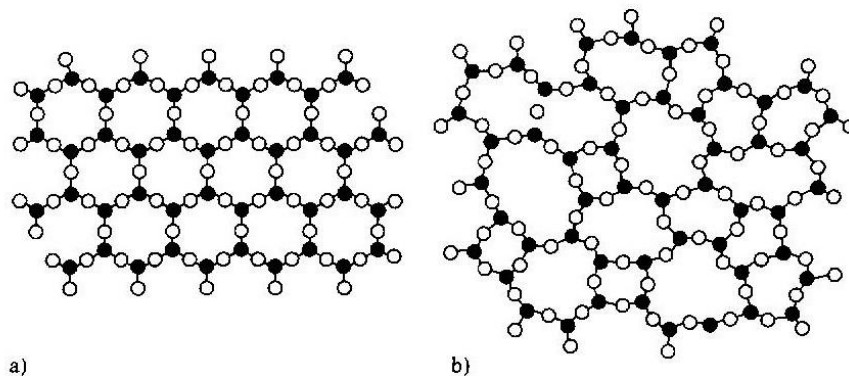


Abb. 4.1
Bereiche kristalliner und ungeordneter Zustände eines Einkomponentensystems im p - T -Diagramm (schematisch)

Schmelzprozeß	thermischen Energie verbunden sind, liegt der ungeordnete Bereich im Zustandsdiagramm rechts neben dem kristallinen. Er umfaßt auch die flüssigen und die gasförmigen Zustände und ist weit ausgedehnter als der kristalline Bereich. Der Zustand eines amorphen Festkörpers entspricht der Temperatur, bei der der Einfriervorgang begann. Eine Erhöhung der Temperatur ermöglicht somit den kontinuierlichen Übergang in die Schmelze. Allerdings muß die Prozeßführung auch dabei die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts im kristallinen Bereich ausschließen.
Isotropie amorpher Körper	Amorphe Festkörper und Flüssigkeiten sind infolge der fehlenden Fernordnung isotrop, wenn keine äußere Beeinflussung auf sie ausgeübt wird. Kristalle sind dagegen im allgemeinen anisotrop. Eine Anisotropie im amorphen Zustand kann z. B. bei Polymeren durch Verstreckung, bei Gläsern durch eine ungleichmäßige Abkühlung verursacht werden, weil sich durch derartige Einwirkungen neben der Nahordnung eine Vorzugsorientierung ausbilden kann. Bei Flüssigkeiten bilden die <i>Flüssigkristalle</i> eine Ausnahme. Bei ihnen sind z. B. die Brechzahl und die Dielektrizitätszahl richtungsabhängig, was u. a. in elektrooptischen Bauelementen zur Lichtmodulation und zur Wiedergabe von Zeichen ausgenutzt wird.
Flüssigkristalle	

(S 4.1)
charakteristisches
Verhalten amorpher
Festkörper

Amorphe Festkörper befinden sich in einem metastabilen Zustand. Sie gehen bei Temperaturerhöhung kontinuierlich in den flüssigen Zustand über. Da in ihnen nur eine Nahordnung existiert, sind sie isotrop.



a)

b)

Abb. 4.2

Strukturen von kristallinem (a) und amorphem (b) SiO_2 in schematischer vereinfachter Darstellung

Technisch sind besonders zwei große Gruppen amorpher Festkörper von Bedeutung: die anorganischen Gläser und die organischen Polymere. Als Glas im engeren Sinne bezeichnet man ein anorganisches Schmelzprodukt, das im wesentlichen ohne Kristallisation erstarrt. Abbildung 4.2 zeigt die dabei entstehende Struktur. In der Realität sind diese Strukturen riesige dreidimensionale Netzwerke mit spezifischer und ebenfalls dreidimensionaler Nahordnung. Polymere besitzen wegen ihres makromolekularen Aufbaus besondere Strukturen, die auch Teilbereiche mit polymerspezifischen kristallinen Formen enthalten können. Treten solche kristalline Teilbereiche auf, spricht man von teilkristallinen Polymeren. Auf die Polymere wird im Abschnitt 4.7.2 eingegangen.

Gläser

Polymere

4.2 Idealkristall

Die physikalischen Eigenschaften eines Kristalls ergeben sich aus seiner chemischen Zusammensetzung, der Symmetrie seines Aufbaus, der Art der Bindung zwischen seinen Bausteinen sowie den Abweichungen von der strengen Periodizität ihrer Anordnung. Die Beschäftigung mit festkörperphysikalischen Problemen setzt deshalb die Kenntnis bestimmter kristallografischer Grundlagen voraus, mit denen sich die nachfolgenden Abschnitte beschäftigen.

Ein kristalliner Festkörper kann aus einer Vielzahl von kleinen Kristallen (Kristalliten) unterschiedlicher Größe und Orientierung zusammengesetzt sein (*Polykristall*) oder aus einem einzigen Kristall bestehen (*Einkristall*). Die Fernordnung in einem Einkristall erstreckt sich aber nicht über das gesamte Körpervolumen, sondern es sind stets Kristallbaufehler enthalten (vgl. Abschn. 4.4.1). Außerdem bewirken die Wärmeschwingungen seiner atomaren Bausteine, daß eine Periodizität nur im Zeitmittel vorliegt. Selbst am absoluten Nullpunkt der Temperatur schwingen die Bausteine noch infolge der quantenmechanisch bedingten Nullpunktsenergie. Vernachlässigt man alle Abweichungen von der idealen Fernordnung, so spricht man vom *Idealkristall*, sonst vom *Realkristall*.

Polykristall
Einkristall

Ein Kristall mit zeitlich unveränderlicher und mathematisch exakt periodischer Anordnung von identischen Baueinheiten heißt Idealkristall.

(D 4.2)
Idealkristalle

Idealkristalle besitzen definitionsgemäß stets unendliche Ausdehnung.

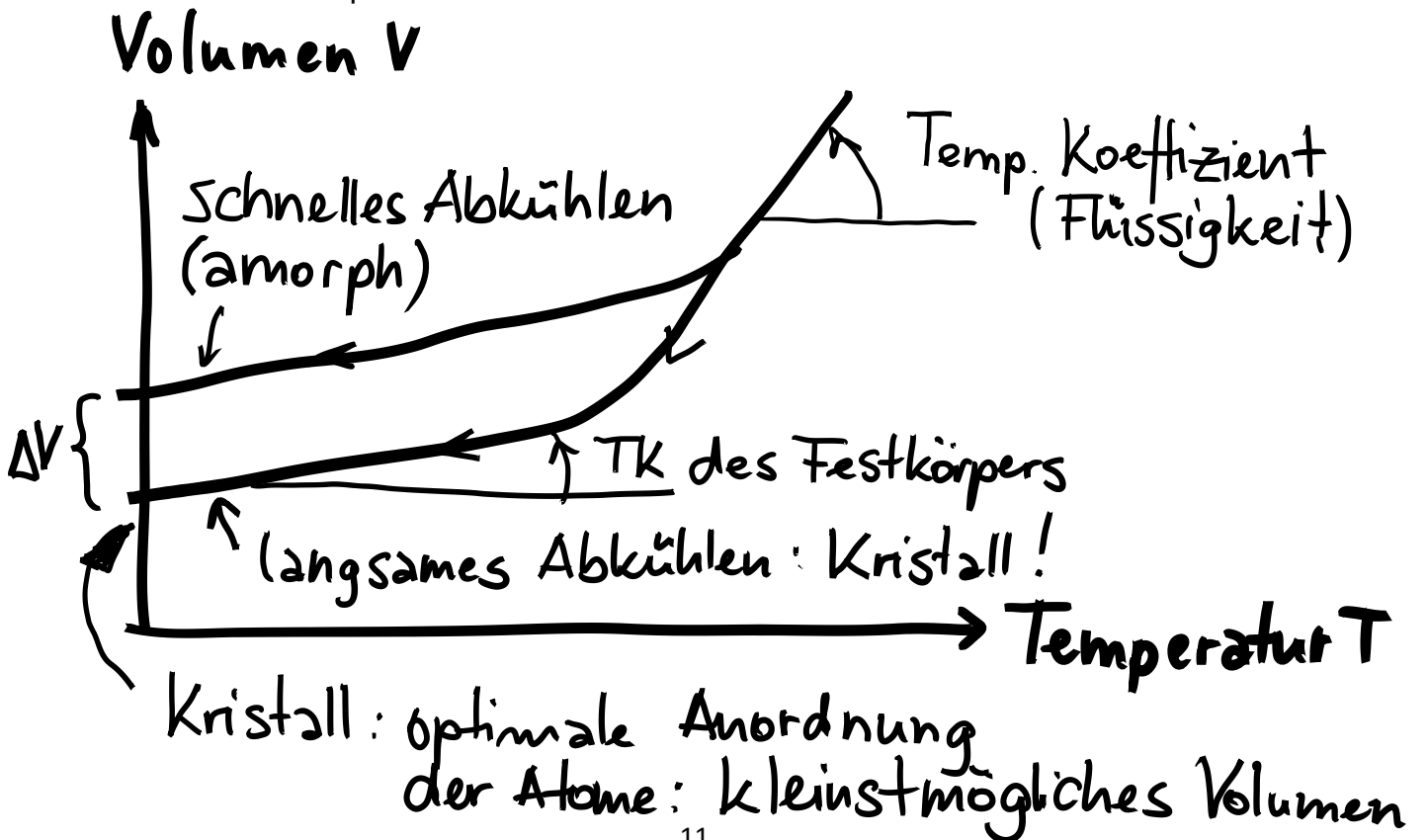
Vergleich hinsichtlich physikalischer Eigenschaften:

Eigenschaft	Gas/Plasma	Flüssigkeit	Festkörper
Dichte			
Kompressibilität	+	-	-
Formänderungs-widerstand			
Wärmeleitfähigkeit			
Stromleitfähigkeit	-/+	?	?

Amorpher Festkörper: Zusammenhang Volumen-Temperatur

Glas wird als "unterkühlte Schmelze" bezeichnet: Ist Glas eine Flüssigkeit oder ein Festkörper?

- Keine feste Schmelztemperatur
- Kontinuierlicher Übergang Flüssig-fest
- Atome brauchen Zeit, um ihre optimale (kristalline) Position zu finden.
- Kristallisierung benötigt „unendlich“ lange Zeit: je schneller die Abkühlung, desto amorph



Aus: Hunklinger, S. 43-44

3.1.3 Glasherstellung

Der Begriff *amorpher Festkörper* ist nicht exakt definiert. Er sagt im Wesentlichen aus, dass sich die Atome nicht wie im Kristall auf regelmäßig angeordneten Plätzen befinden. Dem Namen ist jedoch nicht zu entnehmen, wie groß der Grad der Unordnung tatsächlich ist. Neben den Gläsern zählen zu dieser Stoffklasse viele Dünnschichtsysteme, die durch Aufdampfen erzeugt wurden, Kunststoffe oder auch organische Festkörper. Wir greifen aus der Vielzahl der amorphen Festkörper die *Gläser* heraus, da sie typische Vertreter dieser Substanzklasse sind. Der wesentliche Unterschied in der Herstellung von Kristallen und Gläsern besteht darin, dass bei der Kristallzucht schnelle zeitliche und räumliche Temperaturänderungen vermieden werden, während bei der Glasherstellung die Schmelze relativ rasch abgekühlt wird, um das Kristallwachstum zu unterbinden.

Wie in Bild 3.6 skizziert, treten beim Schmelzen und Erstarren charakteristische Volumenänderungen auf, die bei Gläsern und Kristallen unterschiedlich verlaufen. Kühlt man eine Schmelze, die aus einer Komponente besteht, so langsam ab, dass die Ausbildung geordneter Strukturen mit atomarer Fernordnung möglich ist, so tritt bei der Erstarrungstemperatur T_m Kristallisation ein. Dies ist ein Phasenübergang 1. Ordnung, der von einer diskontinuierlichen Volumenänderung begleitet ist.

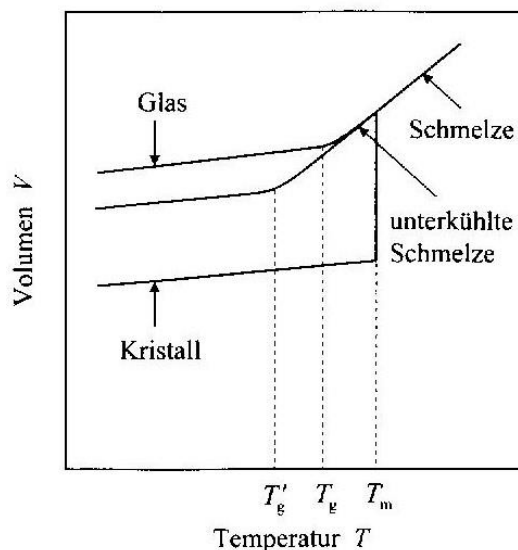


Bild 3.6: Volumenänderung beim Erstarren bzw. bei der Kristallisation einer Schmelze. Kristallisation tritt bei der wohldefinierten Erstarrungstemperatur T_m ein, der Glasübergang findet abhängig von der Kühlrate bei T_g oder T_g' statt. Die Volumenänderungen sind nicht maßstäblich gezeichnet.

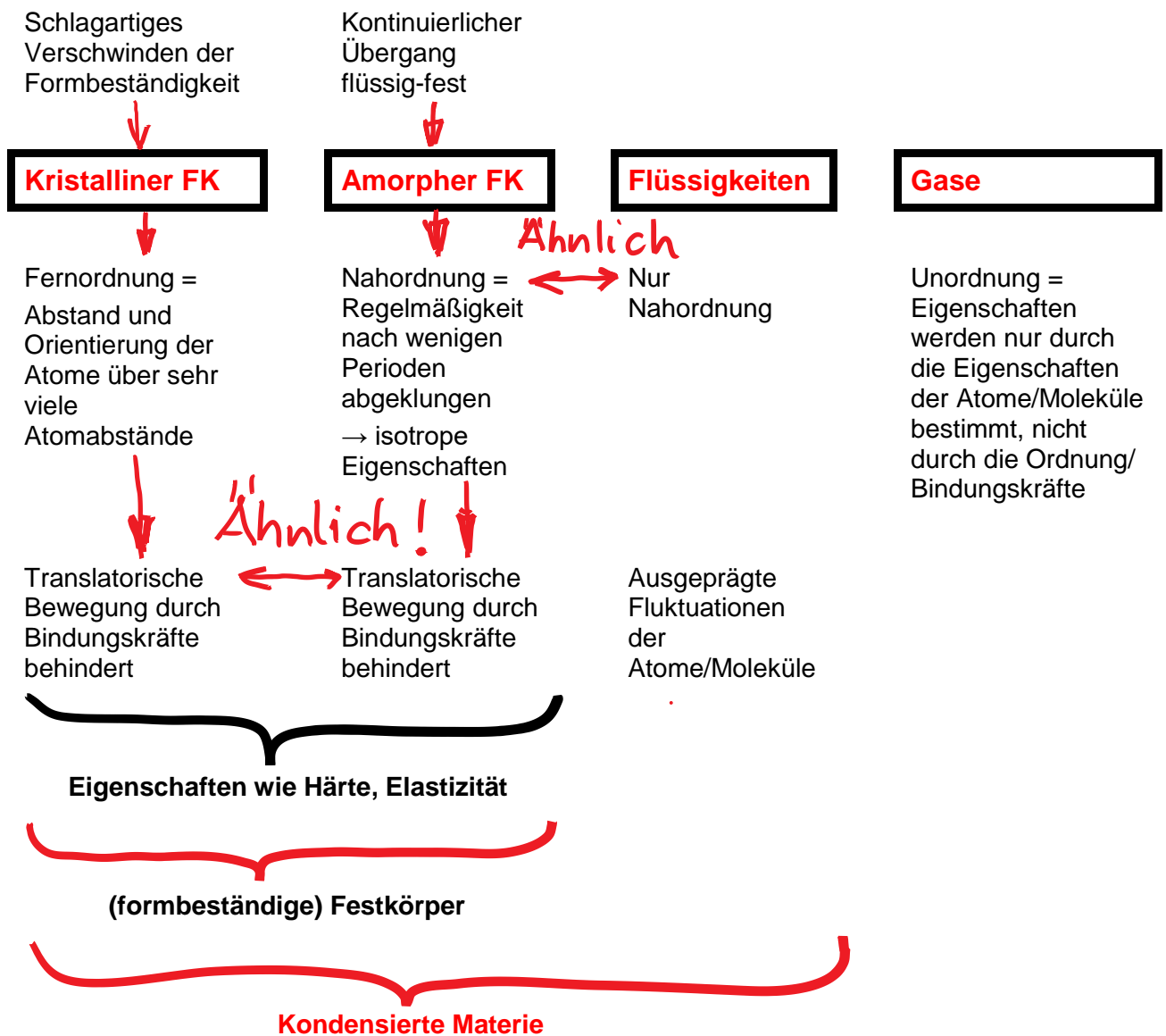
Kühlt man dagegen eine Glasschmelze rasch ab, so kann die Kristallisationstemperatur T_m unterschritten werden, ohne dass Verfestigung eintritt. Erst wesentlich unterhalb T_m erstarrt die Schmelze zu einem Glas. Anschaulich kann man sich vorstellen, dass in einer Schmelze ständig atomare Umlagerungen erfolgen, die mit abnehmender Temperatur immer langsamer ablaufen. Da das Aufbrechen von atomaren Bindungen in der Schmelze und die geordnete Anlagerung der Atome an der

Kristalloberfläche aber Voraussetzungen für Kristallwachstum sind, wird dieses in der unterkühlten Schmelze unterdrückt. Im V - T -Diagramm macht sich die Glasbildung als Knick in der Zustandskurve bei der so genannten **Glasübergangstemperatur** T_g bemerkbar. Wesentlich unterhalb dieser Temperatur ist die Anordnung der Atome innerhalb experimentell zugänglicher Zeitskalen eingefroren. Da sich die Struktur der Gläser kaum von der ihrer Schmelzen unterscheidet, bezeichnet man sie oft auch als *eingefrorene Flüssigkeiten*. Wie der Skizze zu entnehmen ist, weisen Gläser ein größeres Volumen und somit eine geringere Dichte auf als die entsprechenden Kristalle.

Die Glasübergangstemperatur T_g liegt typischerweise bei etwa $2/3$ der Erstarrungstemperatur des entsprechenden Kristalls, d.h. $T_g \approx 2/3 T_m$. Für Quarzglas, das aus reinem SiO_2 besteht, liegt T_g bei 1350 K, der Schmelzpunkt von kristallinem SiO_2 bei 1990 K. Abhängig von der Zusammensetzung weisen optische Gläser oder Fensterglas Werte von T_g um 900 K auf. Bei der wässrigen Lithiumchloridlösung $\text{LiCl} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ liegt T_g weit unterhalb des Eispunktes, nämlich bei 137 K. Die Kühlraten, die für die Glasherstellung erforderlich sind, sind kleiner als 10^{-6} K/s bei guten Glasbildnern wie SiO_2 oder $\text{LiCl} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, d.h. bei Substanzen, die leicht in den Glaszustand gebracht werden können. Bei den meisten metallischen Gläsern, wie zum Beispiel bei CuZr , müssen die Kühlraten dagegen über 10^6 K/s liegen, um Kristallisation zu vermeiden, da diese Substanzen schlechte Glasbildner sind. Wie in Bild 3.6 angedeutet, kann T_g (innerhalb enger Grenzen) durch Variation der Kühlrate beeinflusst werden. Kleinere Kühlraten führen zu einer Reduktion der Übergangstemperaturen und einer etwas höheren Glasdichte. Dadurch werden die Struktur und folglich auch die physikalischen Eigenschaften etwas verändert. Tempert man eine Glasprobe, d.h. hält man die Probe längere Zeit bei einer Temperatur, die nur knapp unterhalb von T_g liegt, so bilden sich in der Probe in vielen Fällen kleine kristalline Bereiche aus.

Aus der kurzen Schilderung der Vorgänge beim Glasübergang und aus der Tatsache, dass Glasübergangstemperatur und Glasstruktur von der Kühlrate abhängen, muss man schließen, dass sich Gläser bei Zimmertemperatur nicht im thermischen Gleichgewicht, sondern in einem metastabilen Zustand befinden. Bemerkenswert ist, dass amorphe Festkörper aufgrund ihrer strukturellen Unordnung auch am absoluten Nullpunkt eine hohe Restentropie aufweisen.

Die Vorgänge, die sich am Glasübergang abspielen, sind noch wenig verstanden. Ihre theoretische Beschreibung ist bis heute lückenhaft. Daher wird auf diesem Gebiet intensiv geforscht. Grundsätzlich lassen sich zwei extreme Vorstellungen vom Wesen des Glasübergangs unterscheiden: Entweder behandelt man den Glasübergang wie einen Phasenübergang im thermodynamischen Sinn oder man sieht darin nur einen kinetischen Übergang, also einen Vorgang, bei dem die molekularen Bewegungen beim raschen Abkühlen eingefroren werden. Nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand handelt es sich wohl um eine Mischung aus beidem, so dass neuartige Konzepte und darauf zugeschnittene Experimente erforderlich sind.



Schlussfolgerung:

Die Eigenschaften von Festkörpern sind im Wesentlichen vom Aufbau, d.h. der Struktur, der Fern-/Nahordnung und damit von den Bindungskräften bestimmt.

Aus diesem Grund betrachten wir in den folgenden beiden Kapiteln 2 und 3 noch einmal die wesentlichen Aspekte zu (chemischen) Bindungen in Materialien und den Aufbau von Kristallen als Werkstoffe mit (unendlich ausgedehnter) Fernordnung.

1.2 (Festkörperkörper-) Elektronik

Zweig der Elektronik:

- Leitung von Ladungsträgern in Festkörpern (= Stromfluss)
 - Verhalten und Steuerung von Systemen, in denen Strom fließt
 - 3 Arten von Ladungsträgern: Elektronen bzw. Defektelektronen (Löcher), Ionen
- Dementsprechend gibt es Elektronen- und Ionenleiter bzw. Gemischtleiter. Ionenleiter heißen auch Festelektrolyt, Festkörperelektrolyt oder Feststoffelektrolyt.

Beispiele für Elektronen- und Ionenleiter

(aus H. Schaumburg: Sensoren. Stuttgart: Teubner 1992, S. 387)

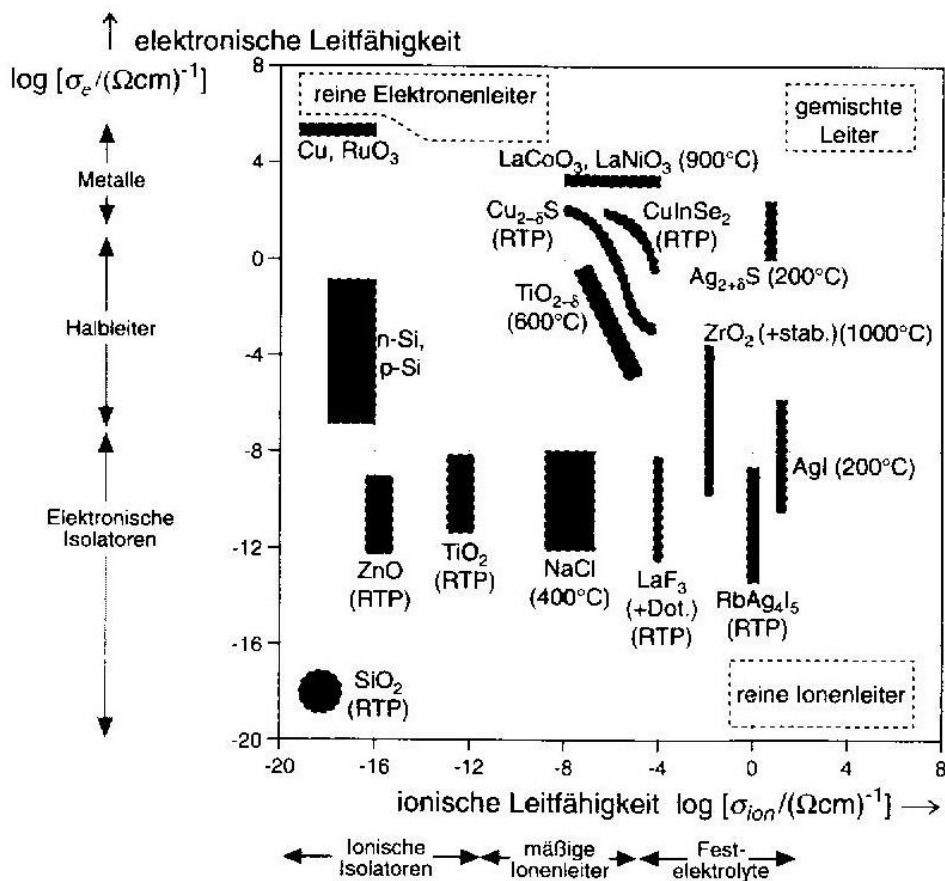


Bild 8.1.1-4: Ionen- und Elektronenleitung (im Volumen) verschiedener anorganischer Werkstoffe.

Beispiel für Ionenleiter: die Lambda-Sonde

(aus H. Schaumburg: Sensoren. Stuttgart: Teubner 1992, S. 387)

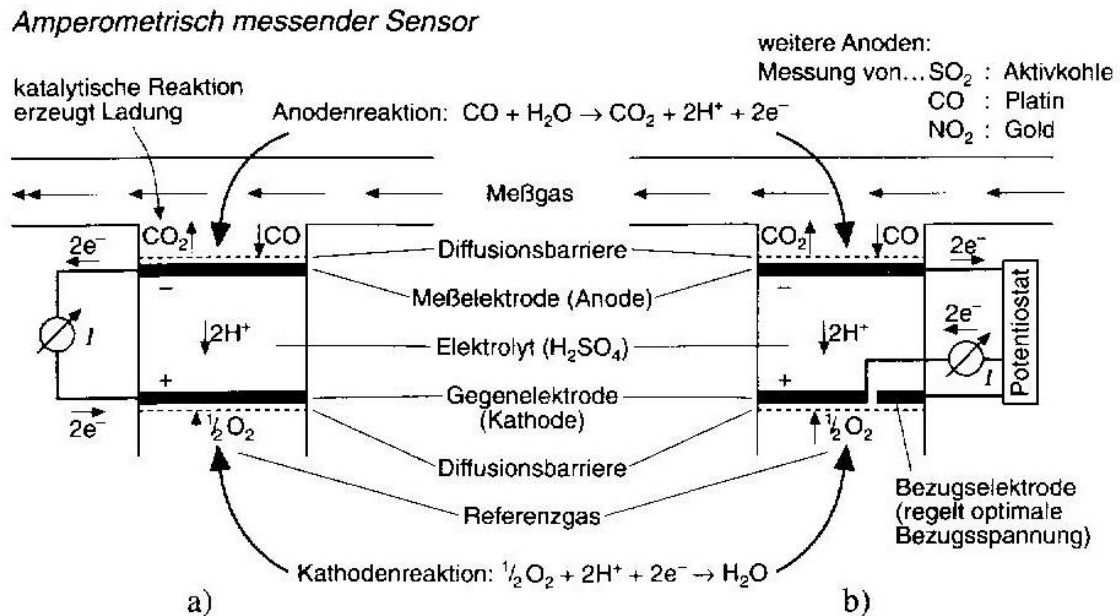


Bild 8.3-6

Trennung von Ladungen in elektrochemischen Sensoren durch zwei katalytisch begünstigte chemische Reaktionen (nach [1.1]): Die Oxidation des Kohlenmonoxids zu Kohlendioxid an einer ersten (oberen) Elektrode ist mit der Erzeugung von Elektronen und Protonen (Wasserstoffkationen) verbunden, wobei die letzteren in einem schwefelsäurehaltigen Elektrolyten gelöst werden können. Werden an einer zweiten (unteren) Elektrode im Elektrolyten durch eine andere chemische Reaktion (Wasserstoffverbrennung) Protonen vernichtet, dann wandern diese im Konzentrationsgradienten kontinuierlich von der ersten zur zweiten Elektrode und transportieren auf diese Weise ihre Ladung durch den Elektrolyten: Die erste Elektrode wird negativ, die zweite hingegen positiv aufgeladen.

Zwischen beiden Elektroden entsteht eine EMK, die mit dem Aufbau eines Potentials verbunden ist, welches im stromlosen Zustand die Reaktion schließlich zum Stillstand bringt (**potentiometrischer Sensor**). Wird die EMK kontinuierlich durch einen Stromfluß abgebaut, dann ist der fließende Strom proportional zur chemischen Reaktionsrate (**amperometrischer Sensor**, wie in der Abbildung dargestellt).

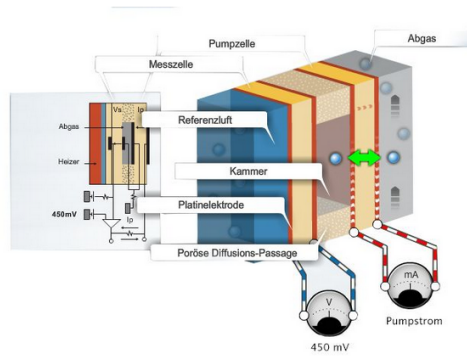
- einfacher Aufbau des amperometrischen CO-Sensors
- verbesserte Ausführung mit einer Bezugselektrode zur Einhaltung einer konstanten Spannung an der Arbeitselektrode.

Besser als Lambda-Sonde: Breitband-Lambda-Sonde:

(www.mein-autolexikon.de/autolexikon/produkt/breitbandsonde.html)

ARBEITSWEISE DER BREITBANDSONDE

Breitbandsonden besitzen zwei Zellen: Eine Mess- und eine Pumpzelle. In der Messzelle wird



der Sauerstoffgehalt des Abgasstroms mit einem Sollwert von 450 mV verglichen. Weicht dieser Wert ab, werden mit Hilfe eines Pumpstroms so viele Sauerstoff-Ionen in die Messkammer hinein- oder aus ihr herausgepumpt, bis sich zwischen der Elektrode der Referenzluftseite und der Elektrode der Messkammer ein Spannungswert von 450 mV einstellt. Dieser Pumpstrom ist die Messgröße, die den genauen Lambda-Wert des Gemischs fast linear

beschreibt. Bei stöchiometrischen Gemisch ist er gleich Null, da der Sauerstoff-Partialdruck der Messkammer dem Sollwert von 450 mV entspricht.

Beispiel für Ionenleiter: chemischer CO-Sensor

(aus H. Schaumburg: Sensoren. Stuttgart: Teubner 1992, S. 386)

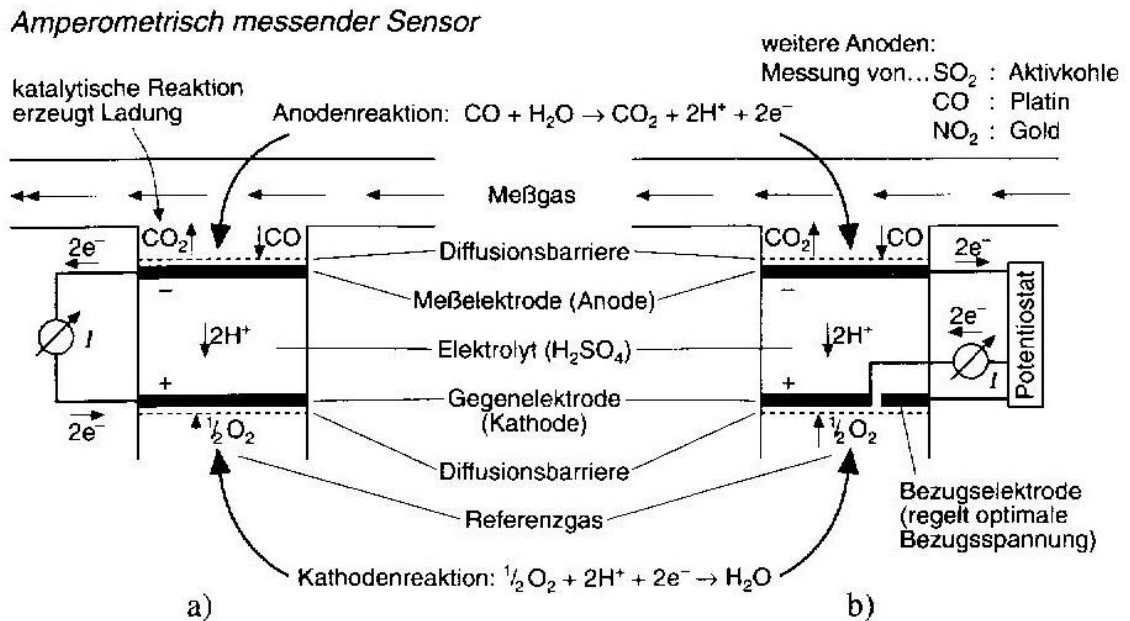


Bild 8.3-6

Trennung von Ladungen in elektrochemischen Sensoren durch zwei katalytisch begünstigte chemische Reaktionen (nach [1.1]): Die Oxidation des Kohlenmonoxids zu Kohlendioxid an einer ersten (oberen) Elektrode ist mit der Erzeugung von Elektronen und Protonen (Wasserstoffkationen) verbunden, wobei die letzteren in einem schwefelsäurehaltigen Elektrolyten gelöst werden können. Werden an einer zweiten (unteren) Elektrode im Elektrolyten durch eine andere chemische Reaktion (Wasserstoffverbrennung) Protonen vernichtet, dann wandern diese im Konzentrationsgradienten kontinuierlich von der ersten zur zweiten Elektrode und transportieren auf diese Weise ihre Ladung durch den Elektrolyten: Die erste Elektrode wird negativ, die zweite hingegen positiv aufgeladen.

Zwischen beiden Elektroden entsteht eine EMK, die mit dem Aufbau eines Potentials verbunden ist, welches im stromlosen Zustand die Reaktion schließlich zum Stillstand bringt (**potentiometrischer Sensor**). Wird die EMK kontinuierlich durch einen Stromfluß abgebaut, dann ist der fließende Strom proportional zur chemischen Reaktionsrate (**amperometrischer Sensor**, wie in der Abbildung dargestellt).

- einfacher Aufbau des amperometrischen CO-Sensors
- verbesserte Ausführung mit einer Bezugselektrode zur Einhaltung einer konstanten Spannung an der Arbeitselektrode.

1.3 BOHRsches Atommodell

- Einfaches Modell für das Verhalten von Elektronen in Festkörpern
- Hier: Nutzung zur Abschätzung der Größenordnung einiger physikalischer Größen (siehe auch Aufgaben 1.2. bis 1.4).

Aus: Rudden/Wilson, S. 21 ff.:

1.7 Der innere Aufbau der Atome

Die Entdeckung des Elektrons durch Thomson im Jahre 1897, während seiner Untersuchung elektrischer Entladungen in verdünnten Gasen, führte zu erneutem Interesse an der Aufgabe, die Struktur der Atome zu bestimmen. Thomsons Experimente deuteten darauf hin, daß Atome positive und negative Ladungen enthalten müssen. Die Ablenkung von Kathodenstrahlen – also Elektronen – durch elektrische und magnetische Felder ermöglicht die Bestimmung des Verhältnisses zwischen elektrischer Ladung e und Elektronenmasse m (spezifische Ladung). Für Kathodenstrahlen erwies sich e/m als negativ und unabhängig von der untersuchten Gasart, die Elektronen schienen also in allen Atomen vorhanden zu sein. Bemerkenswerterweise war der Wert für e/m der gleiche wie der, den Zeeman ein Jahr zuvor gemessen hatte, als er den Einfluß magnetischer Felder auf Spektrallinien untersuchte (Zeeman-Effekt, siehe Kapitel 4.4). Man nahm daher allgemein an, daß die Elektronen für die Strahlungsemission der Atome verantwortlich waren. Zu klären blieb unter anderem, wieviele Elektronen es in einem Atom gibt, und wo sich Elektronen und die positiven Ladungen im Atom aufhalten. Anhaltspunkte für die Antwort auf die erste Frage lieferten Streuexperimente mit Röntgenstrahlung, die für die Anzahl der Elektronen ungefähr das halbe Atomgewicht (in atomaren Masseneinheiten) ergaben. Was die Anordnung der Ladungen im Atom anging, so sollten auf der Grundlage der klassischen Physik zumindest zwei Bedingungen erfüllt sein:

1. Die Anordnung der positiven Ladungen und der Elektronen sollte stabil sein, d. h. die Elektronen sollten sich in festen Gleichgewichtslagen befinden, um die sie im Falle einer Anregung schwingen können. Durch entsprechende Schwingungsfrequenzen sollten die charakteristischen Linienspektren der Elemente erklärt werden können.
2. Außer im Falle einer Anregung sollten die Elektronen in völliger Ruhe verharren. Andernfalls müßten sie ständig elektromagnetische Strahlung aussenden, wie das die Maxwellsche Theorie für jede beschleunigte Ladung fordert.

Es wurden zwar verschiedene Atommodelle vorgeschlagen, aber erst durch die Experimente, die Rutherford und seine Mitarbeiter zur Streuung von α -Teilchen an dünnen Metallfolien durchführten, entstand die Basis für ein neues Atommodell. Abbildung 1.10 zeigt den grundlegenden Versuchsaufbau, wie er von Rutherford, Geiger und Marsden 1911 verwendet wurde.

Ein eng ausgeblendeter Strahl positiv geladener α -Strahlen, die von einem radioaktiven Präparat P ausgingen (z. B. Radon), fiel dabei auf eine sehr dünne Metallfolie. Die daran gestreuten α -Strahlen riefen auf einem mit Zinksulfid beschichteten Schirm sichtbare Lichtblitze hervor (sogenannte Szintillationen), die mit Hilfe eines Mikroskops beobachtet werden konnten (später wurde eine Ionisationskammer zum Nachweis verwendet). Das Ergebnis war, daß fast alle α -Teilchen die Folie ohne oder mit sehr geringer Ablenkung passierten. Einige jedoch wurden stärker gestreut, zum Teil sogar rückgestreut (Streuwinkel $\theta > 90^\circ$). Ihre Zahl nahm bis zu einem gewissen Punkt mit der Dicke der Folie zu. Um dieses Ergebnis zu erklären, nahm Rutherford an, daß im Atom die positive Ladung und fast die gesamte Masse in einem sehr kleinen Bereich in der Mitte konzentriert ist, dem sogenannten Kern. Die Elektronen sind um diesen Kern herum angeordnet (Elektronenhülle). Da Atome insgesamt elektrisch neutral sind, muß die positive Ladung des Kerns die negative der Elektronen kompensieren, also $+Ze$ betragen, wenn Z die Anzahl der Elektronen bezeichnet (e : Zahlenwert der Elementarladung). Z wird auch Ordnungszahl genannt.

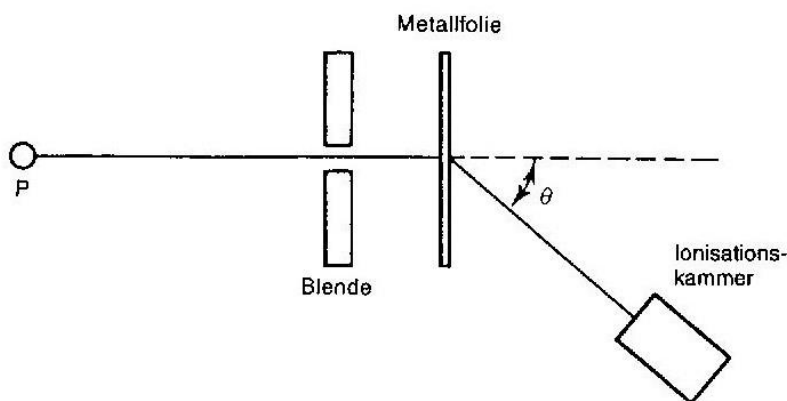


Abb. 1.10. Skizze des Versuchsaufbaus, mit dem Rutherford die Streuung von α -Teilchen an dünnen Metallfolien untersuchte.

Positiven und negativen Ladungen in der geschilderten Art und Weise eine stabile Form zu geben, ist im Rahmen der klassischen Physik unmöglich. Die Annahme, daß die Elektronen um den Kern wie die Planeten um die Sonne kreisen würden, stieß sofort auf den Widerstand der elektromagnetischen Theorie, denn da die Elektronen aufgrund ihrer Kreisbewegung permanent beschleunigt werden, müßten sie ständig Energie abstrahlen. Da diese Energie nur aus dem atomaren System kommen kann, würden die Elektronen aufgrund des Energieverlustes auf ei-

ner spiralförmigen Bahn dem Kern immer näher kommen. Die Frequenz der dabei emittierten Strahlung würde ständig ansteigen (wir zeigen dies im Abschnitt 1.8) und ergäbe ein kontinuierliches Spektrum, in offensichtlichem Widerspruch zur experimentellen Beobachtung schmaler Spektrallinien mit fester Frequenz. Daher wurde, um die beobachteten Spektrallinien des Wasserstoffs erklären zu können, Plancks Quantenhypothese von Niels Bohr um einige Annahmen erweitert.

1.8 Die Bohrsche Theorie des Wasserstoff-Atoms

Die Theorie, die Niels Bohr 1913 für die Erklärung des Wasserstoffspektrums vorschlug, ist von historischer Bedeutung, da mit ihr erstmals ein Modell für das Verhalten von Elektronen in Atomen zur Verfügung stand. Ausgehend von Rutherfords Atommodell, versuchte Bohr, die Energiewerte herzuleiten, die ein solches Atom besitzen kann, und einen theoretischen Wert für die Rydberg-Konstante zu erhalten. Die Vorstellung eines um den Kern kreisenden Elektrons ist vom theoretischen Standpunkt her äußerst attraktiv: Die Ähnlichkeit mit der Planetenbewegung ist offensichtlich, und es liegt nahe, die bekannten Bewegungsgleichungen und die Gesetze der Elektrostatik zu verwenden. Bohr umging die Schwierigkeiten und Widersprüche, mit denen er konfrontiert wurde, indem er einige Annahmen machte, die völlig aus dem Rahmen der klassischen Physik fielen.

Zentrales Anliegen der Bohrschen Theorie ist die Berechnung der Grobstruktur des Wasserstoff-Spektrums unter folgenden Annahmen:

1. Im Rutherford-Modell des Wasserstoffs umkreist ein Elektron das positiv geladene Proton des Kerns.
2. Die Bahnkurve des Elektrons läßt sich exakt durch die übliche klassische Mechanik beschreiben.
3. Die gegenseitige Anziehung von Proton und Elektron unterliegt dem Coulomb-Gesetz.
4. Nicht alle aufgrund der klassischen Mechanik möglichen Bahnen sind erlaubt, sondern nur solche, für die der Gesamtdrehimpuls L ein ganzzahliges Vielfaches der Größe $h/2\pi$ beträgt (h ist das Plancksche Wirkungsquantum):

$$L = mvr = n \frac{h}{2\pi}. \quad (1.18)$$

5. Auf diesen erlaubten Bahnen finden die üblichen Gesetze der elektromagnetischen Theorie, nach der eine beschleunigte Ladung Energie abstrahlen muß, keine Anwendung.
6. Ein Übergang zwischen zwei erlaubten Bahnen erfolgt unter Emission oder Absorption eines Energiequants. Springt beispielsweise ein Elektron von einer

Bahn der Energie E_1 auf eine andere mit der niedrigeren Energie E_2 , dann ergibt die Differenz die Energie des ausgestrahlten Quants:

$$E_1 - E_2 = h\nu. \quad (1.19)$$

Die Annahmen 4 und 6 werden die *Bohrschen Postulate* genannt und stehen in krassem Gegensatz zur klassischen Physik. Sie wurden von Bohr ad hoc eingeführt, um Übereinstimmung zwischen der Theorie und der Beobachtung diskreter Spektrallinien herzustellen. Aber genau diese Annahmen ermöglichten, eine Formel für das Wasserstoff-Spektrum herzuleiten, die quantitativ hervorragende Ergebnisse lieferte.

Ein Elektron bewege sich mit der Bahngeschwindigkeit v auf einer Kreisbahn vom Radius r , wie in Abbildung 1.11 skizziert. Die auf das Elektron wirkende Coulomb-Kraft beträgt

$$F = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}, \quad (1.20)$$

wobei ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante im Vakuum ist. Aufgrund dieser Kraft erfährt das Elektron eine nach innen gerichtete Kreisbeschleunigung, so daß

$$F = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r}. \quad (1.21)$$

Durch Umstellen von Gleichung (1.21) erhält man die kinetische Energie E_k des Elektrons

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}, \quad (1.22)$$

und die potentielle Energie E_p des Elektrons im Coulomb-Potential ist

$$E_p = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (1.23)$$

Damit gilt für die Gesamtenergie E :

$$E = E_k + E_p = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}. \quad (1.24)$$

Die potentielle Energie wird für ein unendlich weit vom Kern entferntes Elektron gleich null gesetzt, dieser Fall entspricht einem ionisierten Atom. Daher ist die Gesamtenergie negativ, wenn das Elektron sich im Feld des Atoms befindet, also in einem gebundenen Zustand. E ist dann die Bindungsenergie. Wir können nun Bohrs Quantentheorie und die klassische Physik verbinden, um das Wasserstoffspektrum zu erklären.

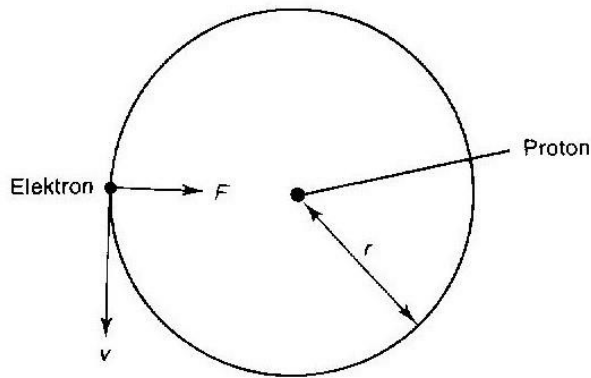


Abb. 1.11. Das Wasserstoff-Atom nach Rutherford und Bohr. Ein Elektron der Masse m und Ladung $-e$ kreist um ein Proton der Ladung $+e$.

Aus den Gleichungen (1.18) und (1.21) erhält man durch Umstellen nach v und Gleichsetzen den Bohrschen Atomradius r als Funktion von n :

$$r = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2}. \quad (1.25)$$

Welle-Teilchen-Eigenschaften von Elektronen und die de Broglie-Gleichung:

Aus: Rudden/Wilson, S. 14/15:

1.4 de Broglies Hypothese

Im Jahre 1924 erweiterte L. de Broglie diesen Dualismus um die Annahme, daß Materieteilchen, insbesondere Elektronen, sowohl Teilchen- als auch Welleneigenschaften zeigen. Eine erste experimentelle Bestätigung erfuhr diese Hypothese 1927 durch das Elektronenbeugungsexperiment von G. Davisson und H. Germer (Abbildung 1.6). Elektronen aus einem geheizten Draht D wurden durch eine geringe Spannung beschleunigt und trafen auf einen Nickel-Einkristall, senkrecht zu einer der Kristallflächen. Die Intensität der Elektronen wurde unter verschiedenen Streuwinkeln für Beschleunigungsspannungen zwischen 40 und 68 Volt gemessen. Die gestreuten Elektronen zeigten nicht ein diffuses Muster – was zu erwarten gewesen wäre –, sondern wohldefinierte Maxima und Minima, wie bei einem Beugungsbild. Die Maxima ließen sich durch die Annahme konstruktiver Interferenz erklären, d. h. durch Überlagerung der Elektronenwellen, die von den gleichmäßig angeordneten Nickelatomen gestreut wurden. Das ist ein ähnlicher Effekt wie bei der Röntgenstrahlbeugung, die in Kapitel 2 näher beschrieben wird.

Noch eindrucksvoller wurde Elektronenbeugung 1928 von G. P. Thomson und P. Reid demonstriert, die einen Strahl hochenergetischer Kathodenstrahlen

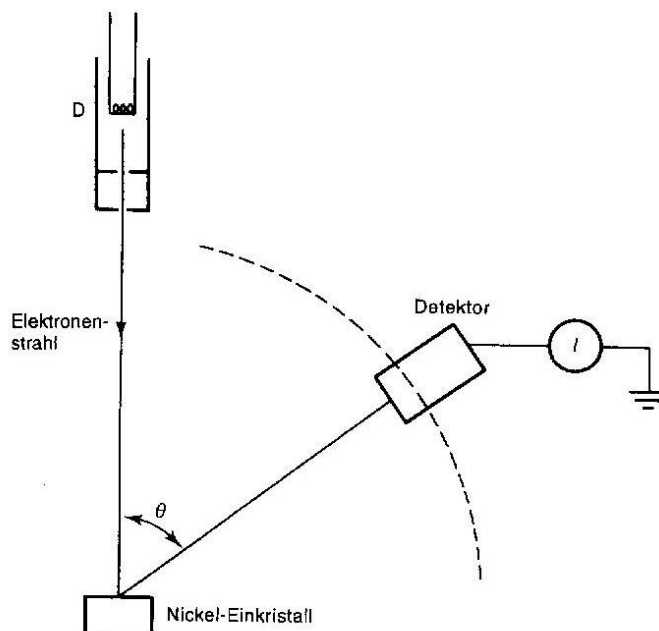


Abb. 1.6. Experimentelle Anordnung von Davisson und Germer zur Untersuchung der Elektronenbeugung. Der Detektor wird entlang der gestrichelten Linie um den Punkt des Kristalls gedreht, auf den der Elektronenstrahl trifft.

an dünnen Metallfolien streuten. Die Kathodenstrahlen wurden durch Spannungen bis zu 60 kV in einer Entladungsröhre erzeugt (Abbildung 1.7). Zum Nachweis diente eine Photoplatte hinter der Metallfolie. Diese zeigte ein deutliches Muster konzentrischer Ringe um ein zentrales Maximum. Ein solches Muster wird von zufällig orientierten, mikroskopischen Kristalliten in der Metallfolie erzeugt und sieht dem sehr ähnlich, das man aus Beugungsexperimenten mit Röntgenstrahlen nach der Pulvermethode erhält. Falls man die Geometrie des verwendeten Kristalls kennt, kann aus der Bragg-Bedingung die Wellenlänge der einfallenden Elektronen berechnet werden (vergleiche Seite 38).

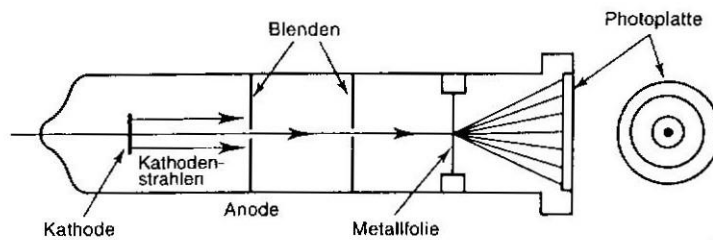


Abb. 1.7. Das Kathodenstrahlexperiment von Thomson und Reid zur Untersuchung der Elektronenbeugung an dünnen Metallfolien.

Aus diesen Experimenten ergab sich, daß Elektronen Welleneigenschaften besitzen und ihnen eine Wellenlänge zugeordnet werden kann:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}, \quad \text{de Broglie-Gl.} \quad (1.12)$$

$p = mv$ ist der Impuls des Elektrons. Für Photoelektronen läßt sich diese Formel leicht aus Einsteins Relativitätstheorie ableiten, auf die hier aber nicht näher eingegangen werden soll.

Davisson und Germer bestimmten die Wellenlänge der „de-Broglie-Elektronenwellen“ sowohl mit Gleichung (1.12) als auch mit der Braggschen Beugungsbedingung und erhielten mit $1,66 \cdot 10^{-10}$ bzw. $1,65 \cdot 10^{-10}$ m hervorragende Übereinstimmung zwischen beiden Werten, die für eine Beschleunigungsspannung von 54 V bestimmt wurden, bei der das Beugungsbild am klarsten zu erkennen war. Nach diesem Erfolg von de Broglies Hypothese versuchte man, die Welleneigenschaften auch für andere Teilchen als Elektronen nachzuweisen. Die Beugung von Atomen und Molekülen (z. B. Helium und Wasserstoff) gelang Stern und seinen Mitarbeitern 1939, auch für Neutronen glückte der Nachweis. Mittlerweile sind Elektronen- und Neutronenbeugung sowohl in der wissenschaftlichen Forschung als auch in der industriellen Anwendung weit verbreitet und ergänzen Untersuchungen mit Röntgenstrahlen.

1.4 Beispiele

In der LV „Festkörperelektronik“ wollen wir uns mit den Zusammenhängen zwischen den mikroskopischen Eigenschaften (Aufbau, Struktur, Wechselwirkungen im atomaren Bereich) und den makroskopischen Eigenschaften (Strom, Spannung, Polarisation, ...) beschäftigen. Dabei soll deutlich werden, wodurch diese Material- und Bauelemente-Eigenschaften begründet sind.

Einige Beispiele sollen im Folgenden gezeigt werden.

1.4.1 Elektrische Leitfähigkeit (Ohmsches Gesetz)

Aus: Rudden/Wilson, S. 89/90:

Sei \mathcal{E} der Betrag des angelegten Feldes, \bar{v}_E die Driftgeschwindigkeit der Elektronen aufgrund des Feldes, \bar{v}_T die mittlere thermische Geschwindigkeit und e/m die spezifische Ladung der Elektronen (Abbildung 3.3). Die Feldkraft auf ein Elektron ist $e\mathcal{E}$, also wirkt zwischen zwei Zusammenstößen die Beschleunigung

$$a = \frac{e\mathcal{E}}{m}.$$

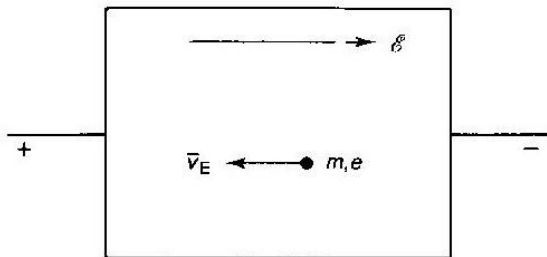


Abb. 3.3. Eine Ladung im homogenen elektrischen Feld

Bezeichnen wir mit τ die mittlere Flugdauer zwischen den Kollisionen, so ergibt sich – gemäß der Annahme, daß die Elektronen nach einem Zusammenstoß nur noch ihre thermische Geschwindigkeit besitzen – die mittlere Geschwindigkeit im Feld zu

$$\bar{v}_E = \frac{e\mathcal{E}}{m}\tau.$$

Da die mittlere thermische Geschwindigkeit \bar{v}_T in jeder Richtung null ist, enthält die Driftgeschwindigkeit \bar{v}_D nur den Feldanteil ($\bar{v}_D = \bar{v}_E$), daher gilt

$$\bar{v}_D = \frac{e\mathcal{E}}{m}\tau. \quad (3.1)$$

Bei n Elektronen pro Einheitsvolumen, die an der elektrischen Leitung teilnehmen, ist die Gesamtstromdichte J – also der Strom, der durch eine Einheitsfläche fließt – gleich dem Produkt aus Ladungsdichte $n \cdot e$ und der Driftgeschwindigkeit \bar{v}_D :

$$J = ne\bar{v}_D. \quad (3.2)$$

Wird \bar{v}_D gemäß Gleichung (3.1) ersetzt, erhält man das Ohmsche Gesetz:

$$J = \frac{ne^2\tau}{m}\mathcal{E}. \quad (3.3)$$

Diese etwas ungewohnte Form kann auf das bekannte $U = R \cdot I$ gebracht werden. Es wird definiert:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}, \quad (3.4)$$

σ ist die materialabhängige elektrische Leitfähigkeit, ihr Kehrwert ist der spezifische Widerstand:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{ne^2\tau}. \quad (3.5)$$

Für einen Draht mit Querschnittsfläche A , Länge l und Gesamtwiderstand R ist der spezifische Widerstand ρ gegeben durch

$$\rho = \frac{RA}{l}.$$

Nun benötigen wir noch

$$\mathcal{E} = \frac{U}{l} \quad \text{und} \quad J = \frac{I}{A},$$

um durch Einsetzen $U = R \cdot I$ zu erhalten. Darüber hinaus kann die Leitfähigkeit σ geschrieben werden als

$$\sigma = ne\mu, \quad (3.6)$$

indem eine neue Größe eingeführt wird:

$$\mu = \frac{\bar{v}_D}{\mathcal{E}} = \frac{e\tau}{m}.$$

Die *Beweglichkeit* μ ist definiert als mittlere Driftgeschwindigkeit, bezogen auf die angelegte Feldstärke. In der Theorie der Halbleiterbauelemente ist sie ein sehr wichtiger Begriff.

1.4.2 Zusammenhang zwischen elektrischer und thermischer Leitfähigkeit

WIEDEMANN und FRANZ haben im Jahr 1853 ein Gesetz aufgestellt, das den Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit σ und der Wärmeleitfähigkeit K herstellt:

$$\frac{K}{\sigma} = C_{WF} T.$$

Dabei ist T die Temperatur. Experimentell ermittelten sie für verschiedene Metalle eine mittlere Wiedemann-Franz-Konstante von

$$C_{WF} = 2,31 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}.$$

Betrachtet man das Elektronengas im Metall mit der kinetischen Gastheorie (z.B. Rudden/Wilson, S. 92/93), erhält man:

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

wobei k die Boltzmann-Konstante und e die Elementarladung sind. Für Raumtemperatur ergibt sich damit ein Wert für die Wiedemann-Franz-Konstante von:

$$C_{WF} = 1,22 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}.$$

Der ist zwar nur halb so groß wie der experimentell ermittelte, liegt jedoch in der gleichen Größenordnung. In Anbetracht der sehr vereinfachten Modellannahmen ist dies akzeptabel, da es Rückschlüsse auf die Vorgänge im atomaren Bereich zulässt.

1.4.3 Spezifische Wärme von Festkörpern

Aus: Rudden/Wilson, S. 6-8:

Dulong und Petit fanden bereits 1819 die empirische Regel, daß das Produkt aus Atomgewicht und spezifischer Wärmekapazität für alle Festkörper konstant ist. Bei Zimmertemperatur ergibt diese Regel für viele Materialien recht gute Ergebnisse, der Durchschnittswert für das Produkt beträgt $25,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (sogenannte molare Wärmekapazität oder Atomwärme). Allerdings gibt es einige bemerkenswerte Ausnahmen, zum Beispiel Bor, Silicium und Diamant, deren molare Wärmekapazität bei Zimmertemperatur $14,0$, $20,7$ bzw. $6,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ beträgt. Diese Materialien wurden intensiv untersucht, und es stellte sich heraus, daß sich

ihre molare Wärmekapazität stark mit der Temperatur ändert, bei Diamant sogar um den Faktor 2 zwischen 300 und 500 K. Viel wichtiger aber war, daß die molare Wärmekapazität aller Festkörper bei tiefen Temperaturen rasch abnimmt, wobei alle Kurven dieselbe Form besitzen und durch eine geeignete Anpassung der Temperaturskala fast zur Deckung gebracht werden können. Eine solch weitgehende Übereinstimmung mußte ihre Ursache in einem einfachen, allgemeinen Prinzip haben.

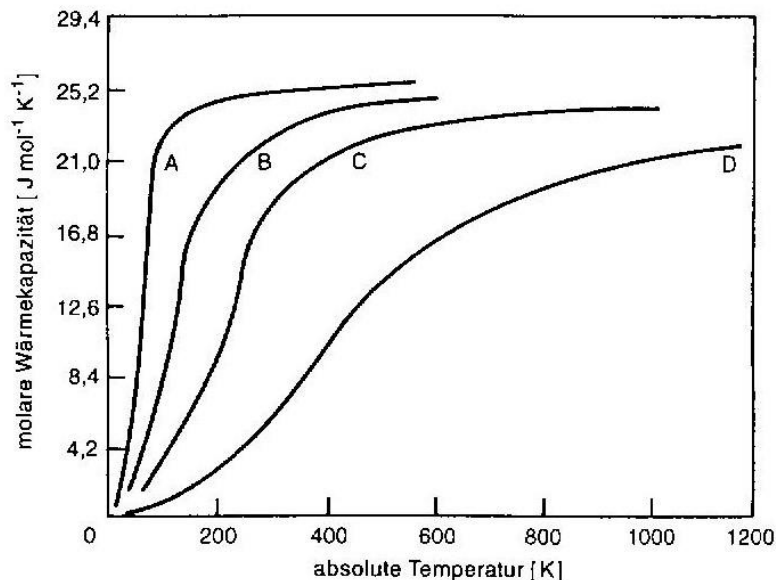


Abb. 1.2. Molare Wärmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur, A Blei, B Aluminium, C Silicium, D Diamant

Klassisch gesehen schwingen die Atome eines Festkörpers um bestimmte mittlere Gleichgewichtspositionen und verhalten sich demzufolge wie dreidimensionale harmonische Oszillatoren. Da die Atome fest an ihre Gleichgewichtspositionen gebunden sind, besitzen sie potentielle und kinetische Energie in allen drei Freiheitsgraden, und aus dem Prinzip der Gleichverteilung der Energie folgt für die gesamte innere Energie eines Festkörpers (pro Mol):

$$E = N_A \cdot \frac{6}{2} kT, \quad (1.6)$$

hierbei ist N_A die Avogadro-Konstante (Anzahl der Atome pro Mol) und k die Boltzmann-Konstante.

Damit gilt für die molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen

$$c_v = \frac{dE}{dT} = 3N_A k \quad (1.7)$$

oder $c_v = 3R$ ($R = N_A k$ ist die allgemeine Gaskonstante, $R = 8,32 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Dieses rein klassisch gewonnene Ergebnis ist unabhängig von der Temperatur und

weicht damit offensichtlich von den Beobachtungen ab, obwohl der so erhaltene Wert $c_v = 3R = 25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ gut mit den von Dulong und Petit gefundenen Gesetzmäßigkeiten übereinstimmt. Es war Einstein, der 1907 den klassischen Wert kT für die mittlere Energie eines Oszillators durch den Ausdruck $h\nu/[\exp(h\nu/kT) - 1]$ ersetzte, der aus der Planckschen Quantentheorie folgt. Nach dieser Formel

$$c_v = 3R \cdot \frac{\exp(h\nu/kT)}{[\exp(h\nu/kT) - 1]^2} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \quad (1.8)$$

nähert sich die Wärmekapazität für hohe Temperaturen asymptotisch $3R$ und fällt bei tiefen Temperaturen rasch ab. Sie ergab gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie bis auf den Bereich tiefster Temperaturen, aber diese Diskrepanz konnte schließlich durch P. Debye im Jahre 1912 beseitigt werden. Während in Einsteins Festkörpermodell jedes Atom so betrachtet wird, als würde es unabhängig von seinen Nachbarn schwingen, legte Debye seinem Modell einen ausgedehnten, elastischen Körper zugrunde, in dem sich die innere Energie nicht mehr aus den Schwingungen der einzelnen Atome ergibt, sondern aus elastischen, stehenden Wellen. Deren Energie ist – ganz analog zu den elektromagnetischen Wellen in einem Hohlraum – wiederum in Einheiten von $h\nu$ gequantelt, wie bei den Photonen. Die Quanten der Vibrationsenergie in einem Festkörper werden *Phononen* genannt (in Kapitel 2 wird näher darauf eingegangen). Phononen bewegen sich mit Schallgeschwindigkeit durch den Festkörper, da Schallwellen ebenfalls elastische Wellen sind. Debye setzte für die mittlere Energie der stehenden Welle den gleichen Wert an wie Einstein, erhielt aber nur einen begrenzten Bereich erlaubter Frequenzen unterhalb einer Maximalfrequenz ν_{\max} . Deren Wert ist mit der Teilchendichte im Festkörper verknüpft. Diese Maximalfrequenz kann dadurch erklärt werden, daß im Festkörper elastische Wellen mit einer Wellenlänge kleiner als der Atomabstand physikalisch nicht sinnvoll sind. Obwohl Debyes Modell nicht universell anwendbar ist, führte es hier zu einer exzellenten Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

Abschließend sollte noch folgende Tatsache erwähnt werden: Wenn das Plancksche Wirkungsquantum – und damit die Energie der einzelnen Quanten – gegen null ginge, so daß Energiewerte sich stetig ändern könnten, dann ließe sich die mittlere Energie eines Oszillators schreiben als

$$\bar{E} = h\nu \left[1 + \frac{h\nu}{kT} + \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 + \dots - 1 \right]^{-1}$$

und wegen $h\nu \ll kT$

$$\bar{E} = h\nu \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^{-1} = kT.$$

Dies entspricht der klassischen Gleichverteilung. Mit der gleichen Argumentation würde Gleichung (1.8) ebenfalls das klassische Ergebnis $c_v = 3R$ liefern.

Aufgaben zu Kapitel 1:

Aufgabe 1.1: Lambda-Sonde:

Warum heißt die Lambda-Sonde überhaupt Lambda-Sonde? Was ist Lambda?
Warum zeigt die Breitband-Lambda-Sonde bessere Eigenschaften als die einfache Lambda-Sonde?

Aufgabe 1.2: Elektronengeschwindigkeit

Berechnen Sie den Radius r und die Elektronengeschwindigkeit für die erste BOHRsche Bahn ($n = 1$)!

Aufgabe 1.3: Kräfte am Elektron

Vergleichen Sie die COULOMB-Kraft zwischen Elektron und Atomkern im Wasserstoff (ein Elektron, ein Proton) mit der Gravitationskraft zwischen Elektron und Proton.

Aufgabe 1.4: Materiewellenlänge von Elektronen

Berechnen Sie die Materiewellenlänge λ_e von Elektronen, die nach dem Ausdruck aus einer Katode eine Potenzialdifferenz von $U = 100$ V durchlaufen haben. Die effektive Masse des Elektrons sei die Elektronenmasse. Vergleichen Sie die Materiewellenlänge λ_e mit der Gitterkonstanten von Kristallen, die in der Größenordnung von $d \approx 0,5$ nm liegt.