

5.3.3. Das reale Elektronengas (in der Vorlesung nicht behandelt, nicht prüfungsrelevant; weiter bei 5.3.4.)

5.3.3.1. Periodische Randbedingungen

Im folgenden soll die Wechselwirkung der Elektronen mit den Ionen des Wirtsgitters Berücksichtigung finden. Wir betrachten die Elektronenbewegung zunächst wieder in einem eindimensionalen Kristall der Länge L . In diesem können sich die Elektronen sowohl nach rechts als auch nach links bewegen. Die entsprechenden Ausdrücke für die Materiewellen lauten $\Psi_{\pm} = \Psi_0 \sin(kx \pm \omega t)$.

Um die Vorgänge etwas übersichtlicher zu gestalten, mögen die Leiterenden miteinander verbunden werden zu einem Ring mit dem Umfang L . Darin laufen die Elektronen als Wellen jeweils rechts oder links herum. Da sie als harmonische Wellen endlos sind, interferieren sie mit sich selbst. Hierbei löschen sich nur solche Wellen nicht aus, deren Wellenlängen Teiler von L sind, die also eine periodische Randbedingung erfüllen:

$$\Psi = \Psi_0 \sin(kx - \omega t) = \Psi_0 \sin(k(x + L) - \omega t) \quad .$$

Beginnend mit der größten Wellenlänge $\lambda_1 = L$ sind auf Abb. 5.25. hierzu Beispiele gegeben.

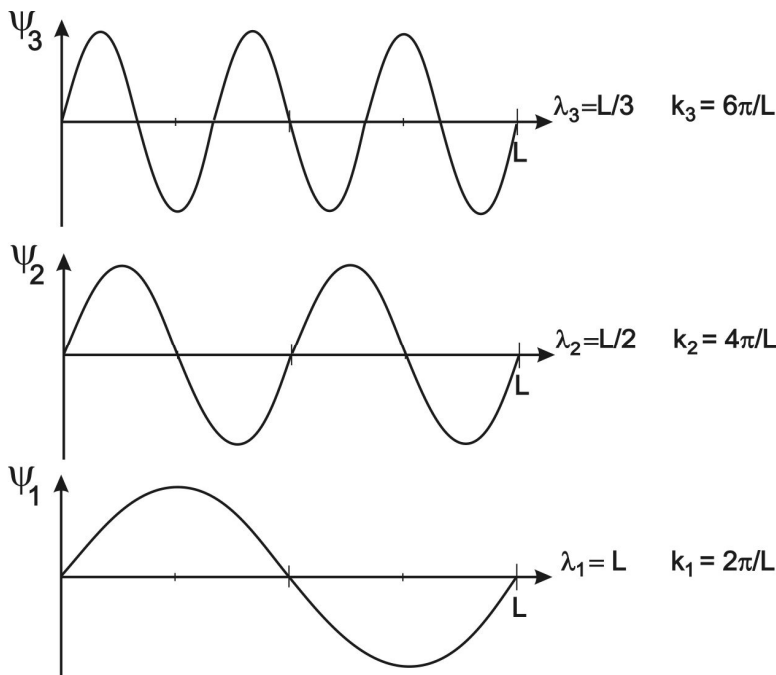


Abb. 5.25. Wellenfunktionen einer eindimensionalen Elektronenbewegung der Periodizität L .

Infolge Interferenz kommt es zur Auslöschung von solchen Wellen, deren Wellenlänge von L/n unterschiedlich ist. Derartige Zustände sind nicht stabil und können von Elektronen somit nicht angenommen werden.

Die Werte der kinetischen Energie dieser *erlaubten Zustände* sind wieder leicht zu berechnen. Allerdings ergeben sich durch die veränderten Randbedingungen bezüglich der Periodizität der Wellen andere Werte als beim vorher behandelten Potentialtopf. Da jetzt zwischen hin- und rücklaufenden Elektronen unterschieden wird, gehören zu jedem Energiewert E_n zwei Zustände, die durch unterschiedliche Impulse $p_{\pm} = \frac{h}{L}(\pm n)$ gekennzeichnet sind

Energien des 1D – Elektronengases
mit periodischen Randbedingungen

$$E_n = \frac{h^2}{2mL^2} n^2 \text{ mit } n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

(5.24)

Da der Elektronenzustand durch den Impuls (Wellenzahl) sowie den Elektronenspin (Eigendrehimpuls) festgelegt ist, gehören zu einem Energiewert E_n nach diesem Modell 4 verschiedene Elektronenzustände. Für eine große Elektronenzahl gilt $n_F = N/4$. Man kann sich leicht davon überzeugen, dass sowohl für die Fermi-Energie E_F als auch die Zustandsdichte D die gleichen Ausdrücke (5.16) bzw. (5.18) gelten wie oben für das Elektron im Potentialtopf abgeleitet.

Die durch Glg. 5.24 ausgedrückten Verhältnisse beim eindimensionalen Elektronengas sind in Abb. 5.26 veranschaulicht.

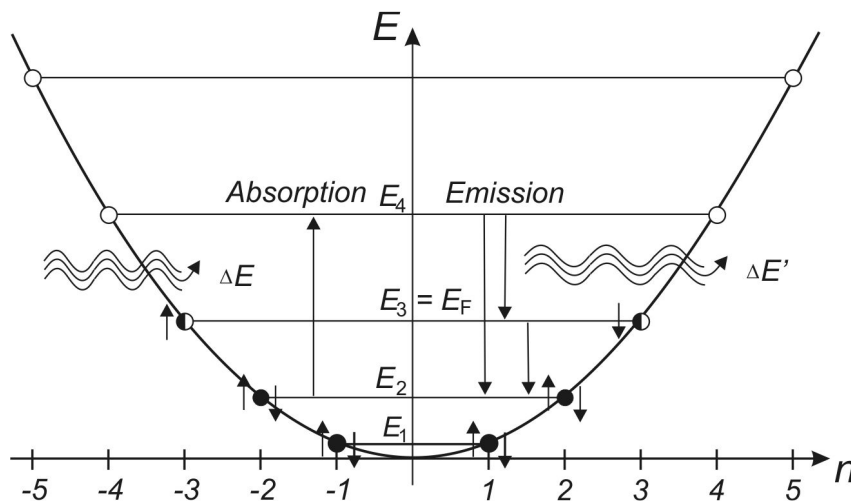


Abb.5.26 Energieniveaus des eindimensionalen freien Elektronengases mit periodischen Randbedingungen. Die schwarz eingezeichneten Positionen stellen besetzte Zustände dar. Je Energieniveau existieren 4 Zustände, die durch unterschiedliche Richtungen des Elektronenspins sowie des Impulses charakterisiert werden. Die Energie des bei 0 K höchsten besetzten Zustandes heißt *Fermi-Energie*.

5.3.3.2. Energiebänder

Im folgenden soll die Wechselwirkung der Elektronen mit den Ionen berücksichtigt werden. Somit wird in der Gesamtenergie neben der Kinetischen Energie ein Beitrag der Potentiellen Energie berücksichtigt. Da sich Elektronen und Ionen wechselseitig anziehen, liefert die Potentielle Energie einen negativen Beitrag. Von besonderer Wichtigkeit ist, dass dessen Größe unter bestimmten Bedingungen sowohl von der Wellenlänge als auch der Phasenlage der Wellenfunktion bezüglich des Gitters abhängt. Besonders augenscheinlich wird dieser Umstand bei einer Wellenlänge von $\lambda=2a$ (a -Gitterkonstante), s. Abb. 5.27.

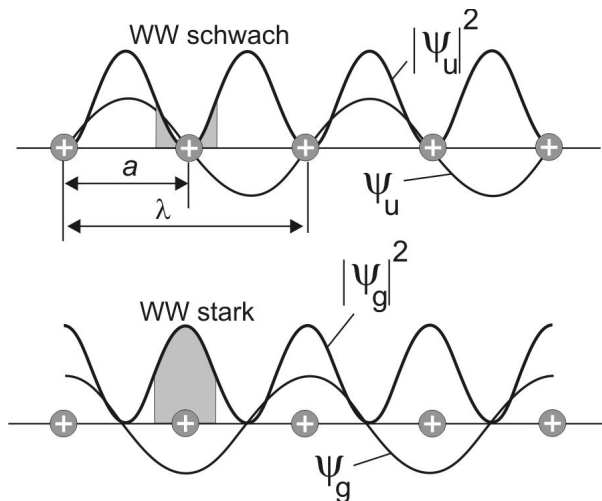


Abb. 5.27 Gerade, ungerade Wellenfunktionen und deren Wahrscheinlichkeitsdichten

Bei Wellenlängen $\lambda = 2a$ kann man zwischen geraden und ungeraden Wellenfunktionen unterscheiden. Die ungerade WF weist an den Orten der Ionen Knoten auf, die gerade Schwingungsbäuche. Die unterschiedlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen in der Nähe der Ionen (graue Flächen) bewirken unterschiedliche Wechselwirkungsenergien ($W_{\text{pot}} \approx 1/r$) trotz gleicher Wellenlänge und somit gleicher kinetischer Energien. Dies führt zu einem *Sprung* der Funktion $E(k)$ bei $k = \pm \pi/a$. Ganz ähnliche Betrachtungen lassen sich für Wellen mit Wellenzahlen $k = \pm n\pi/a$ (mit n -ganze Zahl) anstellen

Wie aus Abb.5.27 ersichtlich, führt eine Phasenverschiebung der Elektronenwelle um $\lambda/4$ dazu, dass die Potentielle Energie, also die Wechselwirkungsenergie von Elektron und Ionen, einen anderen Wert annimmt. Für eine Wellenlänge mit $k = \pi/a$ existieren somit zwei unterschiedliche Werte der Gesamtenergie. Addiert man den Beitrag der Potentiellen Energie zur Funktion der Kinetischen Energie $E(k)$ von Abb.5.26 ergibt sich ein Kurvenverlauf, der durch *Energielücken* bei Wellenzahlen $k = \pm n\pi/a$ gekennzeichnet ist. Es sind dies Bereiche von Energien, für die es keine Elektronenzustände gibt, die Zustandsdichte also verschwindet. Diese Bereiche werden auch *verbotene Zonen* genannt, dazwischen liegende *erlaubte Bereiche* bilden die *Energiebänder*.

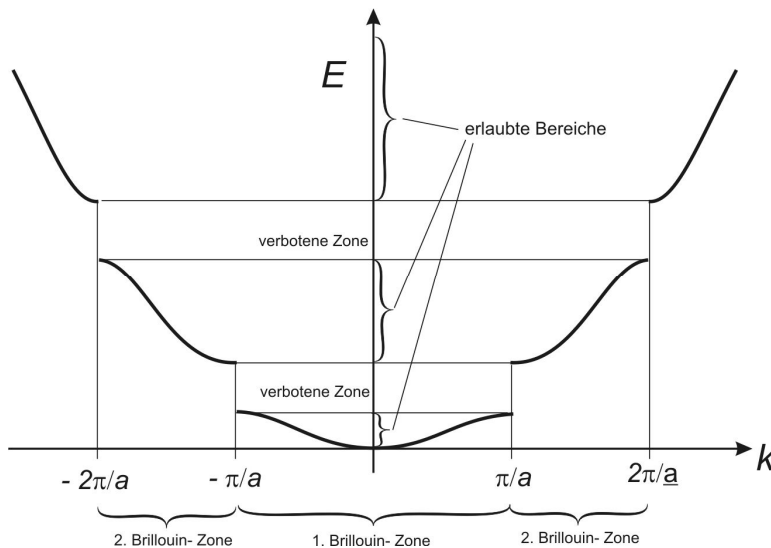


Abb. 5.28 Erweitertes Zonenschema für das 1D-Elektronengas

Dargestellt sind die untersten drei Energiebänder. Die Zustände mit Beträgen der Wellenzahlen zwischen Null und π/a bilden das tiefste Energieband. Man bezeichnet diesen Bereich als 1. BRILLOUIN⁶¹sche Zone. Zwischen diesen Zuständen und denen mit Wellenzahlbeträgen zwischen π/a und $2\pi/a$ (diese gehören zur 2. Brillouin'schen Zone) klafft eine Energielücke, also ein Bereich von Energien, die von Elektronen nicht angenommen werden können.

Bei der Lösung mancher Probleme ist es hilfreich, den Inhalt höherer in die erste Brillouin-Zone zu überführen (z.B. kann ein Elektron bei einem Stoß vom Gitter leicht einen Impuls mit dem Wellenvektor k aufnehmen). Diese Darstellung bezeichnet man als *Reduziertes Zonenschema*. Ebenso wie das erweiterte Zonenschema ist es bezüglich einer Umkehr des Vorzeichens der Wellenzahl (bzw. des Wellenzahlvektors beim zwei- oder dreidimensionalen Gitter) symmetrisch. Aus diesem Grund wird bei mehrdimensionalen Gittern das Zonenschema für unterschiedliche Raumrichtungen dargestellt. Die Richtung des Wellenzahlvektors wird gewöhnlich mit den sogenannten *Millerschen Indizes* bezeichnet. Es handelt sich hierbei um ganze Zahlen, die als Koordinaten eines Richtungsvektors betrachtet werden können. [100] bezeichnet die Richtung der Körperkante eines Würfels, [110] und [111] Richtungen einer Flächen- bzw. Raumdiagonale. Da der Kristall in unterschiedlichen Richtungen unterschiedliche Periodizitäten aufweist, ergeben sich unsymmetrische Darstellungen, s. Abb. 5.29.

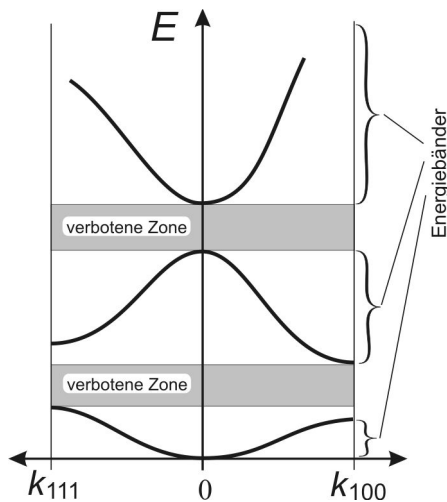


Abb. 5.29 Reduziertes Zonenschema für das 3D-Elektronengas
Qualitativ dargestellt sind die untersten drei Energiebänder eines räumlichen Gitters.

5.3.3.3. Zahl der Quantenzustände in einem Band

Zunächst betrachten wir wieder einen linearen Kristall, bestehend aus einer Kette von gleichartigen Atomen im Abstand a . Sei N die Anzahl der primitiven Elementarzellen und somit $L=Na$ die Länge des Kristalls. Werden über die Länge L wieder periodische Randbedingungen wie unter 5.3.3.1. angewendet, sind die erlaubten Werte der Wellenzahl k eines Elektrons in der ersten Brillouin-Zone

$$k = \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \pm \frac{6\pi}{L}; \dots; \pm \frac{N\pi}{L}, \text{ was genau } N \text{ verschiedene Wellenzahlen ergibt. Da man noch die}$$

beiden Spineinstellungen zu berücksichtigen hat, ergibt sich die Zahl von genau $2N$ Quantenzuständen in einem Energieband. Dieses Ergebnis gilt auch für den dreidimensionalen Kristall.

⁶¹ Leon BRILLOUIN (1889-1969), franz. Physiker, Schüler von Marie Curie, Brillouin-Streuung, Paramagnetismus

Enthält jede primitive Elementarzelle ein einwertiges Atom, so ist das Band gerade halb besetzt. Enthält die primitive Elementarzelle zwei Valenzelektronen (entweder je eines von zwei einwertigen Atomen oder zwei Valenzelektronen von einem zweiwertigen Atom je EZ), so ist das Band genau voll besetzt.

5.3.3.4. Metalle und Isolatoren

Ist das höchste Band voll besetzt und zudem durch eine Energielücke vom nächst höheren Band getrennt, ist der Kristall ein Isolator. Ein äußeres elektrisches Feld kann keinen Stromfluss verursachen. Da alle Quantenzustände besetzt sind (zu jedem Elektron mit k existiert eines mit $-k$), kann der Gesamtimpuls der Elektronen nicht geändert werden. Dies steht in krassem Unterschied zu den Verhältnissen bei freien Elektronen. Nur mit einer sehr hohen Spannung könnte durch Zerstörung der elektronischen Struktur ein Stromfluss bewirkt werden.

Eine Bedingung dafür, dass ein Kristall ein Isolator ist, besteht in der geraden Anzahl der Elektronen in der primitiven Einheitszelle. Ist diese erfüllt, muss noch untersucht werden, ob sich die Bänder eventuell energetisch überlappen oder nicht. Bei Bandüberlappung ergeben sich statt eines vollen Bandes mehrere teilbesetzte und damit Metallcharakter.

Da die Alkalimetalle ebenso wie die Edelmetalle ein Valenzelektron je primitiver Elementarzelle besitzen, ist ihr Metallcharakter offensichtlich. Die Erdalkalimetalle besitzen dagegen zwei Valenzelektronen je primitiver Elementarzelle, könnten somit Isolatoren sein. Jedoch überlappen ihre Bänder, was zu (allerdings nicht sehr ausgeprägten) metallischen Eigenschaften führt.

Diamant, Germanium und Silizium sind vierwertig und zu je zwei Atomen in einer primitiven Elementarzelle enthalten. Da ihre Bänder nicht überlappen, sind sie Isolatoren. Warum man aber bei Germanium und Silizium von Halbleitern spricht, wird im folgenden Abschnitt erklärt.

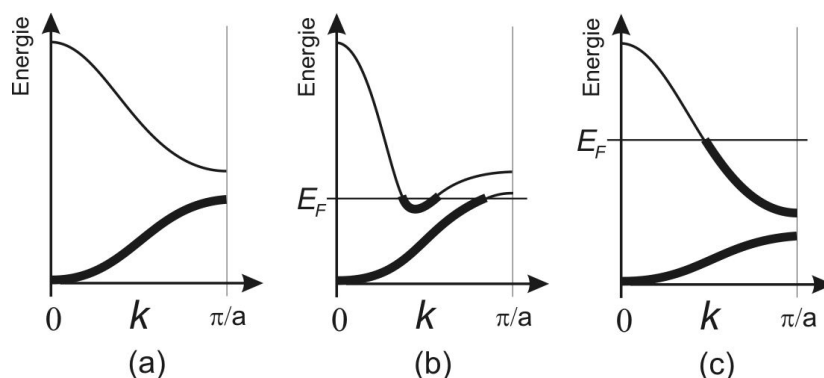


Abb. 5.30 Bandstrukturen

Es sind jeweils die beiden höchsten Energiebänder dargestellt für

(a) Isolator

(b) Metall durch Bandüberlappung

(c) Metall durch Elektronenkonzentration
Durch dickere Linien sind die besetzten Zustände gekennzeichnet, deren Obergrenze wird durch die Fermi-Energie gebildet.

Übungen

5.1.* In einem eindimensionalen Leiter der Länge $L = 1$ nm befinden sich 5 Elektronen. Berechnen Sie nach dem Modell des „1-D-Potentialtopfes“ die Werte der unteren 3 Energieniveaus und geben Sie die Lage des Fermi-Niveaus an! Durch Einstrahlung einer möglichst niederfrequenten Elektromagnetischen Welle soll ein Elektron auf ein höheres Energieniveau gebracht werden. Zwischen welchen beiden Niveaus findet dieser Übergang statt und welche Wellenlänge ist hierzu notwendig?

Lösung: Nach dem Modell des Potentialtopfes steht für die Bewegung der 5 Elektronen ein linearer Bereich von 1 nm Länge zur Verfügung. Mögliche Energiewerte für die Elektronen sind nach Glg. 5.15

$$E_n = \frac{h^2}{8mL^2} n^2 \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Setzt man die gegebenen Größen ein, so erhält man für den unteren Energiewert $E_1 = 5,9 \cdot 10^{-20}$ Ws. Analog für $E_2 = 24 \cdot 10^{-20}$ Ws und $E_3 = 54 \cdot 10^{-20}$ Ws.

Nach dem Pauli-Prinzip müssen sich die Elektronen innerhalb eines Systems in mindestens einem Merkmal unterscheiden. Da der Zustand eines Elektrons neben der Energie noch von der Projektion des Spins auf ein äußeres Feld (in Feldrichtung oder entgegen gerichtet), sind je Energiewert 2 Plätze vorhanden. Somit sind die unteren beiden Niveaus voll besetzt mit je zwei Elektronen, das dritte Energieniveau ist nur mit einem Elektron besetzt. Das ist somit auch das Fermi-Niveau.

Jetzt soll mit möglichst geringer Energiezufuhr ein Elektron auf ein höheres Niveau gehoben werden. Da wegen der quadratischen Abhängigkeit von der Energiequantenzahl n die Abstände benachbarter Energieniveaus mit

wachsenden n größer werden, finden niederenergetische Übergänge zwischen den niedrigsten Niveaus statt. Da E_2 gefüllt und darüber E_3 einen freien Platz aufweist, kann mit $\Delta E = E_3 - E_2$ ein Übergang angeregt werden. Hierzu muss ein Lichtquant $\Delta E = h f = h c / \lambda$ eingestrahlt werden. Die hierzu benötigte Wellenlänge ergibt sich zu $\lambda = 660 \text{ nm}$. Das ist tief rotes Licht

5.3.4. Ableitung des Bändermodells durch Analogiebetrachtung

Nach dem BOHR⁶²schen Atommodell bewegen sich die Elektronen auf diskreten Bahnen um den Atomkern. Jedem dieser Bahnen (sog. *Zustände*) entspricht eine bestimmte Energie (auch *Energieniveau*). Nach dem Prinzip der Energieminimierung werden von den Elektronen vorwiegend die unteren Zustände besetzt. Darüber gibt es weitere, meist unbesetzte Zustände, in die Elektronen durch Energiezufuhr angeregt werden können. Werden nun zwei gleichartige Atome in räumliche Nachbarschaft gebracht, können sich ihre Elektronenbahnen berühren oder durchdringen. Da Elektronen nicht zwischen beiden Atomkernen unterscheiden können, werden sie Bahnen um beide Kerne ausbilden.

Betrachten wir je ein Elektron von jedem Atom im jeweils gleichen Zustand. Man sollte erwarten, dass diese beiden Elektronen der nun kontaktierten Atome auch gleiche Energien aufweisen. Es zeigt sich aber eine kleine Energiedifferenz zwischen beiden Elektronen, eine sog. Aufspaltung, die durch die Wechselwirkung der Elektronen verursacht wird. Diese ist gleich mehrfacher Art. Zunächst sind Elektronen geladene Teilchen, stoßen sich also ab, zum anderen gilt das *Pauli-Prinzip*, welches verbietet, dass zwei oder mehrere Elektronen den gleichen Zustand besetzen. Man kann sich die Energieaufspaltung leicht an einem System gekoppelter mechanischer Pendel veranschaulichen.

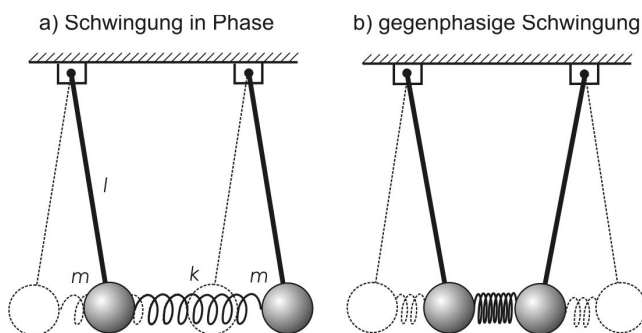


Abb. 5.31 Eigenschwingungen gekoppelter Pendel
Zwei durch eine Wendelfeder gekoppelte gleichartige Pendel zeigen zwei unterschiedliche Schwingungsfrequenzen für die a) *in phase* und b) *out of phase* Schwingungen

Bekanntlich hat ein mathematisches Pendel der Länge l die Schwingungsfrequenz $f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{g}{l}}$. Ver-

bindet man beide Punktmassen m zweier gleichartiger Pendel durch eine Feder der Kraftkonstanten k , werden zwei unterschiedliche Frequenzen beobachtet. Schwingen beide Pendel im Gleichtakt (*in phase* s. Abb. 5.31 a), stimmt die gemessene Frequenz mit der Frequenz f_0 der ungekoppelten Pendel überein. Werden beide Pendel gegenphasig ausgelenkt, so erhält man infolge der jetzt wirksam werden-

den Deformation der Koppelfeder eine höhere Frequenz $f_1 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{g}{l} + \frac{2k}{m}}$ der *out of phase*-Schwin-

gung, s. Abb. 5.31 b). Würde man ein drittes gleichartiges Pendel ankoppeln, führte dies zu drei unterschiedlichen Frequenzen. Bei N gekoppelten Pendeln gibt es dann auch N unterschiedliche Frequenzen. Der gleiche Effekt tritt bei der Elektronenbewegung auf. Bei einer linearen Kette von N Atomen spaltet jedes Energieniveau der Elektronen in N unterschiedliche Niveaus auf. Berücksichtigt man die beiden unterschiedlichen Einstellmöglichkeiten des Elektronenspins, ergibt sich aus dem Pauli-Prinzip, dass diese N Energieniveaus Platz bieten für maximal $2N$ Elektronen. Makroskopische Festkörper bestehen aus einer ungeheuren Anzahl (etwa 10^{23}) von Atomen. Dementsprechend groß ist die Anzahl der Zustände, in welches jedes Energieniveau der Elektronenhülle eines isolierten Atoms aufspaltet. Die Gesamtheit der so durch Aufspaltung erzeugten Zustände wird deshalb als *Energieband* bezeichnet. Im dreidimensionalen Festkörper, der aus N *Elementarzellen* gebildet wird, beinhaltet jedes Energieband $2N$ Zustände. Die unteren Energiebänder entstehen durch die Aufspaltung der Zustände von Elektronen

⁶² Nils Henrik David BOHR (1885-1962), dän. Physiker; Atommodell, Korrespondenzprinzip, Komplementaritätsprinzip, (1922 NP)

innerer Schalen. Da diese vergleichsweise dicht am Atomkern verlaufen, wechselwirken diese Elektronen nur schwach mit denen benachbarter Atome. Folglich ist deren Aufspaltung geringer als die der Valenzelektronen bzw. der noch höher liegenden Zustände. Zwischen den Energiebändern gibt es Bereiche ohne Energieniveaus. Diese Bereiche werden als *verbotene Zonen* bezeichnet, deren Abstand als *Energie- oder Bandlücke*. Bei höheren Energiebändern können sich Bänder überlagern, dann fehlt zwischen ihnen die verbotene Zone, man bezeichnet diesen Fall mit *Bandüberlappung*.

Da die Elektronen danach trachten, die energetisch niedrigsten Zustände zu besetzen, sind bei einer geraden Anzahl von Elektronen je Elementarzelle die untersten Bänder voll besetzt, darüber liegende leer. Bei einer ungeraden Anzahl von Elektronen je Elementarzelle ist das oberste besetzte Band gerade halb voll.

Wird an den Kristall ein elektrisches Feld angelegt, wirkt auf die Elektronen die Feldkraft und beschleunigt sie. Dadurch erfahren die Elektronen eine Energiezufuhr und besetzen etwas höhere Plätze. Dies ist jedoch nur dann möglich, wenn diese Plätze frei sind. Dies ist im nur halb gefüllten Band stets der Fall. Die so angeregten Elektronen transportieren ihre Ladung durch den Kristall, der sich somit als elektrischer Leiter erweist. Das halb gefüllte oberste Energieband ist das Leitungsband. Diese Bandstruktur ist charakteristisch u.a. für die Metalle der ersten Hauptgruppe des Periodensystems.

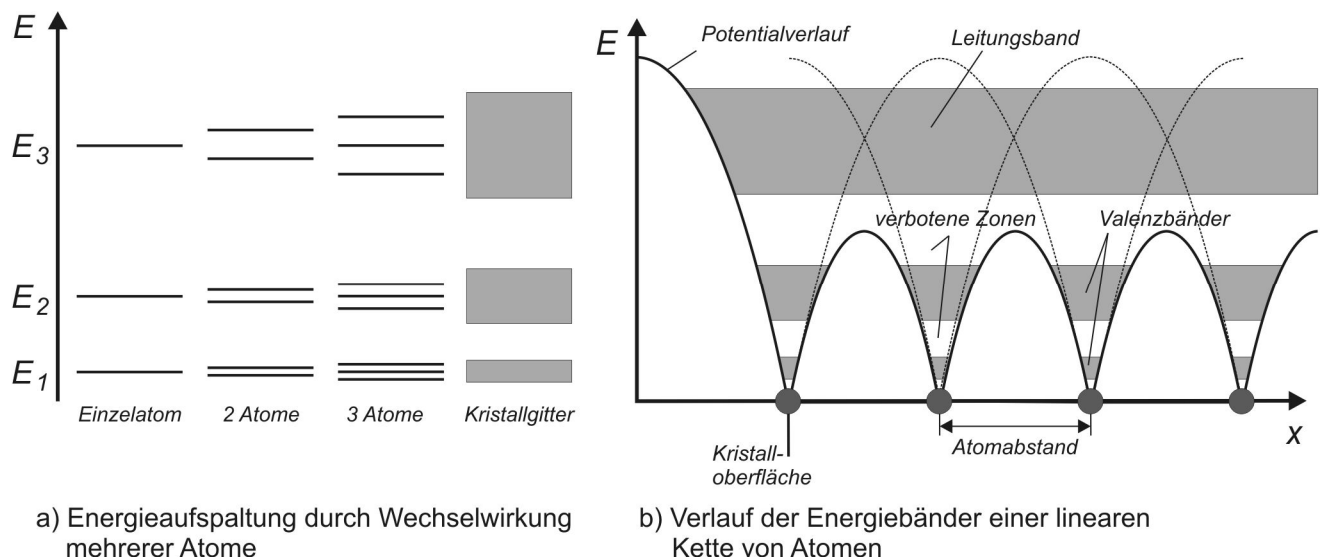
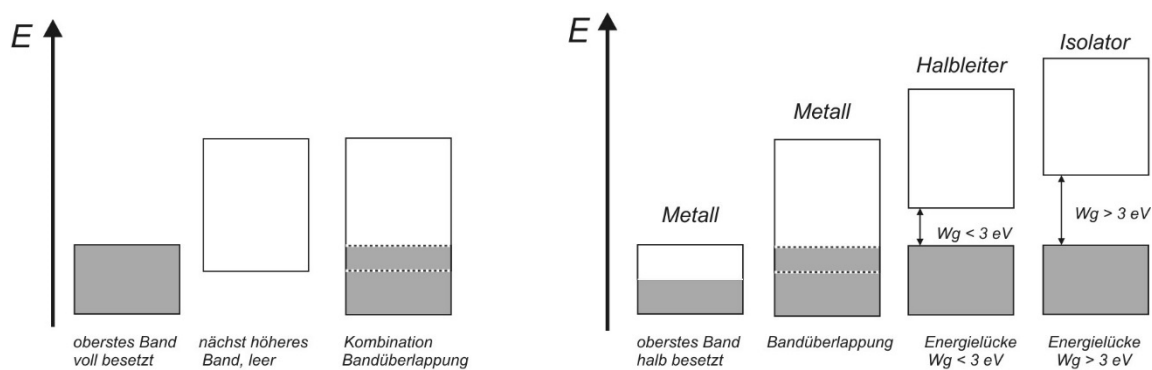


Abb. 5.32 Energieaufspaltung und Entstehung von Energiebändern

In a) ist die Aufspaltung der Elektronenenergien eines Einzelatoms infolge Wechselwirkung mit anderen Atomen verdeutlicht. In b) ist als Potentialverlauf die Überlagerung der Coulomb-WW benachbarter Kerne mit Elektronen dargestellt. Die Elektronen in den energetisch niedrigen Zuständen (*Valenzbänder*) sind durch diesen Potentialverlauf an die Nachbarschaft der Kerne gebunden. Zustände mit höheren Energien sind delokalisiert. Die Elektronen bewegen sich in diesem *Leitungsband* ungehindert durch das Kristallgitter

Bei einer geraden Anzahl von Elektronen sind die Energiebänder voll besetzt, die Elektronen können keine Energie aufnehmen, werden somit durch eine angelegte Spannung nicht beschleunigt, da diese Energiezufuhr nicht ausreicht, die Bandlücke W_g zu überwinden. Es ist zunächst notwendig, durch weitere Energiezufuhr Elektronen in das leere Leitungsband anzuregen. Das ist durch thermische Schwingungen möglich oder durch Einstrahlung von Licht. Die Energie der Gitterschwingungen ist von der Größe kT und tritt gegen die Breite der verbotenen Zone an. Offensichtlich ist bei 0 K keine thermische Anregung möglich, das System ist ein *Isolator*. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Wahrscheinlichkeit thermischer Anregung von Elektronen jedoch zu und damit die Leitfähigkeit. Diese bleibt jedoch deutlich hinter derjenigen von Metallen zurück, man nennt solche Stoffe *Halbleiter*.

Bei gerader Elektronenzahl je Elementarzelle kann metallische Leitfähigkeit auch durch Bandüberlappung entstehen. Dies trifft für Nebengruppenelemente zu.



a) Entstehung eines teilweise besetzten Bandes durch Überlappung eines vollen und eines leeren Bandes

b) Bandstruktur und Leitfähigkeit

Abb. 5.33 Bandstrukturen

Die Elektronenkonzentration und Anordnung der Bänder ist für den Charakter eines Stoffes (Metall, Halbleiter, Isolator) ursächlich.