

8.3.2 Direkte und indirekte Band-Band-Übergänge

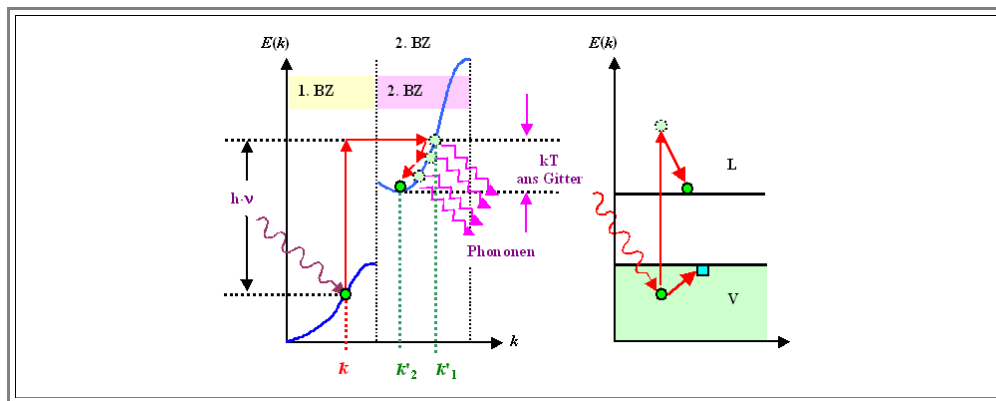
Energieerhaltung beim Band-Band-Übergang

Wir betrachten jetzt nur noch **Halbleiter**. Sie unterscheiden sich von Isolatoren zunächst **nur** durch die Möglichkeit, daß die bei Raumtemperatur verfügbare thermische Energie $(k_B T)_{RT} \approx 1/40 \text{ eV}$ ausreicht, um einigen wenigen Elektronen den Sprung vom (vollen) Valenzband ins (leere) Leitungsband zu ermöglichen.

- Der Übergang von Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband sowie der umgekehrte Prozeß, der Übergang von Elektronen im Leitungsband zu freien Plätzen im Valenzband, sogenannte **Band-Band-Übergänge**, sind also unmittelbar verantwortlich für die elektrische Leitfähigkeit der Halbleiter. Wir müssen sie etwas näher betrachten.
- Jeder solcher Übergang bedeutet einen Wechsel von einem Zustand mit einem Wellenvektor $\mathbf{k}_1$ zu einem neuen Zustand mit einem Wellenvektor $\mathbf{k}_2$. Dabei ändern sich **Energie** und **Impuls** des Elektrons.
- Da aber der Energie- und der Impulserhaltungssatz auch in der Quantentheorie gelten, müssen wir uns mit den damit verbunden Konsequenzen beschäftigen.

Wir betrachten zunächst den **Energieerhaltungssatz**. Der Klarheit halber nehmen wir **Photonen**, also Licht, mit der eindeutig definierten Energie $E_{\text{Photon}} = h \cdot \nu$, um Elektronen aus dem Valenz- ins Leitungsband zu lupfen.

- Das Photon trifft ein Elektron irgend"wo" im Valenzband unseres Halbleiters. Das "wo" bezieht sich dabei sowohl auf den Ort im Ortsraum als auch im $\mathbf{k}$ -Raum. In der folgenden Zeichnung hat das "getroffene" Elektron den Zustand $\mathbf{k}$; damit ist alles über den Zustand "vorher" gesagt:



- Für den Zustand "danach" gibt es nun zwei Möglichkeiten:
 - 1.) Die Energie des Photons **reicht aus**, um das Elektron mindestens bis zur Unterkante des nächsthöheren Bandes zu heben.
 - 2.) Die Energie des Photons reicht dafür **nicht** aus.
- Eine weitere Möglichkeit gibt es nicht, da das untere Band das Valenzband und also komplett gefüllt ist; freie Plätze stehen nur im oberen Band (dem Leitungsband) zur Verfügung.
- Zur **ersten** Möglichkeit: Falls die Photonenenergie groß genug ist, um das Elektron mindestens bis zur Unterkante des nächsthöheren Bandes zu heben, wird das mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auch passieren.
 - Im obigen $E(\mathbf{k})$ -Diagramm gibt es aber bei der Energie $h\nu$ über dem Start-Zustand $\mathbf{k}$ gar keinen Zustand; wir müssen das Elektron also in den energetisch passenden Zustand in der **2. BZ** "transferieren" (roter Pfeil nach rechts). Dadurch hat das Elektron dann einen anderen (größeren) Wellenvektor.
 - Das Elektron "sitzt" also nun im Zustand $\mathbf{k}'_1$ im sonst leeren Leitungsband. Da es nun für unser Elektron jede Menge freie Plätze bei kleineren Energien gibt, wird es nicht lange auf seinem ersten Platz bleiben, sondern sich von Platz zu Platz "nach unten" sinken lassen, bis es das Energieminimum des Leitungsbandes bei $\mathbf{k}'_2$ erreicht hat; angedeutet durch die kleinen roten Pfeile nach unten.
 - Die Überschußenergie geht dabei portionsweise ins Gitter, d. h. der Kristall wird ein bißchen wärmer. In der Zeichnung ist das formal-abstrakt so dargestellt, daß das hinunterhüpfende Elektron **Phononen** emittiert. (Phononen sind die Teilchen, die quantisierten Gitterschwingungen entsprechen – analog zu den Photonen als Lichtteilchen.)
 - Dieser Prozeß heißt Thermalisierung. Er erfolgt sehr schnell – in 10^{-13} bis 10^{-11} Sekunden ist alles vorbei.
- Zur **zweiten** Möglichkeit: Falls die Photonenenergie **nicht** groß genug ist, um das Elektron mindestens bis zur Unterkante des nächsthöheren Bandes zu heben, passiert **nichts**! Und das ist eine sehr wichtige Aussage!
 - Denn das bedeutet, daß es für $h\nu < E_G$ **keine** Absorption des Photons geben kann. Für Photonen mit kleinerer Energie als die der Bandlücke ist der (perfekte) Kristall komplett **durchsichtig** !
 - Es sind also auch fundamentale optische Eigenschaften im Banddiagramm enthalten!

Die Darstellung im Banddiagramm rechts ist natürlich wieder viel einfacher, weil wir uns nicht um die $\underline{k}$ -Werte kümmern. Dafür können wir hier eine andere wichtige Sache einfacher wiedergeben als im $E(\underline{k})$ -Diagramm: Das ins Leitungsband transferierte Elektron hinterläßt einen *unbesetzten Platz im Valenzband*, ein "Loch"; es ist als kleines blaues Quadrat eingezeichnet.

- Das Loch ist der einzige freie Platz, auf den das Elektron aus dem Leitungsband zurück ins Valenzband springen könnte. Weil aber auf diesen freien Platz sehr leicht auch die anderen Elektronen im Valenzband springen können, die energetisch höher sitzen als das Loch, rückt das Loch ziemlich fix an die Oberkante des Valenzbandes.
- Das geschieht sehr schnell – denn auch hier geht es um Thermalisierung. Weiter unten (und in den folgenden Abschnitten) mehr zu den Löchern, jetzt wir müssen uns erst noch um folgendes Thema kümmern:

Impulserhaltung beim Band-Band-Übergang

Wir müssen nun den Impuls des *Systems vorher* und *nachher* betrachten. Das ist erheblich schwieriger als die Betrachtung der Energie, da der quantenmechanische Impuls von Photon, Kristall und Elektron nicht so unmittelbar klar ist wie die Energie.

- Wir müssen hier etwas an der Oberfläche bleiben und werden einige "Dinge" einfach postulieren. Trotzdem läßt sich *eine* wichtige Beziehung leicht verständlich machen:
- In der Quantenmechanik ist der Impuls *immer* gegeben durch

$$\text{Impuls} = \underline{p} = \hbar \cdot \underline{k}$$

- Das gilt für Elektronen, Photonen und Phononen. Da die Wellenlängen von (Licht-)Photonen immer sehr viel größer sind als die der Elektronen und Phononen (λ von Photonen liegt im Bereich von $1\ \mu\text{m}$, bei Elektronen und den hier wichtigen Phononen eher im nm -Bereich), ist ihr Wellenvektor entsprechend viel kleiner. *Damit können wir den Impuls der Photonen in 1. Näherung schlicht komplett vernachlässigen*.
- Zum Merken:

Photonen haben **Energie**, aber kaum Impuls.
Phononen haben **Impuls**, aber kaum Energie.
Elektronen haben **Impuls und Energie**.

Es geht damit nur noch um den Impuls des Elektrons "vorher" (im Valenzband; Wellenvektor $\underline{k}$) und "nachher" (im Leitungsband; Wellenvektor $\underline{k}'$).

- Für den Unterschied schreiben wir $\Delta\underline{p}$, die Differenz des Impulses nachher minus dem vorher. Wir haben:

$$\Delta\underline{p} = \hbar \cdot (\underline{k}' - \underline{k})$$

- Diese Differenz ist auf jeden Fall nicht null, und das ist ein Problem, denn der Impulserhaltungssatz sagt, daß diese Impulsdifferenz exakt ausgeglichen werden muß – und das bedeutet, daß der Impulserhaltungssatz für das Elektron **ohne dritten Partner** (der sich um diese Impulsdifferenz kümmert) **nicht** zu erfüllen ist.

Das Besondere an dieser Situation ist zudem, daß im perfekten Kristall auch der Impulserhaltungssatz von der Perfektheit des Kristalls beeinflußt ist; ohne weitere Herleitung nehmen wir zur Kenntnis, daß der **Impulserhaltungssatz im Kristall** lautet:

$$\underline{k}' - \underline{k} = \underline{G}$$

$\underline{G}$ = reziproker Gittervektor

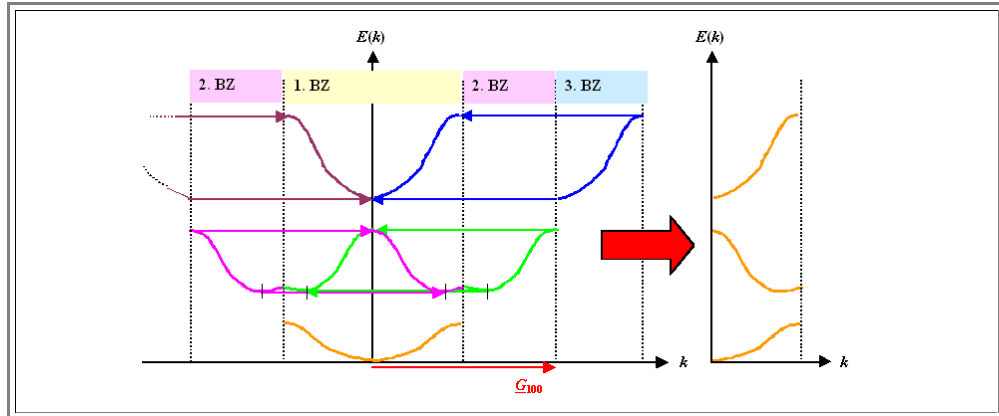
- Das sollte uns nun sehr bekannt vorkommen. Es ist die gute alte **Bragg-Bedingung** – mit einer Verallgemeinerung:

$$|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'| \text{ braucht nicht mehr erfüllt zu sein!}$$

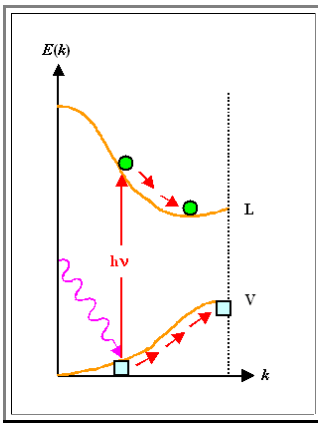
- Das bedeutet, daß wir jetzt auch **inelastische Streuung** zulassen – und also bildet das Kristallgitter als Ganzes den erforderlichen dritten Partner, ohne den der Impulserhaltungssatz für das Elektron nicht zu erfüllen wäre. Deshalb spricht man hier auch vom **Kristallimpulserhaltungssatz**.
- Ob das nun einfach oder kompliziert ist, sei dahingestellt, es hat jedenfalls einschneidende Konsequenzen!

Reduziertes Banddiagramm

- Wenn wir die Darstellung des Band-Band-Übergangs im $E(\mathbf{k})$ -Diagramm oben wieder betrachten, bedeutet Impulserhaltung nun, daß der nach rechts weisende rote Pfeil entweder die Länge null oder *die Länge eines reziproken Gittervektors* haben muß.
- Das hat er aber sicher nicht, denn in der Zeichnung wäre der kürzestmögliche reziproke Gittervektor so lang wie beide Brillouin-Zonen zusammen – man erinnere sich, daß die Ränder der Brillouin-Zonen bei der Hälfte der reziproken Gittervektoren liegen!
- Die Konsequenz ist einfach: Der oben gezeichnete Band-Band-Übergang *kann gar nicht stattfinden*, denn er verletzt den Kristallimpulserhaltungssatz!
- Um Energie- *und* Kristallimpulserhaltung gleichzeitig zu erfüllen, müßten wir also im $E(\mathbf{k})$ -Diagramm solange mit *zwei* vorgegebenen Strecken (den beiden roten Pfeilen) an der Dispersionskurve rauf- und runterfahren, bis wir zwei $\mathbf{k}$ -Werte finden, bei denen alles paßt. Das tun wir aber nicht, sondern wir lassen uns etwas einfallen, das die Arbeit sehr stark erleichtert.
- Die $E(\mathbf{k})$ -Diagramme lassen sich sehr viel platzsparender zeichnen, wenn man eine kleine Vereinbarung bezüglich eines zeichentechnischen "Tricks" trifft: Wir malen alle Zweige der $E(\mathbf{k})$ -Kurven der diversen Brillouin-Zonen in die **1. Brillouin-Zone**. Man weiß ja, zu welcher **BZ** irgendein Ast gehört – man muß nur von unten kommend abzählen.
- Praktisch geht das ganz einfach: Wir verschieben jeden Ast solange um reziproke Gittervektoren nach innen, bis er in die 1. BZ fällt. Das sieht so aus:



- Diese "Sparversion" der $E(\mathbf{k})$ -Kurven heißt **reduzierte Darstellung** oder *reduziertes Banddiagramm*. (Es ist die allgemein übliche Form des Banddiagramms, daher läßt man das "reduziert" in der Praxis wieder weg.)
- Damit sparen wir nicht nur eine Menge Platz, sondern die von Impuls- und Energieerhaltungssatz *erlaubten Übergänge liegen jetzt einfach senkrecht übereinander*. (Zur Erinnerung: Das liegt daran, daß ein Photon praktisch keinen Impuls hat und sich also bei einem solchen Übergang der Kristallimpuls nicht ändert.)



- Das ist leicht einzusehen: Jeder Übergang, der energetisch paßt, erfüllt automatisch den Kristallimpulserhaltungssatz, denn die diversen Äste der $E(k)$ -Kurve unterscheiden sich ja genau durch einen reziproken Gittervektor.
- Die Absorption eines Photons sieht jetzt also so aus wie links dargestellt. Die Länge des Pfeils mit der Energie $h\nu$ muß nur noch an die passende Stelle zwischen den zwei Ästen gezeichnet werden.
- Wir wollen diese Vereinbarung, für Band-Band-Übergänge das **reduzierte** Bandschema zu verwenden, zukünftig automatisch einhalten. (Dies ist im übrigen auch durch die harte Theorie zu rechtfertigen, die unter der Bezeichnung "Bloch-Theorem" bekannt ist.)
- Band-Band-Übergänge zeichnen wir zukünftig auch im einfachen Banddiagramm nur noch senkrecht nach oben – **und nach unten**. Denn alles, was wir bisher gelernt haben, gilt selbstverständlich nicht nur für die Schaffung eines Elektron-Loch-Paares durch den Übergang eines Elektrons vom Valenz- ins Leitungsband, sondern auch für die Rekombination, die Wiedervereinigung von Elektron und Loch.
- Versuchen wir, das im obigen Bild einzutragen, **bekommen wir ein Problem**: Nach der Thermalisierung von Elektron und Loch sitzen sie im gezeichneten Beispiel nicht mehr **senkrecht übereinander**! Ein Übergang nach unten und damit Rekombination ist ohne Verletzung des Kristallimpulserhaltungssatzes nicht möglich!

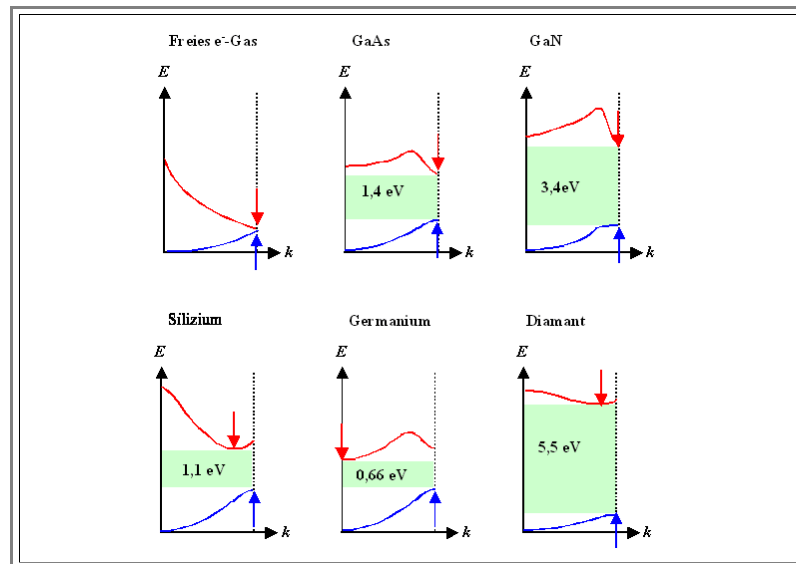
Das ist eine ziemlich aufregende Erkenntnis – mit weitreichenden Konsequenzen, wie wir gleich sehen werden.

Direkte und indirekte Halbleiter

Der entscheidende Punkt ist, daß es in einem reduzierten Banddiagramm ganz generell genau zwei Möglichkeiten für die Bandkanten gibt, durch welche die fundamentale Bandlücke definiert wird:

- 1.) Das Maximum des Valenzbandes sitzt im k -Raum **genau unter** dem Minimum des Leitungsbandes.
- 2.) Das Maximum des Valenzbandes und das Minimum des Leitungsbandes liegen bei **verschiedenen k -Werten**.

Wir schauen uns mal an, wie das (schematisch) in **realen** Materialien aussieht:

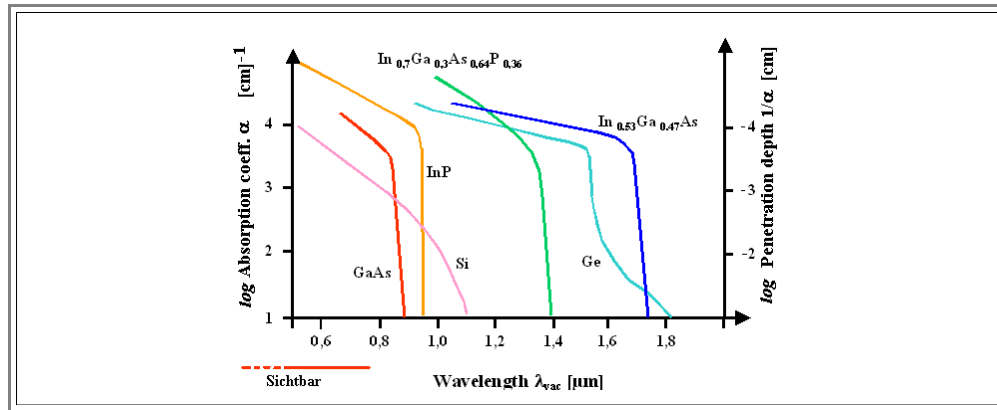


- In der oberen Reihe sind Minima und Maxima übereinander; wir nennen Materialien mit dieser Eigenschaft **direkte Halbleiter**. Das freie Elektronengas als Referenz gehört formal auch dazu.
- Die untere Reihe zeigt **indirekte Halbleiter** (wir zählen Diamant mal dazu, obwohl das eigentlich ein Isolator ist). Man beachte, daß auch Germanium ein indirekter Halbleiter ist, denn Maximum und Minimum liegen eben **nicht** beim selbem k -Wert und lassen sich auch nicht durch Addition oder Subtraktion von reziproken Gittervektoren untereinander bringen.

Wie kommt man darauf? Kann man denn einem Halbleiter "ansehen", ob er eine direkte oder indirekte Bandlücke hat?

- Im Prinzip ja: Man muß nur schauen, wie sich die Lichtabsorption als Funktion der Frequenz bzw. Wellenlänge (d. h. der Farbe des Lichtes) verhält. Setzt sie bei einer bestimmtem Frequenz bzw. Wellenlänge schlagartig und kräftig ein, handelt es sich um einen direkten Halbleiter. Denn sobald $h\nu = E_g$, wird Absorption möglich.

- In einem indirekten Halbleiter kann bei $h\nu = E_g$ nicht kräftig absorbiert werden, denn es gibt bei dieser Energie ja keine unmittelbare Impulserhaltung. Erst bei höheren Photonenenergien, die $h\nu = E_{\text{direkt}}$ entsprechen, dem direkten Übergang mit der kleinsten Energie, wird die Absorption kräftig einsetzen. Im Bereich zwischen E_g und E_{direkt} wird zwar auch absorbiert (über einen "Umweg"), aber nur schwach.
- Dieser Unterschied wirkt sich auf den Absorptionskoeffizienten α aus; α ist definiert über die exponentielle Abschwächung von Licht beim Durchdringen des Materials: Je größer α , desto geringer die Eindringtiefe des Lichtes.
- Hier ein paar Beispiele für Messungen (vor allem mit infrarotem Licht) der Wellenlängenabhängigkeit von α bei einigen Materialien; man beachte die Form der jeweiligen "Absorptionskante":



- Si** und **Ge** sind die einzigen indirekten Halbleiter in diesem Diagramm, man sieht den weichen Einsatz der Absorption sehr deutlich. Beim Germanium sieht man darüber hinaus den Einfluß der direkten Bandlücke, die bei etwas höherer Energie liegt (siehe die obige Bandstruktur; beim Silizium "funktioniert" das nicht, weil dort höher im Leitungsband kein lokales Minimum vorliegt).
- Damit soll's erst mal genug sein; wir werden später auf dieses Thema zurückkommen.

Zu diesem Abschnitt gibt es derzeit weder eine Übungsaufgabe noch schnelle Fragen.