

Ergänzung: 9. Halbleiter

Hinweis: Der Inhalt dieses Kapitels ist seit dem Sommersemester 2023 nicht mehr Bestandteil der Lehrveranstaltung "Grundlagen der Materialwissenschaft für Elektro- und Informationstechniker". Dieses Kapitel steht aber für Interessierte hier weiterhin zur Verfügung.

9.1 Majoritäten und Minoritäten

9.1.1 Elektronen, Löcher und Massenwirkungsgesetz

Bestimmung der Elektronendichte im Leitungsband

Wir beginnen mit einer kleinen Wiederholung:

- Die thermische Energie bei Raumtemperatur ($k_B T$)_{RT} ist *im Mittel* **1/40 eV**. Das heißt aber auch, daß sie hin und wieder *lokal* viel höher sein wird. Insbesondere wird sie gelegentlich hoch genug sein, um ein Elektron aus dem Valenzband des **Si** über die Energielücke von **1,12 eV** ins Leitungsband zu heben. Dort hat's genügend freie Plätze; ein Elektron *darf* da hin!
- Wie man sich das mit realen Atomen so vorstellen kann, ist im [Link](#) gezeigt.

Wir ventilieren jetzt ganz offenbar die Frage, wieviele der **Plätze** (= Zustände) im Leitungsband bei der Temperatur **T** *besetzt* sind. Die Antwort darauf gibt immer dieselbe [Fundamentalformel](#):

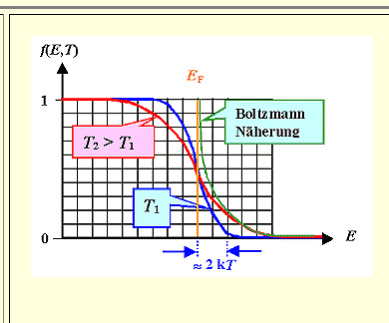
Dichte der Elektronen bei Energie E =
Zahl der vorhandenen Plätze (= Zustandsdichte $D(E)$)
mal Wahrscheinlichkeit der Besetzung (= $f(E)$: Wert der Fermiverteilung bei
 E).
Gesamtzahl durch Aufsummieren = Integrieren.

- Weil die Zustandsdichte jedes Materials nahezu unveränderlich ist, ergibt sich die tatsächliche Besetzung der Plätze aus der Fermiverteilung. Also machen wir erst mal eine kurze Wiederholung der Eigenschaften von $f(E)$; was folgt, muß jetzt im Schlaf beherrscht werden!

Wiederholung zur Fermiverteilung

- Die Fermiverteilung $f(E; E_F, T)$ gibt die absolute **Wahrscheinlichkeit** dafür, daß ein Platz bei der Energie E und Temperatur T in einem System von Fermionen (= Elektronen), das durch die Fermienergie E_F charakterisiert wird, **besetzt** ist.
- Ein System, bei dem die Besetzung der verfügbaren Plätze der Fermiverteilung folgt, ist automatisch im **thermodynamischen Gleichgewicht**, d. h. es hat die kleinstmögliche **freie Energie** $G = U - TS$ und "tut" dann gar nichts mehr.
- Die Fermiverteilung sieht für alle Systeme zu jeder Zeit und überall im Universum gleich aus:

$$f(E; E_F, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1}$$



- Die **Fermienergie** E_F ist die Energie, bei der gilt: $f(E=E_F; E_F, T) = 1/2$. Man darf die Fermienergie auch mit der Energie des letzten besetzten Platzes bei sehr kleinen Temperaturen gleichsetzen; damit läuft man aber hin und wieder in Probleme (z.B. bei Halbleitern und Isolatoren).
- Die Breite der "**Aufweichungszone**", in der die Fermiverteilung deutlich von 0 oder 1 verschieden ist, beträgt ca. $4 k_B T$.
- Nur bei $T = 0$ K ist Fermiverteilung exakt gleich 0 oder 1; bei endlichen Temperaturen nähert sie sich diesen Werten asymptotisch an.

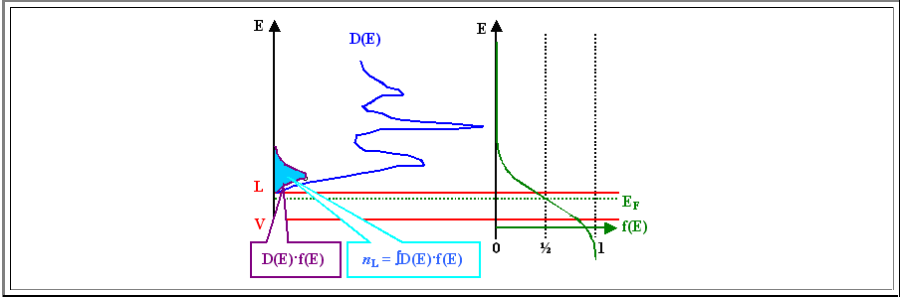
- Die Fermiverteilung ist bzgl. der Fermienergie "punktsymmetrisch":
 $f(E=E_F - \Delta E; E_F, T) = 1 - f(E=E_F + \Delta E; E_F, T)$.
- $1 - f(E; E_F, T)$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Platz **nicht** besetzt ist.
- Für $(E - E_F) > 2 k_B T$ kann man die Fermiverteilung durch die **Boltzmann-Näherung** ersetzen:

$$f(E, T) \approx \exp\left(-\frac{E - E_F}{k_B T}\right)$$

Der Einfachheit halber werden wir mit **effektiver Zustandsdichte** und **Boltzmann-Näherung** arbeiten. Wie kommen wir dazu? Für die Dichte der Elektronen im Leitungsband haben wir:

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

- 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:

- 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.
- 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:

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

- 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.
- Anders ausgedrückt: Die letzte Gleichung **definiert** die effektive Zustandsdichte N_{eff}^L .

Damit müssen wir jetzt als neuen (und einfacheren) Materialparameter die **effektiven Zustandsdichten** N_{eff}^L, V für die verschiedenen Halbleiter bestimmen – getrennt für Leitungs- und Valenzband; statt der Funktion $D(E)$ 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

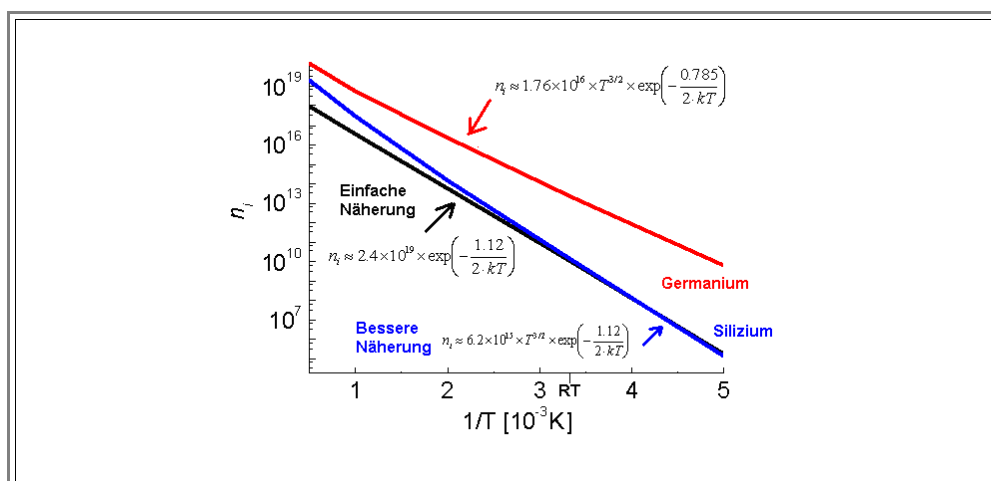
- Wir nehmen zur Kenntnis, daß die effektiven Zustandsdichten im Leitungs- und Valenzband etwas verschieden sind, werden aber, um die Dinge einfach zu halten, diese Unterschiede in Zukunft ignorieren.
- Wir nehmen auch noch gerade so zur Kenntnis, daß man, je nachdem, wo man nachschaut, etwas verschiedene 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 fassen zusammen: Für die Dichte der Elektronen im Leitungsband haben wir folgenden formelmäßigen Ausdruck:

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

Schön – aber was bedeutet das, ganz praktisch gesehen?

- Das bedeutet vor allem, daß die Dichte der Elektronen im Leitungsband mindestens *exponentiell mit der Temperatur ansteigt*. In einem Arrhenius-Diagramm, das wir für solche Funktionen grundsätzlich nehmen (auch wenn der Vorfaktor N_{eff} noch temperaturabhängig ist), sieht das wie unten gezeigt aus.
- Dabei ist eine noch bessere Näherung aufgetragen, bei der die rechnerische Temperaturabhängigkeit der eff. Zustandsdichte in der Form $N_{\text{eff}} = N_{\text{eff}}^* \cdot T^{3/2}$ berücksichtigt ist. Warum in den Boltzmannfaktoren der Gleichungen in der Graphik die Energie der halben Bandlücke steht, wird sich uns gleich noch erschließen.



Das können wir nachrechnen – wir brauchen dazu nur die effektive Zustandsdichte N_{eff} und die Fermienergie E_F .

- Kein Problem. Für N_{eff} haben wir Zahlen (siehe oben), und daß die Fermienergie in der Mitte der Bandlücke liegt, schauen wir uns gleich noch genauer an (und werden uns dem auch in einer Übungsaufgabe widmen).
- Bei Raumtemperatur haben wir damit immerhin $n_e^L = 2,4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \cdot \exp[-1,12 \text{ eV} / (2 \cdot 0,025 \text{ eV})] = 6,6 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ bewegliche Elektronen im Leitungsband (wir wissen selbstverständlich: Bandlücke von Si = 1,12 eV ($k_B T_{RT} = 1/40 \text{ eV}$; atomare Dichte = $5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$). Die Kurve ist oben gezeigt, sie liegt vor allem bei RT relativ zu der besseren Näherung nicht so schlecht.

Damit können wir uns erste Gedanken über die spezif. Leitfähigkeit $\sigma = e \cdot n_e^L \cdot \mu_e$ der Elektronen im Leitungsband machen.

- Fragt sich nur, was die Elektronen im *Valenzband* jetzt tun. Es ist ja *nicht* mehr voll gefüllt und damit "isolierend", denn wir haben dort jetzt genauso viele freie Plätze, wie wir Elektronen im Leitungsband haben.
- Aha!* Alles klar? Falls wir die Leitfähigkeit eines Stücks Si wissen wollen, müssen wir auch die *Leitfähigkeit im Valenzband* betrachten!

Löcher und die spezifische Leitfähigkeit des Valenzbandes

- Ein **voll besetztes** Valenzband hat die Leitfähigkeit **null**. So viel ist sicher.
 - Das Valenzband ist aber nicht mehr voll besetzt, falls Elektronen im Leitungsband sitzen. Für jedes Elektron im Leitungsband fehlt eines im Valenzband; wir haben die freien Plätze **bereits früher Löcher** genannt.
 - Das bedeutet jetzt aber, daß für jedes Elektron im Leitungsband jetzt auch genau ein Elektron im Valenzband seinen Zustand ändern kann, indem es in ein benachbartes Loch "springt".
- Wir werden den "Löchern" noch oft begegnen und uns an sie gewöhnen, hier nehmen wir einfach zur Kenntnis, daß es auch im Valenzband **freie** Ladungsträger gibt, die auf äußere Kräfte reagieren können.
 - Ob wir diese **Ladungsträger "negativ geladene Elektronen, die in ein Loch hüpfen können"** nennen oder **"positiv geladene Löcher"**, ist Geschmackssache.
 - Da Geschmäcker verschieden sind, gibt es auch Leute, die zu Löchern **Defektelektronen** sagen.
 - Wir werden uns in den Formeln an der englischen Bezeichnung **"holes"** orientieren und den Index **"h"** verwenden (das vermeidet auch jegliche Konfusion mit der Bedeutung "L = Leitungsband").
 - Ob wir dann sagen, daß sich unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes eine ganze Kaskade von Elektronen bewegt, also ein ganzes irgendwie korreliertes Ensemble von (negativ geladenen) Elektronen, die via Löcher zum Pluspol laufen, **oder** individuelle positiv geladene Löcher zum Minuspol, ist ebenfalls Geschmackssache.
- In vornehmen Kreisen ist unbestritten, daß guter Geschmack die unauffällige Eleganz präferiert, das scheinbar Einfache. Das sind hier ganz klar die Löcher. Wir werden also ab sofort folgende Aussage verinnerlichen und anwenden:

**Die freien Plätze im Valenzband heißen Löcher.
Löcher benehmen sich im Valenzband
für alle praktischen Zwecke wie
positiv geladene Elektronen.**

- Damit ist klar: Die Leitfähigkeit des Valenzbandes σ_V ist in intrinsischen Halbleitern ungefähr gleich groß wie σ_L , die Leitfähigkeit im Leitungsband. Die gesamte Leitfähigkeit σ des **intrinsischen** Halbleiterkristalls wird damit

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_h = e \cdot \mu_e \cdot n_e + e \cdot \mu_h \cdot n_h \approx 2\sigma_L$$

- Nochmal: Obwohl sie so heißen, als ob dort etwas nicht ist, darf man ein Loch als eine Art positiv geladenes Elektron betrachten. (Aber Vorsicht – das macht Löcher nicht zu **Positronen!**)
 - In voller Schönheit betrachtet, sind Löcher keine "echten" Teilchen, sondern **Quasiteilchen**: Ein Quasiteilchen ist ein **kollektiver Anregungszustand** in einem System aus vielen, miteinander wechselwirkenden Teilchen; im Fall der Löcher sind das die Elektronen im Valenzband. (Das ist übrigens der tiefere Grund, warum es Löcher **nur** im Valenzband gibt!)
 - Aber:** Während Elektronen, wenn sie können, energetisch tiefer sinken, steigen Löcher auf – wie Luftblasen im Wasser!

Dichte der Löcher im Valenzband

- Nachdem wir jetzt die Dichte der Elektronen im Leitungsband kennen, geht es nun um die Frage, wie groß n_h ist, die Dichte der Löcher im Valenzband.
 - Die Antwort ist natürlich sehr einfach: Genauso groß wie die Dichte der Elektronen im Leitungsband, denn für jedes Elektron im Leitungsband ist ja genau ein Loch im Valenzband entstanden.
- Nun stellen wir uns aber kurz mal unwissend und fragen, wie man n_V ausrechnen **würde**, falls man n_L nicht schon kennt. Die Antwort lautet natürlich so:

**Dichte der *Löcher* bei Energie E =
Zahl der vorhandenen Plätze (= Zustandsdichte $D(E)$)
mal Wahrscheinlichkeit der **Nichtbesetzung** (= $1 - f(E)$).
Gesamtzahl durch Aufsummieren = Integrieren.**

- In Formeln analog zu denen der Elektronen erhalten wir:

$$n_h = \int_{-\infty}^{E_V} D(E) \cdot [1 - f(E; E_F, T)] \cdot dE$$

$$\approx N_{\text{eff}} \cdot \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right)$$

- ▶ Damit haben wir relativ einfache (Näherungs-)Formeln für die beiden Ladungsträgerdichten.
 - Allerdings müssen wir, um Zahlenwerte zu erhalten, noch den Wert der Fermienergie E_F bestimmen.

Massenwirkungsgesetz und Lage der Fermienergie

▶ Für die bisher betrachteten *perfekten Halbleiter kristalle* stammen alle Elektronen des Leitungsband aus dem Valenzband. Für diese perfekten Halbleiter, die wir ab jetzt **intrinsische Halbleiter** nennen wollen, gilt also:

$$n_e = n_h =: n_i$$

- Die offenbar *materialspezifische* Ladungsträgerdichte n_i nennen wir die **intrinsische Ladungsträgerdichte**.
- Intrinsische Ladungsträgerdichten sind temperaturabhängige *Materialparameter*; hier sind mal ein paar (im Zweifel *gemessene*) Werte für Raumtemperatur (RT):

Halbleiter	Ge	Si	GaAs	GaP	C (Diamant)
Energielücke (in eV)	0,661	1,12	1,424	2,26	≈5,5
$n_i(\text{RT})$ (in cm^{-3})	$2 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{10}$	$2,1 \cdot 10^6$	2	≈ 10^{-27}

- Wir sehen daran, daß bei einer gegebenen Temperatur die *intrinsische Ladungsträgerdichte* n_i exponentiell von der *Energielücke* E_g abhängt: Je größer E_g , desto geringer n_i .
- Das ist insofern "logisch", weil die Ladungsträger ja die Energielücke überwinden müssen, und die Wahrscheinlichkeit, daß das rein thermisch klappt, wird um so geringer, je größer der Sprung ist.
- Was wir uns spätestens jetzt ganz fest merken:

$$\text{Energielücke im Si} = 1,12 \text{ eV} \approx 1 \text{ eV.}$$

- ▶ Mit den beiden allgemeinen Gleichungen für die beiden Ladungsträgerdichten von oben (und mit bekannten eff. Zustandsdichten) kann man natürlich auch n_i auch *ausrechnen*. Vorher müssen wir aber die Lage der Fermienergie bestimmen.
- ▶ Mit der *obigen Formel* haben wir die Dichte der Löcher im Valenzband auch vollkommen unabhängig von unserem Vorwissen, daß diese in perfekten (= intrinsischen) Halbleitern gleich der Dichte der Elektronen im Leitungsband ist. Damit können wir zwei sehr wichtige Schlüsse ziehen – mit Durchführung der Rechnung in einer *Übung*!
- ▶ 1. Multipliziert man die beiden Ladungsträgerdichten, kann man das hier gezeigte **Massenwirkungsgesetz** ableiten:

$$n_e \cdot n_h = n_i^2$$

- Das machen wir mal in einer Übung, die man unbedingt zumindest anschauen sollte:

Übungsaufgabe 9.1-1

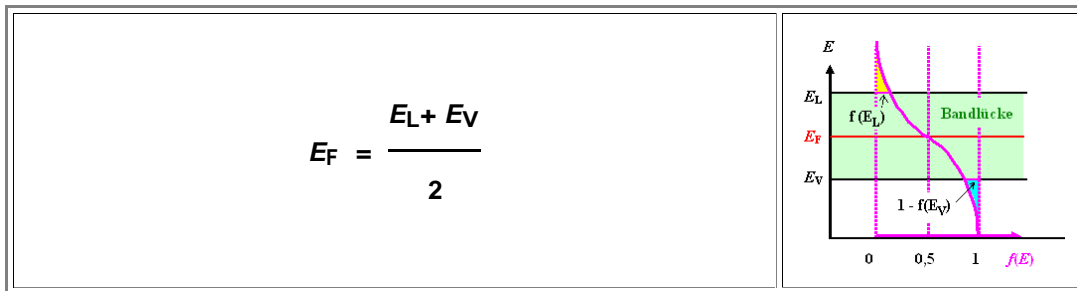
Fermienergie und Massenwirkungsgesetz

"**Massenwirkungsgesetz**" (**MWG**) ist keine besonders tolle Bezeichnung für obige Gleichung, weil nicht Massen, sondern allenfalls Ladungsdichten wirken. Der Name hat historische Gründe und bezieht sich natürlich auf das Massenwirkungsgesetz der Chemie.

Das **MWG** ist eine unglaublich wichtige Gleichung! Sie erlaubt, die Ladungsträgerdichte in einem Band sehr einfach zu berechnen, sofern man die Dichte im jeweils anderen Band kennt. Das ist für intrinsische Halbleiter zwar trivial, aber nicht mehr für die sehr viel wichtigeren *dotierten* Halbleiter!

2. Die bislang noch "unbekannte" Fermienergie E_F hat man aus der Übung erhalten durch Gleichsetzen der beiden Ladungsträgerdichten.

Das Ergebnis lautet:



Schaut man die Formel lange genug an, stellt man fest, daß die Fermienergie genau in der Mitte der Energielücke liegt!

Man kann sich das – wie rechts gezeigt – auch graphisch klar machen: Die beiden farbig markierten "Zwickel" der Fermiverteilung in den Bändern müssen gleich groß sein, damit sich gleich große Ladungsträgerdichten ergeben.

Aus Symmetriegründen liegt die Fermienergie, also die Energie, bei der $f(E=E_F) = 1/2$ ist, in der Mitte der Energielücke.

Das sollte man sich merken, denn mit der graphischen Konstruktion werden wir später viel arbeiten.

Die entscheidende Energiebarriere in der Boltzmann-Näherung ist damit dem Betrag nach immer $1/2 (E_L + E_V)$.

Damit bekommen wir für die **intrinsische Ladungsträgerdichte** n_i (die Gleichungen in der [Abbildung oben](#)):

$$n_h = n_e = n_i = N_{\text{eff}} \cdot \exp\left(-\frac{E_L - E_F}{k_B T}\right) = N_{\text{eff}} \cdot \exp\left(-\frac{2E_L - (E_L + E_V)}{2k_B T}\right) = N_{\text{eff}} \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right)$$

Wir sehen also, daß bei einer gegebenen Temperatur die **Energielücke** E_g und die **intrinsische Ladungsträgerdichte** n_i in der Tat exponentiell voneinander abhängen.

Wir sehen aber auch, daß n_i stark temperaturabhängig ist (siehe auch dazu die [obige Abbildung](#)).

Intrinsische Leitfähigkeit

Zuletzt bleibt noch die Frage nach der tatsächlichen Leitfähigkeit, die uns die intrinsische Ladungsträgerdichte beschert. Weil n_i stark temperaturabhängig ist, gilt das folglich auch für die intrinsische Leitfähigkeit.

Die n_i -Angaben in der obigen Tabelle gelten für Raumtemperatur; verglichen mit der Ladungsträgerdichte von Metallen, sind das eher kleine Werte. Dementsprechend klein ist auch die resultierende Leitfähigkeit – trotz der z. T. deutlich größeren Beweglichkeit μ von Halbleitern (weniger Kristalldefekte). Daher gilt:

Die meisten intrinsischen Halbleiter sind Isolatoren!

Eine merkliche Leitfähigkeit setzt erst ein, wenn die Temperatur so groß wird, daß sehr viele Elektronen den Sprung vom Valenz- ins Leitungsband schaffen. Das ist der Fall, sobald die Aufweichungszone so groß ist wie die Bandlücke; die Situation oben bei den in die Bänder hineinragenden "Zwickeln" der Fermiverteilung ist bereits so gezeichnet.

Diese Situation bekommt einen eigenen Namen: Es handelt sich um den Fall der **Eigenleitung**. In Formeln gilt: Eigenleitung setzt voraus, daß

$$4 k_B T \quad E_g$$

Frage an alle: Ab welcher Temperatur tritt bei Silizium Eigenleitung auf? – Wer diese Frage richtig beantwortet (dafür genügt bereits eine einfache Überschlagsrechnung im Kopf), versteht sofort, vor was für einem großen Problem man bei der Nutzung von Halbleitern steht, bzw. warum man um das Dotieren von Halbleitern nicht herumkommt.

Fragebogen

Schnelle Fragen zu 9.1.1