

7.4 Elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern

Die entscheidende Eigenschaft elektrisch interessanter Festkörper ist ihr kristalliner Aufbau. In der Naturwissenschaft steht kristallin, im Gegensatz zu Glas oder anderen erstarrten, abgeschreckten Schmelzen, für einen regelmäßigen Aufbau der Materie: Man findet im „Kristallgitter“ eine kleinste mit Atomen gefüllte Einheit, die, vervielfältigt und eine neben die andere gestellt, den ganzen Festkörper aufbaut. Bei vielen Metallen enthält diese „Einheitszelle“ nur ein einziges Atom.

Der regelmäßige Aufbau bewirkt eine für die Festkörper typische Modulation der durch die Überlagerung der einzelnen Bausteine entstehenden Potentiale, in denen sich die Elektronen bewegen. Die Folge davon ist zunächst die Verteilung der Valenzelektronen nach Impulsen und Energie in Art des „Fermi Elektronengases für freie Elektronen“. Dieses Modell wird aber durch die periodischen Potentiale der Atomrümpfe und die Wechselwirkung der Valenzelektronen untereinander modifiziert und verfeinert.

Die unterschiedlichen elektrischen Eigenschaften der Festkörper, Leiter, Isolator oder Halbleiter, erklären sich aus dem Zusammenspiel von Kristallstruktur und der Anzahl der Valenzelektronen der unterschiedlichen Materialien. Der Einfluß der kristallographischen Struktur auf die physikalischen Eigenschaften ist an den Modifikationen des Kohlenstoffs besonders gut zu erkennen: Kohlenstoff gibt es als isolierenden, harten Diamant oder als weichen, elektrisch leitenden Graphit und in einer weiteren Modifikation als Fulleren.

Versuch 1 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit. a) Cu , abnehmend bei Erhöhung der Temperatur) b) Konstantan (Cu-Ni Legierung), gleichbleibend c) Halbleiter, exponentiell steigend mit sinkender Temperatur

7.4.1 Das freie Elektronengas

7.4.1.1 Die Fermi-Dirac Verteilung

In Metallen verhalten sich die positiven Ionenrümpfe wie Kugeln mit gleichem Radius, die möglichst dicht gepackt werden. Die Valenzelektronen sind nicht mehr dem einzelnen Atom zuzuordnen, sondern bilden in ihrer Gesamtheit ein „Elektronengas“, das an das Gitter gebunden ist. Der Vergleich mit dem mechanischen Gas bezieht sich auf die freie Beweglichkeit der Elektronen im Volumen des Kristallgitters. Es gibt aber einen entscheidenden Unterschied zum Gas der Mechanik, der die Verteilung der Energiewerte auf die einzelnen Teilchen betrifft.

Bestimmt man die Energie der zufällig durch ein Beobachtungsvolumen fliegenden einzelnen Teilchen eines mechanischen Gases, dann erkennt man, daß Teilchen mit kleiner Energie sehr oft beobachtet werden, Teilchen mit höherer Energie immer seltener, je höher die Energie gewählt wird. Diese Eigenschaft des Gases wird durch die Boltzmann Verteilung mathematisch formuliert, sie folgt aus Voraussetzungen der klassischen Mechanik.

Beobachtet man dagegen in einem analogen Experiment die Energie der Teilchen eines „Elektronengases“, dann findet man für alle Energien unterhalb einer Schwelle, der „Fermikannte“, praktisch die gleiche Anzahl von Teilchen.

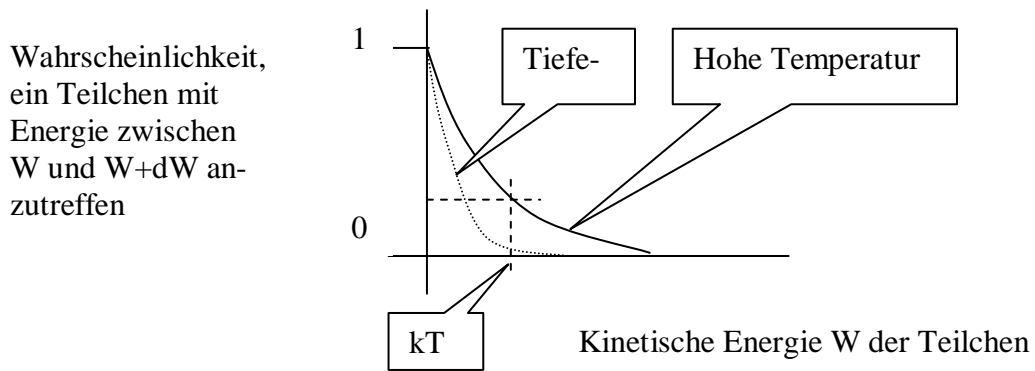


Abbildung 1 Schema der Boltzmann Verteilung im Gas bei hoher und tiefer Temperatur.

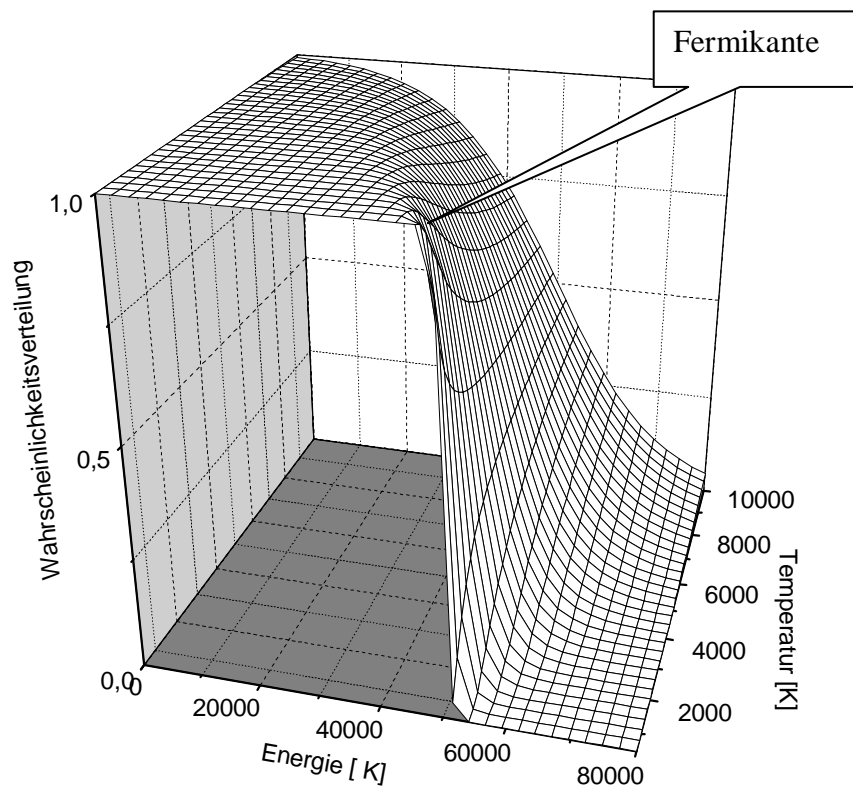


Abbildung 2 Schema der Fermi Verteilung für das frei Elektronengas. Die Ordinate zeigt die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen mit einer Energie zwischen K und $K + \Delta K$ anzutreffen. Man erkennt die scharfe Fermikante bei niederen Temperaturen. Nur bei sehr hohen Temperaturen gibt es eine genügende Anzahl von Elektronen mit Energien größer als die der Fermikante.

Die Energieverteilung des Elektronengases ist im Bild des klassischen Gases nicht zu beschreiben, sie ist eine Folge des Pauli-Prinzips der Quantenmechanik

$f(W) \sim e^{-\frac{W}{kT}}$	Boltzmann Statistik für die Verteilung der Energie im realen Gas
$f(W) = \frac{1}{e^{\frac{W-\mu}{kT}} + 1}$	Fermi-Dirac Statistik für das freie Elektronengas
W [J]	Energie
T [K]	Temperatur
$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \left[\frac{\text{J}}{\text{K}} \right]$	Boltzmannkonstante
μ [J]	Chemisches Potential

Tabelle 1 Boltzmann- und Fermi-Dirac Verteilung

7.4.1.2 Energiebänder und Leitfähigkeit

Ähnlich der Eigenschwingungen gekoppelter Pendel gibt es auch im Kollektiv der Elektronen bevorzugte Energiewerte. Wegen der Vielzahl der Teilchen liegen viele von ihnen dicht beieinander, man bezeichnet sie als Energien zu einem „Energieband“. Daneben gibt es aber auch ungünstige Energiewerte, die folglich unbesetzt sind, sie werden als „Bandlücken“ bezeichnet.

Im Energiemodell bedeutet Leitfähigkeit, daß die Elektronen durch ein äußeres Feld Energie zugeführt bekommen, also in ein höheres Niveau angehoben werden. Wenn nun aber gerade alle Zustände eines Bandes ausgefüllt sind, dann schließt sich eine Bandlücke an, die im allgemeinen von dem kleinen Energiezuwachs durch das Feld nicht zu überbrücken ist: Der Stoff ist dann ein Nichtleiter!

Bei den Metallen ist das Valenzband nur bis zur Hälfte gefüllt, für den der Energiezuwachs durch ein elektrisches Feld stehen genügend viele erlaubte Niveaus bereit, diese Elektronen transportieren den Strom.

In den Isolatoren ist das Valenzband gefüllt, die Energielücke beträgt einige eV. Bei $T=0$ ist das Valenzband voll aufgefüllt, für den Stromtransport stehen keine Energieniveaus bereit. Erst mit zunehmender Temperatur bekommen einige Elektronen gemäß der Boltzmannverteilung eine zur Überwindung der Lücke ausreichende Energie: Der Nichtleiter wird zum Halbleiter. Außer den Elektronen im Leitungsband tragen auch die Löcher im Valenzband zur Leitung bei.

Sind Störstellen im Kristall (er wird dazu mit geeigneten Fremdatomen „dotiert“), dann gehören zu ihnen entweder Zustände in der Bandlücke nahe dem Leitungsband, in das mit kleinem Energieaufwand Elektronen abgegeben werden (Donatoren) oder es gibt dicht über dem Valenzband liegende Zustände, die Elektronen aus dem Valenzband aufnehmen (Akzeptoren). Die Leitung im Valenzband erfolgt dann über die Bewegung der Löcher (Defektelektronenleitung). In jedem Fall ist die Anregungsenergie gering, sie kann über ein elektrisches Feld, Wärme oder den Photoeffekt erfolgen.

(Grundzüge der Energieverteilung der Elektronen im Valenzband:

http://www.uni-tuebingen.de/uni/pki/skripten/V7_4AElektronengas.DOC)

n_e	1 oder ungeradzahlig	Geradzahlig			
Bänder Struktur	Valenzband halb gefüllt	Valenzband (nahezu) gefüllt			
		Bänder überlappen			
		Ja	Nein		
Stoffklasse	Metalle	Mehrwertige Metalle	Isolator, reiner Halbleiter	Dotierte Halbleiter mit	
				Donatoren (n-Leiter)	Akzeptoren (p-Leiter)
Beispiel	Na, K	Ca, Mg ($n_e=2$)	Diamant, Si, Ge ($n_e=4$)	Si (4 Val. El.) Phosphor (5 Val. El.)	Si (4 Val. El.), Bor (3 Val. El.)
Leitungsband					
Valenzband					
Absorption	Absorbiert alle Frequenzen (Undurchsichtig)		Absorbiert im UV (Si schwächt IR Strahlung durch Reflexion)	Absorbieren im Sichtbaren (undurchsichtig)	
ΔE	0		>0,7 eV	<0,7 eV	
Leitfähigkeit	Mit steigender Temperatur abnehmend, durch zunehmende Wechselwirkung der Leitungselektronen mit den Gitterschwingungen		Mit steigender Temperatur zunehmend, weil die Besetzung des Leitungsbandes thermisch angeregt wird (Boltzmannverteilung um die Fermikante)		

Tabelle 2 Schema der Energiebänder und ihrer Besetzung. Die Bänder können sich überlappen, z. B. in mehrwertigen Metallen, überlappende Bänder können in unterschiedlichen Richtungen liegen. ΔE zeigt die aus der Absorption abgeschätzte Energielücke.

Eine Sonderstellung nehmen die Ionenkristalle ein. In ihnen ist die Bandlücke (~ 5 eV) so groß, daß bei Temperaturerhöhung der Kristall schmilzt, bevor das Leitungsband genügend besetzt ist. Vor dem Schmelzen wird der Strom, praktisch temperatur unabhängig, durch die Ionen transportiert (Ionenleitung). Die Ionenkristalle absorbieren nur im Ultravioletten.

Versuch 2 Photowiderstand: An einem CdS Widerstand wird eine Spannung angelegt. Die Stromstärke hängt von der Intensität der Beleuchtung ab. Die Lichtquanten heben die Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband (innerer Photoeffekt). Mit zunehmender Intensität steigt die Anzahl der Ladungsträger: Der Widerstand nimmt ab.

Versuch 3 die IR Durchlässigkeit wird für unterschiedlich starke Folien untersucht:

	Dünn	Dick
Quarz		Wie dünn
Glas		Wie dünn
Si		Wie dünn
Metall	Absorbiert	absorbiert

Tabelle 3 Quarz, Glas und Si absorbieren nicht im IR, sondern sie reflektieren, weil die Schwächung unabhängig von der Stärke des Absorbers ist.

Versuch 4 Bolometer: Ein mit Ruß beschichteter Widerstand wird beleuchtet, in den Strahlengang wird ein reines Glas und ein mit Metallfolie beschichtetes Glas eingebracht. Das beschichtete Glas absorbiert die IR Strahlung vollständig, beide sind für das sichtbare Licht transparent.

7.4.2 Kontaktpotentiale, Thermospannungen

7.4.2.1 Der Seebeck Effekt

Kommen zwei Metalle mit unterschiedlicher Fermienergie in Kontakt, dann fließen die Elektronen vom Metall höherer Fermi Energie zu dem mit tieferer Energie, bis die mit der Aufladung der Metalle erzeugte Spannung dem Elektronenstrom entgegenwirkt. Die Potentialdifferenz zwischen den Metallen heißt inneres Kontaktpotential oder Galvanispannung, es gilt

$$\Delta\varphi_G = \frac{\varepsilon_{F1} - \varepsilon_{F2}}{e_0}$$

Bringt man zwei Kontaktstellen auf unterschiedliche Temperatur, dann fließt zwischen diesen ein Strom, weil die Kontaktpotentiale temperaturabhängig sind. Die „Thermospannung“ ist näherungsweise zur Temperatur proportional, die Empfindlichkeit beträgt bei Cu/Konstantan etwa $40 \mu V / ^\circ K$.

Auch an einem an zwei Stellen unterschiedlich erhitzten Eisenstab ist eine Thermospannung meßbar, deren Temperaturabhängigkeit die Umkristallisation des Eisens anzeigt. Das ist verständlich, weil die Fermi Niveaus und das Bändermodell das Zusammenspiel zwischen Elektronenzahl und Kristallstruktur widerspiegeln.

7.4.2.2 Thermoelemente

In Thermoelementen nützt man den Seebeck Effekt zur Temperaturmessung im Bereich von $-200 < T < 1600$ °C. Für tiefe Temperaturen bis zu ca. 400°C sind Cu/Konstantan Thermopaare geeignet, höhere Temperaturen sind mit Platin/Platin Rhodium Elementen meßbar.

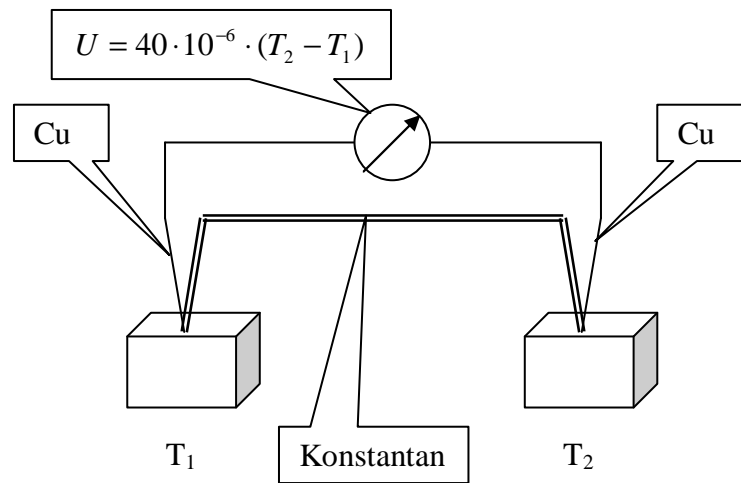


Abbildung 3 Anordnung zur Messung der Thermospannung mit einem Cu/Konstantan Thermoelement

Versuch 5 Temperaturabhängigkeit des Kontaktpotentials Cu/Konstantan: Eine Cu/Konstantan Lötstelle wird erwärmt

Versuch 6 Thermoelement: Cu/Konstantan a) Beide Kontakte auf Zimmertemperatur b) Eichung: Ein Kontakt auf 100°C, der andere auf 0°C c) Messung: Ein Kontakt auf 0°C, der andere auf Zimmertemperatur

Versuch 7 Ein Thermostrom in einer Cu-Schleife erzeugt ein Magnetfeld, das 5 kg trägt.

Der Thermostrom in der Cu-Windung ist durch Querschnitt und Länge der Windung und Temperaturdifferenz zwischen den Lötstellen gegeben:

$I = \frac{\pi \cdot \alpha \cdot \Delta T \cdot d^2}{\rho_{20} \cdot l \cdot 4}$	Thermostrom im Cu-Draht, errechnet aus:
$I = \frac{\Delta U}{R}$	Ohmsches Gesetz
$\Delta U = \alpha \cdot \Delta T$	Thermospannung
$R = \frac{\rho_{20} \cdot l}{F} = \frac{4 \cdot \rho_{20} \cdot l}{\pi \cdot d^2}$	Widerstand, l Länge (m) d Durchmesser mm^2
$\alpha = 40 \cdot 10^{-6} \cdot \Delta T$	Thermokoeffizient für Cu/Konstantan
$\rho_{20} = 0,0172 \frac{\Omega \cdot \text{mm}}{\text{m}}$	Spezifischer Widerstand für Cu
$I = 0,0018 \cdot \frac{d^2}{l} \cdot \Delta T$	Thermostrom (A), d in mm^2 , l in m, ΔT in °K

Tabelle 4 Strom in der Cu-Leitung: Bei $d=10\text{mm}$ und $l=0,1\text{m}$, $\Delta T = 250^\circ$ folgt $I=450$ A.

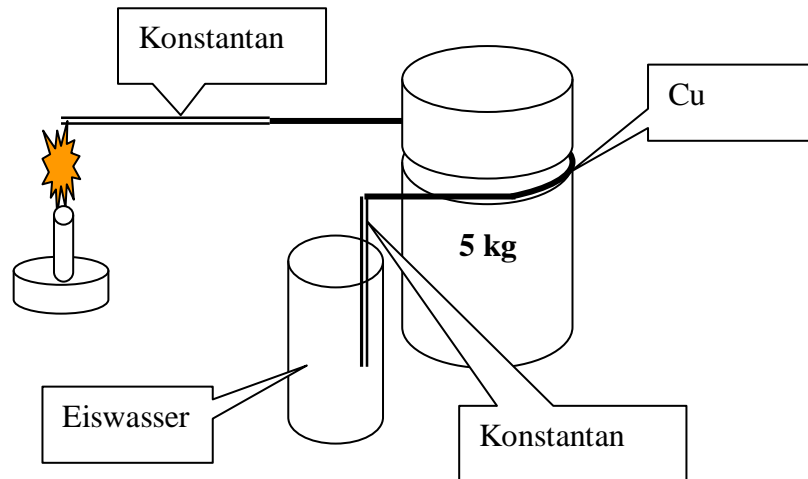


Abbildung 4 Ein Thermostrom erzeugt ein Magnetfeld, das 5 kg trägt (15 Minuten Anheizzeit)

Versuch 8 Ein Eisenstab wird in der Mitte und zuerst links, dann rechts davon erwärmt: Man misst eine Thermospannung, deren Änderung die Umkristallisation des Eisens anzeigt. Eisen kristallisiert je nach Temperaturbehandlung in unterschiedlichen kristallographischen Strukturen, das wird z. B. beim Härten ausgenützt.

7.4.2.3 Der Peltiereffekt

Der Peltiereffekt ist die Umkehrung des thermoelektrischen Seebeck Effekts. Fließt ein Strom durch einen Stromkreis aus verlötetem Eisendraht, Konstantan und Eisendraht, dann erwärmt sich die eine Lötstelle, während sich die andere abkühlt. Die Wärmeleistung an der Kontaktstelle ist zum Strom proportional. Das Vorzeichen der Temperaturänderung hängt von der Stromrichtung ab.

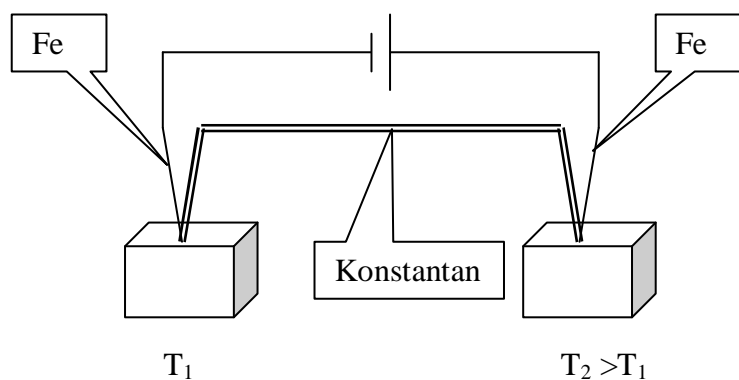


Abbildung 5 Peltier Effekt: Bei Stromfluss erwärmt sich eine Lötstelle, die andere kühlt sich ab.

Versuch 9 An glühenden Metallen wird der Peltiereffekt gezeigt.

Technische Bedeutung haben Peltier Elemente, die aus speziellen Halbleitern (Selen dotiertes Wismuttellurid) aufgebaut sind. In kleinen Kühlaggregaten werden damit bis zu max. 50°C Temperaturdifferenz erzeugt. Die Wahl der Stromrichtung bestimmt, welche Seite des symmetrisch aufgebauten Elements warm oder kalt wird.

7.4.2.4 Äußeres Kontaktpotential

Die durch die unterschiedlichen Fermi Energien hervorgerufenen Spannungsdifferenzen an den Kontaktstellen ist auch an Oberflächen meßbar, diese Spannung heißt Volta-Spannung oder äußeres Kontaktpotential.

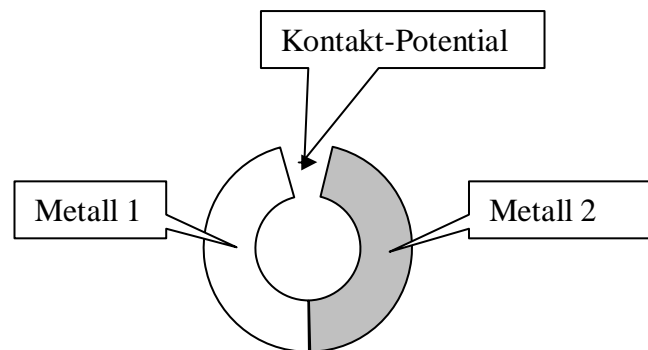


Abbildung 6 Kontaktpotential

Versuch 10 Eine Zn und Cu-Platte sind über die Erde miteinander verbunden. Zieht man sie auseinander, dann fließt Ladung ab, weil im Kondensator die Spannung U konstant bleibt.

	$Q = \frac{\epsilon_0 \cdot A}{d} \cdot U$	Ladung in Abhängigkeit vom Plattenabstand d
	$C = \frac{Q}{U}$	Definition der Kapazität
	$C = \frac{\epsilon_0 \cdot A}{d}$	Kapazität eines Plattenkondensators, Fläche A , Abstand d

Tabelle 5 Ladung am Plattenkondensator. Viel Ladung wird bei kleinem Abstand d gespeichert: Deshalb werden die Platten so dicht wie möglich aneinander gefahren.

Versuch 11 Baedeker Versuch zur Dotierung (1908). Eine CuJ Schicht auf einem Glas befindet sich im Vakuum und leitet – nach dem Ausheizen – kaum den Strom. Wird Jod Dampf eingelassen, dann springt die Stromstärke sprunghaft an: Neutrales Jod diffundiert in den Kristall und nimmt aus dem Valenzband ein Elektron auf. Dadurch entsteht im Valenzband ein dem Ladungstransport dienendes Loch (Löcher- oder p-Leitung).