



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

DIPLOMARBEIT

Modellierung thermoelektrischer Eigenschaften vollständiger Heusler Verbindungen

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

im Rahmen des Studiums

Materialwissenschaften

unter der Leitung von

Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Ernst Bauer

ausgeführt am Institut für Festkörperphysik

der Technischen Universität Wien

eingereicht von

Felix Peter Wilkens

Matrikelnummer 00908331

Wien, 15.12.2024

Ort, Datum

Unterschrift Verfasser

Unterschrift Betreuer

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen bedanken, die mich bei der Vollendung dieser Arbeit unterstützt und mich auf dem Weg dorthin begleitet haben.

Besonders danken möchte ich Prof. Ernst Bauer, der mir immer verständnisvoll und geduldig zur Seite stand und in unseren Diskussionen neue Denkanstöße für die vorliegende Arbeit gab.

Ich möchte mich auch bei meinen Kollegen in der Arbeitsgruppe am Institut für Festkörperphysik für das angenehme Arbeitsklima bedanken: Bernhard Hinterleitner, der immer mit helfender Hand zur Seite stand sowie Alexander Riss, Fabian Garmroudi und Michael Parzer, die immer ein offenes Ohr hatten und mich bei meinen Vorhaben bestärkten. Euch allen wünsche ich alles Gute für euren weiteren Lebensweg.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Prof. Gerhard Krexner von der Universität Wien, der mich bereits bei meiner Bachelorarbeit als Mentor begleitet hat und zu dem sich über mehrere gemeinsame Projekte im Laufe der Jahre eine Freundschaft aufgebaut hat.

Großer Dank gebührt auch meinen Eltern, Sissi und Paul, nicht nur wegen deren finanzieller Unterstützung, sondern weil sie im Laufe der vielen Jahre stets an mich geglaubt und mich in meinen Vorhaben bestärkt und motiviert haben. Außerdem kann sich mein Sohn Gabriel keine besseren Großeltern wünschen als ihr es für ihn seid.

Danken möchte ich auch meinem Bruder Leo und dessen Freundin Lisa, die mir beratend zur Seite standen und mich nach einer längeren Schreibblockade wieder zum Schreiben an meiner Arbeit gebracht haben.

Schlussendlich gebührt meiner wundervollen Frau Susanna größter Dank und Respekt, dass sie in den vergangenen Jahren immer an meiner Seite stand und mich motiviert hat weiterzumachen und voranzukommen. Du bist eine einzigartiger Mensch und ich danke dir für dein Vertrauen und dass du uns den allerbesten Sohn geschenkt hast, den wir uns wünschen können.

Wien, im Dezember 2024

Kurzfassung

Im Rahmen der vorliegenden Diplomarbeit wurden verschiedene Proben der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Al}_{1-y}\text{Si}_y$, die sich aus der vollen Heusler-Verbindung Fe_2VAl ableiten lassen, hergestellt und deren thermoelektrische Eigenschaften untersucht. Dabei wurde ein besonderer Fokus auf die Auswertung der Messungen des elektrischen Widerstands $\rho(T)$ gelegt und geeignete Bändermodelle entwickelt, die dessen Temperaturabhängigkeit beschreiben. Zu diesem Zweck wurde das bereits bestehende Zweiband-Modell in einem *python*-basierten Programm implementiert und dieses zu einem Dreiband-Modell und einem parabolischen Bändermodell weiterentwickelt. Die Herleitung der eben genannten Modelle zur Beschreibung der Bandstruktur hochdotierter Halbleitermaterialien war ebenso ein Teil dieser Arbeit wie die Anwendung und Validierung der implementierten Programme anhand der Messdaten durch Least-Square-Fits. Insbesondere berücksichtigen die verwendeten Modelle neben den – auf der Kristallstruktur der Materialien beruhenden – energetischen Bändern auch die Wechselwirkung der Leitungselektronen mit den Gitterschwingungen, ausgedrückt durch das Bloch-Grüneisen-Gesetz.

All diesen Modellen zugrundeliegend ist die Beobachtung, dass sich die Proben bei tiefen Temperaturen metallisch verhalten, während mit steigender Temperatur halbleitenden Eigenschaften überwiegen. Dies wird durch ein zusätzliches leeres Band beschrieben, in das Elektronen bei Temperaturen $T > 0\text{ K}$ angehoben werden, gleich einem metallischen Leiter. Durch Hinzunahme einer Bandlücke $E_G = E_V - E_C$, mit der Leitungsband-Unterkante E_C und der Valenzband-Oberkante E_V kann dieses ungewöhnliche Materialverhalten erklärt werden.

Bei der Implementierung der erwähnten Modelle wurde insbesondere darauf geachtet, physikalisch sinnvolle Fitparameter zu erhalten, die materialspezifische Eigenschaften beschreiben. Vor allem die Eignung eines parabolischen Bändermodells in Kombination mit dem Bloch-Grüneisen-Gesetz wurde eingehend diskutiert und im Zuge dessen die Fermi-Dirac-Integrale und deren Eigenschaften untersucht. Als analytisch nicht lösbare Integrale müssen diese numerisch berechnet oder durch Reihenentwicklungen approximiert werden, von denen mehrere verglichen wurden. Die Kombination dieser FDI mit der Elektron-Phonon-Wechselwirkung zeigt das Verhalten, das bei den Messungen des elektrischen Widerstand beobachtet werden kann und liefert als wichtige Materialeigenschaft die Debye-Temperatur Θ_D als Parameter.

Die betrachteten Materialien lassen sich durch Substitution von Vanadium durch Tantal sowie Aluminium durch Silizium aus der vollständigen Heusler-Verbindung Fe_2VAl ableiten. Diese zeigt Eigenschaften eines Halbleiters, die sich durch Austausch einzelner Komponenten beeinflussen lassen. So entsteht durch Einbringung von Silizium in die Kristallstruktur ein n-dotierter Halbleiter. Durch Einbringung von Tantal und Si-

litzium können die thermoelektrischen Eigenschaften durch einer daraus resultierenden Manipulation der Bandstruktur optimiert werden. Um die Messergebnisse interpretieren und Zusammenhänge verstehen zu können, ist es unabdinglich, valide Modelle zur Beschreibung der gemessenen physikalischen Größen zu haben. Auf diese Weise ist eine Optimierung der thermoelektrischen Eigenschaften möglich.

Ein dezidiertes Ziel dieser Arbeit war die Rekonstruktion der Probe mit Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{V}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$, die bereits zuvor am Institut für Festkörperphysik der TU Wien hergestellt wurde und herausragende thermoelektrische Eigenschaften zeigte. Neben dieser Probe, deren Eigenschaften konsolidiert werden konnten, wurden zehn weitere Heusler-Verbindungen hergestellt. Eine Röntgenstrukturanalyse brachte zutage, dass ein Großteil der produzierten Proben Fremdphasen ausbildeten, da die Löslichkeitsgrenze der Substituenten überschritten und diese teilweise ausgeschieden wurden. Aus diesem Grund wurden weitere Messdaten von Proben der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{V}_{0.9-x}\text{Ta}_x\text{W}_{0.1}\text{Al}$ zur Auswertung mit den entwickelten Programmen hinzugezogen.

Abstract

As a part of this diploma thesis, various samples of composition $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Al}_{1-y}\text{Si}_y$, which can be derived from the full-Heusler compound Fe_2VAl , were synthesised and their thermoelectric properties investigated. A particular focus was placed on analysing the measurements of the electrical resistivity $\rho(T)$ and developing appropriate band models that describe its temperature dependence. For this purpose, the existing two-band model was implemented in a *python*-based programme and further developed into a three-band model and a parabolic band model. The derivation of the aforementioned models to describe the band structure of highly doped semiconductor materials was just as much a part of this work as the application and validation of the implemented programmes using the measurement data. In particular, in addition to the energetic bands, that are based on the crystal structure of the material, the models used also take into account the interaction of the conduction electrons with the lattice vibrations, expressed by the Bloch-Grüneisen law.

All these models are based on the observation that the samples behave metallically at low temperatures, while semiconducting properties predominate as the temperature rises. This is described by an additional empty band into which electrons are lifted at temperatures $T > 0\text{ K}$, like a metallic conductor. By adding a band gap $E_G = E_V - E_C$, with the lower edge of the conduction band E_C and the upper edge of the valence band E_V , this unusual material behaviour can be explained.

When implementing the aforementioned models, particular attention was paid to obtaining physically meaningful fit parameters that describe material-specific properties. In particular, the suitability of a parabolic band model in combination with the Bloch-Grüneisen law was discussed in detail and the Fermi-Dirac integrals and their properties were analysed. As integrals that cannot be solved analytically, they have to be calculated numerically or approximated by series expansions, of which several were compared. The combination of this FDI with the electron-phonon interaction shows the behaviour that can be observed in the electrical resistance measurements and provides the Debye temperature Θ_D as an essential parameter for material properties.

The materials under consideration can be derived from the complete Heusler compound Fe_2VAl by substituting vanadium with tantalum and aluminium with silicon. This shows properties of a semiconductor that can be influenced by replacing individual components. By introducing silicon into the crystal structure, an n-doped semiconductor is created. By introducing tantalum and silicon, the thermoelectric properties can be optimised by manipulating the resulting band structure. In order to be able to interpret the measurement results and understand the relationships, it is essential to have valid models to describe the measured physical quantities. This makes it possible to optimise the ther-

moelectric properties.

A specific objective of this work was to reconstruct the sample with the composition $\text{Fe}_2\text{V}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$, which had previously been produced at the Institute of Solid State Physics at TU Wien and showed outstanding thermoelectric properties. In addition to this sample, whose properties could be consolidated, ten other Heusler compounds were produced. An X-ray structure analysis revealed that the majority of the samples produced formed foreign phases, as the solubility limit of the substituents was exceeded and these were partially precipitated. For this reason, further measurement data from samples of the composition $\text{Fe}_2\text{V}_{0.9-x}\text{Ta}_x\text{W}_{0.1}\text{Al}$ were used for evaluation with the developed programmes.

Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt bzw. die wörtlich oder sinngemäß entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Zudem bestätige ich, dass keine künstliche Intelligenz (KI) für die Verfassung der Arbeit bzw. für Teile der Arbeit zum Einsatz gekommen ist.

Wien, am

Felix Wilkens

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	III
Abstract	V
Erklärung	VII
1 Einleitung	1
1.1 Zielsetzung	1
1.2 Herangehensweise	2
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Die elektronische Bandstruktur	3
2.1.1 Isolator, Halbleiter, Metalle	6
2.2 Die Zustandsdichte	7
2.3 Elektronische Transporteigenschaften	10
2.3.1 Drude-Modell	10
2.3.2 Die effektive Masse	11
2.3.3 Die Boltzmann-Transportgleichung	13
2.4 Die Relaxationszeit-Näherung	15
2.4.1 Elektrische Leitfähigkeit	18
2.5 Temperaturabhängigkeit	20
2.5.1 Bloch-Grüneisen-Gesetz	22
2.6 Fermi-Verteilung im stationären Gleichgewicht	22
2.6.1 Transporttheorie irreversibler Prozesse	25
2.7 Halbleiter	26
2.7.1 Die Ladungsträgerdichte	26
2.7.2 Dotierte Halbleiter	28
2.7.3 Verteilungsfunktion von Donatoren und Akzeptoren	30
3 Heusler-Verbindungen	32
3.1 Ordnungsphasen	33
3.2 Auswahl der Dotierelemente	35
3.2.1 Dotierung mit Silizium	36
3.2.2 Dotierung mit Tantal	36
4 Methodik	38
4.1 Probensynthese und Charakterisierung	38

4.2	Herstellung der Proben	38
4.2.1	Einwiegen der Komponenten	39
4.2.2	Induktionsschmelzen	41
4.2.3	Wärmebehandlung und Trennen der Proben	42
4.3	Röntgendiffraktion	42
4.4	Aufbau der Messapparaturen	44
4.4.1	Elektrischer Widerstand bei Tieftemperatur	44
4.4.2	Elektrischer Widerstand und Seebeck-Koeffizient bei Hochtemperatur	44
4.5	Zweiband-Modell	45
4.5.1	Lineare Zustandsdichte	47
4.6	Dreiband-Modell	50
4.6.1	Zustandsdichte im Donatorband	52
4.7	Parabolische Zustandsdichte	53
4.7.1	Fermi-Dirac-Integrale	56
5	Programm zur Messdatenauswertung	60
5.1	Aufbau des Programms	60
5.2	Least-Squares-Methode	61
5.2.1	Auffinden geeigneter Anfangswerte für die Kurvenanpassung	64
5.3	Auswertung der Fermi-Dirac-Integrale	66
5.4	Implementierung des parabolischen Zweibandmodells	69
6	Auswertung und Diskussion	75
6.1	XRD-Messung	75
6.2	Elektrischer Widerstand	77
6.2.1	Gegenüberstellung geschätzter Fit-Parameter bei unterschiedlichen Startwerten	80
6.3	Dreiband-Modell	84
6.3.1	Vergleich Zweiband- und Dreibandmodell	84
6.3.2	Einfluss der Substitution durch Tantal	85
6.4	Parabolisches Zweibandmodell	86
6.5	Conclusio	88
	Literaturverzeichnis	90

1 Einleitung

Der immer größer werdende Energiebedarf macht neue ressourcensparende Technologien sowie ein umfassendes Konzept zur Wiederverwertung von Rohstoffen und Rückgewinnung von Energie notwendig. Bei technologischen oder auch mechanischen Anwendungen wird zwangsläufig ein Teil der aufgewandten Energie in Wärmeenergie umgewandelt. Bei manchen Anwendungen ist dies erwünscht - beispielsweise bei Heizungen oder beim Erwärmen einer Herdplatte - oft wird die generierte Wärme aber nicht genutzt und wird als *Anergie*¹ an die Umgebung abgegeben.

Durch den Einsatz von thermoelektrischen Generatoren ergibt sich die Möglichkeit, einen Teil der bislang ungenutzt an die Umgebung abgegebene Wärme in elektrische Energie umzuwandeln und wieder nutzbar zu machen. Die Funktionsweise dieser Thermoelektrika basieren auf dem **Seebeck-Effekt** (auch als *thermoelektrischer Effekt* bezeichnet), der das Auftreten einer elektrischen Spannung beim Kontakt zwischen zwei elektrischen Leitern beschreibt, wenn ein Temperatur-Gradient an der Kontaktstelle besteht. Die messbare Spannung ist proportional zum Temperaturgradienten ΔT , der Proportionalitätsfaktor wird als **Seebeck-Koeffizient** bezeichnet: $V = S \cdot \Delta T$. Dieser Seebeck-Koeffizient ist material- und temperaturabhängig und so gibt es für verschiedene Anwendungen unterschiedliche Materialien, die als Thermoelektrika geeignet sind.

Um das Potential eines Materials für thermoelektrische Anwendungen darzustellen, wird eine dimensionslose Größe, die sogenannte *Figure of Merit* oder ZT -Wert eingeführt: $ZT = \frac{S^2 \sigma}{\lambda} T$, mit der elektrischen Leitfähigkeit σ und der thermischen Leitfähigkeit λ .

1.1 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war die Herstellung und Charakterisierung von Halbleitermaterialien, die sich aus der vollen Heusler-Verbindung Fe_2VaAl ableiten lassen. Um Materialien mit besonders hohem ZT -Wert zu erhalten, wurden insgesamt 10 Proben der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Al}_{1-y}\text{Si}_y$ hergestellt, bei denen Anteile von Vanadium durch Tantal und die von Aluminium durch Silizium in verschiedenen Verhältnissen substituiert wurden. Anschließend wurden durch Messung des Seebeck-Koeffizienten $S(T)$ und des elektrischen Widerstands $\rho(T)$ die thermoelektrischen Eigenschaften der Proben bestimmt.

¹ Anergie wird der Anteil der aufgewandten Energie bezeichnet, der keine Arbeit verrichten kann. In diesem Zusammenhang wird auch oft von *Verlustwärme* gesprochen. Der nutzbare Teil der Energie wird *Exergie* genannt.

1.2 Herangehensweise

Nach einer theoretischen Herleitung des Seebeck-Effekts, der das Auftreten einer elektrischen Spannung bei gegebenem Temperaturgradienten beschreibt, wird näher auf die experimentellen Methoden eingegangen. Hierzu gehören zunächst die Herstellung der Proben durch Hochfrequenzschmelzen sowie die Aufklärung der Struktur der hergestellten Proben mittels Röntgendiffraktometrie. Im Anschluss werden die Messmethoden für die thermische und elektrische Leitfähigkeit erläutert.

Ein wesentlicher Teil der vorliegenden Arbeit ist die Implementierung eines Programms zur Auswertung der Messdaten für den elektrischen Widerstand $\rho(T)$. Dafür wurde das bestehende lineare **Zweiband-Modell** zur Beschreibung der elektronischen Bandstruktur zu einem linearen **Dreiband-Modell** erweitert, sowie eine Anwendung eines **parabolischen Bändermodells** diskutiert. Aus der Ausgleichsrechnung basierend auf den eben erwähnten Modellen können materialspezifische Parameter, wie etwa die Energieniveaus des Halbleitermaterials oder die Debye-Temperatur Θ_D , bestimmt werden.

Anschließend werden die Messdaten ausgewertet und mit den Modellen der Festkörperphysik verglichen, um materialspezifische Parameter zu berechnen.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Abschnitt werden die physikalischen Grundlagen für diese Arbeit erläutert und die Modelle vorgestellt, die in der Auswertung der Messdaten Anwendung finden. Dabei werden zunächst die Bandstruktur sowie Zustandsdichte in Halbleitern diskutiert, da diese im Bändermodell (siehe Kap. 4.5) eine wesentliche Rolle spielen. Anschließend wird aus der Boltzmann-Transportgleichung der Seebeck-Effekt abgeleitet und näher auf die Wärmeleitfähigkeit und den Ladungstransport in Festkörpern eingegangen.

2.1 Die elektronische Bandstruktur

Ein Festkörper kann als quantenmechanisches Vielteilchensystem betrachtet werden. Nach der *Born-Oppenheimer-Näherung* werden die Elektronen und die Gitterionen aufgrund ihrer stark unterschiedlichen Massen in ein Elektronensystem und ein Ionensystem separiert. Da die Kerne und Elektronen ihre Bewegungsrichtung auf sehr unterschiedlichen Zeitskalen ändern, kann eine Lösung der Schrödingergleichung für die schnellen, leichten Elektronen gefunden werden, ohne die Bewegung der schweren, langsamen Kerne zu berücksichtigen. Dieses Modell wird auch als *adiabatische Näherung* bezeichnet, weil es in dieser Betrachtungsweise zu keinem Wärmeaustausch zwischen Elektronen und Kernen kommt.

Da die Anzahl der Elektronen im Festkörper so groß angenommen werden kann, dass ein einzelnes Elektron das Potential des gesamten Festkörpers nicht beeinflusst, wird das Potential, das ein einzelnes Elektron spürt, von allen anderen Elektronen gebildet (*Hartree-Fock-Näherung*). Die Wechselwirkung der Elektronen untereinander wird dann als Wechselwirkung eines Elektrons mit dem Potential einer gemittelten Austausch-Ladungsdichte beschrieben.

Das Gesamtsystem aller Elektronen kann somit auf ein 1-Teilchen-System reduziert werden. Es reicht in dieser Denkweise aus, nur die Schrödinger-Gleichung für ein Elektron zu betrachten, das sich im Potential der übrigen Elektronen bewegt. Die zeitabhängige Schrödingergleichung für ein Elektron im Halbleiter lässt sich schreiben als:

$$H\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + [U_C(\vec{r}) + E_{C0}(\vec{r}) + U_s(\vec{r}, t)]\psi(\vec{r}, t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r}, t). \quad (2.1.1)$$

Dabei ist $U_C(\vec{r})$ das periodische Potential, das von den Gitterionen verursacht wird. Das Potential $E_{C0}(\vec{r})$ bezeichnet eine externe angelegte Spannung oder die Diffusionsspannung im Halbleitermaterial, die von der Verteilung der Dopanden abhängt. Zeitabhängige

Schwankungen werden durch das Streupotential $U_s(\vec{r}, t)$ berücksichtigt. Das Potential ionisierter Störstellen wird ebenso diesem Streupotential hinzugerechnet.

Eine einfache Darstellung für das Verhalten von Valenzelektronen in einem periodischen Potential $U_C(\vec{r})$ liefert das **Kronig-Penney-Modell**. Darin wird das Potential, durch das sich ein Kristallelektron bewegt, durch eine periodische Aneinanderreihung von Potentialtöpfen beschrieben. Ein Minimum des Potentials beschreibt die Position eines positiv geladenen Atomkerns, in dessen Nähe das Elektron angezogen wird. Die Potential-Barrieren entsprechen den zwischen den Kernen liegenden Gebieten, wo die Kernladung von den kernnahen Elektronen abgeschirmt wird.

Werden das Potential der externen Spannung sowie das Streupotential vernachlässigt ($E_{C0}(\vec{r}) = U_s(\vec{r}) = 0$), so ist die zeitunabhängige Schrödingergleichung für ein Elektron im Potential der Gitterionen gegeben durch

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + U_C(\vec{r}) \right] \psi(\vec{k}, \vec{r}) = E(\vec{k}) \cdot \psi(\vec{k}, \vec{r}), \quad (2.1.2)$$

mit der Energie $E(\vec{k})$ des Elektrons. Die Größe $\hbar\vec{k}$ wird hierbei als *Quasiimpuls* (auch *Kristallimpuls*) aufgefasst, da seine zeitliche Entwicklung den Newton'schen Bewegungsgleichungen gehorcht [20]. Nach dem *Ehrenfest-Theorem* lassen sich die zeitlichen Ableitungen von \vec{r} und \vec{k} wie folgt formulieren:

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{r}}{dt} &= \vec{v} = \frac{1}{\hbar} \cdot \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}), \\ \frac{d\vec{k}}{dt} &= \frac{1}{\hbar} \cdot \vec{F}. \end{aligned} \quad (2.1.3)$$

Der Quasiimpuls des Wellenpakets $\psi(\vec{k}, t)$ entspricht allerdings nicht dem (klassischen) Impuls eines einzelnen Elektrons - dieser ändert sich bei Bewegung des Elektrons durch das periodische Potential, der Quasiimpuls bleibt dagegen unverändert. Befindet sich ein Elektron aber in einem elektrischen oder magnetischen Feld, wirkt die Lorentzkraft auf das Elektron und es ändert sich sein Wellenvektor, und damit auch der Quasiimpuls, entsprechend:

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = \vec{F} = -e \cdot \left[\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t) + \vec{v}(\vec{k}) \times \vec{B}(\vec{r}, t) \right], \quad (2.1.4)$$

mit der elektrischen Feldstärke $\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t)$ und der magnetischen Flussdichte $\vec{B}(\vec{r}, t)$. Für ein periodisches Potential $U_C(\vec{r} + \vec{R}) = U_C(\vec{r})$, mit dem Gittervektor \vec{R} , ist die Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung Gl. 2.1.2 durch sogenannte **Blochfunktionen** gegeben:

$$\psi(\vec{r}) = u_{\vec{k}} \cdot e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}. \quad (2.1.5)$$

Diese entsprechen ebenen Wellen, die durch eine gitterperiodische Funktion $u_{\vec{k}} = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$ moduliert werden.

Im einfachsten Fall freier Elektronen gilt, dass $u(\vec{r})$ konstant (unabhängig von \vec{r}) ist. Auch die elastischen Gitterschwingungen, Phononen, können als Bloch-Wellen angesehen werden [17]. Es folgt unmittelbar aus der Gitterperiodizität von $u_{\vec{k}}$, dass Bloch-Funktionen, deren Wellenvektoren sich um einen reziproken Gittervektor \vec{G} unterscheiden, gleich sind:

$$\psi_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.1.6)$$

Ein Quasiteilchen mit Gittervektor \vec{k}_1 verhält sich daher genauso, wie eines, dessen Wellenvektor \vec{k}_2 sich um ein ganzzahliges Vielfaches eines reziproken Gittervektors \vec{G} von \vec{k}_1 unterscheidet. Die sich mit der Periode $G = 2\pi/a$ wiederholenden Bereiche werden *Brillouin-Zonen* genannt, a ist die Gitterkonstante des Kristalls.

Um die Energie-Eigenwerte für gitterperiodische Wellenfunktionen zu erhalten, betrachten wir zunächst die Schrödinger-Gleichung:

$$\begin{aligned} H\psi_{\vec{k}} &= E_{\vec{k}}\psi_{\vec{k}} \\ H\psi_{\vec{k}+\vec{G}} &= E_{\vec{k}+\vec{G}}\psi_{\vec{k}+\vec{G}}. \end{aligned} \quad (2.1.7)$$

Verwenden wir Gl. 2.1.6, so folgt daraus, dass auch die Energie-Eigenwerte periodisch im k -Raum liegen:

$$\begin{aligned} H\psi_{\vec{k}} &= E_{\vec{k}+\vec{G}}\psi_{\vec{k}} \\ E_{\vec{k}} &= E_{\vec{k}+\vec{G}}. \end{aligned} \quad (2.1.8)$$

Aus Gl. 2.1.6 und Gl. 2.1.8 ist ersichtlich, dass die Wellenfunktionen der Elektronen sowie deren Energie-Eigenwerte sich periodisch mit der Periode $2\pi/a$ im reziproken Raum fortsetzen, weswegen deren Betrachtung in der Regel auf die 1. Brillouin-Zone beschränkt wird, siehe Abb. 2.1.

Mit Hilfe des Bloch-Theorems Gl. 2.1.5 lassen sich die Wellenfunktionen periodischer Potentiale, wie beispielsweise das im Kronig-Penney-Modell beschriebene Potential, bestimmen. Die im Impulsraum dargestellte $E(\vec{k})$ -Beziehung für diese Wellenfunktionen ist in Abb. 2.1 schematisch dargestellt. Es ergeben sich dabei verbotene Energiebereiche, sogenannte *Bandlücken*, zu denen keine Zustände existieren können. Die Ausbildung der Bandlücken lässt sich anhand des parabolischen Verlaufs des *freien* Elektrons

$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ nachvollziehen, der im erweiterten Zonenschema (Abb. 2.1(a)), das sich über mehrere Perioden des Zonenschemas erstreckt, noch gut zu erkennen ist. Da sich

die Kristallstruktur und damit auch der Energieverlauf $E(k)$ im Festkörper periodisch fortsetzen, lässt sich die gesamte Information über die Energiedispersion im reduzierten Zonenschema (Abb. 2.1(b)) darstellen. Es können nur Elektronen im Festkörper existieren, deren Energien innerhalb eines Energiebandes liegen. An den Rändern der Brillouin-Zonen erfahren die Elektronen eine Bragg-Reflexion, sodass sich stehende Wellen ausbilden. Die Gruppengeschwindigkeit v_g stehender Wellen ist stets 0, weswegen v_g an den Brillouin-Zonengrenzen verschwinden muss.

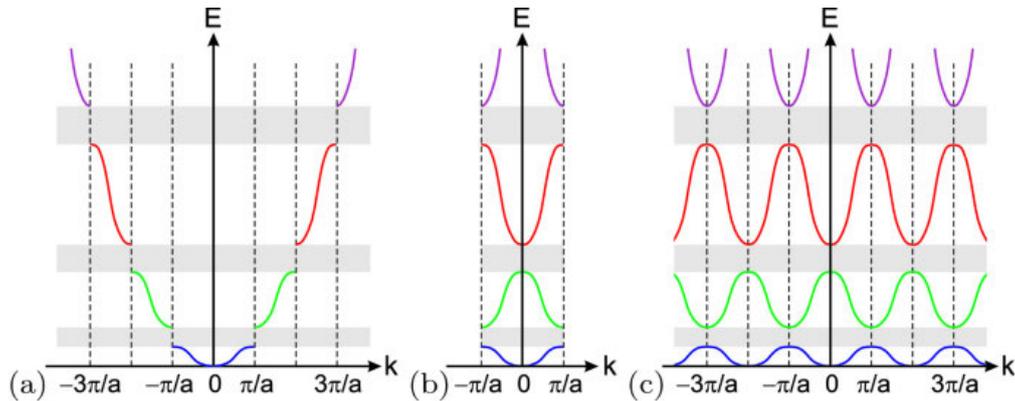


Abbildung 2.1: Erweitertes (a), reduziertes (b) und periodisches (c) Zonenschema. Die Gitterkonstante wird mit a bezeichnet, die Periodenlänge beträgt $2\pi/a$. Die verbotenen Bereiche sind grau unterlegt.[14]

2.1.1 Isolator, Halbleiter, Metalle

Oft wird der komplexe Verlauf der Energiebänder durch konstante (waagrechte) Bänder dargestellt und zwischen Valenz- und Leitungsband unterschieden, siehe Abb. 2.2. Das Valenzband ist das Energieband der gebundenen Elektronen, die nicht zum Stromfluss beitragen. Bei $T = 0\text{ K}$ ist dieses das höchste Energieband das vollständig mit Ladungsträgern besetzt ist.

Bei Halbleitern steigt die Energie der Elektronen bei geringer thermischer Anregung oder einer angelegten Spannung nicht weiter an, da ihre Energie im verbotenen Bereich liegen würde. Ist die zugeführte Energie groß genug, sodass die Bandlücke überwunden werden kann, so werden Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband angehoben, wo sie sich als quasifreie Elektronen als sogenanntes Elektronengas bewegen können. Wird ein Elektron in das Leitungsband angehoben, so hinterlässt es im Valenzband eine bewegliche Lücke, ein sogenanntes **Defektelektron**, auch oft kurz als **Loch** bezeichnet. Dieser Vorgang wird als *Paarbildung* oder *Generation* bezeichnet¹. Zur Bewegung der Elektronen im Leitungsband bzw. der Löcher im Valenzband siehe Kap. 2.3.

¹ Der umgekehrte Vorgang – wenn ein Leitungselektron unter Abgabe eines Photons oder Phonons wieder in das Valenzband relaxiert – wird als *Rekombination* bezeichnet. Die Rekombination stellt die Grundlage der Lichtdiode (LED) dar.

Üblicherweise werden Materialien mit Bandlücken $E_g > 3 \text{ eV}$ als Isolatoren bezeichnet, dass auch bei hohen angelegten Spannungen nur sehr wenige Elektronen in das Leitungsband gehoben werden können, also kein relevanter Stromfluss zustande kommt. Bei Metallen hingegen befinden sich bereits Elektronen im Leitungsband. Valenz- und Leitungsband schließen daher direkt aneinander an oder überlappen sich, weswegen bei metallischen Leitern in der Regel nicht zwischen den Bändern unterschieden wird.

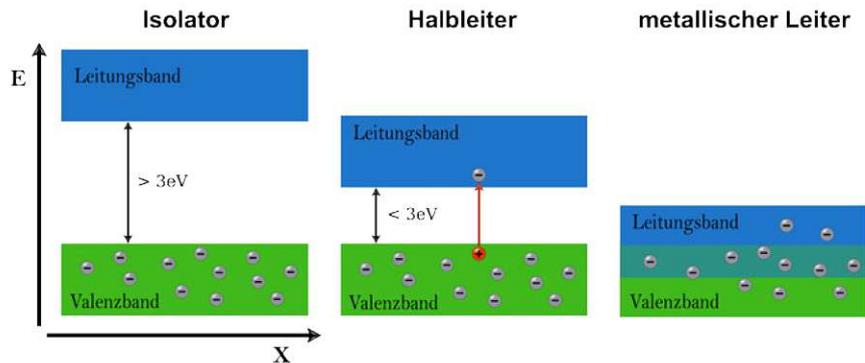


Abbildung 2.2: Einfaches Bändermodell der Isolatoren, Halbleiter und metallischen Leiter.

2.2 Die Zustandsdichte

Die Wellenvektoren \vec{k} der Elektronen, wie auch der Phononen, liegen nicht kontinuierlich im Impulsraum. Es kann daher nicht jeder beliebige Energiewert angenommen werden und es stehen nur eine endliche Anzahl erlaubter Zustände pro Volumen zur Verfügung. Dieser Umstand wird durch die *Zustandsdichte* ausgedrückt, die die Anzahl der möglichen Zustände im Energieintervall dE angibt. Da die Zustandsdichte und deren Modellierung im Zwei- und Dreibandmodell eine wesentliche Rolle spielt, wird an dieser Stelle genauer darauf eingegangen. Die Argumentation zur Berechnung der Zustandsdichten für Phononen und Elektronen verläuft analog, weshalb die Berechnung in weiterer Folge schematisch skizziert werden soll.

Aufgrund der endlichen Ausdehnung realer Kristalle stehen nur eine endliche Anzahl an Atomen für Gitterschwingungen beziehungsweise Elektronen für den Ladungstransport zur Verfügung. Aufgrund der Periodizität des Kristalls ist es naheliegend, *periodische Randbedingungen* (Born-von-Kármán-Randbedingungen) anzunehmen, sodass sich die physikalischen Eigenschaften des Festkörpers im Raum periodisch fortsetzen².

Betrachten wir einen Würfel der Kantenlänge L , in dem sich N freie Elektronen befinden, so gilt für die Randbedingungen:

² Phänomene an der Oberfläche des Festkörpers werden in dieser Betrachtung vernachlässigt. Damit diese Annahme zulässig ist, muss das Volumen im Vergleich zur Oberfläche groß genug sein - in diesem Fall spricht man von einem „Bulk“. Überwiegen dagegen Oberflächeneffekte, so wird die Probe als „dünne Schicht“ (engl. *thin film*) bezeichnet.

$$\psi(x, y, z) = \psi(x + L, y, z) = \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z + L). \quad (2.2.1)$$

Daraus ergeben sich die Komponenten der Wellenvektoren k_i als ganzzahlige Vielfache von $\frac{2\pi}{L}$. Die erlaubten Wellenvektoren sind gleichmäßig im \vec{k} -Raum verteilt, woraus sich die Zustandsdichte für Phononen ergibt als $\tilde{\rho}_k = V/(2\pi)^3 = L^3/(2\pi)^3$. Um die Zustandsdichte für Elektronen zu erhalten, muss berücksichtigt werden, dass Elektronen als Fermionen dem Pauli-Prinzip unterliegen - jeder Zustand wird mit zwei Elektronen unterschiedlichen Spins besetzt. Im Impulsraum ergibt sich daher die elektronische Zustandsdichte zu:

$$\rho_k = \frac{2V}{(2\pi)^3}. \quad (2.2.2)$$

Abbildung 2.3: Zur Berechnung der Zustandsdichte von Phononen: Die Zustandsdichte ergibt sich durch Summation der Zustände in der hellblauen Fläche zwischen $S(\omega)$ und $S(\omega + d\omega)$ im Abstand dq_{\perp} zueinander. Das dunkelblaue Element besitzt das Volumen $dq_{\perp} dS_{\omega}$. [17] Die Berechnung für Elektronen verläuft analog, es wird allerdings die Energie $E(\vec{k})$ betrachtet anstelle der Frequenz $\omega(\vec{q})$, mit dem reziproken Gittervektor \vec{q} .

Die Zustandsdichte im Energieraum, $D(E)$, ergibt sich durch Summation der erlaubten Zustände in einem Volumen im Impulsraum. Dafür betrachten wir die Zustände in einem Volumen, das durch die Oberflächen mit Energie E und $E + dE$ eingeschlossen wird. Da die Zustände sehr dicht im \vec{k} -Raum liegen, lässt sich die Summation durch eine Integration annähern:

$$D(E)dE = \rho_k \int_E^{E+dE} d^3k. \quad (2.2.3)$$

Das Volumenelement lässt sich analog zu [Abb. 2.3](#) schreiben als $d^3k = dS_E dk_\perp$, mit dem Flächenelement dS_E der Fläche $S(E)$ und dem Abstand dk_\perp zwischen den Flächen $S(E)$ und $S(E + dE)$. Dieser lässt sich durch die Gruppengeschwindigkeit v_g ([Gl. 2.3.3](#)) ausdrücken:

$$v_g = \left| \frac{dE}{d(\hbar k)} \right| = \frac{1}{\hbar} |\nabla_k E| = \frac{1}{\hbar} \left| \frac{dE}{dk_\perp} \right| \Rightarrow |dk_\perp| = \frac{dE}{\hbar \cdot v_g}. \quad (2.2.4)$$

Das Volumintegral im \vec{k} -Raum wird zu einem Integral über Flächen konstanter Energie S_E (*Fermi-Flächen*) und es lässt sich schließlich schreiben:

$$D(E)dE = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_E^{E+dE} d^3k = \frac{2}{(2\pi)^3 \hbar} \int_{E=\text{const.}} \frac{dS_E}{v_g}. \quad (2.2.5)$$

Abbildung 2.4: Energiedispersion $E(k)$ (links, nach R. Courths, S. Hüfner, Phys. Rep. **112**, 53 (1984)) und Zustandsdichte $D(E)$ (rechts, nach H. Eckhardt et al., J. Phys. **F14**, 97 (1984)) von Kupfer. [17]. Das höchste bei einer Temperatur von 0 K besetzte Energieniveau wird als *Fermi-Energie* E_F bezeichnet.

Beim freien Elektronengas hängt die Gruppengeschwindigkeit $v_G = \partial E / \partial(\hbar k) = \hbar k / m$ nicht von der Richtung ab und die Fläche konstanter Energie hat die Gestalt einer Kugelober-

fläche. Das Integral in Gl. 2.2.5 ergibt daher: $\int dS_E = 4\pi k^2$. Im Dreidimensionalen erhält man schließlich für die elektronische Zustandsdichte pro Volumen:

$$D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \quad (2.2.6)$$

Die Zustandsdichte $D(E)$ gibt an, wie viele Zustände im Energieintervall E und $E + dE$ existieren. Wie in Abb. 2.4 ersichtlich, liefern vor allem diejenigen Bereiche einen großen Beitrag zur Zustandsdichte, bei denen die Dispersionskurve $E(k)$ flach verläuft - nahe den Extremwerten oder Sattelpunkten, wo $dE/dk \approx 0$ gilt. An diesen Stellen finden sich in der Zustandsdichte sogenannte *van-Hove-Singularitäten*.

2.3 Elektronische Transporteigenschaften

2.3.1 Drude-Modell

Eine der ersten theoretischen Modelle zur Beschreibung der Bewegung von Elektronen in Metallen war jenes von P. Drude. Nach seiner Annahme trägt jedes Gitteratom ein bis zwei Valenzelektronen zum Ladungstransport bei, die sich entsprechend der kinetischen Gastheorie als freie Teilchen mit der thermischen Geschwindigkeit v_{th} im Festkörper fortbewegen. Das Verhalten der Elektronen ähnelt dabei dem eines klassischen Gases ungeladener Teilchen, unter folgenden Annahmen:

- Die Elektronen können mit den Ionenrümpfen stoßen (Reibung). Diese sind statisch und klein genug, sodass die mittlere freie Weglänge λ zwischen den Stößen ein Vielfaches der Gitterkonstanten des Kristalls ist.
- Zwischen den Stößen bewegen sich die Elektronen unabhängig voneinander, wie die Teilchen eines freien Gases. Diese Bewegung (Richtung und Betrag der Geschwindigkeiten) kann von externen Feldern beeinflusst werden.
- Elektronen stoßen vor allem an den Atomrümpfen, die Wechselwirkung zwischen den Elektronen wird vernachlässigt. Die Streuprozesse ähneln denen harter Kugeln, Geschwindigkeit und Richtung werden nach dem Stoß aber abhängig von der Temperatur geändert.

In einem externen elektrischen Feld bewegen sich die Leitungselektronen mit der Geschwindigkeit $v = v_{th} + v_D$, mit der *Driftgeschwindigkeit* v_D , die die vom Feld bewirkte Erhöhung der Geschwindigkeit der Elektronen widerspiegelt.

Die durch das äußere Feld beschleunigten Elektronen stoßen bei ihrer Bewegung durch den Festkörper an die ortsfesten (oder zumindest deutlich langsamer bewegten) Atomrümpfe. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Beschleunigung durch das externe Feld und der hemmenden Wirkung der Stöße ein, sodass die mittlere Geschwindigkeit eines Elektrons proportional zur angelegten Feldstärke ist. Auf diese Weise ließ sich auch

das Ohm'sche Gesetz erklären - ein Umstand, der den großen Erfolg dieses Modells unterstreicht.

Die mittlere Stoßzeit τ lässt sich aus der mittleren freien Weglänge λ und der mittleren Teilchengeschwindigkeit v_{th} bestimmen: $\tau = \frac{\lambda}{v_{\text{th}}}$. Damit lässt sich eine klassische Bewegungsgleichung für das Elektronengas im Festkörper unter dem Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes \mathcal{E} aufstellen:

$$m \frac{dv}{dt} = -e \mathcal{E} - m \frac{v_{\text{D}}}{\tau} \quad (2.3.1)$$

mit dem zur Geschwindigkeit linearen Reibungsterm $m \frac{v_{\text{D}}}{\tau}$, analog zur Stokes'schen Reibung in einem Fluid ³.

Lösungen für die Geschwindigkeit v dieser Differentialgleichung sind von der Form

$$v(t) = -\frac{e \mathcal{E}}{m} \cdot t + \beta \exp\left(-\frac{\alpha}{\tau} \cdot t\right) + v_0. \quad (2.3.2)$$

Nach Abschalten des elektrischen Feldes \mathcal{E} strebt die Driftgeschwindigkeit $v_{\text{D}} = v - v_{\text{th}}$ exponentiell nach der charakteristischen Zeit τ dem Gleichgewichtswert $v_{\text{D}} = 0$ entgegen. Die Größe τ wird daher auch als *Relaxationszeit* bezeichnet.

2.3.2 Die effektive Masse

Einem Elektron im Blochzustand \vec{k} kann nach Gl. 2.1.3 eine Geschwindigkeit $\vec{v}(\vec{k})$ zugeordnet werden, die der Gruppengeschwindigkeit (Geschwindigkeit der Einhüllenden bzw. des Schwerpunkts) des Wellenpakets entspricht:

$$v_g(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(k)}{\partial k}. \quad (2.3.3)$$

Weiters folgt - im Einklang mit den Newton'schen Axiomen - dass sich im Halbleiter der mittlere Impuls und damit die mittlere Energie des Elektrons nicht ändert, wenn keine Kraft \vec{F} darauf wirkt.

Die Ableitung der Gruppengeschwindigkeit ergibt sich mit Gl. 2.1.3 zu:

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial E(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial \vec{k}^2} \frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial \vec{k}^2} \vec{F}. \quad (2.3.4)$$

Womit sich die Komponente \dot{v}_i der Ableitung der Gruppengeschwindigkeit schreiben lässt

³ Die Bewegung mit Stokes'scher Reibung lässt sich durch Bewegungsgleichungen der Form $m\ddot{x} = -\alpha\dot{x}$ darstellen.

Abbildung 2.5:

Schematische Darstellung der effektiven Masse $m^*(k)$ für eindimensionale Bandschemata $E(k)$ mit starker (links) und schwacher Bandkrümmung (rechts). In der Nähe der Extrema ist m^* annähernd konstant, bei den Wendepunkten divergiert die effektive Masse: $m^* \rightarrow \infty$. [21]

als:

$$\frac{dv_i}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} F_j = \sum_{j=1}^3 \left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} F_j. \quad (2.3.5)$$

In Analogie zur klassischen Bewegungsgleichung $\vec{F} = m \cdot \vec{a}$ wird der tensorielle Ausdruck

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \quad (2.3.6)$$

als **effektive Masse** bezeichnet. Diese beinhaltet die Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomrümpfen bei ihrer Bewegung im Festkörper, weshalb ihre Beschreibung der einer *dynamischen Masse* entspricht.

Im einfachen Fall eines Festkörpers mit isotropen elektronischen Eigenschaften und parabelförmigen Bändern (in diesem Fall ist m^* unabhängig von der Wellenzahl), ergibt sich die effektive Masse als reziproke Krümmung der Dispersionrelation:

$$m^* = \frac{\hbar^2}{d^2 E(k)/dk^2}. \quad (2.3.7)$$

Die Approximation durch parabelförmige Bänder ist in der Nähe der Extrema in der Bandstruktur zulässig, die effektive Masse ist dort annähernd konstant. Dort lässt sich die Masse m_e des freien Elektrons durch die effektive Masse m^* ersetzen [21].

Weicht die Energiedispersion von der des freien Elektrons ab, ändert sich auch die effektive Masse - an den Wendepunkten divergiert sie sogar, siehe [Abb. 2.5](#). Insbesondere kann die effektive Masse auch *negativ* sein, bei Einwirken einer externen Kraft in Form eines elektrischen Feldes wirkt die Beschleunigung der erwarteten Richtung entgegengesetzt.

2.3.3 Die Boltzmann-Transportgleichung

Die Boltzmann Transportgleichung beschreibt die statistische Verteilung von Teilchen in einem Medium und deren zeitliche Veränderung aufgrund von Stößen zwischen den Teilchen. Sie wurde von Ludwig Boltzmann ursprünglich für verdünnte Gase formuliert und bildet die Grundlage für die kinetische Gastheorie und der nicht-Gleichgewichts-Thermodynamik. Auch wenn die Boltzmann'sche Transportgleichung aus der kinetischen Gastheorie kommt, lässt sich deren Ansatz auch auf wichtige Konzepte der quantenmechanischen Streutheorie anwenden. So gilt diese auch etwa für entartete Quantengase, wodurch sich Elektronengase in Metallen oder in angeregten Halbleitern beschreiben lassen [15].

Werden Elektronen im Festkörper betrachtet, so beschreibt die Boltzmann-Transportgleichung den treibenden Einfluss von äußeren Feldern und die hemmende Wirkung von Stößen der Ladungsträger an Störstellen und Phononen. Die äußeren Felder können durch Temperaturgradienten oder elektromagnetische Felder gegeben sein.

Als Fermionen unterliegen Elektronen der *Fermi-Dirac-Statistik*. Die Besetzungswahrscheinlichkeit von Fermionen in einem idealen Quantengas im Gleichgewicht ist durch die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktionen gegeben:

$$f_0(E(k)) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1}, \quad (2.3.8)$$

mit dem chemischen Potential μ sowie der Boltzmann-Konstante k_B . Die Verteilungsfunktion $f_0(E(k))$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Fermion im thermischen Gleichgewicht, also bei homogenen Temperaturen und in Abwesenheit externer Felder, einen energetischen Zustand besetzt.

Transportphänomene sind nicht-Gleichgewichtsphänomene. Unter Einbeziehung externer Kräfte und Streuprozesse muss daher eine nicht-Gleichgewichtsfunktion $f(t, \vec{r}, \vec{k})$ formuliert werden. Diese berücksichtigt die im Allgemeinen irreversiblen Prozesse, die durch äußere Felder und innere Stoßprozesse gegeben sind.

Wird der Zustand im 6-dimensionalen Phasenraum (jeweils drei Dimensionen für den Ort und den Impuls) betrachtet, so lässt sich die Boltzmann-Gleichung als Kontinuitätsgleichung auffassen [5]. Die implizite Form der Boltzmann-Gleichung lautet:

$$\frac{df(t, \vec{r}, \vec{k})}{dt} = 0, \quad (2.3.9)$$

was damit interpretiert werden kann, dass die zeitliche Änderung der Verteilungsfunktion, die von äußeren Kräften verursacht wird, durch eine gleich große zeitliche Änderung der Verteilungsfunktion durch innere Stoßprozesse kompensiert wird [5].

Boltzmanns Ansatz war es, eine differentielle Größe, die Streurrate $\partial f/\partial t_{\text{Stoß}}$, einzuführen, in der Stöße und Streuprozesse zusammengefasst werden,

$$\left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{ext}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}} . \quad (2.3.10)$$

Nach der Kettenregel lässt sich die rechte Seite der Gleichung umformulieren:

$$\left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{ext}} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} \cdot \nabla f + \frac{\partial \vec{k}}{\partial t} \cdot \nabla_{\vec{k}} f . \quad (2.3.11)$$

Setzt man für die Gradienten die Beziehungen aus [Gl. 2.1.3](#) ein, so erhält man:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla f + \frac{\vec{F}}{\hbar} \cdot \nabla_{\vec{k}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}} . \quad (2.3.12)$$

Auflösen nach $\partial f/\partial t$ und Einsetzen der Lorentzkraft ([Gl. 2.1.4](#)) für die Kraft auf das Elektron im elektromagnetischen Feld liefert schließlich:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\vec{v} \cdot \nabla f + \frac{e}{\hbar} \cdot (\vec{\mathcal{E}} + \vec{v} \times \vec{B}) \cdot \nabla_{\vec{k}} f + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}} \quad (2.3.13)$$

mit der elektrischen Feldstärke $\vec{\mathcal{E}}$ und der magnetischen Flussdichte \vec{B} . Diese Gleichung beschreibt die lokale Abhängigkeit der nicht-Gleichgewichtsfunktion $f(t, \vec{r}, \vec{k})$ von der Zeit. Der erste Summand auf der rechten Seite gibt die Änderung bezüglich des Ortes an, wobei \vec{v} die Geschwindigkeit des Kristallelektrons ist. Dieser Term wird auch als *Diffusionsterm* bezeichnet, weil er durch Temperatur- und Konzentrationsgradienten getriebene Transportphänomene beinhaltet. Der mittlere Term beschreibt die auf das Elektron wirkenden Kräfte und wird als *Feldterm* bezeichnet. Diese sind proportional zum Gradienten seiner potentiellen Energie, die durch interne Felder (etwa durch Dotieren des Halbleitermaterials) sowie äußeren angelegten Spannungen hervorgeht.

Der letzte Term ist der von L. Boltzmann eingeführte *Stoßterm*, der die durch Streuprozesse verursachte zeitliche Änderung der Verteilungsfunktion beschreibt. Damit lässt sich die Boltzmann'sche Transportgleichung in folgender Form anschreiben:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Diff}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Kraft}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}} . \quad (2.3.14)$$

Im stationären Fall gilt $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$, es müssen sich also die Diffusions- und Streuprozesse ausgleichen. Liegt kein Temperaturgradient an der Probe an, so ist f ortsunabhängig ($\nabla f = 0$). In Abwesenheit eines Magnetfeldes vereinfacht sich [Gl. 2.3.13](#) zu:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Sto\ss}} = -\frac{e}{\hbar \vec{\mathcal{E}}} \nabla_{\vec{k}} f = -e \vec{v} \cdot \vec{\mathcal{E}} \left(\frac{\partial f}{\partial E}\right) \quad (2.3.15)$$

Die Boltzmann-Transportgleichung wurde, wie bereits erwähnt, für das ideale Gas entwickelt. Damit diese auch auf Elektronen im Festkörper anwendbar ist, werden einige Voraussetzungen an die Kristallelektronen gestellt. Unter anderen wird der einzelne Ladungsträger als quasifreies Teilchen beschrieben, das den Newton'schen Bewegungsgesetzen unterliegt. Insbesondere muss die mittlere freie Weglänge, das heißt der mittlere Abstand zweier Streuzentren, klein sein gegenüber der de Broglie-Wellenlänge der Elektronen, damit diese bei einem erneuten Stoßprozess wieder als ebene Welle betrachtet werden können. Des Weiteren werden Elektron-Elektron-Stoe im Stoßterm vernachlässigt.

2.4 Die Relaxationszeit-Näherung

Um eine analytische Lösung der Boltzmann-Gleichung zu erhalten, betrachten wir die Abweichung der nicht-Gleichgewichtsverteilungsfunktion $f(\vec{k})$ von der Gleichgewichtsfunktion $f_0(\vec{k})$ als eine Störung $g(\vec{k}) = f(\vec{k}) - f_0(\vec{k})$. Diese Störung wird dabei als (linear) proportional zu den äußeren Feldern angenommen. Unter der Annahme einer zur Stärke äußerer Kräfte linear proportionalen Abweichung folgt nach Gl. 2.3.13:

$$\left(\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) \vec{v}(\vec{k}) \cdot (-e \vec{\mathcal{E}}) = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Sto\ss}} - \vec{v}(\vec{k}) + \frac{e}{\hbar} (\vec{v} \times \vec{B}) \cdot \nabla_{\vec{k}} g(\vec{k}). \quad (2.4.1)$$

Hierbei wurden alle Terme 2. und höherer Ordnung vernachlässigt. Des Weiteren soll die Störung klein sein, sodass sich die zeitliche Änderung durch Stoßprozesse ausdrücken lasst als:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Sto\ss}} = -\frac{f(\vec{k}) - f_0(\vec{k})}{\tau(\vec{k})} = -\frac{g(\vec{k})}{\tau(\vec{k})} \quad (2.4.2)$$

Diese *Relaxationszeit-Näherung* gibt an, dass Stoßprozesse das System von einem durch äußere Kräfte verursachten stationären Nichtgleichgewichts-Zustand wieder ins thermische Gleichgewicht relaxieren lassen. Das negative Vorzeichen rührt daher, dass es sich um einen Abklingprozess handelt, der nach einer Anregung wieder in den Gleichgewichtszustand führt. Die Änderung von f muss daher mit der Zeit abnehmen.

Werden die äußeren Kräfte zum Zeitpunkt $t = 0$ abgeschaltet, so ergibt sich für $t \geq 0$ der Ausdruck

$$\frac{dg(\vec{k})}{dt} = -\frac{g(\vec{k})}{\tau(\vec{k})} \quad (2.4.3)$$

Dies ist eine homogene Differentialgleichung 1. Ordnung, deren Lösung eine Exponentialgleichung in t ist:

$$g(\vec{k}, t) = g(\vec{k}, 0)e^{-\frac{t}{\tau(\vec{k})}} \quad (2.4.4)$$

Das System relaxiert also von einem stationären Nichtgleichgewichts-Zustand, verursacht durch externe Felder, exponentiell nach der Zeit τ wieder in den Gleichgewichtszustand.

Für einen homogenen Festkörper ohne Temperaturgradienten ist $\nabla_r f = 0$ und es ergibt sich in Abwesenheit von Magnetfeldern für den stationären Fall aus Gl. 2.4.1:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}} = -e\vec{v} \cdot \vec{\mathcal{E}} \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial E}\right). \quad (2.4.5)$$

Einsetzen der Relaxationszeit-Näherung, Gl. 2.4.2, führt zu

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}} = -\frac{g(\vec{k})}{\tau(\vec{k})} = -\frac{e}{\hbar} \vec{\mathcal{E}} \cdot \nabla_{\vec{k}} f(\vec{k}) \quad (2.4.6)$$

und es folgt damit für die Störung $g(\vec{k})$

$$g(\vec{k}) = \tau(\vec{k}) \cdot \frac{e}{\hbar} \vec{\mathcal{E}} \cdot \left(\frac{\partial f(\vec{k})}{\partial \vec{k}}\right) \quad (2.4.7)$$

und die Nichtgleichgewichtsfunktion $f(\vec{k})$

$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k}) + \tau(\vec{k}) \cdot \frac{e}{\hbar} \vec{\mathcal{E}} \cdot \left(\frac{\partial f(\vec{k})}{\partial \vec{k}}\right). \quad (2.4.8)$$

Diese Differentialgleichung lässt sich durch Iterationsverfahren lösen, indem Gl. 2.4.8 in sich selbst eingesetzt wird. Zunächst wird die Nichtgleichgewichtsfunktion $f(\vec{k})$ durch die Gleichgewichtsfunktion $f_0(\vec{k})$ angenähert, was zu einer in $\vec{\mathcal{E}}$ linearen Lösung für f führt. Einsetzen der linearen Lösung führt zu einer in $\vec{\mathcal{E}}$ quadratischen Lösung - schlussendlich lässt sich die Nichtgleichgewichtsfunktion als Reihenentwicklung von Potenzen des elektrischen Feldes $\vec{\mathcal{E}}$ darstellen. Beschränkt man sich bei der Beschreibung auf Phänomene, die linear vom externen Feld abhängen, wie etwa die Ohm'sche Bewegung der Elektronen in einem Festkörper[21], so erhält man die **linearisierte Boltzmann-Gleichung**

$$f(\vec{k}) \approx f_0(\vec{k}) + \tau(\vec{k}) \cdot \frac{e}{\hbar} \vec{\mathcal{E}} \cdot \left(\frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \right). \quad (2.4.9)$$

Werden kleine elektrische Felder angenommen, ist auch die Abweichung vom thermischen Gleichgewicht klein und $f(\vec{k})$ lässt sich als Entwicklung von $f_0(\vec{k})$ um den Punkt \vec{k} auffassen:

$$f(\vec{k}) \approx f_0 \left(\vec{k} + \frac{e}{\hbar} \tau(\vec{k}) \cdot \vec{\mathcal{E}} \right). \quad (2.4.10)$$

Unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes $\vec{\mathcal{E}}$ und der Wirkung von Stößen stellt sich ein stationäres Gleichgewicht ein, dass durch Gl. 2.4.10 beschrieben wird. Diese lässt sich als eine um den Betrag $\delta_k = e\tau\mathcal{E}/\hbar$ verschobene Fermi-Verteilungsfunktion interpretieren (vgl.[21]). Dabei wird die Gleichgewichts-Verteilungsfunktion $f_0(\vec{k})$ in eine neue Funktion $f(\vec{k})$ überführt, wobei sich die Argumente der Funktionen nur um einen additiven Term voneinander unterscheiden - die Form der Verteilung wird also beibehalten, siehe Abb. 2.6.

Abbildung 2.6: Fermi-Dirac-Verteilung bei anliegendem elektrischem Feld $-\vec{\mathcal{E}}_x$. Unter dem Einfluss des Feldes wird die gesamte Verteilungsfunktion um den Betrag δk_x nach rechts verschoben, wodurch sich die Anzahl der Zustände mit negativem Wellenvektor verkleinert und diejenigen mit positivem Wellenvektor um den selben Anteil zunimmt. [17]

Nach dem Abschalten des externen Feldes relaxiert das System exponentiell mit $\tau(\vec{k})$ in den Gleichgewichtszustand zurück. Dies ist in Abb. 2.7 dargestellt. Da im Allgemeinen die Abstände der besetzten (●) und unbesetzten (○) Zustände im \vec{k} -Raum zum Ursprung unterschiedlich sind, ändert sich auch die gesamte kinetische Energie nach dem Stoßprozess. Damit dies aber geschehen kann, sind inelastische Streuprozesse notwendig. Inelastische Streuung tritt beispielsweise zwischen Elektronen und Phononen auf, elastische Streuung bei Stoßprozessen mit statischen Störstellen (Defekten).[21]

Abbildung 2.7: Die Fermi-Kugel im Gleichgewicht (gestrichelte Linie) wird durch Anlegen eines elektrischen Feldes \mathcal{E}_x in k_x -Richtung verschoben (durchgezogene Linie). Nach Abschalten des Feldes relaxiert die Verteilung durch inelastische Stöße wieder in die Gleichgewichtsverteilung f_0 . Elektronen werden von besetzten Zuständen (●) in unbesetzte (○) gestreut. [21]

2.4.1 Elektrische Leitfähigkeit

Die Verteilungsfunktion $f(t, \vec{r}, \vec{k})$ stellt die Wahrscheinlichkeitsdichte eines Teilchens im Phasenraum dar. Diese beschreibt die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen am Ort \vec{r} zur Zeit t in einem Zustand zu finden, der durch den Wellenvektor \vec{k} charakterisiert wird. Mit Hilfe der Verteilungsfunktion lässt sich die lokale Ladungsträgerkonzentration n über Summation aller Zustände im k -Raum berechnen:

$$n(t, \vec{r}) = \frac{1}{4\pi^3} \cdot \int_{V_k} f(t, \vec{r}, \vec{k}) \cdot d^3k. \quad (2.4.11)$$

Mit der Zustandsdichte im k -Raum mit Einheitsvolumen und dem gesamten k -Raum V_k . Die Teilchenstromdichte $\vec{j} = n \cdot \vec{v}$ am Ort \vec{r} ist

$$\vec{j}(t, \vec{r}) = \frac{1}{4\pi^3} \cdot \int_{V_k} \vec{v}(\vec{k}) \cdot f(t, \vec{r}, \vec{k}) \cdot d^3k. \quad (2.4.12)$$

aus der sich die elektrische Stromdichte durch Multiplikation mit der Einheitsladung e ergibt:

$$\vec{j}_e = -e \cdot \vec{j} = -\frac{e}{4\pi^3} \cdot \int_{V_k} \vec{v}(\vec{k}) \cdot f(t, \vec{r}, \vec{k}) \cdot d^3k \quad (2.4.13)$$

Mit Hilfe des vorher abgeleiteten Ausdrucks für die Nichtgleichgewichtsfunktion $f(\vec{k})$, Gl. 2.4.10, lässt sich durch Einsetzen in Gleichung Gl. 2.4.13 schreiben:

$$\vec{j} = -\frac{e}{4\pi^3} \cdot \int_{V_k} \vec{v}(\vec{k}) \cdot f_0(\vec{k}) \cdot d^3k - \frac{e}{4\pi^3} \cdot \int_{V_k} \vec{v}(\vec{k}) \tau(\vec{k}) \cdot \frac{e}{\hbar} \vec{\mathcal{E}} \cdot \left(\frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \right) d^3k \quad (2.4.14)$$

Das erste Integral verschwindet, da f_0 als *Gleichgewichtsfunktion* nicht zum Stromfluss beiträgt⁴ und der Mittelwert über alle Geschwindigkeiten $v(\vec{k})$ verschwindet. O.B.d.A betrachten wir ein isotropes Medium mit kubischem Gitter und einem in x -Richtung angelegten \vec{E} -Feld. Unter diesen Annahmen hat die elektrische Stromdichte \vec{j} nur eine in x -Richtung von 0 verschiedene Komponente.

Mit $\frac{\partial f_0}{\partial k_x} = \hbar v_x(\vec{k}) \frac{\partial f_0}{\partial E}$ ergibt sich schließlich:

$$\vec{j} = -\frac{e^2 \mathcal{E}_x}{4\pi^3} \int v_x^2(\vec{k}) \tau(\vec{k}) \cdot \left(\frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial E} \right) d^3k \quad (2.4.15)$$

Die Fermi-Verteilungsfunktion $f_0(E)$ ist symmetrisch um $f_0(E_F) = 1/2$ und geht außerhalb einer „Aufweichungszone“ der Größenordnung $4k_B T$ gegen 0 oder 1 [21]. An den Randbereichen verschwindet daher die Ableitung df_0/dE und es gilt in guter Näherung:

$$\frac{\partial f_0}{\partial E} \approx -\delta(E - E_F) \quad (2.4.16)$$

Das Volumintegral im \vec{k} -Raum lässt sich, analog zu Gl. 2.2.4, als Integral über Flächen konstanter Energie ($dS_E dE$), mit der Fermifläche S_E ausdrücken (siehe Abb. 2.3). Es gilt dabei $d^3k = dS_E dk_\perp = dS_E \frac{dE}{\hbar v(\vec{k})}$, womit sich schreiben lässt:

$$\vec{j} = \frac{e^2 \mathcal{E}_x}{4\pi^3 \hbar} \int \frac{v_x^2(\vec{k}) \tau(\vec{k})}{v(\vec{k})} \delta(E - E_F) dS_E dE. \quad (2.4.17)$$

Auswertung des Integrals über die δ -Distribution liefert schließlich:

$$\vec{j} = \frac{e^2 \mathcal{E}_x}{4\pi^3 \hbar} \int_{E=E_F} \frac{v_x^2(\vec{k}) \tau(\vec{k})}{v(\vec{k})} dS_E, \quad (2.4.18)$$

woraus sich die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ ausdrücken lässt als:

$$\sigma = \frac{j_x}{\mathcal{E}_x} = \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \int_{E=E_F} \frac{v_x^2(\vec{k}) \tau(\vec{k})}{v(\vec{k})} dS_E. \quad (2.4.19)$$

Die Größen im Integranden variieren im Allgemeinen auf der Fermi-Fläche, aber es kann

⁴ $f_0(\vec{k})$ ist inversionssymmetrisch um $\vec{k} = \vec{0}$, daher verschwindet das Integral über die 1. Brillouin-Zone (die punktsymmetrisch um den Ursprung im \vec{k} -Raum liegt).

⁵ Man beachte, dass im Nenner des Integranden der Betrag des Geschwindigkeitsvektors $v = |\vec{v}|$ steht, im Zähler hingegen nur seine x -Komponente v_x .

ihr Mittelwert über die Fermi-Fläche als Konstante herangezogen werden, um einen einfach zu integrierenden Ausdruck zu erhalten. Weiters wird von einem isotropen Medium ausgegangen, es gilt daher für die Geschwindigkeitskomponenten $v_x^2 = v_y^2 = v_z^2$ und damit $v_x^2 = v^2/3$. In diesem Fall entspricht die Fermi-Fläche einer Kugel, das Integral entspricht daher eine Kugeloberfläche: $\int_{E_F} dS_E = 4\pi k_F^2$,

$$\sigma = \frac{e^2}{4\pi^3\hbar} \frac{v_x(E_F)\tau(E_F)}{3} \cdot 4\pi k_F^2. \quad (2.4.20)$$

Unter den getroffenen Annahmen lässt sich aus Gl. 2.4.19 ableiten, dass sich die elektrische Leitfähigkeit σ eines Metalls darstellen lässt durch ein Flächenintegral über die Fermi-Fläche im k -Raum ($E(\vec{k}) = E_F$). Dabei treten nur Elektronengeschwindigkeiten $v(E_F)$ und Relaxationszeiten $\tau(E_F)$ von Elektronen auf der Fermi-Fläche auf. Dies drückt eine wesentliche Erkenntnis aus den vorhergehenden Berechnungen aus - dass nämlich aufgrund des Pauli-Prinzips nur Elektronen in der Nähe der Fermi-Energie zum Stromfluss beitragen.[21]

Benutzen wir schließlich die Beziehungen $v(k_F) = \frac{\hbar k_F}{m^*}$ und $k_F^3 = 3\pi^2 n$, so erhalten wir für die spezifische elektrische Leitfähigkeit:

$$\sigma = \frac{ne^2}{m^*} \tau(E_F) = ne\mu, \quad (2.4.21)$$

mit der effektiven Masse m^* und der Beweglichkeit $\mu = \frac{e\tau(E_F)}{m^*}$ der Elektronen.

Dieser Zusammenhang gleicht formal dem Drude-Modell, in dem die Ladungsträger in ihrer Gesamtheit als Elektronengas angesehen werden, das sich frei im Festkörper bewegen kann. Allerdings tritt in Gleichung Gl. 2.4.21 die Beweglichkeit der Elektronen an der Fermi-Kante auf und anstelle der Masse eines freien Elektrons m_e die effektive Masse m^* .

2.5 Temperaturabhängigkeit

Die vorangegangenen Überlegungen, die zum Ausdruck Gl. 2.4.21 für die elektrische Leitfähigkeit σ führten, gelten nur unter der Annahme, dass die Ladungsträgerkonzentration n konstant ist - was im Allgemeinen für Metalle in guter Näherung gegeben ist, für halbleitende Materialien jedoch nicht mehr erfüllt wird.

Betrachten wir daher zunächst Metalle, bei denen nur die mittlere Stoßzeit $\tau(E_F)$ eine wesentliche Temperaturabhängigkeit aufweist. Dabei gehen die Streuung an Phononen τ_P , die Streuung an Störstellen τ_S sowie die Streuung der Elektronen untereinander τ_e mit ein. Nach der *Regel von Matthiessen* können die Streuraten von voneinander unabhängigen Prozessen zu einer gesamten Streurrate aufsummiert werden. Damit ergibt sich die effektive Streurrate zu:

Abbildung 2.8:

Temperaturverlauf des elektrischen Widerstands von Natrium: Bei tiefen Temperaturen wird der Beitrag der Phononenstreuung geringer und es bleibt die temperaturunabhängige Streuung an statischen Gitterfehlern als Restwiderstand ρ_0 übrig. (Der Restwiderstand ist ein Maß für die Konzentration an statischen Defekten.) [17]

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_P} + \frac{1}{\tau_S} + \frac{1}{\tau_e}. \quad (2.5.1)$$

Die effektive Streurrate gibt die Anzahl der Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Phononen, Störstellen sowie anderen Elektronen pro Zeiteinheit an. Damit ist die Streurrate proportional zum spezifischen Widerstand $\rho = \frac{1}{\sigma}$. Die Streuung von Elektronen untereinander spielt erst bei tiefen Temperaturen eine Rolle und ist im betrachteten Temperaturbereich im Vergleich zu den anderen Streumechanismen vernachlässigbar klein.

Die Streurrate ist proportional zum Streuquerschnitt Σ und zur Geschwindigkeit der beteiligten Stoßpartner. Die an der Streuung beteiligten Elektronen befinden sich an der Fermi-Kante, deren Geschwindigkeit $v(E_K)$ ist konstant. Einen temperaturabhängigen Beitrag zum spezifischen Widerstand liefern daher nur Streumechanismen mit veränderlichem Streuquerschnitt. Die Streuquerschnitte an statischen Gitterfehlern (Fehlstellen, Fremdatome, Versetzungen, Korngrenzen, ...) sind konstant, der spezifische Widerstand aufgrund von Streuung an Störstellen ist daher temperaturunabhängig. Mit der Regel von Matthiessen erhalten wir schließlich für den spezifischen Widerstand:

$$\rho = \rho_D + \rho_P(T) = \frac{m^*}{ne^2\tau_S} + \frac{m^*}{ne^2\tau_P(T)}. \quad (2.5.2)$$

Der elektrische Widerstand eines Metalls $\rho(T)$ lässt sich annähernd durch einen Term der temperaturabhängigen Phononenstreuung $\tau_P(T)$ und einem temperaturunabhängigen Beitrag durch Streuung an statischen Gitterfehlern, τ_S , ausdrücken. Bei tiefen Temperaturen ($T \rightarrow 0$ K) werden weniger Schwingungsmoden des Kristallgitters angeregt, die Phono-

nenstreuung nimmt ab, wodurch ein *Restwiderstand* ρ_0 übrig bleibt, der durch Störstellenstreuung verursacht wird. Bei hohen Temperaturen überwiegt die Phononenstreuung und der Widerstand geht in einen der Temperatur proportionalen Bereich ($\rho \propto T$) über. In [Abb. 2.8](#) ist der typische Verlauf des Widerstands mit der Temperatur eines Metalls anhand von verschiedenen Natrium-Proben dargestellt.

2.5.1 Bloch-Grüneisen-Gesetz

Wie bereits erwähnt nimmt die Anzahl der Phononen mit der Temperatur ab, es stehen daher weniger Stoßpartner für Leitungselektronen zur Verfügung. Gleichzeitig verringert sich auch der Streuquerschnitt für Phononenstreuung, da dieser proportional zur Frequenz der beteiligten Phononen, ω_P , ist und diese mit der Temperatur abnimmt. Mit kleiner werdender Phononenfrequenz wird auch weniger Energie übertragen, was in einer kleineren Winkeländerung nach dem Stoßprozess resultiert. Zusammengefasst lässt sich die Streurate proportional zur Phonendichte n_P , dem Streuquerschnitt Σ sowie die Winkeländerung bei einem Streuprozess η darstellen: $\frac{1}{\tau} \propto n_P \eta \Sigma$ [17].

Auf Grundlage dieser Überlegungen lässt sich das *Bloch-Grüneisen-Gesetz* herleiten, das die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands eines Metalls beschreibt:

$$\rho(T) = 4\mathcal{R} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^5}{(e^x - 1) \cdot (1 - e^{-x})} dx. \quad (2.5.3)$$

Dabei bezeichnet \mathcal{R} den temperaturunabhängigen Anteil der Elektron-Phonon-Wechselwirkung und Θ_D die *Debye-Temperatur*, die sich durch die Phononenfrequenz ω_D (*Debye-Frequenz*) ausdrücken lässt: $\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$. Im Bloch-Grüneisen-Gesetz tritt die Temperatur in Bezug zur Debye-Temperatur als „reduzierte“ Temperatur auf. Die Auswertung dieses Integrals führt für $T \ll \Theta_D$ zu $\rho \propto \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5$, für hohe Temperaturen zu $\rho \propto \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)$, in Übereinstimmung mit den obigen Ausführungen.

Daraus ist ersichtlich, dass der spezifische elektrische Widerstand eines Metalls mit der Temperatur ansteigt - dieser Umstand ist auch anschaulich evident, da mit zunehmender Temperatur die Streuung der Leitungselektronen an Gitterfehlern und Phononen aufgrund der thermischen Bewegung zunimmt.

2.6 Fermi-Verteilung im stationären Gleichgewicht

Wie im Abschnitt 2.4 gezeigt wurde, resultiert aus dem Vorhandensein eines stationären elektrischen Feldes $\vec{\mathcal{E}}$ eine Verschiebung der Fermi-Fläche um $\delta k = -\frac{e\tau E}{\hbar}$, vgl. [Gl. 2.4.10](#). Die resultierende Verteilungsfunktion lässt sich also aus der Gleichgewichtsverteilungs-

funktion $f_0(\vec{k})$ anschreiben als:

$$f_0(\vec{k}) \mapsto f(\vec{k}) = f_0(\vec{k} \pm \delta\vec{k}) .$$

In analoger Weise lässt sich die Änderung der Verteilungsfunktion unter dem Einfluss eines stationären Temperaturgradienten ableiten. Nach [17] lässt sich in ähnlicher Weise wie in Gl. 2.4.10 zeigen, dass

$$f(\vec{k}) = f_0\left(T - \tau\vec{v}(\vec{k}) \cdot \nabla T\right) = f_0(T - \delta T) . \quad (2.6.1)$$

Dies entspricht einer Verschiebung um $\delta T = -\tau\vec{v}(\vec{k}) \cdot \nabla T$ gegenüber der Gleichgewichtsverteilungsfunktion $f_0(\vec{k})$. In diesem Fall liegt aber keine Verschiebung im k -Raum vor, wie beim Einfluss eines stationären elektrischen Feldes. Stattdessen wird die Fermi-Verteilung mit steigender Temperatur flacher und geht mit $T \rightarrow 0\text{K}$ in eine Stufenfunktion über.

In Abhängigkeit der Bewegungsrichtung der Elektronen nimmt durch den vorhandenen Temperaturgradienten deren kinetische Energie zu oder ab. Die Fermi-Verteilung von Elektronen im kälteren Bereich der Probe wird steiler, für Elektronen im warmen Bereich wird sie flacher, wie in Abb. 2.9 dargestellt ist. Die Zustände für Elektronen im kalten Bereich werden also quasi „eingefroren“ – es stehen weniger Elektronen für den Ladungstransport zur Verfügung. Dagegen werden mehr Elektronen im wärmeren Bereich energetisch angeregt, die zum Ladungstransport beitragen.

Dies führt zu einer innerhalb des Materials auftretenden Spannung, die als **Thermospannung** bezeichnet wird. Das Auftreten dieser Thermospannung wird durch den **Seebeck-Effekt** beschrieben, auf den in weiterer Folge noch genauer eingegangen wird.

Abbildung 2.9: Darstellung der eindimensionalen Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion $f(k_x)$ bei Anwesenheit eines Temperaturgradienten. Der stationäre Wärmestrom (der Temperaturgradient bleibt aufrecht) fließt in Richtung der positiven Wellenvektoren. Die Verteilungsfunktion der Elektronen am kälteren Ende der Probe verläuft steiler als im thermischen Gleichgewicht, die der Elektronen im warmen Bereich hingegen flacher. [17]

Eine Rückkehr ins Gleichgewicht erfolgt – in analoger Weise wie beim Anliegen eines

stationären elektrischen Feldes – erst nach dem Abbau des Temperaturgradienten. Um den Wärmefluss aufrecht zu erhalten, ist eine Wärmequelle auf der einen, und eine Senke auf der anderen Seite der Probe notwendig. Wird dieser äußere Einfluss abgedreht, so wird das System wieder in den Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts zurückkehren und der Temperaturgradient abgebaut. Dabei geben die Elektronen vom warmen Bereich einen Teil ihrer kinetischen Energie durch Stöße an andere Elektronen weiter. Im Mittel nehmen die Elektronen vom kalten Ende der Probe dabei Energie auf, sodass sich die Energieniveaus aller beteiligten Elektronen wieder ausgleichen. Wie bereits vorher erläutert, sind bei den Stoßprozessen nur die Elektronen nahe der Fermi-Fläche (und der durch thermische Energiezufuhr weiter angeregte) beteiligt.

Liegt nun ein elektrisches Feld $\vec{\mathcal{E}}$ wie auch ein Temperaturgradient ∇T vor, so lässt sich im stationären Fall ($\dot{\mathcal{E}} = 0, \frac{\partial(\nabla_r T)}{\partial t} = 0$) die Nichtgleichgewichtsfunktion aus der Boltzmann-Gleichung Gl. 2.3.13 ausdrücken und man erhält:

$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k}) + \frac{e}{\hbar} \tau \vec{\mathcal{E}} \cdot \nabla_{\vec{k}} f - \tau \vec{v} \cdot \nabla_r f. \quad (2.6.2)$$

Mit der Kettenregel gilt $\nabla_r f(\vec{k}, T(\vec{r})) = (\partial f / \partial T) \nabla_r T$ und unter der Annahme kleiner Störungen lässt sich analog zu Gl. 2.4.9 diese Gleichung linearisieren:

$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k}) + g(\vec{k}) \approx f_0(\vec{k}) + \frac{e\tau}{\hbar} \vec{\mathcal{E}} \cdot \nabla_{\vec{k}} f_0 - \tau \frac{\partial f_0}{\partial T} \vec{v} \cdot \nabla_r T. \quad (2.6.3)$$

Für ein in x-Richtung angelegtes elektrisches Feld $\vec{\mathcal{E}} = (\mathcal{E}_x, 0, 0)$ ergibt sich durch Einsetzen in die Definition der elektrischen Stromdichte Gl. 2.4.13:

$$\begin{aligned} j_x &= \frac{e}{4\pi^3} \int v_x \cdot f(\vec{k}) d^3k = \frac{e}{4\pi^3} \left(\int v_x(\vec{k}) \cdot g(\vec{k}) d^3k + \overbrace{\int v_x(\vec{k}) \cdot f_0(\vec{k}) d^3k}^{=0} \right) = \\ &= \sigma \mathcal{E}_x - \frac{e}{4\pi^3} \int \tau v_x^2 \frac{\partial f_0}{T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} d^3k. \end{aligned} \quad (2.6.4)$$

Das Integral $\int v_x(\vec{k}) \cdot f_0(\vec{k}) d^3k$ verschwindet, analog zu Gl. 2.4.14, da $f_0(\vec{k})$ punktsymmetrisch zum Ursprung des \vec{k} -Raumes liegt.

Aus diesem Ausdruck für die elektrische Stromdichte j_x lässt sich ablesen, dass auch in Abwesenheit eines äußeren elektrischen Feldes $\vec{\mathcal{E}}$ ein Stromfluss durch einen Temperaturgradienten $\frac{\partial T}{\partial x}$ auftreten kann. Dieser Umstand führt schließlich zum **Seebeck-Effekt**.

Der Seebeck-Effekt beschreibt das Auftreten einer elektrischen Spannung, wenn zwei verschiedene elektrische Leiter in Kontakt sind und ein Temperaturgradient an der Kontaktstelle vorhanden ist:

$$U = \int_{T_1}^{T_2} S_B(T) - S_A(T) dT, \quad (2.6.5)$$

mit den Temperaturen T_1 und T_2 an der Kontaktstelle der Materialien A und B. Der Seebeck-Koeffizient S gibt die Größe der Spannung bei einem Temperaturgradienten an und ist damit ein Maß für die Eignung eines Materials in thermoelektrischen Anwendungen.

2.6.1 Transporttheorie irreversibler Prozesse

Befindet sich ein System nicht im thermodynamischen Gleichgewicht - etwa durch Anlegen eines elektrischen Feldes oder durch einen Temperaturgradienten - so braucht es treibende Kräfte, um diesen Zustand beizubehalten. Wie gezeigt wurde, ruft aber ein Temperaturgradient in einem Metall ein elektrisches Feld hervor (*Seebeck-Effekt*). Andererseits bewirkt eine elektrische Spannung einen Temperaturunterschied entlang der Probe (*Peltier-Effekt*). Diese korrespondierenden Effekte werden auch als *Kreuzeffekte* bezeichnet.

Sind die Kräfte und entsprechende auftretende Flüsse⁶ proportional zueinander, so gelten die **Onsager'schen Reziprozitätsbeziehungen**⁷. Diese besagen, dass die Größen von korrespondierenden Effekten gleich groß sind. Beispielsweise sind der Stromfluss, der durch einen Wärmetransport verursacht wird, und der Wärmefluss, hervorgerufen durch einen Stromfluss, betragsmäßig gleich groß.

Allgemein lässt sich der Zusammenhang zwischen einem Fluss und der treibenden (aufrechterhaltenden) Kraft darstellen als:

$$\vec{J}_k = L_k \vec{X}_k, \quad (2.6.6)$$

mit dem Fluss \vec{J}_k einer physikalischen Größe k und der korrespondierenden Kraft \vec{X}_k , die sich als Gradient einer skalaren Größe darstellen lässt. Der Proportionalitätsfaktor zwischen Fluss und Kraft ist der *Transportkoeffizient* L_k .

Ein Beispiel für solch einen Zusammenhang ist das Fourier'sche Gesetz der Wärmeleitung $\vec{q} = -\lambda \text{grad } T$, mit der Wärmestromdichte \vec{q} . Das negative Vorzeichen gibt dabei an,

⁶ Der Begriff *Fluss* wird in der Physik definiert als das Produkt eines Feldes und einer relativ zu diesem Feld orientierten Fläche. Der Fluss ist dann ein Maß für die Menge an Feldvektoren, die die betrachtete Fläche durchdringen. Dafür muss es aber keinen Materietransport geben, was zunächst nicht der Anschauung eines „Flusses“ entspricht.

⁷ Der norwegische Chemiker und Physiker Lars Onsager erhielt für deren theoretische Beschreibung 1968 den Nobelpreis für Chemie.

dass der resultierende Fluss (in diesem Fall der Wärmefluss) dem Gradienten der skalaren Größe entgegengerichtet ist. Anschaulich gesagt bedeutet dies, dass bei Wegnahme äußerer Kräfte die Gradienten abgebaut werden.

Wie bereits erwähnt können auf diese Weise hervorgerufene Flüsse auf verschiedene Kräfte zurückgeführt werden. Treten neben den korrespondierenden Kräften auch Kreuzkräfte auf, so lassen sich die Flüsse formal darstellen als:

$$\vec{J}_k = L_{kk}\vec{X}_k + L_{ki}\vec{X}_i \quad (2.6.7)$$

$$\vec{J}_i = L_{ik}\vec{X}_k + L_{ii}\vec{X}_i \quad (2.6.8)$$

Es treten neben den direkten Transportkoeffizienten L_{kk} und L_{ii} auch die Kreuzkoeffizienten L_{ik} und L_{ki} auf, die den wechselseitigen Einfluss der beiden Kräfte auf die auftretenden Flüsse beschreiben. Die Onsager'sche Reziprozitätsbeziehung besagt nun, dass die Kreuzkoeffizienten gleich groß sind, also:

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (2.6.9)$$

Dieser Zusammenhang gilt, wenn Flüsse und wirkende Kräfte linear zueinander sind und das System nicht zu weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt ist, was als *lokales Gleichgewicht* verstanden wird.

2.7 Halbleiter

Wie bereits in Abschnitt 2.1 dargelegt wurde, lässt sich ein Halbleiter als ein Material mit einer Bandlücke $E_g < 3 \text{ eV}$ auffassen. Bei Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt, $T = 0 \text{ K}$, befinden sich alle Elektronen im Valenzband, ein Stromfluss ist nicht möglich. Wird dem System thermische Energie zugeführt oder eine elektrische Spannung angelegt, so können die Elektronen – nach Überwinden der Energiebarriere – ins Leitungsband angehoben werden, sodass ein Stromfluss möglich ist. Halbleiter verhalten sich bei tiefen Temperaturen daher wie Isolatoren, bei hohen können sie Strom leiten. Bei den Halbleitern nimmt der elektrische Widerstand $\rho(T)$ mit steigender Temperatur ab, während er bei den metallischen Leitern zunimmt.

2.7.1 Die Ladungsträgerdichte

Bei der Betrachtung der elektrischen Leitfähigkeit σ wurde bislang nur die Leitfähigkeit der Elektronen berücksichtigt. Da bei Halbleitern sowohl Elektronen als auch Löcher zum Stromfluss beitragen, muss Gleichung Gl. 2.4.21 angepasst werden:

$$\sigma = e \cdot (n\mu_n + p\mu_p) , \quad (2.7.1)$$

mit der Elektronenladung e , sowie den Ladungsträgerdichten für die Elektronen n und die der Löcher p . Die Beweglichkeiten μ_n und μ_p der Ladungsträger wird durch deren effektive Masse [Gl. 2.3.7](#) sowie der Stoßzeit τ bestimmt: $\mu_{n,p} = e\tau/m_{n,p}^*$.

Die Ladungsträgerdichte ergibt sich allgemein durch das Integral der mit der Fermi-Verteilungsfunktion $f(E, T)$ gewichteten Zustandsdichte $D(E)$ über die Energie:

$$n(T) = \int_{E_F}^{\infty} D(E) f(E, T) dE, \quad (2.7.2)$$

mit der Fermi-Verteilung $f(E, T)$:

$$f(E, T) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1}. \quad (2.7.3)$$

Dabei bezeichnet μ das chemische Potential - diejenige (minimale) Energie, die benötigt wird, um dem betrachteten Elektronengas ein Elektron hinzufügen zu können. Bei $T = 0\text{ K}$ entspricht diese Energie genau der Fermi-Energie, weshalb in weiterer Folge stets $E_F \approx \mu$ angenommen wird:

$$f(E, T) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1}. \quad (2.7.4)$$

Die Ladungsträgerdichte der Löcher wird analog berechnet, allerdings ergibt sich die Verteilungsfunktion der Löcher durch $f_p(E, T) = 1 - f(E, T)$ (werden erlaubte Plätze mit Elektronen besetzt, so nimmt die Verteilung der Löcher an dieser Stelle dementsprechend ab). Damit:

$$p(T) = \int_{-\infty}^{E_F} D(E) [1 - f(E, T)] dE. \quad (2.7.5)$$

Ist die Bandlücke groß im Vergleich zur thermischen Energie, $E_g = E_C - E_F \gg k_B T$, so lässt sich die Fermi-Verteilung durch die *Boltzmann-Näherung* approximieren:

$$f(E, T) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} \approx e^{-\frac{(E-E_F)}{k_B T}}. \quad (2.7.6)$$

Unter der Annahme einer parabolischen Zustandsdichte, [Gl. 2.2.6](#), lässt sich die intrinsische Ladungsträgerdichte schreiben als:

$$n_i = \frac{(2m_e^*k_B T)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} e^{-\frac{(E_C-E_F)}{k_B T}} = N_C \cdot e^{-\frac{(E_C-E_F)}{k_B T}}, \quad (2.7.7)$$

wobei anstelle der Elektronenmasse in Gl. 2.2.6 die effektive Masse m_e^* der Elektronen im Leitungsband auftritt und der Parameter N_C als *effektive Zustandsdichte im Leitungsband* (engl. *effective density of states*) bezeichnet wird. Analog lässt sich für die Ladungsträgerdichte der Löcher, mit der effektiven Zustandsdichte N_V im Valenzband, formulieren:

$$p_i = \frac{(2m_p^*k_B T)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} e^{-\frac{(E_F-E_V)}{k_B T}} = N_V \cdot e^{-\frac{(E_F-E_V)}{k_B T}}. \quad (2.7.8)$$

Im Falle eines intrinsischen Halbleiters sind die Ladungsträgerdichten n_i und p_i gleich, da jedes Elektron, das vom Valenzband ins Leitungsband angehoben wird, an seiner Stelle ein Defektelektron hinterlässt. Aus diesem Zusammenhang:

$$N_C \cdot e^{-\frac{(E_C-E_F)}{k_B T}} = N_V \cdot e^{-\frac{(E_F-E_V)}{k_B T}} \quad (2.7.9)$$

lässt sich für das Fermi-Niveau im intrinsische Fall berechnen, dass

$$E_F = \frac{1}{2}(E_C + E_V) + \frac{3}{4}k_B T \cdot \ln\left(\frac{m_p^*}{m_e^*}\right). \quad (2.7.10)$$

Der erste Term $\frac{1}{2}(E_C + E_V) = E_{\text{midgap}}$ ist die Energie genau in der Mitte der Bandlücke (engl. *midgap energy*). Sind die effektiven Massen der Elektronen und der Löcher gleich, so liegt das Fermi-Niveau in der Mitte der Bandlücke:

$$E_F - E_{\text{midgap}} = \frac{3}{4}k_B T \cdot \ln\left(\frac{m_p^*}{m_e^*}\right). \quad (2.7.11)$$

Sind die Bandkrümmungen von Valenz- und Leitungsband unterschiedlich, also die effektiven Massen von Elektronen und Löchern nicht gleich, so verschiebt sich das Fermi-Niveau hin zum Band mit größerer Krümmung (kleinerer effektiver Masse).

2.7.2 Dotierte Halbleiter

Bislang haben wir nur die Eigenleitung bzw. intrinsische Halbleiter betrachtet. Die elektronische Leitfähigkeit von Halbleitern lässt sich allerdings wesentlich durch die Einbringung von Fremdatomen in das Kristallgitter - die sogenannte **Dotierung** - beeinflussen. Da diese eine Störung der regulären Kristallstruktur darstellt, werden Substitutionsatome sowie Leerstellen im Kristall auch als *Störstellen* bezeichnet. Die Atome des Halbleiters,

in deren Kristallgitter die Fremdatome eingebracht werden, werden auch als *Wirtsatome* bezeichnet. Die Dotierung kann dabei sowohl *substitutionell* (ein eingebrachtes Fremdatom sitzt auf einem Gitterplatz anstelle eines Wirtsatoms) als auch *interstitiell* (ein Fremdatom sitzt auf einem Zwischengitterplatz) erfolgen.

Prinzipiell wird zwischen zwei Fällen unterschieden:

- Werden in das Halbleitermaterial Fremdatome mit mehr Valenzelektronen als die Wirtsatome besitzen eingebracht, so werden diese zusätzlichen Elektronen nicht zur Bindung gebraucht. Diese sind nur schwach an ihre ursprünglichen Atome gebunden und können leicht durch thermische Anregung in das Leitungsband des Wirtsatoms gelangen. Da in diesem Fall ein Elektron vom Fremdatom in das Leitungsband der Wirtsatome abgegeben wird, werden die eingebrachten Atome auch **Donatoren**⁸ genannt. Dieser Fall wird als **n-Dotierung** (für negativ dotiert) und das Material als *n-leitend* bezeichnet.
- Werden hingegen Fremdatome mit weniger Valenzelektronen eingebracht, so fehlen diese Elektronen für die Bindung und fungieren als zusätzliche Defekt-Elektronen (Löcher). In diesem Fall nehmen die eingebrachten Atome Elektronen auf und sind somit negativ geladene Ionen. Diese werden **Akzeptoren**⁹ genannt, man spricht von **p-Dotierung**.

Solch ein dotierter Halbleiter wird auch als **extrinsischer Halbleiter** oder **Störstellenhalbleiter** bezeichnet, da der dominierende Leitungsmechanismus die Störstellenleitung – im Gegensatz zur Eigenleitung – ist. Durch die Dotierung ergeben sich zusätzliche, örtlich gebundene Energieniveaus im Bändermodell des Halbleiterkristalls. Im Allgemeinen liegen diese neuen Energieniveaus, bei schwacher Dotierung, innerhalb der Bandlücke des undotierten Halbleitermaterials. Durch die im Vergleich zu undotierten Halbleitern geringeren Energiedifferenzen dieser Zwischenniveaus zum Valenz- beziehungsweise Leitungsband können diese Niveaus leichter angeregt werden und so bewegliche Ladungsträger zur Verfügung stellen. Das Fermi-Niveau (beziehungsweise das chemische Potential) liegt nun zwischen dem Donatorlevel und E_L bei n-Dotierung und zwischen dem Akzeptorlevel und E_V bei p-Dotierung. *Abb. 2.10* zeigt das Bändermodell eines n- beziehungsweise p-dotierten Halbleiters.

Diese Energiedifferenz zwischen dem Donator-Niveau und E_L beziehungsweise dem Akzeptor-Niveau E_V liegt im Bereich von 10^{-2} eV. Im Fall von mit Arsen (V. Gruppe) dotiertem Silizium beispielsweise beträgt die Energie zur Freisetzung des überschüssigen Elektrons 0.05 eV. Diese Aktivierungsenergie entspricht in etwa der thermischen Energie bei Raumtemperatur: $3/2kT \approx 0.04$ eV bei 300 K, sodass leicht Übergänge stattfinden. Der Temperaturbereich, bei dem in einem dotierten Halbleiter der Großteil der Störstellen ionisiert ist, wird als *Störstellenerschöpfung* bezeichnet. Obwohl die Menge der eingebrachten Atome gering ist - in der Regel ein Fremdatom auf 10^4 bis 10^7 Wirtsato-

⁸ aus dem Lateinischen donare = geben, schenken

⁹ aus dem Lateinischen accipere = (an)nehmen

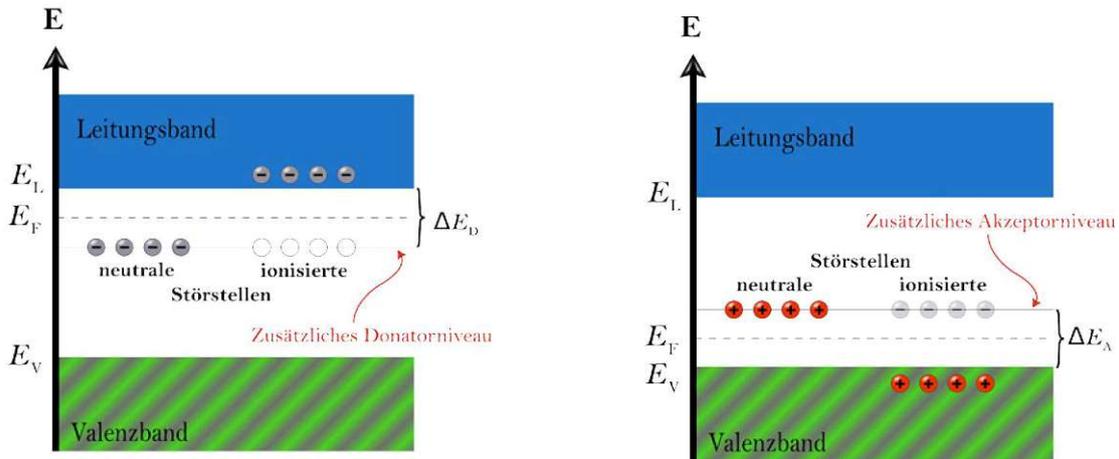


Abbildung 2.10: Bändermodell eines dotierten Halbleiters bei n- und p-Dotierung. Bei reiner n-Leitung (a) bleibt das Valenzband vollständig besetzt, während bei reiner p-Leitung (b) das Leitungsband vollständig unbesetzt bleibt. *Ionisierte Störstelle* bedeutet in diesem Zusammenhang, dass bei n-Dotierung die Donatoren ein Elektron an das Leitungsband abgegeben beziehungsweise bei p-Dotierung die Akzeptoren ein Elektron aus dem Valenzband aufgenommen haben. Um dies zu erreichen, muss eine geringe Energiedifferenz überwunden werden, mit ΔE_D beziehungsweise ΔE_A bezeichnet.

me - können dadurch die elektrischen Eigenschaften des Halbleiters deutlich beeinflusst werden. [7]

2.7.3 Verteilungsfunktion von Donatoren und Akzeptoren

Die Fermi-Verteilungsfunktion, Gl. 2.7.4, lässt sich aus dem Pauli-Prinzip ableiten, das auch im Donator- oder Akzeptor-Band seine Gültigkeit beibehält. Zu jedem Donator- (oder Akzeptor-)Level hat jedes eingebrachte Elektron zwei mögliche Spin-Orientierungen. Gemäß dem Pauli-Prinzip müsste das nächste Elektron auf diesem Energieniveau den entgegengesetzten Spin besitzen. Wird allerdings ein Elektron im Donatorband eingebracht, so befindet sich das Donatoratom, das das Elektron beigetragen hat, bereits im Edelgaszustand. Ein weiteres Elektron auf dem selben Energieniveau zu platzieren ist daher nicht möglich, weshalb das nächsthöhere Energieniveau besetzt wird. [22]

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron das Donatorniveau E_d besetzt, ist daher

$$n_d = \frac{N_d}{1 + \frac{1}{g} \exp\left(\frac{E_d - E_F}{k_B T}\right)}, \quad (2.7.12)$$

mit der Elektronendichte im Donatorband N_d . Der Faktor g wird als Entartungsgrad (engl. *degeneracy factor*) bezeichnet. Im einfachsten Fall, dass jedes Donatoratom genau ein Elektron abgibt, ist der Entartungsgrad für Donatorniveaus $g_d = 2$. Dies entspricht dem oben beschriebenen Ablauf und einem nicht-entarteten Leitungsband-Minimum. Bei Valenzbändern treten oft verschiedene Bänder für schwere und leichte Löcher auf, weshalb diese in der Regel entartet sind. Hier wird oft der Wert $g = 4$ angenommen, beispielsweise bei p-dotiertem Silizium oder Galliumarsenid [22].

3 Heusler-Verbindungen

Im Jahr 1903 präsentierte Friedrich HEUSLER in den *Verhandlungen der deutschen physikalischen Gesellschaft* eine bis dato unbekannte Klasse von Materialien, die ihm zu Ehren als **Heusler-Verbindungen** bezeichnet werden. Die von ihm hergestellte Phase Cu_2MnAl zeigte erstaunliche Eigenschaften bei Raumtemperatur: Obwohl die darin enthaltenen Legierungselemente entweder diamagnetisch¹ (Cu) oder paramagnetisch² (Mn und Al) sind, ist ihre Verbindung *ferromagnetisch*. Später wurden auch Materialien entdeckt, die in Verbindung einen Halbleiter bilden, obwohl keines der verwendeten Materialien halbleitende Eigenschaften aufweist. Die Struktur der Heusler-Verbindungen bedingt deren einzigartige Eigenschaften, die in heutiger Zeit ein viel beforschtes Gebiet darstellen. Mittlerweile sind über 1500 Heusler-Verbindungen bekannt [29].

Die Heusler'sche Verbindung ist eine **intermetallische Phase**, die als Ordnungsphase in einem ternären System, das als **Heusler-Legierung** bezeichnet wird, auftritt. Intermetallische Phasen sind homogene chemische Verbindungen, deren Gitterstruktur sich von denen der konstituierenden Elemente unterscheidet. Jedes beteiligte Atom besetzt dabei einen bestimmten Gitterplatz, weswegen auch von einer **Ordnungsphase** gesprochen und diese formal von einer Legierung mit statistischer Verteilung der Atome (*Stoffgemisch*) unterschieden wird. Erst diese Ordnungsphase macht die herausragenden Eigenschaften der Heusler-Verbindungen möglich. Bei Heusler-Systemen ist die Temperatur für den Ordnungs- Unordnungsübergang in der Regel weit oberhalb der Raumtemperatur, weswegen diese für eine große Bandbreite an technischen Anwendungen besonders vielversprechend sind.

Schon HEUSLER erkannte, dass es sich bei der Mischung um eine homogene Phase – und keinen zweiphasigen Stoff, wie etwa ein Eutektium – handeln muss, obwohl deren Struktur erst 1934 bestimmt wurde. Damit bilden die Heusler-Verbindungen eine besondere Klasse von Materialien, die sich an der Grenze zwischen intermetallischen Verbindungen und Legierungen befinden und die Eigenschaften von beiden vereinen: nämlich die chemische Stabilität eines kovalenten Gitters, aus dem die Heusler-Verbindung aufgebaut ist. Die kovalente Bindung ist eine *gerichtete* Bindung, die die halbleitenden Eigenschaften der Verbindung erst möglich macht. Und andererseits lassen sich einzelne Gitterplätze durch verschiedene Spezies substituieren, was den Eigenschaften einer Legierung zuzuordnen ist. [29]

¹ in *diamagnetischen* Materialien wird als Reaktion auf ein äußeres magnetisches Feld ein entgegengesetzt gerichtetes Feld induziert.

² *paramagnetische* Materialien verstärken in ihrem Inneren ein äußeres magnetisches Feld. Ohne das äußere Feld zeigen paramagnetische Materialien allerdings keine magnetische Ordnung.

3.1 Ordnungsphasen

Sind zwei Komponenten einer Legierung im festen Zustand (und damit auch jedenfalls im flüssigen) vollständig mischbar, so ergibt sich beim Abkühlen aus der Schmelze eine feste Lösung der Bestandteile. Es kann also in jedem Mischungsverhältnis die eine Atomsorte durch die andere substituiert werden – es entsteht eine makroskopisch wie mikroskopisch homogene Phase, man spricht auch von *Mischkristallbildung*. Im Phasendiagramm gibt es dann lediglich ein Zweiphasen-Gebiet zwischen der flüssigen (*liquidus*) und der festen (*solidus*) Phase. Damit dies der Fall ist, müssen folgende Regeln erfüllt sein (**Hume-Rothery-Regeln**):

- Die Kristallstruktur der konstituierenden Metalle muss gleich sein
- Die Gitterkonstanten der verschiedenen Stoffe dürfen sich maximal um etwa 15% unterscheiden
- Die Elektronegativitäts-Differenz muss möglichst gering sein

Diese Forderungen sind in aller Vollständigkeit nur selten erfüllt. Ein Beispiel für solch ein System ist das Cu-Ni-System.

Bei Systemen mit kleinen Abweichungen von diesen Regeln ergibt sich nur bei höheren Temperaturen eine feste Lösung, also vollständige Mischbarkeit der Komponenten ineinander. Bei tieferen Temperaturen kann es zur Bildung von Ordnungsphasen, sogenannten *Überstrukturen* kommen. Dabei liegen die Legierungsatome in geordneter Verteilung im Kristallgitter der Wirtsatome vor, es handelt sich also um einen Spezialfall eines *Substitutionsmischkristalles*. Dies kann nur bei speziellen ganzzahligen (*stöchiometrischen*) Mischungsverhältnissen der Komponenten der Fall sein. Bekannte Beispiele hierfür sind die binären Legierungen CuAu, Cu₃Au oder MgZn₂. Zu den ternären Systemen (mit drei Komponenten) zählen die Heusler'schen Legierungen, wie beispielsweise die bereits erwähnte Cu₂MnAl oder Fe₂VAl, welche Gegenstand dieser Arbeit ist.

Um die Struktur der Heusler'schen Phasen zu verstehen, betrachten wir zunächst die geordnete kubisch innenzentrierte (engl. *body centered cubic*, bcc) Phase. In ?? sind der ungeordnete Mischkristall der Zusammensetzung AB, bei dem die Elemente statistisch angeordnet sind, und die dazugehörige geordnete Phase abgebildet. In der geordneten Phase wird je ein Atom von acht Atomen der anderen Atomsorte koordiniert. Diese Struktur ist für Systeme der Zusammensetzung AB besonders günstig und wird nach dem bedeutenden Vertreter CsCl-Struktur genannt. Weitere Beispiele sind die abgebildeten CuZn oder CuAu.

Eine andere wichtige Überstruktur des kubisch innenzentrierten Systems ist die mit der Zusammensetzung AB₃, der Fe₃Al-Typ. In der ungeordneten (fehlgeordneten) Phase

sind die an den Ecken der kubischen Elementarzelle liegenden Atome Fe-Atome, die innenliegenden Atome statistisch verteilt jeweils Fe- oder Al-Atome. In der geordneten Variante ist der Gitterparameter doppelt so lang wie in der fehlgeordneten und die Al-Atome auf jedem zweiten Platz innenzentriert angeordnet (siehe Abb. 3.1).

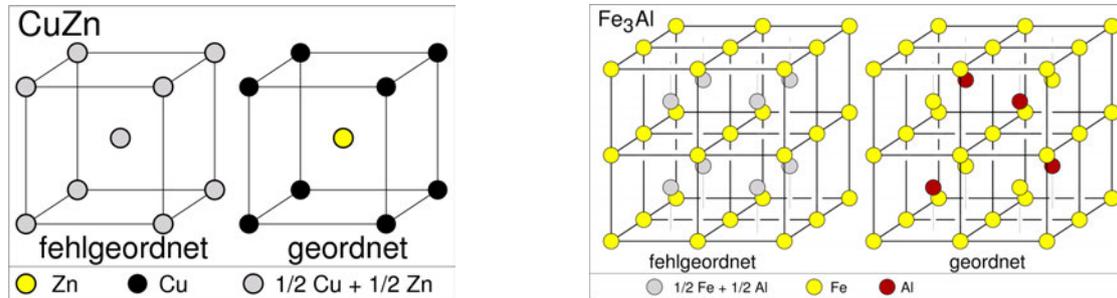


Abbildung 3.1: Ungeordnete (jeweils links) und geordnete (rechts) Gitter der kubisch innenzentrierten Kristallstrukturen AB (a) sowie AB₃ (b).

Von der Fe₃Al-Struktur lässt sich die Struktur der Heusler-Phasen X₂YZ ableiten: in diesen sind die jeweils innenliegenden Atome alternierend mit Atomen der Sorte Y und Z besetzt, während die Atome der Sorte X an den Ecken der Teilwürfel liegen (siehe Abb. 3.2).

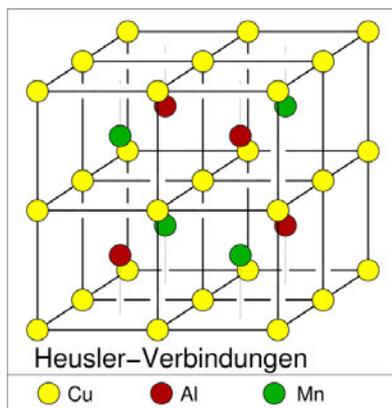


Abbildung 3.2: **Heusler-Phase:** Die Kristallstruktur der X₂YZ-Verbindungen lässt sich durch vier einander durchdringende fcc-Untergitter beschreiben.

Unter den Heusler-Verbindungen werden zwei Arten unterschieden:

- **halbe Heusler-Legierungen**
mit einer chemischen Zusammensetzung XYZ, also einem stöchiometrischen Verhältnis der drei Konstituenten von 1:1:1.
- **vollständige Heusler-Legierungen**
mit einer chemischen Zusammensetzung X₂YZ. Dabei sind X und Y Übergangsmetalle und Z ein Hauptgruppenelement.

3.2 Auswahl der Dotierelemente

Um die Eigenschaften der Heusler-Verbindung Fe_2VAI hinsichtlich des Seebeck-Koeffizienten zu optimieren, werden weitere Elemente in die Phase eingebracht. Dabei können Fe-, V- oder Al-Atome substituiert werden, was jeweils andere Effekte auf die Eigenschaften der Verbindung zur Folge hat. Ziel ist es, einen n- oder p-dotierten Halbleiter zu erhalten, da die jeweiligen Majoritätsladungsträger das Vorzeichen des Seebeck-Koeffizienten bestimmen. Hierfür hat sich die Substitution von Aluminium durch Silizium als besonders effektiv herausgestellt [11]. Weiters soll die Streuung der Phononen am Kristallgitter erhöht werden, sodass die thermische Leitfähigkeit λ_{therm} verringert wird (bestehende Temperaturgradienten innerhalb des Materials daher schlechter abgebaut werden können). Dabei ist darauf zu achten, dass von dieser Modulation des Kristallgitters die Streuung der Elektronen möglichst unbeeinflusst bleibt. Um dies zu erreichen, soll durch die Substitution die Kristallstruktur zwar erhalten bleiben, die Gitterparameter sich aber lokal, an der Stelle des Substituenten, ändern. Dazu hat sich die Substitution von Vanadium durch das schwerere Element Tantal als besonders wirksam erwiesen, da dieses in der selben (Neben-)Gruppe im Periodensystem unterhalb von Vanadium liegt. Die Anzahl an Valenzelektronen ist bei beiden Elementen gleich, sie werden daher chemisch in ähnlicher Weise reagieren, aber das Kristallgitter wird durch das größere Ta-Atom lokal aufgeweitet. Die dabei entstehenden Spannungen bewirken eine Erhöhung der Streurate der Phononen, während die Leitfähigkeit der Elektronen weitgehend unverändert bleibt. Wie Nishino et al. zeigen konnte [16, 23], hängt der Wert des Seebeck-Koeffizienten maßgeblich von der Valenzelektronenkonzentration (engl. *valence electron concentration*, VEC) der Verbindung ab. Die VEC für ein allgemeines ternäres System der Form $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z$ mit den Konstituenten A, B und C und deren jeweiligen Anzahlen x, y und z ist definiert als:

$$\text{VEC} = \frac{xa + yb + zc}{x + y + z}. \quad (3.2.1)$$

Dabei bezeichnen die Kleinbuchstaben (a, b, c) die Anzahl der Valenzelektronen für das jeweilige Element (A, B, C). Für die Zusammensetzung Fe_2VAI ergibt sich mit $a = 8$ für Eisen, $b = 5$ für Vanadium und $c = 3$ für Aluminium daher der Wert $\text{VEC}_{\text{Fe}_2\text{VAI}} = 6$. Besitzen die eingebrachten Fremdatome unterschiedlich viele Valenzelektronen wie die konstituierenden Elemente, so wird das Material entweder p- oder n-dotiert, da eine Erhöhung der Valenzelektronen zu einer Erhöhung der Ladungsträgerdichte führt, während eine Verringerung die Löcheranzahl erhöht. Wie in Kap.2.7.2 beschrieben, führt dies zu einer Verschiebung der Fermi-Energie E_F . Wird durch die Dotierung die Form der Bänder nicht oder nur wenig verändert, so entspricht dies dem **rigid band model** (RBM, zu Deutsch in etwa *starres Band Modell*). Diese Verschiebung der Fermi-Energie relativ zum unveränderten Band wurde von Nishino et al. bei Fe_2VAI für viele Substitutionselemente nachgewiesen [23]. In Abb. 3.3 ist der Seebeck-Koeffizient S von mit verschiedenen Elementen substituiertem Fe_2VAI in Abhängigkeit der VEC abgebildet. Es hat sich gezeigt, dass S für Werte $\text{VEC} \leq 6$ positiv und für $\text{VEC} \geq 6$ negativ wird. Dabei gibt es nahe dem undotierten Fall bei $\text{VEC} = 6$ und $S(\text{VEC} = 6) \approx 0$ einen Extremwert,

Abbildung 3.3:
Seebeck-Koeffizient S von Fe_2VAI
mit unterschiedlichen Substituen-
ten, dargestellt in Abhängigkeit der
VEC. [12]

während bei weiterer Erhöhung der Valenzelektronen- oder Löcheranzahl die beiden Äste der $S(\text{VEC})$ -Beziehung symmetrisch zum betragsgleichen Wert abfallen. Dies ist ein starker Hinweis auf das vom RBM vorhergesagte Verhalten, bei dem eine Dotierung die Lage der Fermi-Energie von der Mitte der Bandlücke hin zu den Bandkanten von Valenz- oder Leitungsband verschiebt, die elektronische Bandstruktur aber weitgehend erhalten bleibt.

3.2.1 Dotierung mit Silizium

Bei der untersuchten Legierung wurde Aluminium teilweise durch Silizium ersetzt, das im Periodensystem in der 4. Hauptgruppe rechts neben Aluminium steht, daher ein Valenzelektron mehr besitzt. Die mit Si substituierte Legierung $\text{Fe}_2\text{VAI}_{1-x}\text{Si}_x$ wird daher einen n-dotierten Halbleiter ergeben. Der Effekt der Dotierung mit Silizium wurde in vielen Studien untersucht und in den meisten Fällen konnte ein Verhalten nach dem RGM nachgewiesen werden [11].

3.2.2 Dotierung mit Tantal

Das zuvor beschriebene RGM, nachdem sich nur die relative Lage der Fermi-Energie zu einer starren Bandstruktur ändert, lässt sich allerdings nicht für Substitutionen mit schweren Elementen anwenden. Wie in Abb. 3.5 zu sehen ist, führt die Substitution von Fe_2VAI durch Tantal zu einer Erweiterung der Bandlücke, in dem das tiefe Minimum des Leitungsbands nach oben verschoben wird. Dadurch bildet sich mit steigendem Ta-Anteil ein immer flacher werdendes Leitungsband-Minimum aus. Durch die zunehmende Überlappung der Bänder steigen die Zustandsdichte $D(E)|_{E \approx E_C}$ sowie der Entartungsgrad g_C im Bereich dieses Minimums an. Im implementierten Bändermodell zur Modellierung des Widerstands $\rho(T)$ wird der Entartungsgrad g daher als ein zusätzlicher Fit-Parameter eingeführt, der bislang – zumindest im Zweiband-Modell – nicht berücksichtigt wurde³.

³ In den bisherigen Dreiband-Modellen wurde die Zustandsdichte im Störstellenband als zusätzlicher Parameter verwendet. Die Änderung der Zustandsdichte kann aber, wie erläutert, auf die Überlappung bzw. Entartung der Leitungsbander zurückgeführt werden.

Abbildung 3.4: Temperaturabhängigkeit von Seebeck-Koeffizient S (links) sowie elektrischem Widerstand ρ (rechts) von $\text{Fe}_2\text{VAl}_{1-x}\text{Si}_x$. [11]

Abbildung 3.5: Mithilfe von VASP berechnete Bandstruktur von Fe_2VAl (**a**) und der mit Tantal substituierten Struktur (**b**). Durch die Einbringung von Tantal verschiebt sich das tiefe Minimum im Leitungsband nach oben, was zu einer Vergrößerung der Bandlücke führt. Dadurch steigt die Zustandsdichte in der Nähe des breiten Leitungsband-Minimums deutlich an und damit auch der Entartungsgrad, wie in [11] beschrieben wird. (Abb. von ebd.)

4 Methodik

In diesem Abschnitt werden zunächst die experimentellen Methoden zur Charakterisierung der Materialeigenschaften erläutert und im Anschluss die theoretischen Grundlagen des Bändermodells auf die Entwicklung des Zweiband- und Dreiband-Modells angewandt.

4.1 Probensynthese und Charakterisierung

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden insgesamt 11 verschiedene Proben der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Al}_{1-y}\text{Si}_y$ hergestellt. Dies entspricht der vollen Heusler-Verbindung Fe_2VAl , bei der ein Anteil von Vanadium durch Tantal und Aluminium durch Silizium substituiert wird.

Das Element Tantal ist, ebenso wie Vanadium, ein Übergangsmetall und steht in der selben Gruppe wie dieses (5. Nebengruppe). Es hat daher die selbe Anzahl an Valenzelektronen und chemisch ähnliche Eigenschaften. Durch Substitution von Vanadium mit dem größeren Tantal-Atom wird das Kristallgitter aufgeweitet, sodass zwar die Periodizität des Gitters erhalten bleibt, die größeren Fremdatome aber als Streuzentren für Gitterschwingungen fungieren. Das Element Silizium liegt in der 4. Hauptgruppe des Periodensystems und hat damit ein Valenzelektron mehr als Aluminium aus der 3. Hauptgruppe. Sie liegen beide in der selben Periode, deren Atomrümpfe haben daher eine ähnliche Ausdehnung. Durch das zusätzliche Valenzelektron wird das halbleitende Basismaterial Fe_2VAl dadurch zu einem n-dotierten Halbleiter.

4.2 Herstellung der Proben

Nach dem Einwiegen und Schmelzen der Proben wurden diese wärmebehandelt, anschließend in Probenstäbchen geschnitten und durch Röntgendiffraktion charakterisiert, bevor die Messung von thermischer Leitfähigkeit sowie elektrischem Widerstand durchgeführt wurden. Insgesamt wurden 11 Proben mit unterschiedlichen Anteilen der Substitutionselemente Tantal und Silizium hergestellt, von denen zwei off-stöchiometrische Proben waren. Alle hergestellten Proben sind in [Tab. 4.1](#) angeführt.

Wie sich im Nachhinein herausstellte, liegen die Anteile der Substituenten bei einigen hergestellten Proben oberhalb der Löslichkeitsgrenze für die Heusler-Phase mit der Gitterstruktur L2_1 , nach dem die Heusler-Verbindung Fe_2VaAl kristallisiert. Es bildeten sich daher Fremdphasen mit unterschiedlicher Gitterstruktur aus, die die thermoelektrischen

Probe	$\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Al}_{1-y}\text{Si}_y$	
		y
1	$x = 0.025$	0.1
2	$x = 0.05$	0.05
3		0.07
4		0.1
5		0.12
6	$x = 0.07$	0.1
7	$x = 0.075$	0.075
8		0.1
9	$x = 0.1$	0.075
10	$[\text{Fe}_2\text{V}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}]_{0.76}[\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{0.1}]_{0.24}$	
11	$[\text{Fe}_2\text{V}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}]_{0.755}[\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{0.1}]_{0.245}$	

Tabelle 4.1: Die Zusammensetzung der hergestellten Proben, nach steigendem Tantal-Anteil (x) geordnet. Die letzten beiden sind off-stöchiometrische Proben.

Eigenschaften der Proben maßgeblich negativ beeinflussten. Dieser Umstand wurde in späteren Arbeiten – insbesondere in [12] – genauer untersucht. Im Kapitel zur Strukturaufklärung mittels Röntgendiffraktion wird genauer auf diese Thematik eingegangen.

4.2.1 Einwiegen der Komponenten

Die Ausdehnung der Proben und dadurch deren Masse war aufgrund der Größe des Schmelzofens eingeschränkt, weshalb eine Masse von jeweils 5 g angestrebt wurde. Durch stöchiometrisches Rechnen wurden zunächst die Massenanteile der Komponenten bestimmt. Dafür muss die molare Masse einer Probe bestimmt werden, die definiert ist als:

$$M = \frac{m_P}{n} = N_A \cdot m_M, \quad (4.2.1)$$

mit der molaren Masse $M \left[\frac{\text{kg}}{\text{mol}} \right]$, der Probenmasse m_P [kg], der Stoffmenge n [mol] und der Avogadro-Konstante $N \left[\frac{1}{\text{mol}} \right]$. m_M bezeichnet die Teilchenmasse in Vielfachen der atomaren Masseneinheit u – diese entspricht $1/12$ der Masse eines Atoms des ^{12}C -Isotops ($u = 1.660\,539\,066\,60 \times 10^{-27}$ kg)¹. Die molare Masse der Probe ergibt sich durch die

¹ Das ^{12}C -Isotop ist das in der Natur mit Abstand am häufigsten vorkommende Isotop des Kohlenstoffs. Durch diese zunächst sperrig wirkende Definition kann dem Großteil der bekannten Elemente ein ganzzahliges Vielfaches von u zugeordnet werden.

Element	rel. atomare Masse [<i>u</i>]
Eisen	55.845
Vanadium	50.9415
Tantal	180.9479
Aluminium	26.9815
Silizium	28.0855

Tabelle 4.2: Legierungselemente und deren Atommassen

Summe der mit dem jeweiligen stöchiometrischen Faktor multiplizierten molaren Massen ihrer Komponenten.

Allgemein ergibt sich daher für die betrachtete Zusammensetzung:

$$M = 2 \cdot M_{\text{Fe}} + (1 - x) \cdot M_{\text{V}} + x \cdot M_{\text{Ta}} + (1 - y) \cdot M_{\text{Al}} + y \cdot M_{\text{Si}}, \quad (4.2.2)$$

mit den jeweiligen molaren Massen m_X der Elemente ($X = \text{Fe}, \text{V}, \text{Ta}, \text{Al}, \text{Si}$). Diese sind in Tab. 4.2 aufgelistet.

Für die Probe $\text{Fe}_2\text{V}_{0.95}\text{Ta}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$ ($x = 0.05, y = 0.1$) erhält man beispielsweise den Wert $M = 196.224$ u.

Die Anteile an der Gesamtmasse (in kg) der einzelnen Elemente entspricht auch deren Anteil an der Gesamt-Molmasse, die durch Gl. 4.2.2 berechnet wird. Für jedes Element X ergibt sich daher die einzuwiegende Masse durch:

$$m_X = m_{\text{ges}} \cdot \frac{M_X}{M}. \quad (4.2.3)$$

Für die Probe mit Si-Anteil $x = 0.05$ ergibt sich daher bei einer Gesamtprobenmasse $m_{\text{ges}} = 5$ g für das Element Silizium:

$$m_{\text{Si}} = m_{\text{ges}} \cdot \frac{M_{\text{Si}}}{M} = 5 \text{ g} \cdot \frac{0.05 \cdot M_{\text{Si}}}{M} = 0.071\,565 \text{ g},$$

was einen relativen Anteil von etwa 1.4 % der Gesamtmasse ausmacht. Die Berechnung der Massenanteile für jede Probe wurde nach diesem Prinzip mit einem Tabellenkalkulationsprogramm durchgeführt. Da in den hergestellten Proben der Massenanteil von Silizium am kleinsten ist, wurde zuerst dieses Element eingewogen und die Massen der restlichen Komponenten auf die eingewogene Menge an Silizium genormt, da sich der absolute Fehler beim Einwiegen bei Silizium am größten auswirken würde.

Zum Einwiegen wurde eine Präzisionswaage von Sartorius verwendet, die eine Messgerädetoleranz von $\sigma_m = \pm 0.01$ mg aufweist. Von den Herstellern der Reinelemente wurde eine Reinheit von mindestens 99.99 % (außer bei Vanadium: 99.95 %) garantiert.

4.2.2 Induktionsschmelzen

Nach dem Einwiegen wurden die Elemente durch Induktionsschmelzen in einer mit Schutzgas gefüllten Quarzglasröhre eingeschmolzen. Dabei wird eine Induktionsspule - der *Induktor* - mit Wechselstrom durchflossen und dadurch ein hohes Magnetfeld erzeugt. Dieses Magnetfeld induziert in elektrisch leitenden Materialien Wirbelströme, die zu deren Erwärmung führen. Die dadurch im Inneren des Schmelzguts generierte Wärme ist dabei groß genug, dass die Materialien schmelzen. Die Wirbelströme führen außerdem zu einer Durchmischung der Elemente, ohne mechanische Arbeit aufwenden zu müssen, und damit zu einer homogenen Verteilung der einzelnen Atome im Inneren der Probe. Dieses Schmelzverfahren bedingt eine Verwendung von elektrisch leitenden Materialien, deren Schmelzwärme dann aber auch zum Schmelzen von nichtmetallischen Komponenten verwendet werden kann. Bei magnetischen Werkstoffen ist das Induktionsschmelzen aufgrund der hinzukommenden Hysterese-Erwärmung umso effektiver.

Die Elemente wurden in Mulden in einer Kupferrinne platziert, sodass bis zu drei Proben gleichzeitig eingeschmolzen werden konnten. Nach dem Einführen der Kupferrinne in eine Quarzglasröhre wurde diese evakuiert, um eine Oxidation der Substituenten zu verhindern. Vor allem die hochschmelzenden Refraktärmetalle, zu denen Vanadium und Tantal gehören, oxidieren bei hohen Temperaturen vor dem Schmelzen, wenn sie in Kontakt mit Sauerstoff kommen. Nach der Evakuierung wurde die Quarzglasröhre mit einem Schutzgas (in diesem Fall Argon) gefüllt, um den Dampfdruck zu erhöhen und ein Sieden geschmolzener Komponenten zu verhindern. Der Dampfdruck steigt mit der Temperatur an und wenn dieser den Umgebungsdruck übersteigt, so werden Elemente aus der flüssigen in die gasförmige Phase übergehen.

Beim Einschmelzen wurde beobachtet, dass Silizium am schwersten abzuschmelzen war, obwohl die eingewogenen Stückchen im Vergleich zu den anderen Materialien am kleinsten waren (aufgrund der geringen Masse an verwendetem Silizium). Dies lässt sich dadurch erklären, dass Silizium als Halbmetall keine so gute Leitfähigkeit wie die anderen Metalle der Probe aufweist, sondern halbleitenden Charakter hat. Das Ausbilden der Wirbelströme im Inneren wird daher erschwert und das Silizium erwärmt sich langsamer als die anderen Elemente der Probe.

Desweiteren war beim Platzieren der Silizium-Stückchen besondere Vorsicht geboten, da diese aufgrund ihrer geringen Masse durch die Evakuierung der Quarzröhre von der Probenmulde geblasen werden konnten. Sie wurden daher meist zwischen die anderen, größeren Elementen geschoben, um das Herunterfallen bei der Evakuierung zu verhindern.

Insbesondere wurde darauf geachtet, die Si-Flocken zwischen die Aluminiumstücke zu legen. Dadurch wurde ausgenutzt, dass Al und Si ein Eutektikum bilden, deren gemein-

samer Schmelzpunkt daher niedriger ist als die der Einzelkomponenten. Dieser Umstand begünstigte das Aufschmelzen vom Silizium, das mit 1410 °C einen wesentlich höheren Schmelzpunkt aufweist als Aluminium mit 660 °C. Abgesehen vom Umstand, dass noch weitere Elemente am Schmelzprozess beteiligt waren, liegt die Eutektikale im reinen Al–Si-Phasendiagramm bei 577 °C.

Um eine möglichst homogene Verteilung der Atome innerhalb der Probe zu gewährleisten, wurden die Proben jeweils dreimal aufgeschmolzen und danach der Induktionsstrom langsam reduziert, um ein zu rasches Abkühlen der Proben zu verhindern, das zu vermehrten Gitterfehlern oder sogar zu Rissen innerhalb der Probe geführt hätte.

4.2.3 Wärmebehandlung und Trennen der Proben

Nach dem Schmelzvorgang wurden die Proben bei 800 °C für eine Woche ausgelagert. Dafür wurden die Proben in eine Quarzglas-Röhre gelegt, diese evakuiert und anschließend mit dem Bunsenbrenner zugeschmolzen, sodass die Proben luftdicht verschlossen waren. Um die Reaktion mit eventuell noch in der Röhre vorhandenem Gas zu reduzieren, wurden die einzelnen Proben jeweils in eine Folie aus Tantal eingewickelt. Vor allem bei erhöhter Temperatur im Ofen ist die Gefahr einer Oxidation der Proben sehr groß, weswegen diese Sicherheitsvorkehrung getroffen wurde.

Um das Probenmaterial für die anschließenden Messungen zu präparieren, wurden die wärmebehandelten Proben, die annähernd die Form eines Ellipsoids hatten, in dünne, längliche Quader geschnitten. Dabei konnten etwa vier bis fünf der kleinen Stifte je Probe gewonnen werden, die den weiteren Messungen unterzogen wurden.

Die Randstücke, die beim Herausschneiden übrig geblieben sind, wurden schließlich für die Strukturanalyse mittels Röntgendiffraktion genutzt.

4.3 Röntgendiffraktion

Um zu überprüfen, ob die hergestellten Proben die erwartete Struktur aufweisen, wurde diese durch Röntgendiffraktion (auch Röntgenbeugung oder kurz XRD, für X-ray-diffraction) nachgewiesen, die im Folgenden erläutert werden soll.

Die Grundlage für die Röntgendiffraktion stellt die Bragg-Reflexion in einem dreidimensionalen Gitter dar. Trifft Röntgenstrahlung auf einen kristallinen Festkörper, so wird ein Teil der einfallenden Intensität reflektiert. Dafür muss die Wellenlänge der eintreffenden Strahlung in der Größenordnung des Abstands zwischen zwei Netzebenen des periodischen Gitters liegen. Die Röntgenstrahlen werden an den Atomhüllen gestreut und die gebeugten Wellen interferieren miteinander. Tritt zwischen diesen gebeugten Wellen konstruktive Interferenz auf, so wird die einfallende Strahlung unter dem gleichen Winkel zur Netzebene wieder reflektiert. Die Bedingung für das Auftreten der konstruktiven Interferenz und damit der beobachteten Reflexion an der Netzebene des Gitters liefert die Bragg-Gleichung:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad (4.3.1)$$

mit der Wellenlänge λ der monochromatischen Röntgenstrahlung, dem Netzebenenabstand d sowie dem Winkel θ , unter dem die Strahlung auf die Netzebene trifft². Der Parameter $n \in \mathbb{N}$ gibt die Beugungsordnung an.

Nachdem die Wellenlänge des Röntgenstrahls bekannt ist, lässt sich aus der Messung der Winkel, an denen konstruktive Interferenz auftritt, der Netzebenenabstand d und damit die Gitterparameter der betrachteten Struktur bestimmen. Durch die Intensität der gebeugten Strahlen lässt sich auf die Position der Atome in der Einheitszelle schließen.

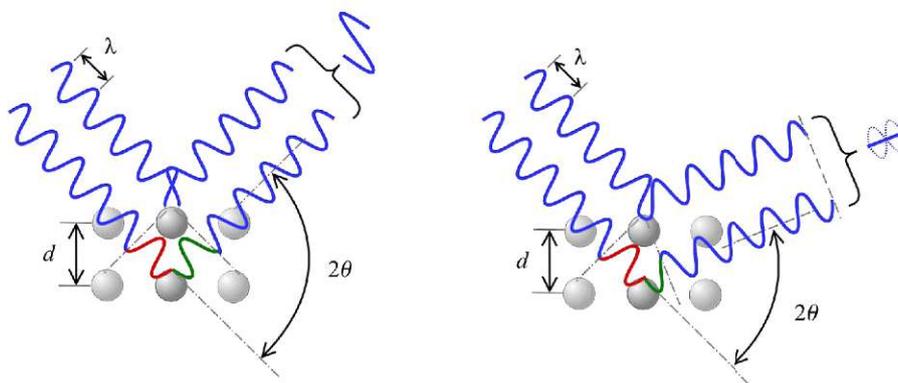


Abbildung 4.1: Zur Herleitung der Bragg-Gleichung. Im linken Bild ist die Bragg-Bedingung Gl. 4.3.1 erfüllt, es kommt zu konstruktiver Interferenz. Im rechten Bild löschen sich die an unterschiedlichen Netzebenenscharen reflektierten Strahlen aus.[6]

Damit die Bragg-Bedingung Gl. 4.3.1 erfüllt werden kann, muss die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung von der Größenordnung der Gitterparameter, also etwa 1 \AA , sein. Hierfür wurde die charakteristische Röntgenstrahlung Cu- $K_{\alpha 1}$ mit einer Wellenlänge von 1.5406 \AA verwendet.

Das Diffraktometer war nach der Bragg-Brentano (θ, θ) -Geometrie aufgebaut. Hierbei wird das pulverförmige Probenmaterial auf einer flachen Platte aufgetragen und in der horizontalen Ebene fixiert. Die Röntgenquelle und der Detektor befinden sich im selben Abstand zur Probe und werden um den selben Winkel zur Probenoberfläche, aber in unterschiedliche Richtungen, gedreht. Damit wird sichergestellt, dass die gebeugte Strahlung stets den gleichen Winkel zum Detektor hat.

² Der Winkel θ wird auch als *Glanzwinkel* bezeichnet und wird zur Netzebene des Kristallgitters gemessen und nicht zum Lot, wie das in der Optik meist der Fall ist.

4.4 Aufbau der Messapparaturen

Im Folgenden sollen die Funktionsweisen der Messaufbauten erläutert werden, mit denen der elektrische Widerstand ρ sowie der Seebeck-Koeffizient S der hergestellten Probenstäbe gemessen wurde.

4.4.1 Elektrischer Widerstand bei Tieftemperatur

Der elektrische Widerstand wurde bei Temperaturen von etwa 4.2 K bis Raumtemperatur mittels einer Vierpunktmessung ermittelt. Dabei wurde das Probenstäbchen mit vier dünnen Golddrähten verschweißt und auf einen Puck geklebt, an dessen Verbindungen die Golddrähte anschließend gelötet wurden. Beim Anlöten der Golddrähte war besondere Vorsicht geboten, da Gold und Zinn ein Eutektikum bilden. Der deutlich höhere Schmelzpunkt von Gold, 1064 °C, wird in Verbindung mit Zinn, das bei 232 °C schmilzt, drastisch reduziert [27]. Um einer Legierungsbildung der Golddrähte mit dem Lötzinn und einer damit einhergehenden Reduktion der elektrischen Leitfähigkeit zu verhindern, durfte der LötKolben nicht zu nahe an den Golddraht gebracht werden.

Die Messmethode beruht auf der Vierleitermessung, bei der Messfehler aufgrund von Übergangswiderständen zwischen den Messspitzen (Golddrähten) und der Probenoberfläche minimiert werden. Dabei werden die Messspitzen in einer Reihe an der Oberfläche der Probe angebracht, wobei über die äußeren beiden Leitungen ein bekannter elektrischer Strom I durch den Widerstand der Probe fließt. Über die zwei inneren Leitungen wird der Spannungsabfall U gemessen und der elektrische Widerstand über die Geometrie der Probe bestimmt:

$$\rho = \frac{U}{I} \cdot \frac{A}{l}, \quad (4.4.1)$$

mit der Querschnittsfläche A des quaderförmigen Probenstäbchens und dem Abstand l der äußeren Messspitzen.

Der Puck wurde anschließend auf einem Probenstab befestigt und dieser in einen Durchflusskryostaten, der mit flüssigem Helium gekühlt wurde, eingeführt. Durch den schwachen thermischen Kontakt mit der Umgebung erwärmt sich die Temperatur an der Probe quasistatisch von etwa 4.2 K (Der Siedepunkt von Helium liegt bei 4.15 K [30]) bis zur Raumtemperatur. Bei Erhöhung der Temperatur an der Probe um eine vorher festgelegte Temperaturdifferenz wird der elektrische Widerstand anhand Gl. 4.4.1 ermittelt.

4.4.2 Elektrischer Widerstand und Seebeck-Koeffizient bei Hochtemperatur

Die Messung der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands $\rho(T)$ sowie des Seebeck-Koeffizienten $S(T)$ bei Raumtemperatur bis 500 °C erfolgte mit einer ULVAC-Riko ZEM-3.

Dafür wurden die Probenstäbchen zwischen zwei Elektroden eingeklemmt und Ther-

moelemente seitlich an die Probe angedrückt, siehe Messaufbau in [Abb. 4.2](#). Um einer Oxidation der Probe und der damit einhergehenden Verfälschung der Messergebnisse vorzubeugen, wurde eine Abdeckung aus Tantal über den Messstab mit der Probe gelegt und dieser anschließend in einen Ofen eingeschoben. Vor der Messung wurde der Ofen mit den Messelementen und der Probe evakuiert, anschließend mit Helium gespült und schließlich eine Helium-Atmosphäre von 0.2 bar eingestellt.

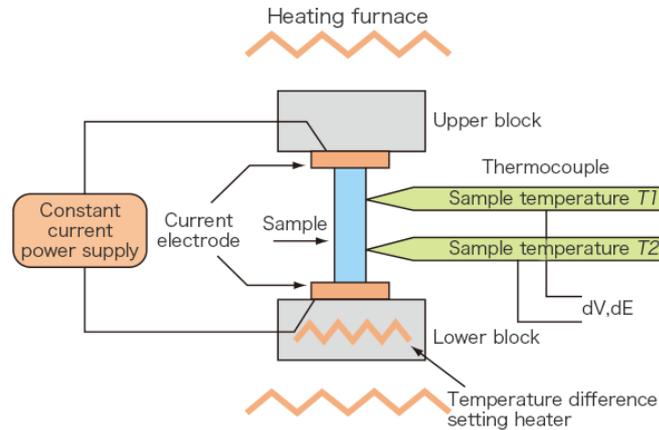


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau der Messung mit der ULVAC ZEM-3 [26].

Beim Messvorgang wurde der gesamte Messaufbau durch den äußeren Ofen auf eine Nenntemperatur aufgeheizt und nach Einstellen eines thermischen Gleichgewichts – charakterisiert durch einen vernachlässigbaren Temperaturgradienten zwischen den Thermoelementen – der Widerstand durch eine Vier-Punkt-Messung ermittelt. Durch die beiden Elektroden, in [Abb. 4.2](#) als *Current electrode* bezeichnet, fließt ein Nennstrom und mit den Thermoelementen wird die elektrische Spannung U abgegriffen. Nach [Gl. 4.4.1](#) wird aus der Probengeometrie der Widerstand bestimmt.

Anschließend wird ein Temperaturgradient durch einen Heizer an einer der beiden Seiten der Probe, in [Abb. 4.2](#) auf der Unterseite, erzeugt. Der Temperaturgradient ΔT entlang des Abstands zwischen den Thermoelementen wird gemessen und aus der Messung der Potentialdifferenz $U = \Delta V$ schließlich der Seebeck-Koeffizient S ermittelt:

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T}. \quad (4.4.2)$$

4.5 Zweiband-Modell

In diesem Abschnitt wird das Zweiband-Modell beschrieben, das dem implementierten Programm zur Auswertung der Messdaten sowie der Weiterentwicklung zum Dreiband-Modell und dem parabolischem Bändermodell zugrunde liegt. Das Zweiband-Modell dient zur Beschreibung des temperaturabhängigen elektronischen Widerstands $\rho(T)$ der betrachteten Thermoelektrika, welcher zwei unterschiedliche Bereiche zeigt: Bei niedrigen

Temperaturen hatten die Proben metallischen Charakter, während bei höheren Temperaturen der Widerstand wieder abnahm, was den Eigenschaften von Halbleitern zuzuordnen ist.

Um dieses zunächst widersprüchliche Verhalten zu beschreiben, wurde das **Zweiband-Modell** oder auch **Metall-Halbleiter-Modell** entwickelt, das sowohl den metallischen wie auch den halbleitenden Charakter berücksichtigt. Dabei wird davon ausgegangen, dass das Valenzband bei $T \rightarrow 0\text{K}$ nicht zur Gänze besetzt ist – die Fermi-Energie liegt somit innerhalb des Valenz- oder Leitungsbandes –, sodass Elektronen thermisch angeregt werden können, ohne eine Bandlücke überwinden zu müssen. Dies beschreibt das Verhalten, wie es bei Metallen zu beobachten ist³. Zwischen Valenzband-Oberkante E_V und Leitungsband-Unterkante E_C wird eine Bandlücke $E_G = E_C - E_V$ angenommen. Dadurch können Elektronen bei steigender Temperatur, nach vollständiger Besetzung des Valenzbandes, nicht in einen energetisch höheren Zustand angehoben werden, der innerhalb der Bandlücke liegt – erst bei einer Anregung, die genügt, um die Energiebarriere zu überwinden, werden Elektronen in das Leitungsband angehoben. Dies spiegelt den halbleitenden Charakter des Materials wider und wird üblicherweise durch starke Dotierung von Halbleitern erreicht.

Durch Dotierung eines Halbleiters bildet sich ein Störstellen-Niveau *innerhalb* der Bandlücke aus, wodurch sich das Fermi-Niveau in Richtung des Valenzbandes (bei p-Dotierung) oder des Leitungsbandes (bei n-Dotierung) verschiebt. Dies führt zur Erweiterung des Bändermodells zu einem **Dreiband-Modell**, das in weiterer Folge implementiert wurde und auf das im nächsten Abschnitt genauer eingegangen wird.

In der physikalischen Beschreibung geht man daher einerseits von einer Ladungsträgerdichte aus, die von der Temperatur unabhängig ist – wie sie im Abschnitt 2.4.1 bei der Diskussion von Metallen verwendet wurde. Andererseits wird, aufgrund des halbleitenden Charakters, die Ladungsträgerdichte temperaturabhängig sein, sodass sich die totale Ladungsträgerdichte zusammenfassen lässt als $n = n_0 + n_i(T) = \sqrt{n_e(T) \cdot n_p(T)} + n_0$. Dabei bezeichnet $n_i(T)$ den Beitrag der verschiedenen Ladungsträger: Elektronen mit Ladungsträgerdichte $n_e(T)$ und Löcher mit Ladungsträgerdichte $n_p(T)$.

Der temperaturabhängige spezifische Widerstand im Zweiband-Modell ergibt sich aus der Kombination des Bloch-Grüneisen-Gesetzes, Gl. 2.5.3, mit der temperaturabhängigen Ladungsträgerdichte $n(T)$:

$$\rho(T) = \frac{\rho_0 n_0 + \rho_{ph}(T)}{n(T)} \quad (4.5.1)$$

worin der Term $\rho_0 + \rho_{ph}(T)$ für den spezifischen Widerstand von Metallen enthalten ist, Gl. 2.5.2.

³ bei Metallen ist das Valenzband nur teilweise besetzt und entweder identisch mit dem Leitungsband oder es überlappt sich mit dem nächsthöheren Energieband. Bei intrinsischen Halbleitern hingegen ist das Valenzband bei $T = 0\text{K}$ vollständig besetzt.

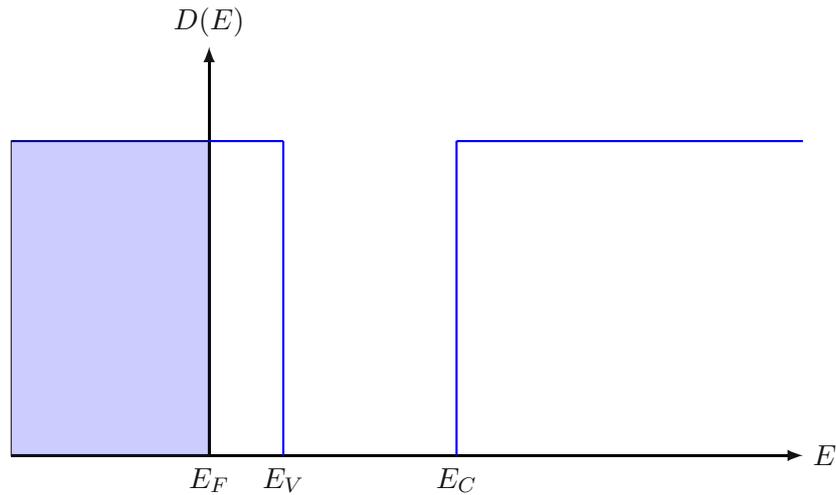


Abbildung 4.3: Lineare Zustandsdichte im Zweibandmodell, nach Gl. 4.5.2.

4.5.1 Lineare Zustandsdichte

Das Zweibandmodell zur Beschreibung des elektrischen Widerstands $\rho(T)$ wurde in der ursprünglichen Form für eine konstante Zustandsdichte mit Bandlücke E_G entworfen. In weiterer Folge wird dieses Modell nachgerechnet, um die entsprechenden Gleichungen für den Fit der Messwerte nachzuvollziehen und diese in einem *python*-basierten Programm implementieren zu können. Im Anschluss wird dieses lineare Modell zu einem **Dreiband-Modell** erweitert, in dem das Störstellenniveau durch ein eigenes Band dargestellt wird, das innerhalb des verbotenen Bereichs liegt und durch eine weitere Bandlücke von den Bandkanten getrennt wird. Im Zweibandmodell wird dieses Störstellenband innerhalb des Valenz- (bei p-Dotierung) oder des Leitungsbandes (bei n-Dotierung) angenommen, man spricht in diesem Fall von einem *entarteten Halbleiter*.

Schließlich wird auf die Änderungen eingegangen, die sich durch ein **parabolisches Band** ergeben und entsprechende Vorgehen zur Lösung der erhaltenen Besetzungsin-tegrale (siehe Kap.4.7.1) diskutiert.

Bei allen Berechnungen wird o.B.d.A das Fermi-Niveau $E_F = 0$ gesetzt. Wir gehen zunächst von einer rechteckigen Zustandsdichte $D(E)$ mit einer Bandlücke $E_G = E_C - E_V$ aus:

$$D(E) = \begin{cases} D, & E \leq E_V \\ 0, & E_V < E < E_V + E_G = E_C \\ D, & E \geq E_C \end{cases} \quad (4.5.2)$$

E_V ist dabei die Valenzband-Oberkante, E_C die Leitungsband-Unterkante (E_C für *con-duction band*), wie in Gl. 4.5.2 dargestellt. Die Ladungsträgerdichten n und p für die Elek-

tronen und Löcher sind durch die Besetzungsgleichungen, Gleichungen (2.7.2) und (2.7.5), gegeben, wobei die Zustandsdichte $D(E)$ mit der Fermi-Verteilung $f(E, T)$ Glg. Gl. 2.7.4 gewichtet und über die Energie summiert (integriert) wird. Die erhaltenen Integrale lassen sich analytisch lösen und es ergibt sich mit

$$\int \frac{1}{e^{\frac{E}{k_B T}} + 1} dE = E - k_B T \cdot \ln \left(e^{\frac{E}{k_B T}} + 1 \right)$$

für n_n :

$$\begin{aligned} n_n(T) &= \int_{E_F}^{\infty} D(E) f(E, T) dE = \\ &= \int_{E_F=0}^{E_V} \frac{D}{e^{\frac{E}{k_B T}} + 1} dE + \int_{E_V+E_G}^{\infty} \frac{D}{e^{\frac{E}{k_B T}} + 1} dE = \\ &= D \cdot \left[E - k_B T \cdot \ln \left(e^{\frac{E}{k_B T}} + 1 \right) \right]_0^{E_V} + D \cdot \left[E - k_B T \cdot \ln \left(e^{\frac{E}{k_B T}} + 1 \right) \right]_{E_V+E_G}^{\infty} = \\ &= D \cdot \left[E_V - k_B T \cdot \ln \left(e^{\frac{E_V}{k_B T}} + 1 \right) \right] - D \cdot [-k_B T \cdot \ln(2)] - \\ &\quad - D \cdot \left[(E_V + E_G) - k_B T \cdot \ln \left(e^{\frac{E_V+E_G}{k_B T}} + 1 \right) \right] = \\ &= D \cdot \left[-k_B T \cdot \ln \left(e^{\frac{E_V}{k_B T}} + 1 \right) + k_B T \cdot \ln(2) + k_B T \cdot \ln \left(e^{\frac{E_V+E_G}{k_B T}} + 1 \right) - E_G \right] = \\ &= \boxed{D \cdot k_B T \cdot \ln \left(\frac{2 \cdot \left(e^{\frac{E_V+E_G}{k_B T}} + 1 \right)}{e^{\frac{E_V}{k_B T}} + 1} \right) - D \cdot E_G = n_n} \end{aligned} \quad (4.5.3)$$

Und für die Ladungsträgerdichte der Löcher:

$$\begin{aligned}
n_p(T) &= \int_{-\infty}^{E_F=0} D(E) (1 - f(E, T)) dE = \int_{-\infty}^0 D \cdot \frac{D}{e^{\frac{E}{k_B T}} + 1} dE = \\
&= \int_{-\infty}^0 D dE - \int_{-\infty}^0 \frac{D}{e^{\frac{E}{k_B T}} + 1} dE = D \cdot E \Big|_{-\infty}^0 - \left[D \cdot \left(E - k_B T \cdot \ln \left(e^{\frac{E}{k_B T}} + 1 \right) \right) \right]_{-\infty}^0 = \\
&= \boxed{D \cdot k_B T \cdot \ln(2) = n_p(T)} \tag{4.5.4}
\end{aligned}$$

Damit ergibt sich die totale Ladungsträgerdichte $n(T)$ zu:

$$\begin{aligned}
n(T) &= \sqrt{n_e(T) \cdot n_p(T)} + n_0 = \\
&= D \cdot k_B T \cdot \sqrt{\ln(2) \cdot \left[\ln \left(\frac{2 \cdot \left(e^{\frac{E_V + E_G}{k_B T}} + 1 \right)}{e^{\frac{E_V}{k_B T}} + 1} \right) - \frac{E_G}{k_B T} \right]} + n_0 \tag{4.5.5}
\end{aligned}$$

Eingesetzt in [Gl. 4.5.1](#) ergibt sich mit dem Bloch-Grüneisen-Gesetz, [Gl. 2.5.3](#), der temperaturabhängige Widerstand:

$$\begin{aligned}
\rho(T) &= \frac{\rho_0 n_0 + \rho_{ph}(T)}{n(T)} = \\
&= \frac{\rho_0 n_0 + 4\mathcal{R} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^5}{(e^x - 1) \cdot (1 - e^{-x})} dx}{D \cdot k_B T \cdot \sqrt{\ln(2) \cdot \left[\ln \left(\frac{2 \cdot \left(e^{\frac{E_V + E_G}{k_B T}} + 1 \right)}{e^{\frac{E_V}{k_B T}} + 1} \right) - \frac{E_G}{k_B T} \right]} + n_0} \tag{4.5.6}
\end{aligned}$$

Diese Gleichung wird als Fit-Funktion für den gemessenen elektrischen Widerstand $\rho(T)$ herangezogen und hat die in [Tab. 4.3](#) angeführten Parameter:

ρ_0	Restwiderstand
n_0	Restladungsträgerdichte
\mathcal{R}	Elektron-Phonon-Wechselwirkungskonstante
Θ_D	Debye-Temperatur
D	Zustandsdichte
E_V	Valenzband-Oberkante (Fermi-Niveau $E_F = 0$)
E_g	Bandgap zwischen E_V und E_C

Tabelle 4.3: Fit-Parameter für das Zweiband-Modell

4.6 Dreiband-Modell

Da es sich – wie bereits erwähnt – bei der Heusler’schen Verbindung Fe_2VAI mit Si-Substituenten um einen *n-dotierten* Halbleiter handelt, muss sich das Fermi-Niveau E_F höher als im intrinsischen Fall befinden. Wie in Kap. 2.7.3 beschrieben, besetzt jedes eingebrachte Elektron ein energetisches Niveau. Halbleiter haben allgemein in den meisten Fällen kleine Dotieraten, weshalb sich einzelne Energieniveaus bilden, die nicht notwendigerweise direkt nebeneinander liegen müssen. Bei sehr hoch dotierten Halbleitern aber bildet sich durch die Vielzahl der eingebrachten Elektronen ein mehr oder weniger breites Störstellenband aus, das als eigenes Leitungsband fungieren kann. Im **Dreiband-Modell** ist dieses Störstellenband (in diesem Fall ein Donatorband, da n-leitend) durch eine Bandlücke von der Leitungsband-Unterkante E_C getrennt. Bei Anlegen einer Spannung oder durch thermische Anregung können Elektronen als freie Ladungsträger in das Leitungsband angehoben werden, es bleiben ortsfeste positive Ladungen an der Stelle der Dotieratome über. Dieses Modell ist auch für p-dotierte Halbleiter zulässig – dort befindet sich das zusätzliche Energieband aber näher an der Valenzband-Oberkante, stellt also ein Akzeptorniveau dar.

Um den zunächst bei tiefen Temperaturen metallisch leitenden Charakter des Materials, dessen Widerstand mit höheren Temperaturen – gleich einem Halbleiter – abfällt, zu beschreiben, wird das Fermi-Niveau E_F *innerhalb* des Donatorbandes angenommen, siehe Abb. 4.4.

Es ergeben sich die Ladungsträgerdichten $n_n(T)$ sowie $n_p(T)$ analog zur Berechnung im Zweibandmodell:

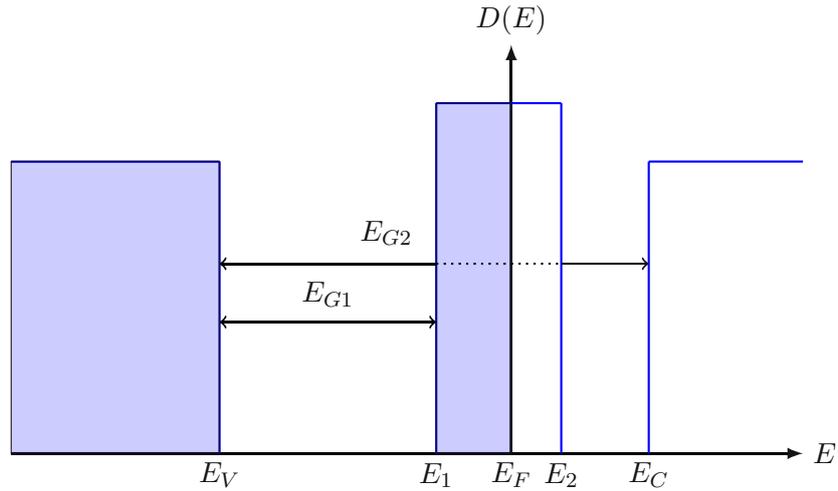


Abbildung 4.4: Lineare Zustandsdichte im Dreibandmodell. Durch das Störstellenniveau (durch Akzeptor- oder Donator-Atome) ergeben sich zwei Bandlücken E_{G1} und E_{G2} zu Valenzbandoberkante E_V und Leitungsbandunterkante E_C . Die Erhöhung der Zustandsdichte des Störstellenbandes wird nach Gl. 2.7.12 durch den Entartungsgrad g erklärt, der als neuer Parameter hinzukommt.

$$\begin{aligned}
 n_n(T) &= \int_{E_F}^{\infty} D(E) f(E, T) dE = \\
 &= \int_{E_F=0}^{E_2} \frac{D}{e^{\frac{E}{k_B T}} + 1} dE + \int_{E_C}^{\infty} \frac{D}{e^{\frac{E}{k_B T}} + 1} dE = \\
 &= D \cdot \left[E - k_B T \cdot \ln \left(e^{\frac{E}{k_B T}} + 1 \right) \right]_0^{E_2} + D \cdot \left[E - k_B T \cdot \ln \left(e^{\frac{E}{k_B T}} + 1 \right) \right]_{E_C}^{\infty} =
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= D \cdot \left[E_2 - k_B T \cdot \ln \left(e^{\frac{E_2}{k_B T}} + 1 \right) \right] - D \cdot [-k_B T \cdot \ln(2)] - \\
&\quad - D \cdot \left[E_C - k_B T \cdot \ln \left(e^{\frac{E_C}{k_B T}} + 1 \right) \right] = \\
&= D \cdot \left[-k_B T \cdot \ln \left(e^{\frac{E_2}{k_B T}} + 1 \right) + k_B T \cdot \ln(2) + k_B T \cdot \ln \left(e^{\frac{E_C}{k_B T} + 1} \right) + (E_2 - E_C) \right] = \\
&= \boxed{D \cdot \left[k_B T \cdot \ln \left(\frac{2 \cdot \left(e^{\frac{E_C}{k_B T}} + 1 \right)}{e^{\frac{E_2}{k_B T}} + 1} \right) + (E_2 - E_C) \right]} = n_n \tag{4.6.1}
\end{aligned}$$

Und für die Löcher:

$$\begin{aligned}
n_p(T) &= \int_{-\infty}^{E_F} D [1 - f(E, T)] dE = \\
&= \int_{-\infty}^{E_V} D - \frac{D}{e^{\frac{E}{k_B T}} + 1} dE + \int_{E_V + E_{G1}}^{E_F=0} D - \frac{D}{e^{\frac{E}{k_B T}} + 1} dE = \\
&= D \cdot k_B T \cdot \ln \left(e^{\frac{E}{k_B T}} + 1 \right) \Big|_{-\infty}^{E_V} + D \cdot k_B T \cdot \ln \left(e^{\frac{E}{k_B T}} + 1 \right) \Big|_{E_V + E_{G1}}^{E_F=0} = \\
&= D \cdot k_B T \cdot \ln \left(e^{\frac{E_V}{k_B T}} + 1 \right) + D \cdot k_B T \cdot \ln(2) - D \cdot k_B T \cdot \ln \left(e^{\frac{E_V + E_{G1}}{k_B T}} + 1 \right) = \\
&= \boxed{D \cdot k_B T \left[\ln \left(\frac{2 \cdot \left(e^{\frac{E_V}{k_B T}} + 1 \right)}{e^{\frac{E_V + E_{G1}}{k_B T}} + 1} \right) \right]} = n_p \tag{4.6.2}
\end{aligned}$$

4.6.1 Zustandsdichte im Donatorband

Wie in Kap.2.7.3 erläutert wurde, ist die Besetzungswahrscheinlichkeit im Störstellenband eine andere als im Leitungsband. Insbesondere durch die Substitution von Vanadium durch Tantal steigt die Zustandsdichte in der Nähe des Leitungsbandes an, siehe

Abb. 3.5. Deswegen wurde als weiterer Parameter für das Dreibandmodell der Entartungsgrad g hinzugenommen, der die Änderung der Zustandsdichte im Störstellenband berücksichtigt. Effektiv entspricht eine Erhöhung des Entartungsgrades eine Erhöhung der Zustandsdichte im Störstellenband.

Um Gl. 2.7.12 im Dreibandmodell zu berücksichtigen, wird die Fermi-Verteilung um den Faktor $\frac{1}{g}$ erweitert, man erhält mit der Verteilungsfunktion im Donatorband f_d (E_F wird wieder als 0 angenommen):

$$f_d = \frac{1}{1 + \frac{1}{g} \cdot e^{\frac{E}{k_B T}}} \Rightarrow \int f_d dE = E - k_B T \cdot \ln \left(e^{\frac{E}{k_B T}} + g \right). \quad (4.6.3)$$

Der Parameter g tritt daher in Gleichungen (4.6.1) und (4.6.2) in den Termen auf, die die Grenzen des Donatorbandes, E_1 und E_2 , enthalten. Schließlich ergibt sich die totale Ladungsträgerdichte im Dreibandmodell:

$$\begin{aligned} n(T) &= \sqrt{n_e(T) \cdot n_p(T)} + n_0 = \\ &= D \cdot k_B T \cdot \sqrt{\ln \left[\frac{(1+g) \left(e^{\frac{E_C}{k_B T}} + 1 \right)}{e^{\frac{E_1}{k_B T}} + g} + \frac{(E_2 - E_C)}{k_B T} \right] \cdot \ln \left(\frac{(1+g) \left(e^{\frac{E_V}{k_B T}} + 1 \right)}{e^{\frac{E_V + E_G}{k_B T}} + g} \right)} + n_0 \end{aligned} \quad (4.6.4)$$

Zusätzlich zu den Parametern im Zweiband-Modell in Tab. 4.3 kommen daher noch die beiden Grenzen des Störstellenbandes, E_1 sowie E_2 und damit dessen Breite $\Delta_S = E_2 - E_1$, sowie der Entartungsgrad g , der effektiv einer Erhöhung dieses Bandes entspricht.

4.7 Parabolische Zustandsdichte

Wie im Abschnitt 2.2 gezeigt wurde, ist die Zustandsdichte im 3-dimensionalen Raum proportional zu \sqrt{E} . Es ist daher naheliegend, das einfache Modell für konstante Zustandsdichten Gl. 4.5.2 zu einer **parabolischen** Zustandsdichte zu erweitern, siehe Abb. 4.5, wodurch sich analytisch nicht integrierbare Ausdrücke ergeben, wie im Weiteren diskutiert wird.

Die Zustandsdichten für Elektronen im Leitungsband (in Abb. 4.5 blau dargestellt) ist

$$D_C(E) = \frac{(2m_p^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \cdot \sqrt{E_V - E}, \quad (4.7.1)$$

dementsprechend die der Löcher im Valenzband

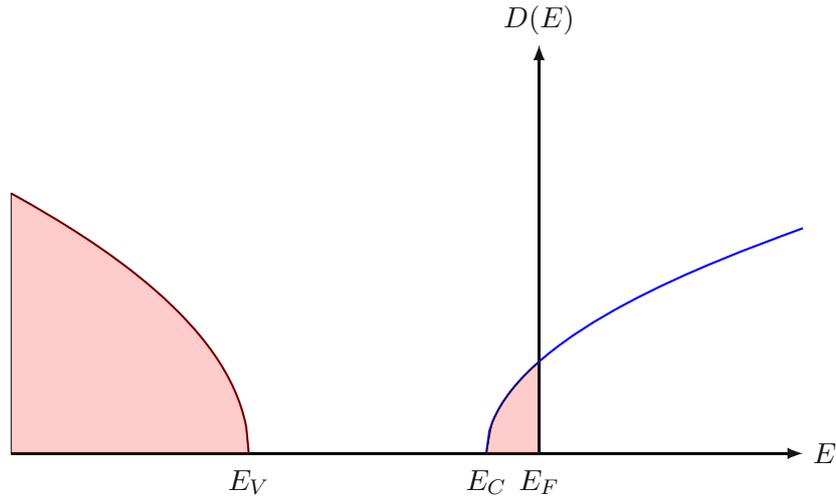


Abbildung 4.5: Zustandsdichte parabolisch (Zweibandmodell). Die Zustandsdichte der Löcher ist rot dargestellt, die der Elektronen blau. Bei $T = 0\text{ K}$ sind alle erlaubten Elektronenzustände bis zum Fermi-Niveau E_F besetzt. Die abweichenden Bandkrümmungen im Valenzband sind auf die unterschiedlichen effektiven Massen der Löcher und Elektronen zurückzuführen.

$$D_V(E) = \frac{(2m_p^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \cdot \sqrt{E_V - E}. \quad (4.7.2)$$

Insbesondere für intrinsische (undotierte) Halbleiter folgt damit die parabolische Zustandsdichte $D(E)$ mit Bandlücke $E_G = E_C - E_V$ zwischen Valenzband-Oberkante, E_V , und der Unterkante des Leitungsbandes E_C :

$$D(E) = \begin{cases} \frac{(2m_p^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \cdot \sqrt{E_V - E}, & E \leq E_V \\ 0, & E_V < E < E_V + E_G = E_C \\ \frac{(2m_e^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \cdot \sqrt{E - E_C}, & E \geq E_C \end{cases} \quad (4.7.3)$$

Liegt ein intrinsischer Halbleiter vor, so stammen alle Elektronen im Leitungsband aus Zuständen im Valenzband – die Konzentration der Löcher p muss daher gleich der Anzahl der Leitungselektronen n sein. Sind die effektiven Massen m_n^* und m_p^* gleich, so sind auch die Zustandsdichten im Valenz- bzw. Leitungsband gleich und das Fermi-Niveau muss in der Mitte des verbotenen Bereichs liegen. Sind die Bänder unterschiedlich ge-

krümmt, so verschiebt sich das Fermi-Niveau hin zur Bandkante mit stärkerer Krümmung (und entsprechend geringerer effektiven Masse), sodass die Besetzungsgleichungen (2.7.2) und (2.7.5) gleich werden.

In Analogie zum Abschnitt 4.5.1 soll das Fermi-Niveau knapp unterhalb der Oberkante des Valenzbandes liegen, also innerhalb des Valenzbandes und nicht im energetisch verbotenen Bereich. Diese Annahme beschreibt bei tiefen Temperaturen den metallischen Charakter der Proben, da unmittelbar oberhalb von E_F erlaubte Energieniveaus liegen. In diesem Fall spricht man auch von einem *entarteten Halbleiter*, da dieses Verhalten üblicherweise durch hohe Dotierung eines Halbleiters erreicht wird. Um dies im Zweiband-Modell abzubilden, muss Gl. 4.7.3 angepasst werden:

Um die Ladungsträgerdichte $n_n(T)$ der Elektronen zu berechnen, muss von E_F bis E_V integriert werden (o.B.d.A wird auch hier das Fermi-Niveau $E_F = 0$ gesetzt). In diesem Bereich ist das Energieband negativ gekrümmt - die Elektronen haben dort eine negative effektive Masse, die Löcher hingegen eine positive.

Aufgrund leichter Lesbarkeit werden im Folgenden die Faktoren $\frac{(2m_e^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3}$ für die Elek-

tronen beziehungsweise $\frac{(2m_p^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3}$ für die Löcher als \mathcal{M}_n und \mathcal{M}_p bezeichnet, da sich die beiden Faktoren nur in den Ausdrücken für die Masse der Elektronen beziehungsweise der Löcher voneinander unterscheiden. In dieser Betrachtungsweise befinden sich im Energiebereich von $E_F = 0$ bis $E_V > 0$ Elektronen im *Valenzband*, weshalb die Modellierung des Zweiband-Modells für parabolische Bänder in folgender Form vorgeschlagen wird:

$$D(E) = \begin{cases} \mathcal{M}_n \cdot \sqrt{E - E_C}, & E \geq E_C \\ 0, & E_V \leq E < E_C \\ \mathcal{M}_n \cdot \sqrt{E_V - E}, & 0 \leq E < E_V \\ \mathcal{M}_p \cdot \sqrt{E_V - E}, & E < 0 \end{cases} \quad (4.7.4)$$

Kritisch anzumerken ist an dieser Stelle, dass im Energiebereich zwischen $E_F = 0$ und E_V mit steigender Temperatur zunächst Elektronen in die energetisch höheren Bereiche des Valenzbandes gehoben werden. Die Krümmung der Zustandsdichte ist abhängig vom Faktor \mathcal{M}_n und damit von der effektiven Masse der Elektronen. Da diese sich von der effektiven Masse der Löcher unterscheidet, weichen im Allgemeinen die Krümmungen der Zustandsdichten für Löcher und Elektronen im Valenzband voneinander ab. Daher kommt es zu einer Überlagerung von Bändern unterschiedlicher Krümmung innerhalb des Valenzbandes.

Generell wird auch zwischen *schweren* und *leichten* Löchern im Valenzband unterschieden [22], hier kommt es daher oft zu einer Entartung der Zustände. Da aber in den hier angewandten Bändermodellen die Ladungsträgerdichten n_n und n_p in $n(T) = \sqrt{n_n(T) \cdot n_p(T)} +$

n_0 multiplikativ eingehen, können unterschiedliche Zustandsdichten für Elektronen und Löcher gar nicht aufgelöst werden. Lediglich *relative* Werte der effektiven Zustandsdichten und damit der effektiven Massen m_e^* sowie m_p^* können angegeben werden. Üblicherweise wird dabei auf die Bandkrümmung des Leitungsbandes normiert, im Leitungsband daher die Masse der freien Elektronen m_e angenommen und die effektive Masse der Löcher im Valenzband als Vielfache davon angegeben. Der angesprochenen Entartung im Valenzband wird durch eine Erhöhung der Zustandsdichte – und damit einer Erhöhung der effektiven Masse m_p^* (in Einheiten von m_e) im Valenzband – Rechnung getragen.

Analog zu den Berechnungen der Ladungsträgerdichten im Fall einer linearen Zustandsdichte ergibt sich für die Elektronenkonzentration pro Einheitsvolumen der Ausdruck:

$$\begin{aligned} n_n(T) &= \int_{E_F}^{\infty} D(E) f(E, T) dE = \\ &= \frac{(2m_e^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \cdot \int_{E_F=0}^{E_V} \frac{\sqrt{E_V - E}}{e^{\frac{E}{k_B T}} + 1} dE + \frac{(2m_e^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \cdot \int_{E_C}^{\infty} \frac{\sqrt{E - E_C}}{e^{\frac{E}{k_B T}} + 1} dE \end{aligned}$$

Diese Integrale sind Fermi-Dirac-Integrale, auf die an dieser Stelle genauer eingegangen werden soll.

4.7.1 Fermi-Dirac-Integrale

Betrachten wir zunächst ein undotiertes Halbleitermaterial mit einem voll besetzten Valenzband und einem unbesetzten Leitungsband. Zwischen der Valenzband-Oberkante, E_V , und der Unterkante des Leitungsbandes, E_C , können keine Zustände besetzt sein – man spricht deshalb auch von einer Energie-Bandlücke $E_G = E_C - E_V$. Bei Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt ist das Valenzband vollständig besetzt und das nächsthöhere Energieband, das Leitungsband, leer. Da im Valenzband keine freien Zustände zur Verfügung stehen, können Ladungsträger dort auch keine Energie aufnehmen. Die Beweglichkeit der Ladungsträger ist stark eingeschränkt, weshalb auch kein Stromfluss möglich ist. Halbleiter leiten bei Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt daher keinen Strom.

Befindet sich ein Vielteilchensystem gleichartiger Fermionen⁴ in seinem Grundzustand, so ist die höchste Energie, die ein Teilchen daraus besetzen kann, die **Fermi-Energie**. Nach der **Fermi-Dirac-Statistik** ist die Fermi-Energie das Energieniveau, bei dem die Besetzungswahrscheinlichkeit 1/2 beträgt. Bei einem undotierten Halbleiter befindet sich

⁴ Fermionen sind Teilchen mit halbzahligen Spin, zu denen bekannterweise auch die Elektronen zählen.

das Fermi-Niveau bei $T = 0\text{K}$ genau in der Mitte der Bandlücke. Die Ladungsträgerdichte n_n ergibt sich durch Integration der mit der Fermi-Verteilung $f(E)$ gewichteten Zustandsdichte $D(E)$ über die Energie E . Die Fermi-Verteilung

$$f(E, T) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu(T)}{k_B T}} + 1}$$

hängt vom chemischen Potential $\mu(T)$ ab, das wiederum von der Temperatur abhängt. Beim absoluten Nullpunkt entspricht es genau der Fermi-Energie: $\mu(T = 0) = E_F$. Oft wird anstelle des chemischen Potentials μ generell die Fermi-Energie E_F verwendet. Generell sinkt aber das chemische Potential mit der Temperatur. Diese Abhängigkeit ist im flüssigen und gasförmigen Zustand jedoch größer als im Festkörper, weswegen im Folgenden das chemische Potential durch die Fermi-Energie ersetzt wird ($\mu(T > 0) \approx E_F$). Des Weiteren wird ohne Beschränkung der Allgemeinheit $E_F = 0$ (und damit auch $\mu = 0$) gesetzt. Somit ergibt sich für n_n :

$$n_n = \int_{E_C}^{\infty} D(E) f(E) dE = \int_{E_C}^{\infty} \frac{D(E)}{1 + e^{E/k_B T}} dE = \int_{E_C}^{\infty} \frac{D(E)}{1 + e^{E/k_B T}} dE \quad (4.7.5)$$

Für die Ladungsträgerdichte (Konzentration der Ladungsträger pro Einheitsvolumen) in 3D ergibt sich mit der Zustandsdichte für Elektronen, Gl. 4.7.1:

$$n_n(T) = \frac{(2m_e^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \cdot \int_{E_C}^{\infty} \frac{\sqrt{E - E_C}}{1 + e^{E - E_F/k_B T}} dE \quad (4.7.6)$$

Dies ist ein **Fermi-Dirac-Integral** der Ordnung $1/2$. Allgemein definiert ist das Fermi-Dirac-Integral der Ordnung j als:

$$F_j(x) = \frac{1}{\Gamma(j+1)} \int_0^{\infty} \frac{t^j}{\exp(t-x) + 1} dt \quad (4.7.7)$$

mit der Gamma-Funktion $\Gamma(\cdot)$. Ist die untere Grenze ein Parameter $b \neq 0$, so spricht man von einem *unvollständigen Fermi-Dirac-Integral*.

Ist das Argument der Γ -Funktion eine natürliche Zahl n , so lässt sich ihr Wert über die Fakultät bestimmen:

$$\Gamma(n) = (n-1)!$$

Weiters gilt:

$$\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$$

$$\Gamma(p+1) = p \cdot \Gamma(p)$$

Das Fermi-Integral 0. Ordnung führt zur Fermi-Statistik und lässt sich analytisch lösen. Das Fermi-Integral der Ordnung $1/2$ lässt sich analytisch nur näherungsweise bestimmen und muss numerisch gelöst werden ⁵. ([19], [10],[1]). Es wurde für die Implementierung im Programm zur Messdatenauswertung eine Approximation in Form einer Exponentialfunktion, siehe Gl. 5.3.3, gewählt.

In der mathematischen Definition des Fermi-Dirac-Integrals Gl. 4.7.7 ist die Integrationsvariable eine dimensionslose Größe. Im Ausdruck für die Ladungsträgerdichte Gl. 4.7.6 wird allerdings über die Energie integriert.

Um das Integral auf eine integrierbare Form zu bringen, werden folgende dimensionslose Größen eingeführt:

$$\mathcal{E} = \frac{E - E_C}{k_B T} \quad \text{und} \quad \eta_f = \frac{E_F - E_C}{k_B T} \stackrel{E_F=0}{=} -\frac{E_C}{k_B T} \quad (4.7.8)$$

Eingesetzt in Gl. 4.7.6 ergibt sich daher mit $dE = d\mathcal{E} \cdot k_B T$:

$$n_n(T) = \frac{(2m_e^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \cdot \int_0^\infty \frac{\sqrt{\mathcal{E}} \cdot \sqrt{k_B T}}{1 + e^{\mathcal{E} - \eta_f}} d\mathcal{E} \cdot k_B T = \frac{(2m_e^* k_B T)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \cdot \int_0^\infty \frac{\sqrt{\mathcal{E}}}{1 + e^{\mathcal{E} - \eta_f}} d\mathcal{E}. \quad (4.7.9)$$

Mit der *effektiven Zustandsdichte* (engl. *effective density of states*) im Leitungsband,

$N_C = \frac{(2m_e^* k_B T)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3}$, und im Valenzband, $N_V = \frac{(2m_p^* k_B T)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3}$, lassen sich die Ladungsträgerdichten schreiben als:

$$n_n = N_C \cdot F_{1/2}(\eta_f) \quad (4.7.10)$$

$$n_p = N_V \cdot F_{1/2}(\eta_p). \quad (4.7.11)$$

Werden die effektiven Massen in Vielfachen der Masse des freien Elektrons m_e dargestellt: $m_e^* = q_e \cdot m_e$ und $m_p^* = q_p \cdot m_e$, so ergibt sich mit Gl. 4.5.1 für das parabolische Zweibandmodell:

⁵ Eine analytisch exakte Darstellung der Fermi-Dirac-Integrale ist über Polylogarithmen möglich.

Diese sind aber ihrerseits über eine unendliche Reihe definiert: $\text{Li}_s(z) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{k^s}$, weshalb eine exakte Auswertung des Integrals ohne numerische Lösungsmethoden nicht möglich ist.

$$\begin{aligned} \rho(T) &= \frac{\rho_0 n_0 + \rho_{ph}(T)}{n(T)} = \\ &= \frac{\rho_0 n_0 + 4\mathcal{R} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^5}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx}{N_e \cdot T^{3/2} \cdot (q_e \cdot q_p)^{3/4} \cdot \sqrt{F_{1/2}(\eta_f) \cdot F_{1/2}(\eta_p)} + n_0}, \end{aligned} \quad (4.7.12)$$

mit der Zustandsdichte N_e mit der Masse m_e des freien Elektrons sowie dem Produkt der beiden effektiven Massen $q_e \cdot q_p$ (in Vielfachen der Elektronenmasse).

Auf die näherungsweise Berechnung der FDI wird im nächsten Kapitel, Abschn. 5.3, genauer eingegangen.

5 Programm zur Messdatenauswertung

In diesem Abschnitt soll näher auf die Implementierung eines *Python*-basierten Programms zur Umsetzung der Messdatenauswertung nach den in 4.5 beschriebenen Modellen eingegangen werden. Es wurden für eine lineare Zustandsdichte *Zweiband*- und *Dreiband*-Modell implementiert sowie ein *parabolisches Zweiband*-Modell. Ein besonderes Augenmerk wird dabei auf die Auswahl adäquater Fit-Parameter sowie die Verwendung von *Fermi-Dirac-Integralen* im parabolischen Modell gelegt.

5.1 Aufbau des Programms

An dieser Stelle werden die einzelnen Arbeitsschritte des Programms kurz zusammengefasst.

- Einlesen der Messdaten für den elektrischen Widerstand $\rho(T)$ bei Hoch- und Tieftemperatur.
Hierfür wurde ein Dropdown-Menü mit dem *tkinter*-Modul erstellt, mit dem die beiden die Messdaten enthaltenden Dateien ausgewählt werden können.
- Zusammenfügen der beiden Messreihen.
Da die Messungen des elektrischen Widerstands bei Hoch- und Tieftemperatur an zwei unterschiedlichen Messgeräten durchgeführt wurde, tritt hier oft ein Offset auf, siehe [Abb. 5.1](#) (links). Dies wurde dadurch ausgeglichen, indem die Messwerte bei höheren Temperaturen linear an die Tieftemperaturmessung angepasst wurden. Dafür wurde für die fünf letzten Messwerte von $\rho(T)_{\text{tief}}$ eine lineare Regression durchgeführt und damit der nächste Messwert – an der Stelle des ersten Messpunkts von $\rho(T)_{\text{hoch}}$ – linear approximiert. Dieser berechnete Wert wurde als Soll-Wert $\rho(T)_{\text{soll}}$ für den ersten Messwert der ULVAC-Messung herangenommen und die Messwerte der ULVAC-Messung anschließend mit dem Faktor $r = \frac{\rho(T)_{\text{soll}}}{\rho(T)_{\text{ist}}}$ multipliziert.
- Nach dem Aufbereiten der Messdaten wird ein Least-Square-Fit (LSF) durchgeführt, um die Parameter $\theta_i, i = (1, \dots, m)$ zu finden, die die Modellfunktion $f(x, \vec{\theta})$ ideal an die Messwerte anpasst. Das Verfahren wird in 5.2 erläutert und wurde in *Python* mithilfe der *curvefit*-Methode aus dem *SciPy*-Modul implementiert.
- Die durch den LSF erhaltenen Fit-Parameter werden im Anschluss zur graphischen Darstellung der Fitfunktion herangezogen, wo die Parameter durch ein interakti-

Abbildung 5.1: Werte von Tief- und Hochtemperaturmessung des elektrischen Widerstands $\rho(T)$. Links ohne Anpassung, rechts wurden die oberen Messwerte an die unteren angepasst. Im Bereich der Hochtemperaturmessung ist die Abkühlkurve auch zu sehen, um zu überprüfen, dass es zu keiner großen Abweichung zu den Messwerten beim Aufheizvorgang kommt. Diese Messwerte wurden in weiterer Folge aus der Auswertung herausgenommen, um eine mehrfache Zuordnung von Messwerten zu einer bestimmten Temperatur und den damit einhergehenden Problemen bei der Ausgleichsrechnung zu vermeiden.

ves Tool händisch nachjustiert werden können. Der Plot mit den Messwerten sowie der Fit-Funktion wird bei Änderung der Parameter stets neu berechnet, sodass die Modifikation direkt sichtbar wird. Hierfür wurde die Python-Bibliothek *tkinter* (Abk. für *Toolkit-Interface*) zur Erzeugung von graphischen Nutzeroberflächen (GUI, *Graphical User Interface*) verwendet.

Dabei wurde für die Schieberegler der Energiewerte (E_V , E_C , E_G) eine Variation von 10 % vom ermittelten Fit-Parameter eingestellt ($\theta_{\text{Schieberegler}} = \theta_i \pm 0.1\theta_i$). Für die anderen Parameter wurde dieser Wert auf 20 % erhöht, da sich herausgestellt hat, dass die Fitfunktion auf Änderungen der Energiewerte sensitiver reagiert als das bei den übrigen Parametern der Fall ist.

Die Änderungen können über den *Reset*-Button zurückgesetzt werden. Nach Beenden der Parameter-Anpassung lässt sich das Fenster durch Klicken auf den *Fertig?*-Button schließen und das Diagramm mit der ausgewählten Fit-Funktion sowie die Fit-Parametern werden angezeigt. Die Messwerte mit den entsprechenden Werten der Ausgleichsfunktion werden außerdem in einer Datei (im Ordner, in dem sich das Programm befindet) abgespeichert.

5.2 Least-Squares-Methode

Die *Methode der kleinsten Quadrate* (engl.: *Least Square Method*, *LSM*) ist ein mathematisches Verfahren zur Ausgleichsrechnung, bei der die für eine Messreihe unbekannt Parameter des zugrundeliegenden physikalischen Modells abgeschätzt werden sollen. Die

Abbildung 5.2: Screenshot des GUI für die Anpassung der ermittelten Fit-Parameter. Über die Schieberegler lassen sich die Parameter nach dem LSF manuell einstellen.

Messreihe besteht aus den n Messwerte-Paaren (x_i, y_i) , $i = (1, \dots, n)$ der unabhängigen Größen x_i und der (von x_i abhängigen) Messgrößen y_i . Die Modellfunktion, die den physikalischen Zusammenhang $f(x) = y$ beschreibt, ist von der Form $f(x, \vec{\theta})$, mit den m freien Parametern $\vec{\theta} = (\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_m)$. Ziel ist es, Fit-Parameter $\vec{\theta}$ zu finden, sodass die Abweichung der Fit-Funktion unter den gefundenen Parametern zu den Messwerten minimal wird. Die Abweichungen jedes Wertes der Fit-Funktion zum entsprechenden Messwert werden als *Residuen* bezeichnet:

$$r_i = y_i - f(x_i, \vec{\theta}). \quad (5.2.1)$$

Da die Residuen r_i auch negativ sein können und sich aus der Modellfunktion zu groß und zu klein abgeschätzte Werte somit ausgleichen können, wird gefordert, dass die Summe S der Quadrate der Residuen (auch *Abstandsquadrate*) minimal wird:

$$S = \sum_{i=1}^n r_i^2 \stackrel{!}{=} \min. \quad (5.2.2)$$

Da die Abweichung der Modellfunktion zum ermittelten Messwert durch Abstandsqua-

drate charakterisiert wird, werden solche Fits als *Least Squares Fits* (kleinste Quadrate) bezeichnet werden.

Der verwendete Code wurde so implementiert, dass die zu bestimmenden Parameter stets positiv sind. Einerseits, weil gewisse Größen als absolute Größen definiert sind – beispielsweise die Debye-Temperatur $\Theta_D > 0$ K oder der Restwiderstand ρ_0 – und andererseits, weil eine Einschränkung auf positive Werte sinnvollere Ergebnisse lieferte als wenn die Parameter unbeschränkt waren. Die Einschränkung der Parameter $\theta_i > 0$ bedingte die Verwendung einer sogenannten **Trust-Region-Methode** bei der Minimierung der Residuen Gl. 5.2.2. Hierfür müssen für jeden Parameter Anfangswerte $\theta_{i,0}$ angegeben werden, mit Hilfe derer die Fit-Funktion $f(x, \vec{\theta})$ um den Punkt $f(x, \theta_{1,0}, \dots, \theta_{m,0})$ quadratisch angenähert wird. Die Approximation wird in der Regel durch eine Taylor-Reihenentwicklung erreicht, die Funktion $f(x, \vec{\theta})$ muss daher differenzierbar, aber nicht notwendigerweise konvex, sein [9]. Insbesondere gilt die Forderung der Differenzierbarkeit der Fit-Funktion auch unter den gewählten Anfangswerten: $f(x, \vec{\theta}_0) \in C^1(\mathbb{R}^+)$, weswegen im Folgenden auf die Problematik, geeignete Anfangswerte festzulegen, eingegangen wird.

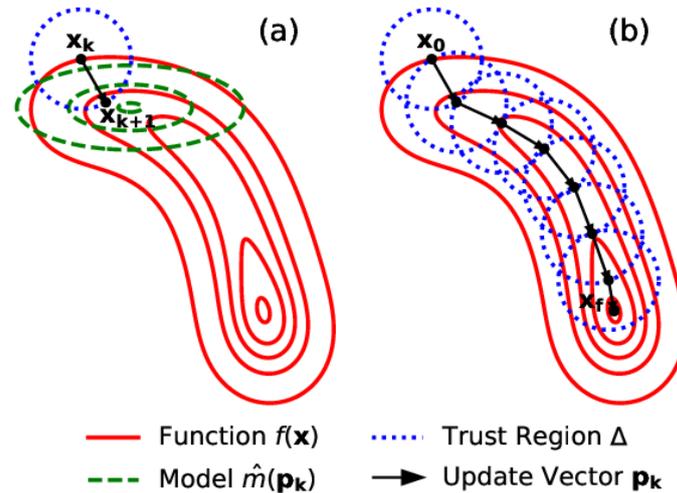


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung des Trust-Regions-Algorithmus: Innerhalb eines Radius Δ wird, ausgehend vom Anfangsvektor $\vec{\theta}_0$ (im Bild als x_k bezeichnet), die Fit-Funktion $f(x, \vec{\theta})$ durch eine quadratische Modell-Funktion \hat{m} (grün dargestellt) angenähert. Der Vektor \vec{x}_{k+j} , ($j = 0, 1, \dots, N$) wird neu berechnet, indem vom Minimum von \hat{m} innerhalb der *Trust-Region* Δ dieser Prozess wiederholt wird. Nach N Iterationsschritten werden so die Parameter für das Minimum der Funktion $f(x, \vec{\theta})$ gefunden.

5.2.1 Auffinden geeigneter Anfangswerte für die Kurvenanpassung

Damit ein iteratives Verfahren zur Bestimmung der Parameter, die die Messwerte auf das physikalische Modell bestmöglich abbilden sollen, anwendbar ist, muss dieses bei vorher festgelegten Anfangswerten konvergieren. Im bestmöglichen Fall nähern sich die gefundenen Fit-Parameter mit jedem Iterationsschritt weiter den Werten an, die die Abstandsquadrate der Fit-Funktion zu den Messwerten nach Gl. 5.2.2 minimiert (siehe Abb. 5.4). Bei Unterschreiten einer zuvor festgelegten Genauigkeit bricht der Algorithmus ab und die Parameter zur Kurvenanpassung werden ausgegeben. Dies muss i.A. bei nicht-linearen Modellen nicht der Fall sein, weswegen der Ausgang der Kurvenanpassung wesentlich von der Auswahl der Startwerte für die Iteration abhängt. Bei einer schlechten Wahl der Anfangswerte kann es sein, dass der Approximationsfehler zunimmt anstatt kleiner zu werden - in diesem Fall ist das Verfahren nicht konvergent. Es kann aber auch passieren, dass die Approximation zwar konvergiert, aber nur ein lokales Minimum im Parameterraum gefunden wurde, bei einer anderen Wahl der Fit-Parameter die Kurvenanpassung daher noch besser wäre.

Um dieses Problem des Auffindens geeigneter Anfangswerte zu lösen, wurde nach einem Verfahren vorgegangen, das angelehnt ist an die Methode zur Eingrenzung des Parameterraums von G. ZHANG et. al., das in [8] beschrieben wird. Dabei wird vorgeschlagen, bei Anwendung nicht-linearer Modelle, den m -dimensionalen Parameterraum $\vec{\theta}$ zunächst sinnvoll einzugrenzen. Zu jedem Tupel aus diesem Parameterraum werden anschließend die Fit-Funktion $f(x, \vec{\theta})$ und die Abstandsquadrate nach Gl. 5.2.2 berechnet. Derjenige Bereich aus dem Parameterraum, unter dem die Quadrate der Residuen $S(\vec{\theta})$ eine vorher festgelegte Obergrenze nicht überschreiten, wird beibehalten (in Abb. 5.4 als *Remaining Region* bezeichnet). Das globale Minimum der Abstandsquadrate $S(\vec{\theta}^*)$ muss sich innerhalb dieser Region befinden, sofern diese die geforderte Genauigkeit erfüllt und nicht ausgeschlossen wurde.

Anschließend wird eine weitere Eingrenzung empfohlen, bei der unter Verwendung einer Taylor-Reihenentwicklung von $S(\vec{\theta})$ um Punkte innerhalb dieser Region die neu zu wählenden Anfangswerte fokussiert werden. Die Idee dahinter ist, dass die Ableitungen an Stellen $S(\vec{\theta}^* + \vec{h})$ mit Abstand \vec{h} zum globalen Minimum gegen 0 gehen, wenn \vec{h} verschwindet. Der so erhaltene Unterraum wird als *Focused Region* bezeichnet.

Damit dies aber möglich ist, muss die Fit-Funktion eine geschlossene analytische Form besitzen - insbesondere also keine Integrale oder Ableitungen enthalten. Da dies aufgrund des Bloch-Grüneisen-Gesetzes Gl. 2.5.3 und der Fermi-Dirac-Integrale Gl. 4.7.6 nicht der Fall ist, wurde auf diesen Schritt verzichtet und innerhalb der Focused Region die Least-Square-Methode angewandt. Da sich insbesondere bei der Auswertung der FD-Integrale eine Approximation durch Reihenentwicklungen als praktikabel herausgestellt hat und sich das Bloch-Grüneisen-Gesetz durch einfachere analytische Ausdrücke annähern lässt, ließe sich die vorgeschlagene Methode auch auf die in dieser Arbeit diskutierten Modelle anwenden.[8]

Um diesen Prozess des Filterns der bestmöglichen Regionen im Parameterraum abzubilden, wurde zunächst für jeden Parameter eine Liste mit möglichen Werten erstellt, die einen breiten Bereich abdecken. Eine große Einschränkung des sinnvollen Bereichs

Abbildung 5.4: Focused region-Prozess zum Auffinden geeigneter Startwerte für den LSF [8].

ist dabei, dass die Fit-Funktion nur für positive Parameter festgelegt ist. Vor allem aus dem Grund, weil das Auffinden der Fit-Parameter mit ausschließlich positiven Werten bessere Ergebnisse liefert. Dies bedingt allerdings, dass für Änderungen am Modell – beispielsweise die Lage des Fermi-Niveaus oberhalb oder unterhalb einer Bandkante – jeweils unterschiedliche Funktionen definiert werden müssen. Des Weiteren wurden Werte aus der Literatur herangezogen, um obere Grenzen für die Parameter festzulegen. Es muss etwa die Debye-Temperatur Θ_D der untersuchten Materialien unterhalb der von Diamant – dem Element mit der höchsten Debye-Temperatur Θ_D , Diamant = 2230 K [17] – liegen. Der Bereich wurde im Programm auf $\Theta_D \in [300, 800]$ K eingeschränkt, da Berechnungen von Fe_2VAl je nach Methode Werte von etwa $\Theta_D \approx 600 - 700$ K betrogen, während Messungen der Schallgeschwindigkeit kleinere Werte ($\Theta_D = 540$ K) suggerierten [18]. Darüberhinaus verringert eine Substitution von Vanadium durch Tantal die Steifigkeit des Kristallgitters, wodurch das Material eine kleinere Debye-Temperatur aufweist [13]. Anschließend wurde aus den Listen das kartesische Produkt gebildet, dessen Elemente den Tupeln aus den Werten der einzelnen Parameter entsprechen. Die Anzahl der Elemente des kartesischen Produkts aus n Listen (Mengen), $C = A_1 \times \dots \times A_n := \{(a_1, a_2, \dots, a_n) \mid a_i \in A_i\}$ ($n = 1, \dots, n$), mit jeweils m Elementen beträgt $|C| = n^m$, die Anzahl der Punkte im Parameterraum steigt daher exponentiell mit der Anzahl der möglichen Werte für jeden einzelnen Parameter. Um einerseits einen besonderen Fokus auf die Parameter zu legen, die Energie-Differenzen im Banddiagramm darstellen, und andererseits die Rechenzeit auf ein sinnvolles Maß zu beschränken, wurden für erstere jeweils fünf Anfangswerte und für die anderen jeweils drei festgelegt. Das ergibt insgesamt $|C| = 5^2 \cdot 3^5 = 6075$ verschiedene Anfangswerte für das Zweiband-Modell mit sieben Parametern, davon E_V und E_C als Energieniveaus (siehe Tab. 4.3). Von diesen werden im nächsten Schritt diejenigen verworfen, die mathematisch undefinierte Ausdrücke ergeben, etwa durch negative Radikanden.

5.3 Auswertung der Fermi-Dirac-Integrale

Eine analytisch exakte Darstellung der Fermi-Dirac-Integrale ist über Polylogarithmen möglich – dies sind transzendente Funktionen, die ihrerseits über unendliche Reihen beziehungsweise Integrale definiert sind. Eine geschlossene analytische Lösung der Integrale ist daher nicht möglich und das macht eine numerische Auswertung oder die Approximation durch eine Reihenentwicklung notwendig. Für bestimmte Ordnungen j der FD-Integrale existieren verschiedene Approximationen, die den Vorteil haben, dass sie gegenüber der numerischen Auswertung schneller, dafür aber weniger exakt sind. Insbesondere die händische Anpassung der Fit-Parameter und die damit einhergehende erneute Auswertung der gesamten Fit-Funktion bedingt eine rasche Berechnung des FD-Integrals.

Eine weitere gebräuchliche Variante, FD-Integrale auszuwerten, ist die Interpolation durch vorberechnete Listen. Dies liefert in der Regel ähnlich akkurate Ergebnisse wie die numerische Auswertung und ist beinahe so schnell wie die Annäherung durch eine Reihenentwicklung [10]. Von der Verwendung vorberechneter Listen wurde einerseits deswegen abgesehen, um unabhängig von externen Mitteln zu sein, und andererseits erwies sich die Verwendung von Listen bei der Optimierung und dem Finden der Fit-Parameter als problematisch. Die in SciPy implementierten Klassen und Methoden zum Auffinden von Extremwerten (in diesem Fall der Minimierung der quadratischen Abweichungen der Fit-Funktion zu den Messwerten) benötigen eine Funktion, die übergeben wird. Der Zugriff auf Elemente von Listen im Zusammenhang mit der `scipy.optimize()`-Funktion hat selbst bei einfachen Testfunktionen keine sinnvollen Ergebnisse geliefert.

Es existiert eine Vielzahl an Näherungen für die FD-Integrale, von denen einige ausprobiert und deren Ergebnisse miteinander verglichen wurden. Insbesondere durch die lange Rechenzeit ist eine analytisch exakte Berechnung der Integrale über Polylogarithmen nicht praktikabel. Als Referenz wurden die numerisch berechneten Werte von J.S. Blakemore herangezogen, die in [1] für Werte von $\eta \in [-4, 4]$ tabelliert sind. Ebenda wurde eine Approximation der FDI durch ein von G.R. de Prony entwickeltes Näherungsverfahren vorgestellt. Diese Methode nähert ein Messsignal, analog zu einer Fourier-Transformation, durch eine Reihenentwicklung von Exponentialfunktionen bzw. gedämpften sinus- oder cosinus-Funktionen an. Dieses Verfahren verspricht allerdings eine leichtere Berechnung der Koeffizienten der Reihenentwicklung sowie in Bezug auf Differenzierbarkeit und Integrierbarkeit der Näherungen genauere Ergebnisse als eine Fourier-Reihenentwicklung [1].

Demnach lässt sich das FDI der Ordnung $1/2$ durch eine Summe von Exponentialfunktionen der Form

$$F_{\frac{1}{2}}(x) \approx \tilde{F}_{1/2}(x) = \sum_{i=1}^4 C_i \cdot e^{a_i \cdot x} \quad (5.3.1)$$

mit den Koeffizienten

$$\begin{aligned}
a_1 &= -0.09928, C_1 = 5795.5, \\
a_2 &= -0.11109, C_2 = -8358.4, \\
a_3 &= -0.1599, C_3 = 7038.3, \\
a_4 &= -0.1728, C_4 = -4474.7
\end{aligned}$$

darstellen. Obwohl diese Reihenentwicklung mit lediglich vier Termen auskommt, verspricht sie insbesondere für Werte $\eta \approx (0, \dots, 4)$ eine gute Näherung für das FDI $F_{\frac{1}{2}}(x)$. Die Hinzunahme weiterer Terme erhöht den Rechenaufwand bei kaum einer Verbesserung der Approximation. [1]

Eine weitere Näherung wurde von Koroleva et al. in [19] entwickelt. Hier wird das FDI zunächst durch eine Exponentialfunktionen der Form

$$F_j(x) \approx \tilde{F}_j(x) = \left[e^{P_n(x)} \right]_j,$$

mit einem Polynom $P_n(x)$ vom Grad n angenähert, der Index j bezeichnet die Ordnung des Fermi-Dirac-Integrals. Hier wird also der Exponent in einer Summe von Polynomen dargestellt und es lassen sich $m + 1$ Koeffizienten für diese Reihenentwicklung finden:

$$F_j(x) \approx \tilde{F}_j(x) = \left[\exp \left(\sum_{i=0}^m a_i x^i \right) \right]_j. \quad (5.3.2)$$

Die Koeffizienten für das FD-Integral der Ordnung $1/2$ wurden aus [19] entnommen und sind in Tab. 5.1 dargestellt.

$a_i (i = 0, \dots, m)$	Ordnung j des FDI $j = 1/2$
a_0	-0.275999786315927
a_1	0.798663570658078
a_2	-0.0510854399040039
a_3	$-3.888\,494\,366\,914\,4 \times 10^{-3}$
a_4	$3.062\,432\,905\,028\,22 \times 10^{-4}$
a_5	$4.256\,003\,952\,113\,34 \times 10^{-5}$
a_6	$-1.091\,329\,012\,71 \times 10^{-6}$
a_7	$-1.773\,553\,987\,250\,7 \times 10^{-7}$

Tabelle 5.1: Koeffizienten der Reihenentwicklung nach Gl. 5.3.2 für das Fermi-Dirac-Integral der Ordnung $1/2$ [19].

Für diesen Ansatz werden für eine höhere Genauigkeit mehr Koeffizienten benötigt. Die

Verbesserung nimmt nach dem 7. Term allerdings deutlich ab, weswegen diese Variante gewählt wurde. Dadurch wird eine Abweichung vom exakten Wert des Integrals in Kauf genommen, der über einen relativen Fehler von $\delta_{\max}(\tilde{F}_{1/2}) \leq 3\%$ nicht hinausgeht[19].

Eine Problematik, die sich bei einfachen Approximationen häufig zeigt, ist, dass diese in der Regel nur für einen gewissen Bereich eine zufriedenstellende Genauigkeit aufweisen. Eine Erhöhung der Genauigkeit ist in der Regel mit der Hinzunahme weiterer Koeffizienten und damit einem höheren Rechenaufwand verbunden, wie man dies etwa von Fourier-Entwicklungen kennt. Eine Möglichkeit, dies zu umgehen, ist die Verwendung verschiedener Approximationen für unterschiedliche Wertebereiche. Da insbesondere im Grenzfall sehr hoher und sehr niedriger Werte für η jeweils gute Näherungen existieren, ist es eine naheliegende Lösung, diese beiden zu kombinieren. In diesem Fall erwartet man daher im Übergangsbereich die größte Abweichung sowie unstetige – zumindest nicht stetig ableitbare – Funktionsverläufe.

Solch ein Ansatz wurde von meinem Kollegen M. Parzer in [24] zur Entwicklung des Programms *SeeBand* verwendet. Insbesondere für das FDI der Ordnung $1/2$ erhält er:

$$\tilde{F}_{1/2}(x) = \begin{cases} \frac{1}{e^{-x} + 0,27} & \text{wenn } -\infty < x < 1,3 \\ \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(x^2 + \frac{\pi^2}{6}\right)^{3/4} & \text{wenn } 1,3 \leq x < \infty \end{cases} \quad (5.3.3)$$

In [Abb. 5.5](#) sind die soeben vorgestellten Näherungen für das FDI sowie deren relative Abweichungen von den tabellierten Werten von Blakemore im Bereich von $\eta \in [-4, 4]$ gegenübergestellt.

Die Approximation nach Prony ([Gl. 5.3.1](#)) zeigt insbesondere für positive Werte gute Ergebnisse, während die Abweichung für $\eta < 1$ rasch ansteigt und für negative Werte 10 % übersteigt. Die Approximation von Koroleva ([Gl. 5.3.2](#)) liefert im Bereich von $\eta \in [-1, 1]$ teilweise sogar die besten Ergebnisse, die Abweichungen nehmen aber mit größerem Betrag von η stark zu. Da für die hergestellten Proben ein hoher Entartungsgrad und die Lage des Fermi-Niveaus E_F innerhalb des Leitungsbandes (im Zweiband-Modell) beziehungsweise des Donatorbandes (im Dreiband-Modell) erwartet wird, muss $\eta_p = \frac{E_V - E_F}{k_B T}$ für die Löcher einen stark negativen Wert aufweisen. Für weniger hoch dotierte Halbleitermaterialien mögen diese Näherungen, vor allem auch durch ihre geschlossene und differenzierbare Darstellung, geeignet sein. Für die Modellierung hochdotierter Materialien, wie in diesem Fall, stellen sie keine geeignete Methode dar.

Die Approximation von Blakemore ([3]) zeigt in jedem Bereich kleine Abweichungen, die über $\delta_{\max}(\tilde{F}_{1/2}) \leq 3\%$ nicht hinausgehen. Insbesondere konvergiert diese im Grenzfall sehr hoher $\eta \gg 1$ und sehr kleiner Werte $\eta \ll -1$ gegen die numerisch berechneten Werte. Daher wurde – zwar auf Kosten der Stetigkeit und stetigen Differenzierbarkeit – aufgrund der Genauigkeit der Näherung im gesamten Definitionsbereich auf diese Methode zurückgegriffen.

Abbildung 5.5: Das Fermi-Dirac-Integral $F_{1/2}(\eta)$ im Vergleich mit den vorgestellten Approximationen **(a)**. Relative Abweichungen der Näherungen von den tabellierten Werten **(b)**.

5.4 Implementierung des parabolischen Zweibandmodells

Um die Anwendbarkeit des parabolischen Zweibandmodells nach [Gl. 4.7.12](#) nachzuvollziehen, wurden zunächst die darin auftretenden temperaturabhängigen Terme getrennt voneinander betrachtet und deren Einfluss auf den Verlauf von $\rho(T, \cdot)$ untersucht. Schließlich wurde ein Ausdruck $\rho(T, \cdot)$ gefunden, der den Temperaturverlauf der gemessenen Widerstände $\rho(T)_{\text{mess}}$ qualitativ widerspiegeln kann.

Die beiden temperaturabhängigen Terme in [Gl. 4.7.12](#) sind einerseits das Bloch-Grüneisen-

Gesetz im Zähler und andererseits die Fermi-Dirac-Integrale $F_{1/2}(\eta_f)$ und $F_{1/2}(\eta_p)$ bzw. deren Produkt im Nenner des Quotienten, der $\rho(T)$ beschreibt.

In [Abb. 5.6](#) ist das Bloch-Grüneisen-Gesetz im Bereich von $T \in [10, 300]$ K mit unterschiedlichen Werten für die Debye-Temperatur Θ_D dargestellt. Dabei wurde der Vorfaktor als $4\mathcal{R} = 1$ gesetzt, um den Verlauf qualitativ nachzubilden. Der Ausdruck

$$\mathcal{I}(x)_n = \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^n}{(e^x - 1) \cdot (1 - e^{-x})} dx \quad (5.4.1)$$

wird auch als *Bloch-Grüneisen-Integral* bezeichnet. Der Exponent n wurde hier $n = 5$ gesetzt, wie er von F. Bloch in [\[4\]](#) für einfache Metalle vorgeschlagen wurde.

Abbildung 5.6: Bloch-Grüneisen-Integral mit verschiedenen Werten der Debye-Temperatur Θ_D . Mit größerem Θ_D wird der Verlauf $\rho(T)$ flacher, der Übergang zum linearen Bereich verschiebt sich hin zu höheren Temperaturen.

In [Abb. 5.6](#) ist der Einfluss der Debye-Temperatur gut nachzuvollziehen. Bei tiefen Temperaturen ist $\rho(T) \propto T^5$ und mündet bei höheren Temperaturen in einen mit T linearen Verlauf. Ist die Debye-Temperatur höher, so verschiebt sich dieser Übergang hin zu höheren Temperaturen und der Verlauf wird flacher. Dieser Umstand beschreibt qualitativ den temperaturabhängigen Widerstand bei Metallen aufgrund der Wechselwirkung von Elektronen mit den Gitterschwingungen des Kristalls.

Anschließend wurden die FDI untersucht, zu deren Berechnung die Approximation nach [Gl. 5.3.3](#) verwendet wurde. Dabei wurden verschiedene Werte für $\eta_n = \frac{E_F - E_C}{k_B T}$ sowie $\eta_p = \frac{E_V - E_F}{k_B T}$ angenommen, die einen *n-dotierten* Halbleiter beschreiben. In diesem Fall liegt das Fermi-Niveau nahe der Leitungsband-Unterkante E_C . Wird davon ausge-

gangen, dass es sich um einen entarteten Halbleiter handelt, so gilt $E_F > E_C \Rightarrow \eta_n > 0$ und $\eta_p < 0$. O.B.d.A. wurde dabei wieder die Fermi-Energie $E_F = 0$ gesetzt.

In [Abb. 5.7 \(a\)](#) sind die beiden FDI $F_{1/2}(\eta_n)$ und $F_{1/2}(\eta_p)$ für je zwei unterschiedliche Werte von E_C und E_V im Bereich von $T \in [10, 500]$ K dargestellt.

Im unteren Diagramm ist der Ausdruck $f(T) = \sqrt{F_{1/2}(\eta_n) \cdot F_{1/2}(\eta_p)} + n_0 \propto n(T)$, mit der totalen Ladungsträgerdichte $n(T)$, sowohl mit linearer (rechts) als auch mit logarithmischer (links) Achsenskalierung aufgetragen.

Abbildung 5.7: **(a)** Die beiden FDI $F_{1/2}(\eta_n)$ (rot) und $F_{1/2}(\eta_p)$ (blau) bei jeweils zwei unterschiedlichen Argumenten. Gestrichelte Linien korrespondieren mit den Werten, die weiter von E_F entfernt sind (einen größeren Absolutbetrag haben). **(b)** Der Ausdruck $f(T) = \sqrt{F_{1/2}(\eta_n) \cdot F_{1/2}(\eta_p)} + n_0$ spiegelt qualitativ die Temperaturabhängigkeit des Terms im Nenner von $\rho(T)$, [Gl. 4.7.12](#), wider (gestrichelte Linien gehören dabei zu den gestrichelten Linien in **(a)**). Bei tiefen Temperaturen nähert sich $f(T)$ asymptotisch der Restladungsträgerdichte n_0 . Der in [Gl. 4.7.12](#) auftretende zusätzliche Faktor $T^{3/2}$ bewirkt lediglich einen steileren Verlauf, die angeführten qualitativen Aussagen behalten daher ihre Gültigkeit.

Die Lage der Leitungsbandkante nahe des Fermi-Niveaus, $E_F = 0$, hat dabei wenig Ein-

fluss auf den Verlauf von $f(T)$ (und damit generell auf $\rho(T)$). Der treibende Faktor ist die Lage der Valenzbandkante, die direkt in $F_{1/2}(\eta_p(E_V, T))$ eingeht (in Abb. 5.7 blau dargestellt). Dieser Ausdruck ist proportional zur effektiven Zustandsdichte im Valenzband und variiert über mehrere Größenordnungen – ein Umstand, der sich in der logarithmischen Darstellung in Abb. 5.7 (b) zeigt. Im betrachteten Definitionsbereich ist $F_{1/2}(\eta_n(E_C, T))$ für $E_C = (1,2)\text{meV}$ zwar um einige Größenordnungen größer als $F_{1/2}(\eta_p(E_V, T))$, ist im Gegensatz dazu aber beinahe konstant. Die Gesamte relative Änderung beträgt mit steigender Temperatur etwa $\frac{F_{1/2}(\eta(10\text{ K}))}{F_{1/2}(\eta(500\text{ K}))} \approx 1/2$.

In diesem Fall ist es außerdem unerheblich, ob sich das Fermi-Niveau knapp ober- oder auch unterhalb von E_C befindet: Der dominante Beitrag kommt von demjenigen FDI, dessen Argument η kleiner ist als das des anderen. Bei n-Dotierung ist dies η_p und bei p-Dotierung η_n (in diesem Fall gilt $E_F \approx E_V \Rightarrow \eta_n < 0$).

Dieser allgemeine Zusammenhang lässt sich auch anhand der Funktionsgraphen von $F_{1/2}(\eta)$ in Abb. 5.5 (mit logarithmischer Achsenskalierung) ablesen. Die FDI sind streng monoton steigende Funktionen in η , deren 1. Ableitung $\frac{dF_{1/2}(\eta)}{d\eta}$ ist stets positiv. Allgemein gilt der Zusammenhang

$$\frac{dF_j(\eta)}{d\eta} = F_{j-1}(\eta). \quad (5.4.2)$$

Das bedeutet für die hier betrachteten FDI der Ordnung $1/2$:

$$\frac{dF_{1/2}(\eta)}{d\eta} = F_{-\frac{1}{2}}(\eta) = \int_0^{\infty} \frac{1}{\sqrt{\mathcal{E}} \cdot (1 + e^{\mathcal{E}-\eta})} d\mathcal{E}, \quad (5.4.3)$$

wiederum eine streng monoton steigende Funktion. Das bedeutet, dass die FDI der Ordnung $1/2$ streng monoton steigend sind und der Anstieg von Tangenten an den Funktionsgraphen mit η zunimmt.

Allerdings nimmt die relative Änderung der Funktionswerte mit steigendem η ab, es gilt:

$$\frac{F_{1/2}(x_1 + \Delta x)}{F_{1/2}(x_1)} > \frac{F_{1/2}(x_2 + \Delta x)}{F_{1/2}(x_2)} \quad \forall x_1 < x_2, \quad (5.4.4)$$

weswegen sich bereits kleine Änderungen in η_p deutlich stärker bemerkbar machen als Änderungen in η_n .

Bei hochdotierten oder entarteten Halbleitern wird die Fermi-Energie nahe derjenigen Bandkante sein, in dessen Band sich die Majoritätsladungsträger befinden, hier gilt: $\eta_{\text{major}} \approx 0$ und $F_{1/2}(0) \approx 0.76515$ [1]. Existiert eine Bandlücke $E_G = E_C - E_V > 0$, so

muss $\eta_{\text{minor}} < 0$ und $|\eta_{\text{minor}}| > |\eta_{\text{major}}|$ gelten¹. Der größere Beitrag kommt daher vom FDI mit dem Argument, das mit den *Minoritätsladungsträgern* assoziiert wird.

Betrachten wir [Abb. 5.7 \(b\)](#), so wird deutlich, dass der dargestellte Ausdruck $f(T)$, und damit auch die totale Ladungsträgerdichte $n(T)$, primär von der Lage des Valenzbandes abhängt. Im Einklang mit dem eben Dargelegten ist der Verlauf von $n(T)$ mit kleinerem E_V (hier $E_V = -11$ meV) flacher, während er bei $E_V = -10$ meV bereits deutlich schneller ansteigt. Mit fallenden Temperaturen nähert sich $n(T)$ asymptotisch der Restladungsträgerdichte n_0 an.

Fügt man nun die beiden diskutierten Terme – das Bloch-Grüneisen-Gesetz (BGG), [Abb. 5.6](#), und die Ladungsträgerdichte in [Abb. 5.7 \(b\)](#), zusammen, so ergibt sich der Ausdruck

$$\rho(T) \sim \frac{\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^5 \cdot \mathcal{I}(x)_5}{\sqrt{F_{1/2}(\eta_n) \cdot F_{1/2}(\eta_p) + n_0}}, \quad (5.4.5)$$

der den geforderten Temperaturverlauf des elektrischen Widerstands beschreibt: Bei niedrigen Temperaturen überwiegt der Einfluss des BGGs, der Nenner ist beinahe konstant n_0 . Der Widerstand wird daher zunächst mit steigendem T zunehmen. Wird T größer, so steigt aber auch der Einfluss der FDI im Nenner des Quotienten (und die Abweichung der totalen Ladungsträgerdichte zu n_0). Zwangsläufig wird, wenn T groß genug ist, der Ausdruck $\rho(T)$ abnehmen, da $n(T)$ exponentiell mit T zunimmt, während im BGG bei höherer Temperatur diese linear eingeht.

Zur Vervollständigung des parabolischen Zweibandmodells nach [Gl. 4.7.12](#) mussten die weiteren Parameter – Restwiderstand ρ_0 , Elektron-Phonon-Wechselwirkungskonstante \mathcal{R} , das Produkt der effektiven Massen $q_e \cdot q_p$ sowie die effektive Zustandsdichte N_e – eingefügt werden. Hierbei stellte sich heraus, dass die Berücksichtigung von N_e im Term für die totale Ladungsträgerdichte $n(T) \sim N_e \cdot \sqrt{F_{1/2}(\eta_n) \cdot F_{1/2}(\eta_p) + n_0}$ problematisch war. Die effektive Ladungsträgerdichte hat, verwendet man für die effektiven Massen jeweils die Masse des freien Elektrons, den Wert $N_e = \frac{(2m_e \cdot k_B)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \approx 5.45 \times 10^{15} \frac{1}{\text{cm}^3 \text{K}^{1.5}}$ ².

Vor allem bei niedrigen Temperaturen hat aber der Ausdruck $\sqrt{F_{1/2}(\eta_n) \cdot F_{1/2}(\eta_p)}$ sehr kleine Werte, die nahe bei 0 liegen, siehe [Abb. 5.7](#). Die Multiplikation von sehr kleinen mit deutlich größeren Werten mittels Gleitkommaoperationen, wie sie von *python* verwendet werden, ist stets mit Schwierigkeiten verbunden. Oft tauchte an dieser Stelle ein *overflow-error* auf, der auf den eben genannten Umstand zurückzuführen war.

Um den auftretenden Fehler zu umgehen, wurde ausgenutzt, dass die Restladungs-

¹ Bei n-Dotierung ist $\eta_{\text{major}} = \eta_n$ und $\eta_{\text{minor}} = \eta_p$, liegt p-Dotierung vor, verhält es sich umgekehrt.

² Die Einheit $\text{K}^{\frac{3}{2}}$ kürzt sich schließlich mit der Temperatur $T^{\frac{3}{2}}$

trägerdichte n_0 , die sowohl im Zähler als auch im Nenner von Gl. 4.7.12 auftritt, von ähnlicher Größenordnung wie N_e sein muss. Nach [13] ist $n_0 \sim 10^{20} \frac{1}{\text{cm}^3}$ (im Ausdruck für N_e kommt der Term $T^{\frac{3}{2}}$ nicht vor, die Größenordnungen sind daher vergleichbar). Ersetzt man nun die effektive Zustandsdichte N_e durch ein Vielfaches c_n der Restladungsträgerdichte n_0 , so ist die totale Ladungsträgerdichte

$$n(T) \sim \underbrace{c_n \cdot n_0}_{N_e} \sqrt{F_{1/2}(\eta_n) \cdot F_{1/2}(\eta_p)} + n_0 = n_0 \cdot \left(c_n \cdot \sqrt{F_{1/2}(\eta_n) \cdot F_{1/2}(\eta_p)} + 1 \right). \quad (5.4.6)$$

Der Zähler im parabolischen Bändermodell (sowie im Zwei- und Dreibandmodell ebenso) ist gegeben durch

$$\rho_0 n_0 + 4\mathcal{R} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \cdot \mathcal{I}(x)_5 = n_0 \cdot \left(\rho_0 + 4 \frac{\mathcal{R}}{n_0} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \cdot \mathcal{I}(x)_5 \right). \quad (5.4.7)$$

Wie aber in Tab. 6.2 (Kap. 6.2.1) gezeigt wird, gibt es starke Hinweise auf einen proportionalen Zusammenhang zwischen der Elektron-Phonon-Wechselwirkungskonstante \mathcal{R} und der Restladungsträgerdichte n_0 – der Quotient $\frac{\mathcal{R}}{n_0}$ ist daher eine Konstante. Schlussendlich lässt sich in Gl. 5.4.6 und Gl. 5.4.7 n_0 herausheben und im Gesamtausdruck für $\rho = \frac{\rho_0 n_0 + \rho_{ph}(T)}{n(T)}$ kürzen. Man erhält schließlich den Ausdruck:

$$\begin{aligned} \rho(T) &= \frac{\rho_0 n_0 + \rho_{ph}(T)}{n(T)} = \\ &= \frac{\rho_0 + 4\kappa \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^5}{(e^x - 1) \cdot (1 - e^{-x})} dx}{c_n \cdot T^{3/2} \cdot (q_e \cdot q_p)^{3/4} \cdot \sqrt{F_{1/2}(\eta_f) \cdot F_{1/2}(\eta_p)} + 1}, \end{aligned} \quad (5.4.8)$$

mit dem Quotienten $\kappa = \frac{\mathcal{R}}{n_0}$. Da im Nenner von Gl. 5.4.8 die Parameter c_n und die effektiven Massen q_e und q_p (in Vielfachen der Elektronenmasse m_e) multiplikativ eingehen, lassen sich diese drei Parameter aber nicht getrennt voneinander bestimmen. Das Produkt $c_n \cdot (q_e \cdot q_p)^{3/4}$ wird daher als *ein* Parameter im parabolischen Bändermodell eingehen.

Durch diese Reduktion lassen sich zwar einige Fitparameter nicht, oder nur in relativen Werten, angeben. Aber eine Anpassung an die aufgenommenen Messdaten ist prinzipiell möglich, wie in Kap. 6.4 beschrieben wird.

6 Auswertung und Diskussion

Die Messergebnisse für die Röntgendiffraktion sowie den elektrischen Widerstand $\rho(T)$ und Seebeck-Koeffizienten $S(T)$ werden präsentiert und diskutiert. Dabei wird ein besonderes Augenmerk auf die Auswertung mittels der implementierten Programme nach dem Zwei- und Dreibandmodell gelegt und die Ergebnisse miteinander verglichen.

6.1 XRD-Messung

Die nach dem Bragg-Brentano-Verfahren (siehe Kap. 4.3) erhaltenen Diffraktogramme sind in [Abb. 6.1](#) dargestellt. Dabei wurden alle bis auf die beiden off-stöchiometrischen Proben charakterisiert.

Abbildung 6.1: Pulverdiffraktogramm der charakterisierten Proben verschiedener Zusammensetzungen $\text{Fe}_2\text{Va}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Al}_{1-y}\text{Si}_y$ im Bereich von $2\theta \in [20^\circ, 50^\circ]$. Die Peaks der Heusler-Phase L2_1 sind blau gekennzeichnet, die der Laves-Phase C14 rot. Die unteren Proben (rötlich dargestellt) zeigen deutlich die Ausbildung der zusätzlichen Fremdphase.

Wie zu sehen ist, bildeten einige der Proben (in der Abbildung unten eingetragene) zusätzlich zur erwarteten Heusler-Phase mit der Kristallstruktur L2_1 auch eine Fremdphase aus. Die zusätzlichen Peaks korrespondieren mit den in [12] als Fremdphasen mit der Zusammensetzung Fe_2Ta identifizierten Laves-Phasen, die in der hexagonalen Kris-

tallstruktur C14 vorliegen.

Die ermittelten Intensitäten zeigen Peaks, die mit denen der Heusler-Phase gut übereinstimmen. Insbesondere beim großen Peak um $2\theta \approx 45^\circ$ ist eine Verschiebung zu kleineren Bragg-Winkeln zu erkennen. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Kristallstruktur infolge der Substitution von Va durch Ta etwas aufgeweitet wird und damit der Gitterparameter an dieser Stelle zunimmt. Der Bragg-Winkel wird in diesem Fall nach Gl. 4.3.1 kleiner, da $d \propto \frac{1}{\sin(\theta)}$ gilt.

Die Proben, bei denen eine Laves-Phase ausgeschieden wurde, haben alle Anteile von $x = 0.1$ oder $y = 0.1$. Die beiden Peaks bei $2\theta = 44^\circ$ und $2\theta = 45^\circ$ überlagern sich mit dem der Heusler-Phase, der zwischen diesen beiden liegt, wodurch eine deutliche Verbreiterung der Intensitätsverteilung zu erkennen ist.

Betrachtet man die Löslichkeitsgrenze für das Auftreten einer Fremdphase in Abhängigkeit der Anteile der Substitutionselemente in Abb. 6.2, so fällt auf, dass bei allen bis auf zwei der hergestellten Proben eine Fremdphase ausgeschieden wird. Diese beiden sind im Diffraktogramm Abb. 6.1 ganz oben eingetragen.

Die mittleren zwei Proben mit Substitutionsanteilen $x = y = 0.075$ sowie $x = 0.05$ und $y = 0.1$ sind im Diffraktogramm weniger auffällig. Doch auch diese beiden befinden sich laut Abb. 6.2 im Zweiphasengebiet, letztere an der Löslichkeitsgrenze. Die kleineren Peaks bei $\theta \approx 37^\circ$ und $\theta \approx 41^\circ$ sind kaum sichtbar, etwas stärker ausgeprägt ist dagegen der unebene Verlauf insbesondere an der linken Flanke des großen Peaks.

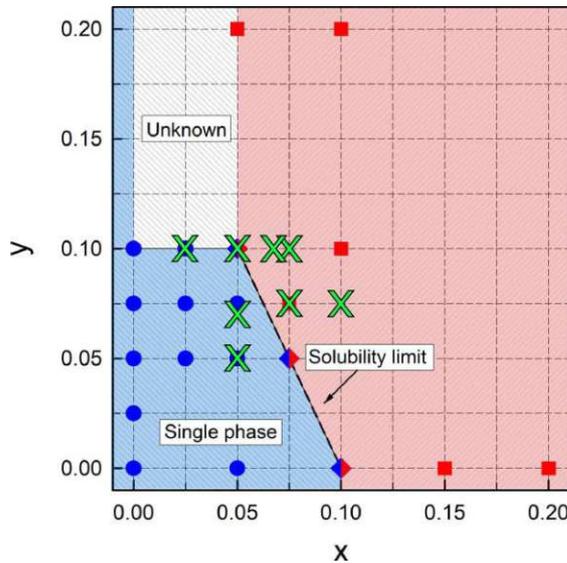


Abbildung 6.2:

Löslichkeitsgrenze der Heusler-Phasen mit Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{Va}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Al}_{1-y}\text{Si}_y$ in Abhängigkeit der Substitutionsanteile x und y . Nur zwei der hergestellten Proben befinden sich innerhalb des einphasigen Bereichs, in dem keine Fremdphasen ausgeschieden werden. Bild bearbeitet mit Erlaubnis von [12].

Die Probe mit $x = 0.025$ und $y = 0.1$ liegt in Abb. 6.2 an der Grenze des Einphasengebietes zu dem Bereich, der nicht näher untersucht wurde (dort als *Unknown* gekennzeichnet). Diese Probe zeigt im Diffraktogramm Abb. 6.1 (dort dunkelrot dargestellt) deutlich die Peaks, die der Laves-Phase zuzuordnen sind.

6.2 Elektrischer Widerstand

Der elektrische Widerstand ist eine der fundamentalen thermoelektrischen Eigenschaften eines Materials und ist einerseits wesentlich von dessen Bandstruktur abhängig, wie eingehend in den Kapiteln 4.5, 4.6 und 4.7 diskutiert wurde. Neben dieser intrinsischen Eigenschaft, die sich im idealen, störungsfreien Material zeigt, ist der Widerstand aber auch von extrinsischen Einflüssen, wie etwa Gitterfehlern, Verunreinigungen oder Fremdphasen abhängig. Wie im vorherigen Abschnitt zur Röntgenstrukturanalyse, 6.1, dargestellt, bildeten einige der hergestellten Proben Fremdphasen aus, siehe Abb. 6.1. Diese beeinflussen den elektrischen Widerstand maßgeblich: in der Regel haben ausgeschiedene Phasen unterschiedliche elektrische Eigenschaften wie die sie umgebende Matrix. Es kann vorkommen, dass der Widerstand der ausgeschiedenen Fremdphase niedriger ist als der der Hauptkomponente, aber auch das Gegenteil kann der Fall sein. Des Weiteren ist in der Regel die Verteilung der Fremdphase innerhalb der umgebenden Kristallstruktur unbekannt, es lässt sich daher nicht erkennen, ob es sich um eine Parallel- oder Serienschaltung der Widerstände oder eine Mischform dieser beiden handelt. Die Reinheit der hergestellten Proben sowie eventuelle Wärmebehandlungen haben daher einen wesentlichen Einfluss auf den elektrischen Widerstand und damit die thermoelektrischen Eigenschaften des Materials [11, 25].

In diesem Abschnitt werden die Messdaten der hergestellten Heusler-Legierungen präsentiert und ausgewertet. Im Anschluss erfolgt eine Gegenüberstellung der Auswertungen anhand der entwickelten Bändermodelle zur Beschreibung des elektrischen Widerstands. In Abb. 6.3 sind alle aufgenommenen Messdaten für den elektrischen Widerstand $\rho(T)$ abgebildet.

Der Widerstand aller hergestellten Proben variiert sehr stark, was einerseits auf die Ausbildung von Fremdphasen, wie eben erläutert, zurückzuführen ist. Aber auch das Auftreten magnetischer Momente beeinflusst den Widerstand – sichtbar in den Unebenheiten der Verläufe von $\rho(T)$ bei tiefen Temperaturen mancher Proben, insbesondere bei der Probe mit Ta-Anteil $x = 0.05$ und Si-Anteil $y = 0.07$ (in Abb. 6.3 grün eingezeichnet). Die vollständige Heusler-Verbindung Fe_2VAl ist zwar an sich nicht ferromagnetisch, durch Substitution können sich aber magnetische Momente ausbilden.

Von den hergestellten Proben zeigten die zwei mit Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{V}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$ und die daraus abgeleitete off-stöchiometrischen Modifikation $[\text{Fe}_2\text{V}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}]_{0.76}[\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{0.1}]_{0.24}$ den erwarteten Widerstandsverlauf. Erstere wurde bereits zuvor am Institut für Festkörperphysik der TU Wien hergestellt und zeigte unter den von der Heusler-Verbindung Fe_2VAl abgeleiteten Proben herausragende thermoelektrische Eigenschaften, die anschließend in [11, 13] u.a. eingehender untersucht wurden. Ein dezidiertes Ziel dieser Arbeit war die Reproduktion der Messergebnisse für ebenjene Probe, welches auch erreicht wurde. Erfreulich in diesem Zusammenhang ist auch, dass die off-stöchiometrische Variante vergleichbar gute Ergebnisse zeigte – ein Hinweis auf die Validität der thermoelektrischen Eigenschaften dieser Probe und des Herstellungsprozesses.

In Abb. 6.4 sind die Messwerte der beiden soeben erwähnten Proben dargestellt. Aus

Abbildung 6.3: Elektrischer Widerstand $\rho(T)$ aller vermessenen Proben der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Al}_{1-y}\text{Si}_y$

Abbildung 6.4: Elektrischer Widerstand der Probe $\text{Fe}_2\text{V}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$ (blau) mit einer off-stöchiometrischen Variante (dunkelrot).

der Probe $\text{Fe}_2\text{V}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$ lässt sich die off-stöchiometrische ableiten, indem der Anteil von Tantal etwas erhöht wird, während der Anteil an Silizium reduziert wird. Die Anwendung des Zweibandmodells auf die stöchiometrische Probe lieferte einen guten Fit, während die Fits zur off-stöchiometrischen Probe den gemessenen Verlauf weniger gut abbildeten, siehe [Abb. 6.5](#). Insbesondere bei tiefen Temperaturen versagt die Aus-

Abbildung 6.5: Fits nach dem Zweibandmodell der Probe mit Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{V}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$ (links) sowie deren off-stöchiometrischer Variante (rechts).

gleichsrechnung in diesem Fall, der gemessene Widerstand liegt deutlich über den Werten der Fitfunktion. Bei höheren Temperaturen hingegen werden die Messwerte recht genau approximiert.

Der flache Anstieg des elektrischen Widerstands der off-stöchiometrischen Probe bei tiefen Temperaturen konnte mit dem Zweibandmodell nach Gl. 4.5.6 nicht beschrieben werden. Wird der Anstieg bei tiefen Temperaturen an die Messwerte angepasst, so weicht die Fitfunktion bei höheren Temperaturen deutlich ab.

Da bei tiefen Temperaturen der Beitrag des Bloch-Grüneisen-Gesetzes in Gl. 4.5.6 überwiegt, wurde versucht, den flachen Anstieg des elektrischen Widerstands der off-stöchiometrischen Probe durch einen kleineren Exponenten zu beschreiben. Bei Übergangsmetallen liefert das sogenannte *Bloch-Wilson-Limit*, nach dem

$$\rho_{ph} = 4\mathcal{R} \cdot \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \mathcal{I}(x)_3 \quad (6.2.1)$$

ist, oft genauere Ergebnisse als im ursprünglichen, von F. Bloch hergeleiteten Gesetz [28]. Der Ausdruck $\mathcal{I}(x)_3$ wird dabei als *Bloch-Grüneisen-Integral* oder auch *Debye-Integral* 3. Ordnung bezeichnet. In dieser Variante ist $\rho(T) \sim T^3$ bei tiefen Temperaturen und geht bei hohen Temperaturen in einen linearen Verlauf über. Diese Änderung lieferte das gewünschte Ergebnis, in Abb. 6.6 sind beide Proben mit der abgewandelten Variante abgebildet.

Schlussendlich sind in Tab. 6.1 die ermittelten Fit-Parameter aufgelistet. Der Tantal-Anteil der off-stöchiometrischen Probe ist größer als in der stöchiometrischen, es wird daher erwartet, dass die Debye-Temperatur sinkt und der Bandgap zunimmt. In beiden Varianten, Exponent $n = 5$ und $n = 3$, konnte eine niedrigere Debye-Temperatur er-

Abbildung 6.6: Fits der Probe mit Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{V}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$ (links) sowie deren off-stöchiometrischer Variante (rechts) nach dem Zweibandmodell mit $\rho_{ph} \sim \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \cdot \mathcal{I}(x)_3$.

mittelt werden. Dabei liegen aber die Werte nach Bloch-Wilson, Gl. 6.2.1, systematisch deutlich oberhalb derer nach Bloch-Grüneisen. Die erwartete Erhöhung des Bandgaps zeigte sich nur in ersterer Variante.

	$\text{Fe}_2\text{V}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$						
	\mathcal{R}	n_0	D	ρ_0	Θ_D	E_V [eV]	E_G [eV]
stöch \mathcal{I}_5	225.78	0.6	$5.310 \cdot 10^{20}$	142.74	452	-0.2594	0.2594
off-stöch \mathcal{I}_5	280.93	0.71	$5.765 \cdot 10^{20}$	82.78	406	-0.2585	0.2581
stöch \mathcal{I}_3	501.85	2.14	$1.94 \cdot 10^{21}$	141.52	548	-0.2574	0.2574
off-stöch \mathcal{I}_3	370.25	2.1	$1.865 \cdot 10^{21}$	121.78	542	-0.3477	0.3477

Tabelle 6.1: Ermittelte Fit-Parameter für die Probe $\text{Fe}_2\text{V}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$ und deren off-stöchiometrische Variante nach dem Zweibandmodell. \mathcal{I}_5 und \mathcal{I}_3 deuten an, dass bei diesem Zweibandmodell im Bloch-Grüneisen-Gesetz der Exponent 5 bzw. 3 verwendet wurde.

6.2.1 Gegenüberstellung geschätzter Fit-Parameter bei unterschiedlichen Startwerten

In Abb. 6.7 sind mehrere Fits der gleichen Probe unter verschiedenen Startwerten $\theta_{i,0}$ mit den jeweiligen geschätzten Parametern θ_i^* dargestellt. Die Darstellung der Fit-Funktionen und den Messwerten sehen beinahe identisch aus, obwohl die Anfangswerte teilweise stark voneinander abweichen. Auch die gemittelten quadratischen Abweichungen $R^2 =$

θ_i	$\theta_{i,0}$	θ_i^*
\mathcal{R}	100	130.95
E_g	500	2886.95
n_0	0.1	0.3426
D	$1 \cdot 10^{19}$	$2.8123 \cdot 10^{20}$
ρ_0	200	143.17
Θ_D	1000	454.11
E_V	100	0.1086

(a)

θ_i	$\theta_{i,0}$	θ_i^*
\mathcal{R}	100	98.81
E_g	1000	2886.90
n_0	0.1	0.2575
D	$1 \cdot 10^{19}$	$2.1529 \cdot 10^{20}$
ρ_0	200	143.43
Θ_D	1000	452
E_V	10	0.1531

(b)

θ_i	$\theta_{i,0}$	θ_i^*
\mathcal{R}	100	142.52
E_g	2500	2886.95
n_0	0.5	0.3727
D	$1 \cdot 10^{19}$	$3.0545 \cdot 10^{20}$
ρ_0	200	143.12
Θ_D	500	454.44
E_V	10	0.1056

(c)

θ_i	$\theta_{i,0}$	θ_i^*
\mathcal{R}	100	263.57
E_g	1000	2886.96
n_0	0.5	0.6878
D	$1 \cdot 10^{17}$	$5.6074 \cdot 10^{20}$
ρ_0	200	143.16
Θ_D	500	456.11
E_V	100	0.0970

(d)

Abbildung 6.7: Messdaten und Fits für $\rho(T)$ nach dem Zweiband-Modell unter verschiedenen Parameterkonfigurationen

$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - f(x_i, \vec{\theta}))^2$ (in $\mu\Omega\text{cm}$) (in den Abbildungen ist ein S eingetragen, wird noch geändert!) liegen sehr nahe beieinander.

Der geschätzte Werte für die Bandlücke E_g (in [K]) ist, auch bei um den Faktor 5 unterschiedlichen Startwerten, jedes Mal der gleiche. Und auch die Debye-Temperatur θ_D bewegt sich in einem kleinen Bereich von $\theta_D \in [452; 456]$ K. Diese beiden materialspezifischen Parameter scheinen daher gut durch das Zweiband-Modell abgebildet zu werden.

Andere Werte hingegen – die Elektron-Phonon-Wechselwirkungskonstante beispielsweise – streuen etwas mehr. Gemeinsam mit \mathcal{R} ändert sich aber auch die Restladungsträgerdichte n_0 : Wird diese größer, so steigt auch die Wechselwirkung der Elektronen mit den Phononen. Das Verhältnis $\frac{\mathcal{R}}{n_0}$ ist dabei beinahe konstant – es liegt also ein starker Hinweis für eine direkte Proportionalität der Restladungsträgerdichte n_0 zur Elektron-Phonon-Wechselwirkung \mathcal{R} vor. Dieser Zusammenhang ist anschaulich evident, denn wird die Anzahl der Elektronen erhöht, so steigt auch deren Wechselwirkung mit dem Kristallgitter an. Um diesen Zusammenhang noch näher zu untersuchen, wurden aus der Vielzahl der Ergebnisse durch unterschiedliche Startwerte erhaltene Schätzwerte die besten 20 herausgenommen. Die Ergebnisse sind in Tab. 6.2 dargestellt. Wie zu sehen ist, sind die Werte für E_G und Θ_D sehr stabil, während \mathcal{R} und n_0 stark variieren. Der Quotient \mathcal{R}/n_0 bleibt aber weitgehend konstant, die relative Abweichung der Standardabweichung zum Mittelwert beträgt etwa 0.4 %.

Auf der anderen Seite können aus diesem Grund beide Parameter durch die Ausgleichsrechnung nicht genau erfasst werden. Die beiden Größen sind nicht unabhängig voneinander, die Änderung der einen Größe bestimmt die Änderung der anderen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass das Modell zu viele Fit-Parameter hat. Man spricht auch von *Überanpassung* (engl. *overfitting*). Diese beiden Parameter sollten daher in weiterer Folge zu einem zusammengefasst werden, indem der direkt proportionale Zusammenhang zwischen n_0 und \mathcal{R} in das physikalische Modell eingeht.

	E_g	Θ_D	\mathcal{R}	n_0	\mathcal{R}/n_0
	2886.93	454.18	98.44	0.2567	383.48
	2886.92	453.42	99.06	0.2581	383.80
	2886.95	454.27	80.33	0.2100	382.52
	2886.94	455.21	105.66	0.2748	384.50
	2886.96	456.11	263.57	0.6878	383.21
	2886.93	451.91	30.01	0.0785	382.29
	2886.94	452.12	27.23	0.0714	381.37
	2886.91	451.82	41.93	0.1093	383.62
	2886.94	453.10	47.90	0.1253	382.28
	2886.95	454.16	98.54	0.2577	382.38
	2886.93	456.06	100.17	0.2596	385.86
	2886.93	453.39	77.49	0.2022	383.23
	2886.95	453.56	107.24	0.2807	382.04
	2886.94	453.27	92.50	0.2422	381.92
	2886.93	454.39	99.22	0.2580	384.57
	2886.93	454.24	147.67	0.3842	384.36
Mittelwert	2886.94	453.83			383.22
Standardabweichung	0.013	1.29			1.21

Tabelle 6.2: Vergleich der besten gefundenen Fit-Parameter für E_g und θ_D sowie für \mathcal{R} und n_0 nach dem Zweiband-Modell.

6.3 Dreiband-Modell

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Ausgleichsrechnung nach dem Dreibandmodell, das in Kap. 4.6 hergeleitet wurde, diskutiert. Dafür wurden die erhaltenen Ergebnisse für die Probe $\text{Fe}_2\text{V}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$ mit denen des Zweibandmodells verglichen. Um weiters den Einfluss verschiedener Anteile der Substituenten auf materialspezifische Parameter zu untersuchen, wurden drei verschiedene Proben der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{V}_{0.9-x}\text{Ta}_x\text{W}_{0.1}\text{Al}$ mit dem Dreibandmodell ausgewertet und die Ergebnisse gegenübergestellt. Da die weiteren, mit Tantal und Silizium substituierten Proben, ein unerwartetes Widerstandsverhalten aufgrund von Fremdphasen oder auch dem Auftreten magnetischer Momente zeigten, konnten diese nicht für diese Auswertung herangezogen werden.

6.3.1 Vergleich Zweiband- und Dreibandmodell

Um die Funktionalität des implementierten Dreibandmodells zu überprüfen, werden die daraus erhaltenen Fitparameter der Probe mit Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{V}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$ exemplarisch mit denen des Zweibandmodells verglichen, siehe Tab. 6.3.

Modell	$\text{Fe}_2\text{V}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$							
	\mathcal{R}	n_0	D	ρ_0	Θ_D	g	$E_{g,1}$ [eV]	$E_{g,2}$ [eV]
2-Band	130.95	0.3426	$2.8123 \cdot 10^{20}$	143.17	454.11	/	0.2488	/
3-Band	0.6973	$1.908 \cdot 10^{-3}$	$2.318 \cdot 10^{18}$	141.8	455	3.331	0.1492	0.3225

Tabelle 6.3: Vergleich der Fit-Parameter von Zweiband- und Dreiband-Modell.

Der Restwiderstand ρ_0 sowie die Debye-Temperatur Θ_D , die beide im Zweibandmodell bereits eine gute Stabilität gezeigt haben, konnten durch das Dreibandmodell validiert werden. Offenbar werden diese Parameter gut von beiden Modellen abgebildet.

Im Übrigen ist zunächst die Diskrepanz der Werte von \mathcal{R} und n_0 der beiden Modelle auffällig. Wie aber bereits in Abschnitt 6.2.1 gezeigt wurde, bleibt deren Verhältnis $\frac{\mathcal{R}}{n_0}$ unter einer Vielzahl verschiedener Ergebnisse der Least-Squares-Fits beinahe konstant. Obgleich die Werte in diesem Vergleich um mehrere Größenordnungen voneinander abweichen, zeigt sich hier das gleiche Verhalten: Das Verhältnis $\frac{\mathcal{R}}{n_0}$ bleibt auch im Dreibandmodell weitgehend unverändert. Die relative Abweichung vom Dreiband- zum Zweibandmodell beträgt etwa 4.5%.

$$\left. \begin{aligned} r_2 &= \left(\frac{\mathcal{R}}{n_0} \right)_{2\text{-Band}} = 382.22 \\ r_3 &= \left(\frac{\mathcal{R}}{n_0} \right)_{3\text{-Band}} = 365.46 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \delta_{r_3/r_2} \approx 4.5\%$$

6.3.2 Einfluss der Substitution durch Tantal

Wie anhand [Abb. 3.5](#) diskutiert wurde, beeinflusst eine Dotierung mit Tantal die Bandstruktur der Heusler'schen Legierung Fe_2VAl durch eine Vergrößerung der Bandlücke. An der Leitungsbandkante existieren demnach mehr Zustände, was zu einer Erhöhung der Zustandsdichte und/oder des Entartungsgrades führt.

Um die Validität des implementierten Dreiband-Modells zu überprüfen und den Einfluss der Substitution durch Tantal zu zeigen, wurden Messdaten von drei verschiedenen Proben, die von meinem Kollegen C. Schlögl zur Verfügung gestellt wurden, ausgewertet. In seiner Arbeit [25] wurden die strukturellen und thermoelektrischen Eigenschaften von Heusler-Legierungen der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x-y}\text{Ta}_x\text{W}_y\text{Al}$, also solche mit Tantal- und Wolfram-Substitution, untersucht. Auch hierbei handelt es sich um n-dotierte Halbleitermaterialien. Bei den hier präsentierten Proben bleibt der Wolfram-Anteil gleich ($y = 0.1$), während der Tantal-Anteil variiert. Die bisherigen Ausführungen über den Einfluss der Dotierung mit Tantal behalten dabei – qualitativ – ihre Gültigkeit.

Die Messwerte sowie Fit-Funktionen für den elektrischen Widerstand $\rho(T)$ sind in [Abb. 6.8](#) dargestellt und deren Fit-Parameter in [Tab. 6.4](#) zu finden.

Abbildung 6.8: Gemessene Werte und nach dem Dreibandmodell erhaltene Fitfunktionen dreier Proben der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{V}_{0.9-x}\text{Ta}_x\text{W}_{0.1}\text{Al}$ mit $x \in \{0.025, 0.05, 0.075\}$.

	$\text{Fe}_2\text{V}_{0.9-x}\text{Ta}_x\text{W}_{0.1}\text{Al}$								
x	\mathcal{R}	n_0	D	ρ_0	Θ_D	g	$E_{g,1}$ [eV]	$E_{g,2}$ [eV]	Δ_n [eV]
0.025	116.4	0.4731	$3.372 \cdot 10^{20}$	149.5	355	5.48	0.2362	0.3384	0.0513
0.05	108.1	0.5116	$3.173 \cdot 10^{21}$	148.3	334	5.48	0.2419	0.3437	0.0544
0.07	239.1	0.9607	$6.159 \cdot 10^{21}$	214.9	301	5.5	0.1817	0.4302	0.1006

Tabelle 6.4: Vergleich der Fit-Parameter nach dem Dreiband-Modell für Proben der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{V}_{0.9-x}\text{Ta}_x\text{W}_{0.1}\text{Al}$.

Wie sich zunächst bemerken lässt, stellt die Fitfunktion offenbar eine akkurate Annäherung an die Messwerte aller drei Messreihen dar. Die aus dem LSF erhaltenen Fitparameter zeigen dabei auch das erwartete Verhalten:

Die Zustandsdichte nimmt mit steigendem Tantal-Anteil stets zu, ebenso wie die Bandlücke. Zumindest für $E_{g,2} = E_C - E_V$, die den Bandabstand zwischen Valenz- und Leitungsband beschreibt, ist dies der Fall. $E_{g,1}$ hingegen stellt die Energiedifferenz zwischen der Valenzband-Oberkante und dem Donatorband dar – diese hat bei der Probe mit dem größten Anteil an Tantal den kleinsten Wert. Gleichzeitig steigt aber die Breite des Donatorbandes, Δ_n , sehr stark an. Dies reduziert zwar den Wert von $E_{g,1}$, bedeutet aber eine Erhöhung der Anzahl möglicher Zustände im Donatorband, was nicht im Widerspruch zu den Erwartungen steht.

Beim Entartungsgrad g wäre eine Erhöhung zu erwarten gewesen, dieser Wert ist aber bei allen Fits gleich. Da sich ein größerer Entartungsgrad im Modell in einer höheren Zustandsdichte im Donatorband niederschlägt, die Zustandsdichte aber generell zugenommen hat, ist der selbe Effekt erreicht.

Ein höherer Substitutionsgrad von Tantal bewirkt durch die Aufweitung der Kristallstruktur ein weiches Material und damit eine niedrigere Debye-Temperatur. Auch dieses Verhalten konnte nachgewiesen werden, obgleich die Werte von Θ_D für alle Proben recht niedrig sind.

6.4 Parabolisches Zweibandmodell

Schließlich soll an dieser Stelle die Ausgleichsrechnung anhand des parabolischen Bändermodells nach Gl. 5.4.8 diskutiert werden. In dieser Variante wurden die Fit-Parameter reduziert und das parabolische Bändermodell stellt sich wie folgt dar:

$$\begin{aligned}\rho(T) &= \frac{\rho_0 n_0 + \rho_{ph}(T)}{n(T)} = \\ &= \frac{\rho_0 + 4\kappa \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^5 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^5}{(e^x - 1) \cdot (1 - e^{-x})} dx}{T^{3/2} \cdot \alpha \cdot \sqrt{F_{1/2}(\eta_f) \cdot F_{1/2}(\eta_p) + 1}},\end{aligned}\quad (6.4.1)$$

mit dem Parameter $\alpha = c_n \cdot (q_e \cdot q_p)^{3/4}$. Die Größe $c_n = \frac{N_e}{n_0}$ wurde eingeführt, da die effektive Ladungsträgerdichte N_e eine ähnliche Größenordnung wie die Restladungsträgerdichte $n_0 \sim 10^{20} \frac{1}{\text{cm}^3}$ besitzt.

Das parabolische Modell wurde anhand der Proben $\text{Fe}_2\text{V}_{0.875}\text{Ta}_{0.025}\text{W}_{0.1}\text{Al}$ und $\text{Fe}_2\text{V}_{0.825}\text{Ta}_{0.075}\text{W}_{0.1}\text{Al}$ getestet, die Fits sind in [Abb. 6.9](#) dargestellt und die gefundenen Fit-Parameter in [Tab. 6.5](#) aufgelistet.

Abbildung 6.9: Fits nach dem parabolischen Bändermodell anhand zweier Proben der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{V}_{0.9-x}\text{Ta}_x\text{W}_{0.1}\text{Al}$.

Probe	$\text{Fe}_2\text{V}_{0.9-x}\text{Ta}_x\text{W}_{0.1}\text{Al}$					
	κ	ρ_0	Θ_D	α	E_C [meV]	E_V [meV]
x = 0.025	286.7	150.3	403	$1.3 \cdot 10^{-5}$	0.27	2.34
x = 0.075	383.6	219.6	438	$3.4 \cdot 10^{-5}$	0.39	2.29

Tabelle 6.5: Parameter nach dem parabolischen Bändermodell

Zwar lässt sich anhand des parabolischen Bändermodells nach [Gl. 6.4.1](#) der Verlauf von $\rho(T)$ grundsätzlich abbilden. Allerdings entsprechen die gefundenen Fit-Parameter nicht

ganz den Erwartungen. Die Leitungsbandkante E_C ist zwar sehr klein und damit nahe der Fermi-Energie. Aber die Valenzbandkante $E_V \approx E_C$ ist mit etwa 2.3 meV um den Faktor $10 \sim 30$ kleiner als in anderen Studien [2, 25].

Insgesamt lässt sich resümieren, dass ein parabolisches Bändermodell unter Berücksichtigung des Bloch-Grüneisen-Gesetzes den Temperaturverlauf $\rho(T)$ qualitativ beschreiben kann. Für eine quantitative Analyse der Messwerte muss aber noch nachjustiert werden. Einige Ansätze, die der Lösung dieses Problems dienen könnten, mögen an dieser Stelle erwähnt werden:

- Anstelle der Einschränkung der Anzahl der Fit-Parameter, wie sie in Gl. 6.4.1 durchgeführt wurde, könnten andere Methoden zur Berechnung von sehr kleinen und sehr großen Zahlen verwendet werden. Gebräuchlich ist in solchen Fällen etwa das Logarithmieren von großen Werten, da dadurch mit wesentlich kleineren Zahlen gerechnet werden kann.
- Verwenden unterschiedlicher Approximationen für die FDI, abhängig von deren Argument η . Das Durchführen eines Least-Square-Fits mit Fallunterscheidungen hat aber bislang keine zufriedenstellenden Ergebnisse geliefert.
- Da die in dieser Arbeit besprochenen Bändermodelle alle recht viele Parameter aufweisen, sollten einige dieser Werte anhand anderer Messungen oder Berechnungen bestimmt werden. Diese Parameter können dann entweder als konstant angenommen oder in einem Bereich um den vorher ermittelten Wert eingeschränkt werden. Für eine kombinierte Auswertung dieser Art wäre das am Institut für Festkörperphysik der TU Wien erstellte Programm *SeeBand* gut geeignet. Dieses kommt zwar mit weniger Parametern aus, bildet aber die Bandstruktur der untersuchten Halbleitermaterialien gut ab. Sind die Energieniveaus bekannt, so ließe sich mit Hilfe dieser Werte etwa die Debye-Temperatur anhand der hier präsentierten Bändermodellen bestimmen.

6.5 Conclusio

Wie sich zeigte, ist das Zweibandmodell ein mächtiges Werkzeug zur Bestimmung materialspezifischer Größen anhand der Messungen des elektrischen Widerstands $\rho(T)$. Insbesondere die Größen, die in temperaturabhängigen Termen vorkommen (mit dieser multiplikativ oder in Form von Verkettungen in Verbindung stehen) lassen sich mit guter Genauigkeit bestimmen. Dazu gehören etwa die Debye-Temperatur Θ_D oder die Bandlücke $E_G = E_C - E_V$.

Insgesamt lässt sich aber sagen, dass eine Reduktion der Anzahl der Fitparameter – etwa durch den diskutierten proportionalen Zusammenhang der Elektron-Phonon-Wechselwirkungskonstante \mathcal{R} zur Restladungsträgerdichte n_0 – hilfreich wäre, um die verwendete Modelle stabiler zu machen und Redundanzen aufzuheben. Durch die Vielzahl der verwendeten Parameter, insbesondere im Dreibandmodell, ist die Gefahr des *overfittings* groß. Dabei lassen sich mit, teils deutlich unterschiedlichen, Werten der Fitparameter die gleichen oder ähnliche

Widerstandsverläufe darstellen. Ohne vorherige Messungen oder andere Überlegungen lässt sich in solch einem Fall keine valide Aussage darüber treffen, welches der Ergebnisse die tatsächlichen Materialeigenschaften am besten repräsentiert.

Die angeführten Überlegungen haben gezeigt, dass eine Anwendung des parabolischen Zweibandmodells unter Hinzunahme des Bloch-Grüneisen-Gesetzes qualitativ zum gewünschten Verlauf des elektrischen Widerstands führt. Eine Bestimmung der Fit-Parameter bedingt in diesem Fall aber noch etwas Aufwand, insbesondere da in wenigen Fällen tatsächlich Ergebnisse zustande kamen und diese nicht vollends zufriedenstellend waren. Ein erster Schritt zu einer Lösung dieses Problems wäre sicherlich, den Prozess des Auffindens der Startwerte für den LSF zu optimieren. Dies kann einerseits durch iterative Annäherung, wie sie in dieser Arbeit gemacht wurde – und sich durch differenzielle Verfahren erweitern ließe –, geschehen. Andererseits sind solch geartete Aufgaben prädestiniert für den Einsatz von künstlicher Intelligenz oder zumindest eines neuronalen Netzwerks. Solch ein Ansatz wurde am Institut für Festkörperphysik der TU Wien beim Programm *SeeBand* angewandt.

Ebenjenes Programm kommt mit nur wenigen Parameter aus, die die Bandstruktur der Proben genau bestimmen. Andere wichtige Parameter, etwa die Debye-Temperatur, lassen sich damit aber nicht bestimmen. Eine Kombination der Ergebnisse aus dem Programm *SeeBand* und eines der in dieser Arbeit vorgestellten Modelle wäre ein weiterer Schritt zu umfassenderer Erkenntnis über die materialspezifischen physikalischen Größen und der Möglichkeit zur Optimierung thermoelektrischer Eigenschaften.

Literaturverzeichnis

- [1] A. AlQurashi and C. Selvakumar. A new approximation of fermi-dirac integrals of order $1/2$ for degenerate semiconductor devices. *Superlattices and microstructures*, 118:308–318, 2018. ISSN 0749-6036.
- [2] A. Berche, M. Noutack, M.-L. Doublet, and P. Jund. Unexpected band gap increase in the Fe_2VAl heusler compound. *Materials Today Physics*, 13:100203, 2020. ISSN 2542-5293. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2020.100203>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2542529320300274>.
- [3] J. S. Blakemore. Approximations for fermi-dirac integrals, especially the function $f_{1/2}(\eta)$ used to describe electron density in a semiconductor. *Solid-state electronics*, 25(11):1067–1076, 1982. ISSN 0038-1101.
- [4] F. Bloch. Zum elektrischen Widerstandsgesetz bei tiefen Temperaturen. *Zeitschrift für Physik*, 59(3-4):208–214, Mar. 1930. doi: 10.1007/BF01341426.
- [5] H. Brand. *Thermoelektrizität und Hydrodynamik*. 1994.
- [6] W. contributors. Bragg-gleichung, 2023. <https://de.wikipedia.org/wiki/Bragg-Gleichung> [abgerufen am 28.07.2023].
- [7] R. Dohlus. Technik der lichtquellen. In *Lichtquellen*, pages 83–170. Walter de Gruyter GmbH, Germany, 2014. ISBN 3110351315.
- [8] G. Z. et al. Reducing the search space for global minimum: A focused regions identification method for least squares parameter estimation in nonlinear models. *Journal of Computing and Information Science in Engineering*, 23:1–14, 2023.
- [9] L. H. et al. Jaxfit: Trust region method for nonlinear least-squares curve fitting on the gpu. *arXiv*, (4), 2022.
- [10] R. K. et al. Notes in fermi-dirac integrals. *Network for Computational Nanotechnology*, (4), 2019.
- [11] F. Garmroudi. *Microstructure and thermoelectric properties of full-Heusler compounds based on Fe_2VAl co-doped with Ta and Si*. Wien, 2020.
- [12] F. Garmroudi, M. Parzer, A. Riss, N. Reumann, B. Hinterleitner, K. Tobita, Y. Katsura, K. Kimura, T. Mori, and E. Bauer. Solubility limit and annealing effects on the microstructure thermoelectric properties of $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Al}_{1-y}\text{Si}_y$ heusler compounds. *Acta materialia*, 212:116867, 2021. ISSN 1359-6454.

- [13] F. Garmroudi, A. Riss, M. Parzer, N. Reumann, H. Müller, E. Bauer, S. Khmelevskiy, R. Podlucky, T. Mori, K. Tobita, Y. Katsura, and K. Kimura. Boosting the thermoelectric performance of Fe_2VAl -type heusler compounds by band engineering. *Physical review. B*, 103(8), 2021. ISSN 2469-9950.
- [14] M. Grundmann. *The physics of semiconductors : an introduction including nano-physics and applications*. Graduate texts in physics. Springer, Cham, fourth edition edition, 2021. ISBN 3030515680.
- [15] H. Haug. *Statistische Physik, Gleichgewichtstheorie und Kinetik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2. Aufl., 2002.
- [16] B. Hinterleitner. *Development of a thin-film thermoelectric generator on the basis of optimised Full-Heusler Fe_2VAl compounds*. Wien, 2021.
- [17] S. Hunklinger. *Festkörperphysik*. Oldenbourg, München, 2., verb. Aufl. edition, 2009. ISBN 3486596411. URL [10.1524/9783486596410](https://doi.org/10.1524/9783486596410).
- [18] I. Knapp, B. Budinska, D. Milosavljevic, P. Heinrich, S. Khmelevskiy, R. Moser, R. Podlucky, P. Prenninger, and E. Bauer. Impurity band effects on transport and thermoelectric properties of $\text{Fe}_2\text{xNi}_\text{x}\text{VAl}$. *Physical review. B*, 96(4), 2017. ISSN 2469-9950.
- [19] O. Koroleva. Analytical approximation of the fermi-dirac integrals of half-integer and integer orders. *Mathematical Models and Computer Simulations*, 9(3):383–389, 2017.
- [20] H. Kosina. Simulation des Ladungstransportes in elektronischen Bauelementen mit Hilfe der Monte-Carlo-Methode (Dissertation), 1992.
- [21] H. I. . H. Lüth. *Festkörperphysik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 6. Aufl., 2002.
- [22] D. Neamen. *Semiconductor Physics and Devices*. McGraw-Hill, 2011.
- [23] Y. Nishino. Development of thermoelectric materials based on fe_2val heusler compound for energy harvesting applications. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 18(14), 2011. ISSN 1757-8981.
- [24] M. Parzer. *Extending the phase space of thermoelectric full-Heusler compounds*. Wien, 2024.
- [25] C. Schlögl. *Tungsten and tantalum substituted Fe_2VAl systems*. Wien, 2023.
- [26] Z.-. series. Features and spec chart, 2024. <https://showcase.ulvac.co.jp/en/products/heat-treatment-and-thermal-properties/thermoelectric-evaluation-device/thermoelectric-properties/zem-3series.html> [abgerufen am 15.12.2024].

- [27] W. Tian, Z. Ma, X. Cao, J. Lin, Y. Cui, and X. Huang. Application of metal interconnection process with micro-led display by laser-assisted bonding technology. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34, 12 2023. doi: 10.1007/s10854-023-11549-6.
- [28] A. H. Wilson. The Electrical Conductivity of the Transition Metals. *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, 167(931):580–593, Sept. 1938. doi: 10.1098/rspa.1938.0156.
- [29] L. Wollmann, A. K. Nayak, S. S. Parkin, and C. Felser. Heusler 4.0: Tunable materials. *Annual review of materials research*, 47(1):247–270, 2017. ISSN 1531-7331.
- [30] Y. Zhang, J. R. G. Evans, and S. Yang. Corrected values for boiling points and enthalpies of vaporization of elements in handbooks. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(2):328–337, 2011. doi: 10.1021/je1011086.