

# Übersicht über die Vorlesung

---

## 1. Grundlagen der Quantenmechanik

## 2. Elektronische Zustände

2.1 Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

2.2 Der unendlich hohe Potentialtopf

2.3 Der endliche Potentialtopf

2.4 Potentialbarrieren

2.5 Eigentliche und uneigentliche Zustände, Normierung

2.6 Quantenmechanische Messungen

## 3. Vom Wasserstoffatom zum Periodensystem der Elemente

## 4. Elektronen im Kristall

## 5. Halbleiter

## 6. Quantenstatistik für Ladungsträger

## 7. Dotierte Halbleiter

## 8. Ladungsträgerdynamik im Halbleiter

## 9. Der pn-Übergang

Festkörperelektronik  
SS 2016  
6. Foliensatz  
13.05.2016

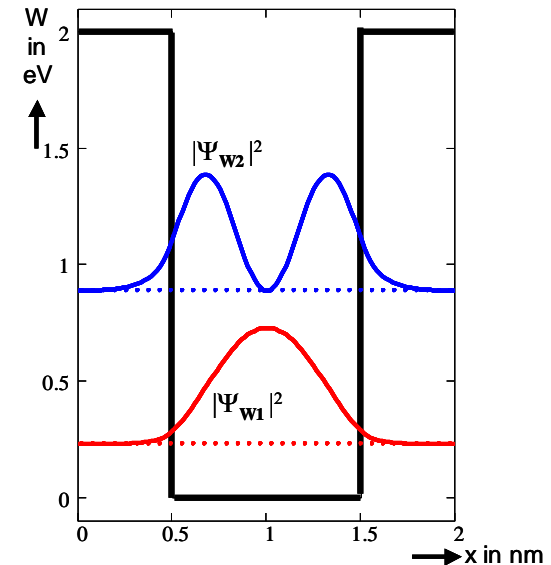
## 2.5 Eigentliche und Uneigentliche Lösungen

Seit Anfang der Vorlesung verfolgen uns schon die uneigentlichen Lösungen, z.B. beim freien Elektron.

In den meisten Fällen gibt es eigentliche und uneigentliche Eigenzustände.

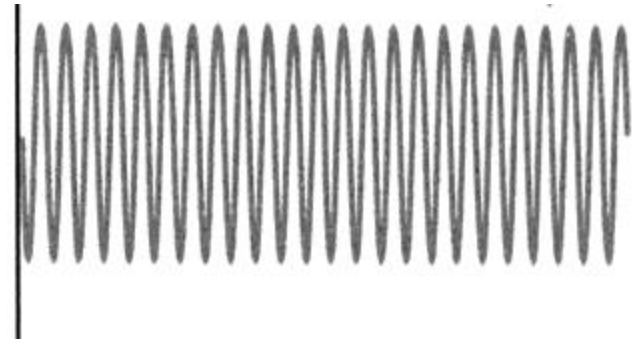
Eigentliche Zustände sind *orthonormierbar*:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(x) \psi_n(x) dx = \begin{cases} 1 & \text{für } m=n \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} = \delta_{mn}$$



Uneigentliche Zustände sind nicht normierbar:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{k'}^*(x) \psi_k(x) dx = \begin{cases} \infty & \text{für } k'=k \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} = \delta(k'-k)$$



## **1. Grundlagen der Quantenmechanik**

## **2. Elektronische Zustände**

2.1 Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

2.2 Der unendlich hohe Potentialtopf

2.3 Der endliche Potentialtopf

2.4 Potentialbarrieren

2.5 Eigentliche und uneigentliche Zustände, Normierung

2.6 Quantenmechanische Messungen

## **3. Vom Wasserstoffatom zum Periodensystem der Elemente**

## **4. Elektronen im Kristall**

## **5. Halbleiter**

## **6. Quantenstatistik für Ladungsträger**

## **7. Dotierte Halbleiter**

## **8. Ladungsträgerdynamik im Halbleiter**

## **9. Der pn-Übergang**

## 2.6 Quantenmechanische Messungen

Quantenmechanische Eigenwertgleichung:

$$\hat{F}\psi(x) = f_n\psi(x) \quad \text{z.B.} \quad \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right\} \psi(x) = W_n\psi(x)$$

Erwartungswert:  $\langle F \rangle = \frac{\int dx \psi^*(x) \hat{F} \psi(x)}{\int dx \psi^*(x) \psi(x)}$

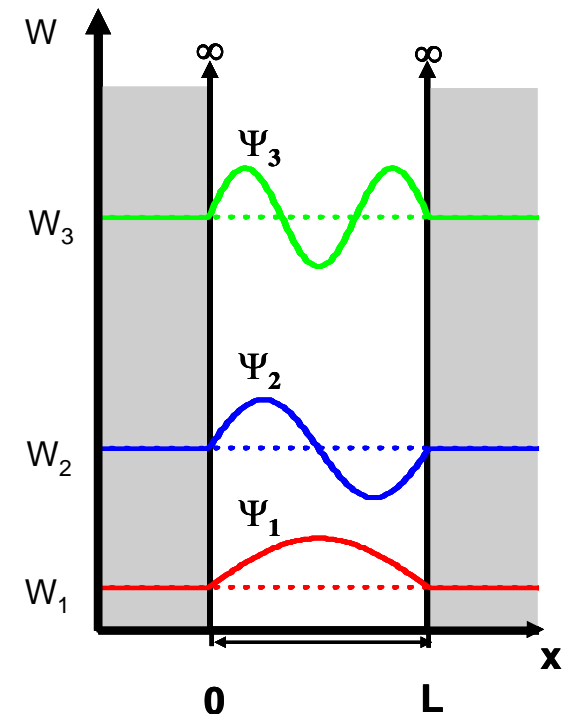
Einfacher wird die Berechnung bei der Verwendung einer normierten Wellenfunktion

$$\psi_{\text{norm}}(x) = \frac{\psi(x)}{\sqrt{\int dx \psi^*(x) \psi(x)}}$$

(geht nur bei eigentlichen Zuständen)

$$\int dx \psi_{\text{norm}}^*(x) \psi_{\text{norm}}(x) = 1$$

Dann gilt für den Erwartungswert:  $\langle F \rangle = \int dx \psi_{\text{norm}}^*(x) \hat{F} \psi_{\text{norm}}(x)$



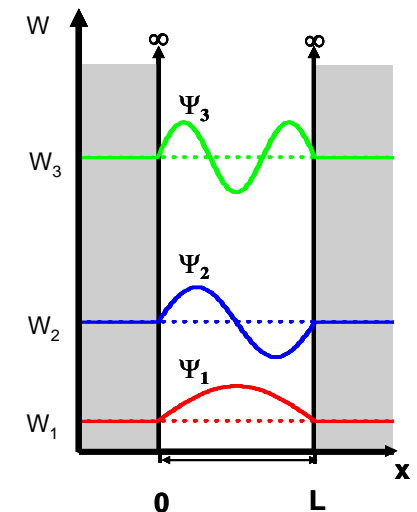
Generell kann die Berechnung eines Erwartungswertes auch für eine Wellenfunktion erfolgen, die *nicht* eine Eigenfunktion ist.

Bsp.:  $\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1(x) + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_2(x)$

Ist normiert, da:

$$\int_0^L \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1^*(x) + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_2^*(x) \right) \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1(x) + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_2(x) \right) dx =$$

$$\int_0^L \left( \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1^*(x) \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1(x)}_{\rightarrow \frac{1}{2}} + \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} \psi_2^*(x) \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1(x)}_{\rightarrow 0} + \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1^*(x) \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_2(x)}_{\rightarrow 0} + \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} \psi_2^*(x) \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_2(x)}_{\rightarrow \frac{1}{2}} \right) dx = 1$$



Erwartungswert bei Messung der Energie:

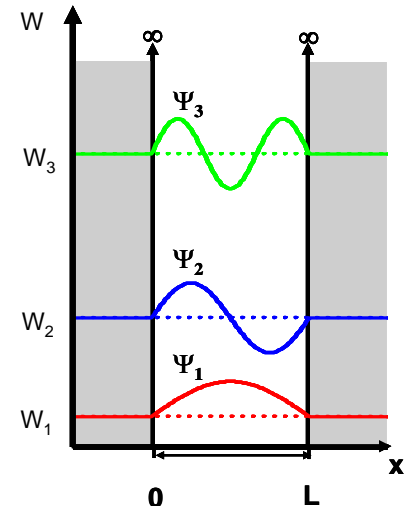
$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1(x) + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_2(x)$$

$$\langle W \rangle = \int_0^L \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1^*(x) + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_2^*(x) \right) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right\} \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1(x) + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_2(x) \right) dx$$

$$= \int_0^L \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1^*(x) + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_2^*(x) \right) \left( W_1 \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1(x) + W_2 \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_2(x) \right) dx$$

$$= \int_0^L \left( \frac{1}{\sqrt{2}} W_1 \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1^*(x) \psi_1(x) + \frac{1}{\sqrt{2}} W_2 \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_2^*(x) \psi_2(x) \right) dx$$

$$= \frac{1}{2} W_1 + \frac{1}{2} W_2 = \frac{W_1 + W_2}{2}$$



Das heißt der Erwartungswert ist hier ein Wert, der nie gemessen wird !

## 4. Postulat der Quantenmechanik: (1. Teil)

Wenn  $\psi$  eine Eigenfunktion zum Operator  $\hat{F}$  ist, dann führt die Messung von  $F$  stets zum gleichen Ergebnis, nämlich dem Eigenwert  $f_n$ .

Wenn  $\psi$  keine Eigenfunktion von  $\hat{F}$  ist, dann ergibt eine einzelne Messung von  $F$  ein Ergebnis, das irgendeinem der Eigenwerte von  $\hat{F}$  entspricht. Die Wahrscheinlichkeit, einen bestimmten Eigenwert  $f_n$  zu messen, ist proportional zu  $|a_n|^2$ , wobei  $a_n$  der zugehörige Entwicklungskoeffizient ist.

# Meßwerte in der Quantenmechanik

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1(x) + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_2(x)$$

Es kommt bei der Messung immer

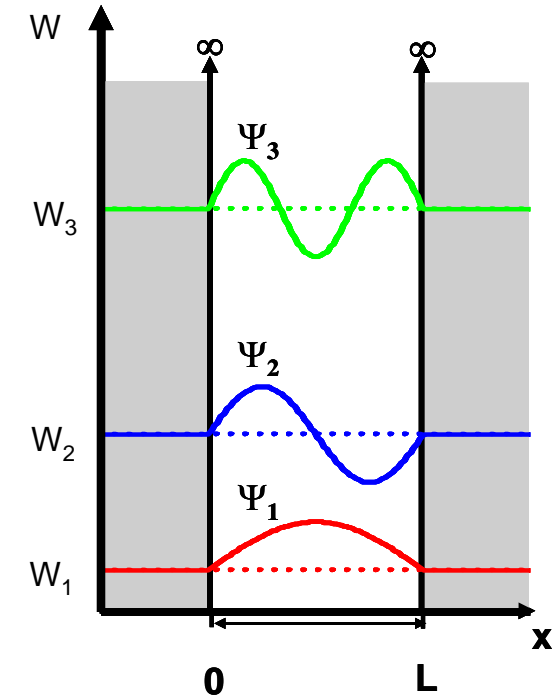
$W_1$  oder  $W_2$  heraus, niemals ein Zwischenwert !!

Wahrscheinlichkeit für die  
Messung von  $W_1$ :

$$|a_1|^2 = \frac{1}{2}$$

Wahrscheinlichkeit für die  
Messung von  $W_2$ :

$$|a_2|^2 = \frac{1}{2}$$



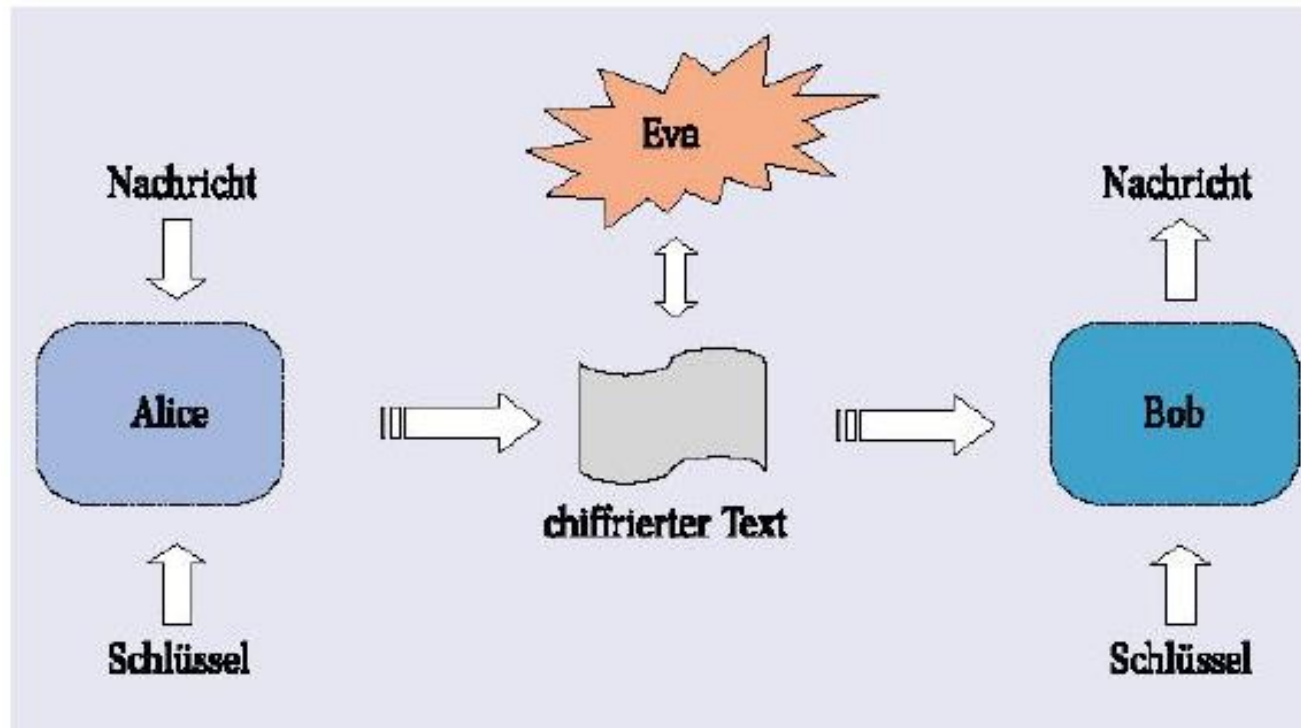
## 4. Postulat der Quantenmechanik: (2. Teil)

Misst man bei Messung der Observablen  $F$  den Eigenwert  $F_n$ , dann wird das quantenmechanische System so präpariert, dass es unmittelbar nach der Messung im zugehörigen Eigenzustand  $\psi_n$  ist.



Was hat das mit Kryptografie zu tun?

Einfacher Ansatz: Wenn eine Messung das System stört (in einen Eigenzustand zerfallen lässt), dann kann man nicht unbemerkt mithören.



Allgemeines Schema für Nachrichtenübertragung

## Quantenkryptografie

- Ist eine echte Anwendung der Merkwürdigkeiten der Quantenmechanik
- Macht abhörsichere Informationsübertragung nicht möglich, kann aber sicher testen, ob ein übertragener Schlüssel mitgehört wurde oder nicht.
- Realisierte Übertragungstrecken: >10km
- Benötigte optoelektronische Bauelemente:
  - Single-Photon-Quellen
  - rauscharme Detektoren
  - dämpfungsarme Fasern

siehe z.B. <http://de.wikipedia.org/wiki/Quantenschl%C3%BCsselaustausch>

1. **Grundlagen der Quantenmechanik**
2. **Elektronische Zustände**
3. **Vom Wasserstoffatom zum Periodensystem der Elemente**
  - 3.1 Quantenmechanische Probleme in drei Dimensionen
  - 3.2 Das Wasserstoffatom
  - 3.3 Das Periodensystem der Elemente
  - 3.4 Chemische Bindungen
4. **Elektronen in Kristallen**
5. **Halbleiter**
6. **Quantenstatistik für Ladungsträger**
7. **Dotierte Halbleiter**
8. **Halbleiter im Nichtgleichgewicht**
9. **Der pn-Übergang**

# 3.1 Quantenmechanische Probleme in drei Dimensionen

zu lösen ist dann die dreidimensionale S.-Glg:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) + V(x)\psi(x) = W\psi(x)$$



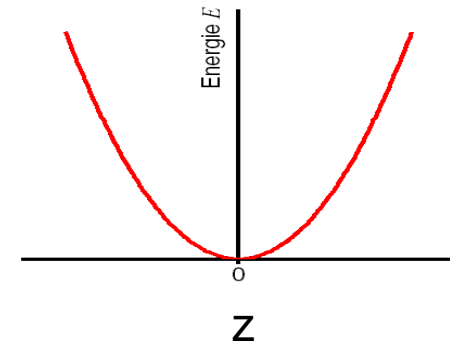
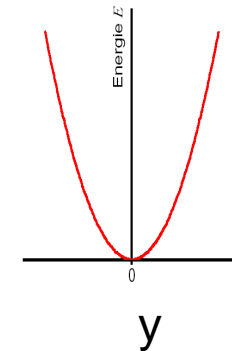
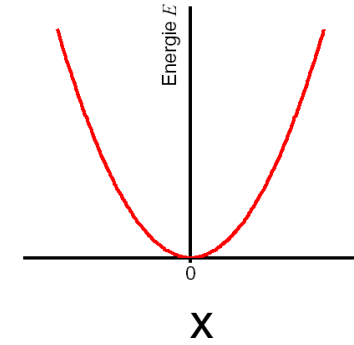
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \underbrace{\left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)}_{\nabla^2} \psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}) = W\psi(\vec{r})$$

Nehmen wir den dreidimensionalen harmonischen Oszillator

$$V(\vec{r}) = \frac{m}{2} \sum_{i=1}^3 \omega_i x_i^2$$

Das Potential ist somit additiv

$$V(\vec{r}) = f_1(x) + f_2(y) + f_3(z)$$



Bei einem additiven Potential kann die S-Glg. durch einen Produktansatz separiert werden:

$$V(\vec{r}) = f_1(x) + f_2(y) + f_3(z)$$

Produktansatz: 
$$\psi(x, y, z) = \psi_1(x)\psi_2(y)\psi_3(z)$$

Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung ergibt:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + f_1(x) + f_2(y) + f_3(z) \right] \psi_1(x)\psi_2(y)\psi_3(z) = W \psi_1(x)\psi_2(y)\psi_3(z)$$

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} (\psi_1''(x)\psi_2(y)\psi_3(z) + \psi_1(x)\psi_2''(y)\psi_3(z) + \psi_1(x)\psi_2(y)\psi_3''(z)) + (f_1(x) + f_2(y) + f_3(z))\psi_1(x)\psi_2(y)\psi_3(z) = W \psi_1(x)\psi_2(y)\psi_3(z)$$

# Quantenmechanische Probleme in 3D

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\psi_1''(x)}{\psi_1(x)} + \frac{\psi_1''(y)}{\psi_1(y)} + \frac{\psi_1''(z)}{\psi_1(z)} \right) + (f_1(x) + f_2(y) + f_3(z)) = W (= W_x + W_y + W_z)$$

Gleichung muss gelten für alle x,y,z. Daher muss auch einzeln gelten:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\psi_1''(x)}{\psi_1(x)} + f_1(x) = W_x \Leftrightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \psi_1''(x) + f_1(x)\psi_1(x) = W_x \psi_1(x)$$

etc. etc.

D.h. die Funktionen müssen die **eindimensionalen** S.-Glg. erfüllen. Die dreidimensionale Lösung ergibt sich dann als Produkt der 1D-Lösungen.

Zustände:

Für die Energieeigenwerte gilt in diesem Fall:

$$\psi(x, y, z) = \psi_{nx}(x) \psi_{ny}(y) \psi_{nz}(z)$$

$$W_{nx,ny,nz} = W_{nx} + W_{ny} + W_{nz}$$

Sprechweise: Zustand wird beschrieben durch die drei Quantenzahlen **nx,ny,nz**

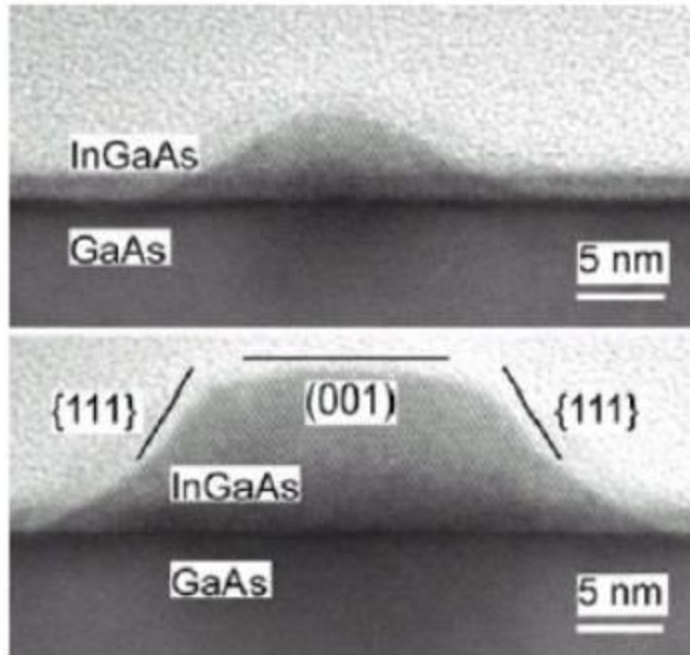
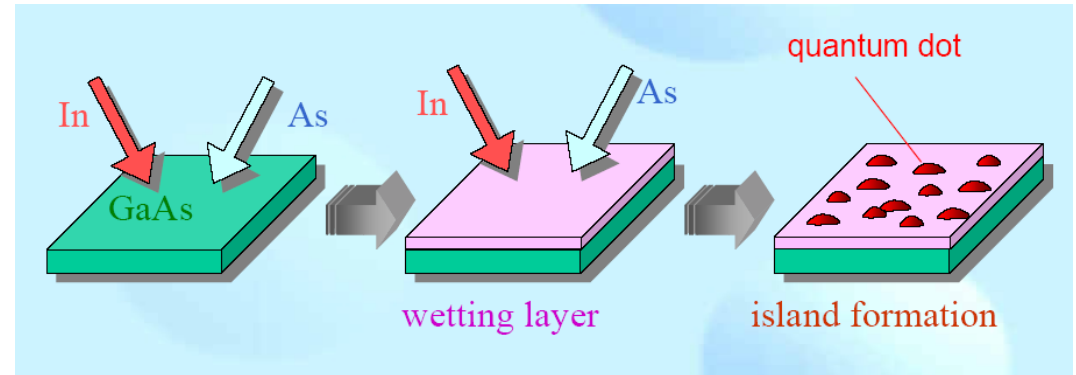


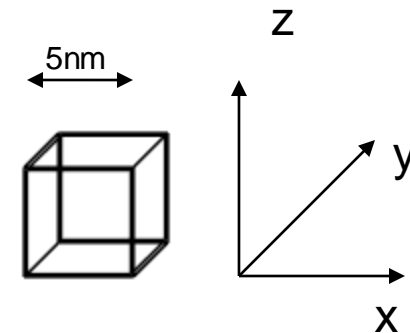
Abb: Elektronenmikroskopische Aufnahme sogenannter Quantenpunkte (Quelle: Infineon).

In nullter Näherung handelt es sich um einen unendlich hohen dreidimensionalen Potentialtopf.

## Wachstum von Quantenpunkten



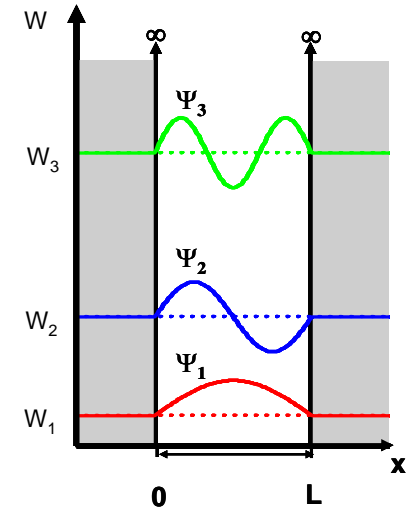
Quelle: J. Reithmaier, Uni Würzburg



Zustände im unendlich hohen 1 D Potentialtopf

$$\psi_{nx}(x) = A_n \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right)$$

$$W_{nx} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x \pi}{L}\right)^2$$



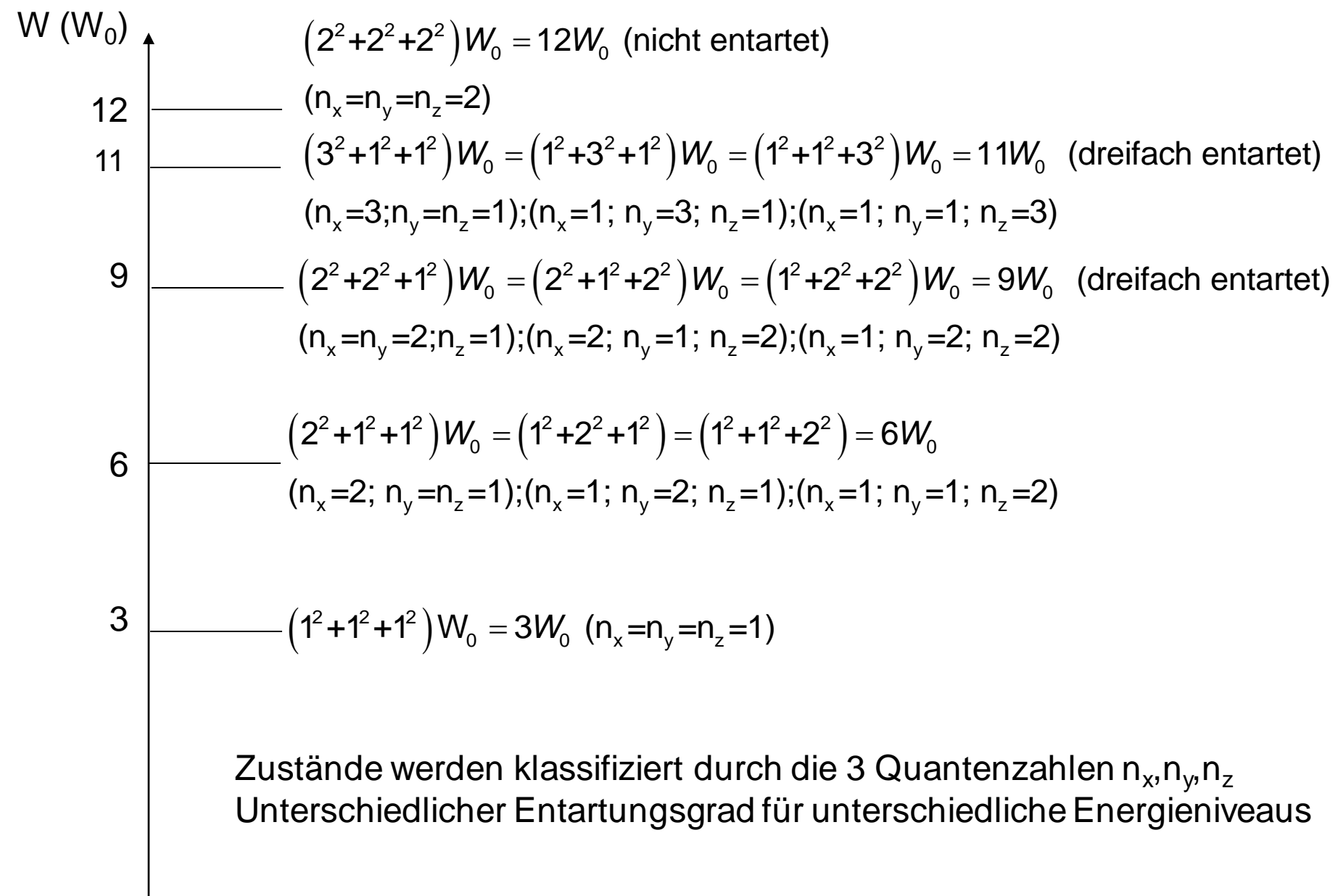
Für den unendlich hohen Potentialtopf in 3 D ergibt sich also:

$$\psi_{nx,ny,nz}(x) = A_{nx,ny,nz} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right)$$

$$W = W_{nx} + W_{ny} + W_{nz} = \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2}_{W_0} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$



# Energieschema der Zustände in einem Quantenpunkt (quantum dot)



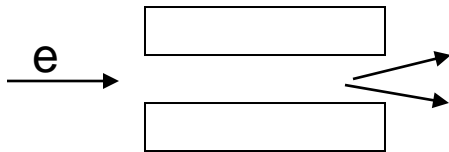
# Die Sache mit dem Spin

FE 5.18



Experimenteller Nachweis: Stern und Gerlach (Uni Frankfurt, 1922)

-Elektronenstrahl spaltet auf beim Durchgang durch ein inhomogenes Magnetfeld



- Elektronen tragen ein magnetisches Moment
- " sind komplizierter als eine punktförmige Masse
- haben einen Eigendrehimpuls (Spin)



-dieser Freiheitsgrad muss bei der Beschreibung des Zustandes mit berücksichtigt werden

- der Spin kann beim Elektron zwei Werte einnehmen:  $s=-1/2; +1/2$  (Fermion)

-Erweiterung der Wellenfunktion:

„Spinor“

$$\psi(\vec{r}, t) \rightarrow \begin{bmatrix} \psi_{\frac{1}{2}}(\vec{r}, t) \\ \psi_{-\frac{1}{2}}(\vec{r}, t) \end{bmatrix}$$

-Erweiterung der Quantenzahlen:  
z.B. für den Quantenpunkt

$$(n_x, n_y, n_z) \rightarrow (n_x, n_y, n_z, s)$$

- von fundamentaler Bedeutung für den Aufbau der Materie:

## Ausschliessungsprinzip (Pauli-Prinzip)



Wolfgang Pauli (1900-1958)

Zwei Fermionen unterscheiden sich in mindestens einer Quantenzahl !

$n_x, n_y, n_z, s$  d.h. beim Quantenpunkt maximal  
zwei Elektronen in einem Zustand mit den Quantenzahlen  $n_x, n_y, n_z$

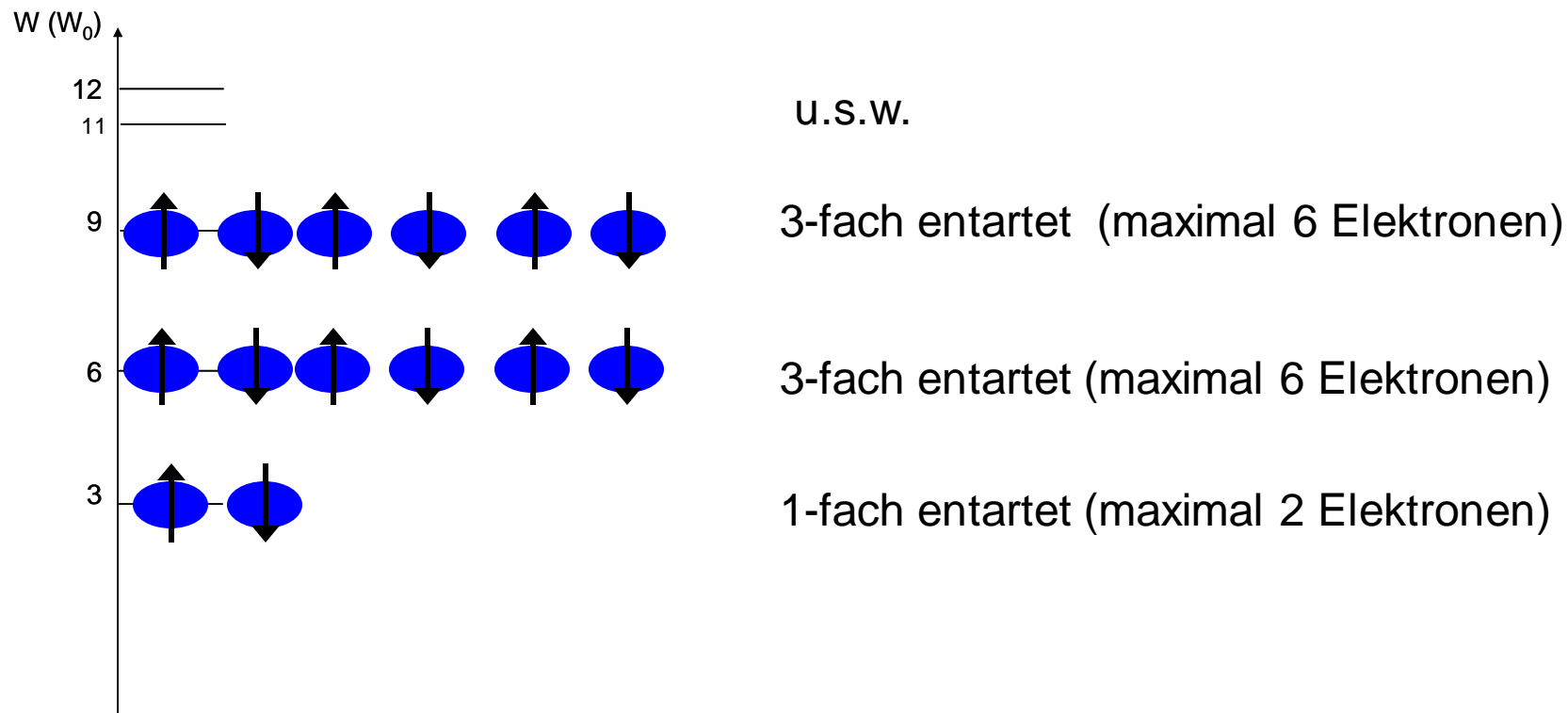
.. der Spin ergibt sich als Konsequenz einer relativistischen Formulierung der Quantenmechanik.

.. das Pauli-Prinzip muss bei einer saubereren Vorgehensweise als Postulat formuliert werden.

Konsequenzen für den Aufbau von Mehrelektronensystemen:

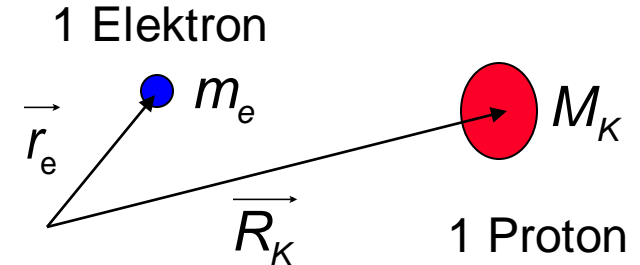
-minimale Energie des Mehrelektronenproblems ergibt sich, wenn alle Zustände „von unten nach oben“ mit jeweils zwei Elektronen aufgefüllt werden.

Wieder das Beispiel Quantenpunkt:



1. **Grundlagen der Quantenmechanik**
2. **Elektronische Zustände**
3. **Vom Wasserstoffatom zum Periodensystem der Elemente**
  - 3.1 Quantenmechanische Probleme in drei Dimensionen
  - 3.2 Das Wasserstoffatom
  - 3.3 Das Periodensystem der Elemente
  - 3.4 Chemische Bindungen
4. **Elektronen in Kristallen**
5. **Halbleiter**
6. **Quantenstatistik für Ladungsträger**
7. **Dotierte Halbleiter**
8. **Halbleiter im Nichtgleichgewicht**
9. **Der pn-Übergang**

Warum ist schon das Wasserstoffatom ein verdammt schwieriges System ?



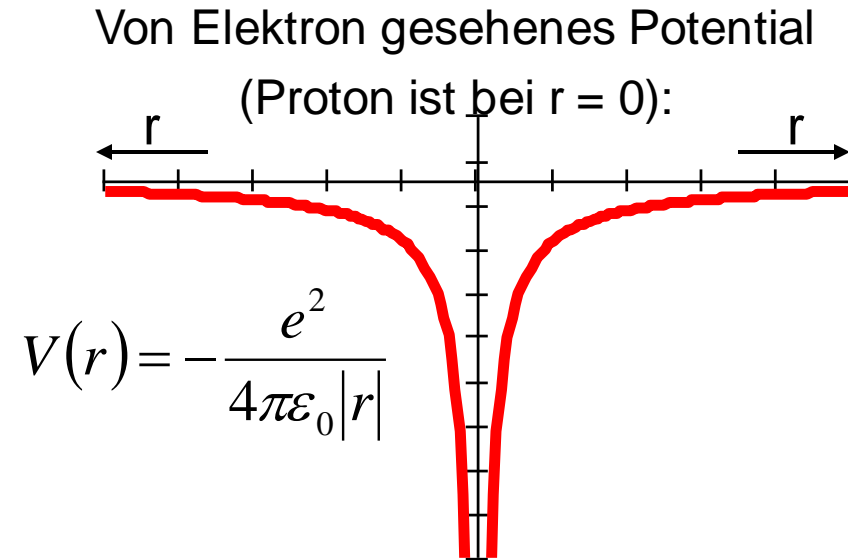
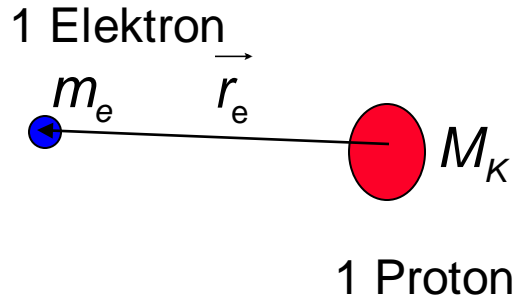
1. Problem: Es handelt sich um ein Zweiteilchenproblem !?

...das führt zunächst mal auf zwei gekoppelte Schrödinger-Gleichungen für Proton und Elektron.

aber:  $\text{Masse}_{\text{Proton}} = 1.672 \cdot 10^{-27} \text{kg}$      $\gg$      $\text{Masse (Elektron)} = 9.1 \cdot 10^{-31} \text{kg}$

Born-Oppenheimer-Näherung: Gegenüber der schnellen Elektronenbewegung kann die Kernbewegung zunächst vernachlässigt werden. Kernkoordinaten gehen dann als Parameter ein.

Elektron bewegt sich also im Potential des (festgehaltenen) Protons.



2. Problem: Das Coulombpotential separiert nicht in sowas wie

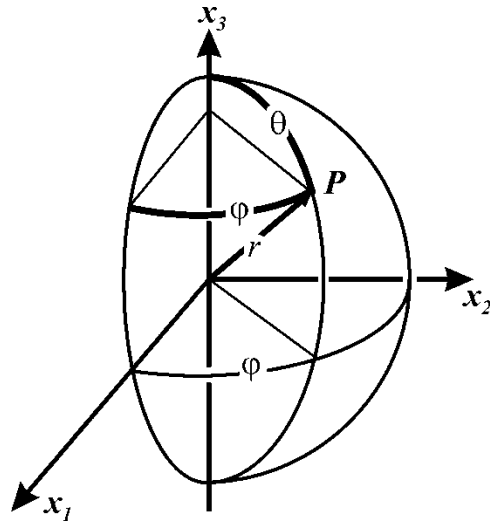
$$V(\vec{r}) = f_1(x) + f_2(y) + f_3(z)$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + V(\vec{r}) \right] \Psi(x, y, z) = W \Psi(x, y, z)$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right] \Psi(x, y, z) = W \Psi(x, y, z)$$

Für dieses radialsymmetrische Problem ist der Übergang zu Kugelkoordinaten sinnvoll:

$$\Psi(x, y, z) \text{ bzw. } \Psi(x_1, x_2, x_3) \rightarrow \Psi(r, \theta, \varphi)$$



$$x_1 = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$x_2 = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$x_3 = r \cos \theta$$

$$r = \sqrt{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2}$$

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} \longrightarrow \Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$

Dann lässt sich das Problem wieder separieren:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = f(r)g(\theta)h(\varphi)$$



Konzeptionell genau wie beim Quantenpunkt aber diesmal mathematisch viel komplizierter ergeben sich wieder Eigenfunktionen und Eigenwerte:

- mehrere mögliche Eigenfunktionen  $\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$  für einen Eigenwert  $W_n$ .  
entartete Zustände

- Nomenklatur:

$n = 1, 2, 3, \dots$  (Hauptquantenzahl)

oder K, L, M, ...

$l = 0, 1, 2, 3, \dots n - 1$  (Nebenquantenzahl, Drehimpulsquantenzahl)

oder s, p, d, f, ...

$m = -l, -l + 1, \dots l$  (Magnetquantenzahl)

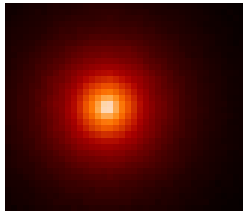
- z.B. für  $n = 2$  **vier** verschiedene Eigenfunktionen und damit **vier** verschiedene räumliche Elektronenverteilungen

( $l=0, m=0$ ;  $l=1, m=1$ ;  $l=1, m=0$ ;  $l=1, m=-1$ )

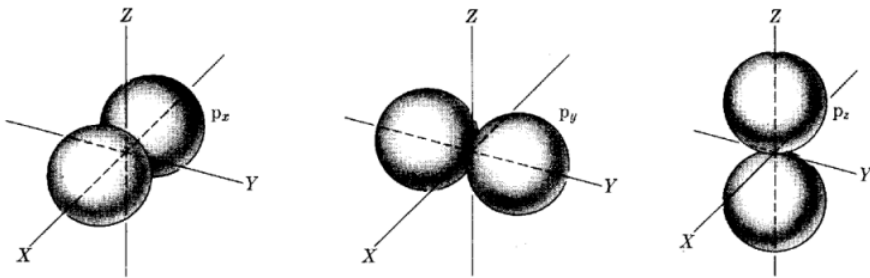
und damit insgesamt **acht** Elektronen

# H-Atom: Eigenfunktionen

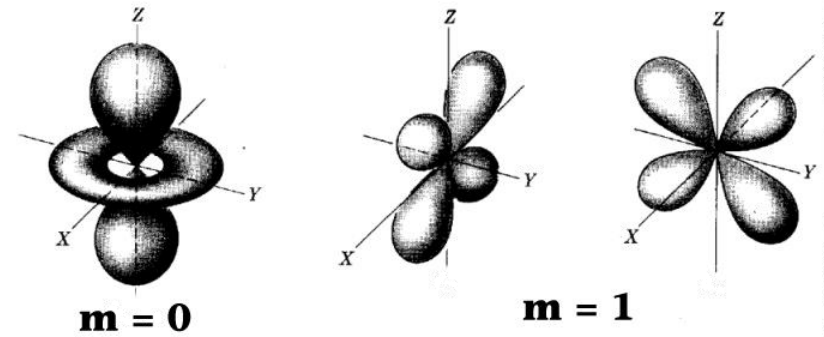
FE 5.26



s-Orbital

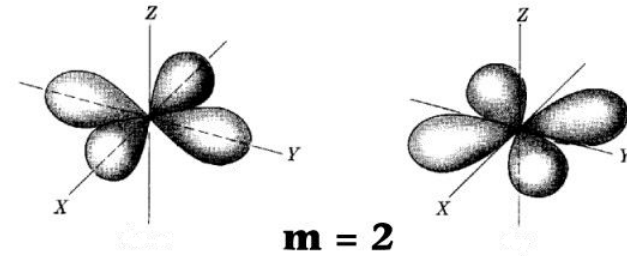


p-Orbitale



$m = 0$

$m = 1$



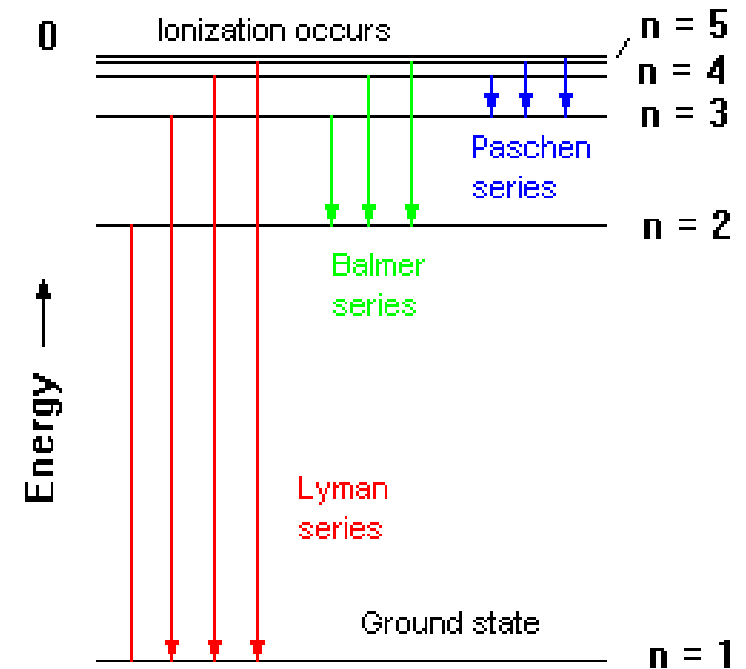
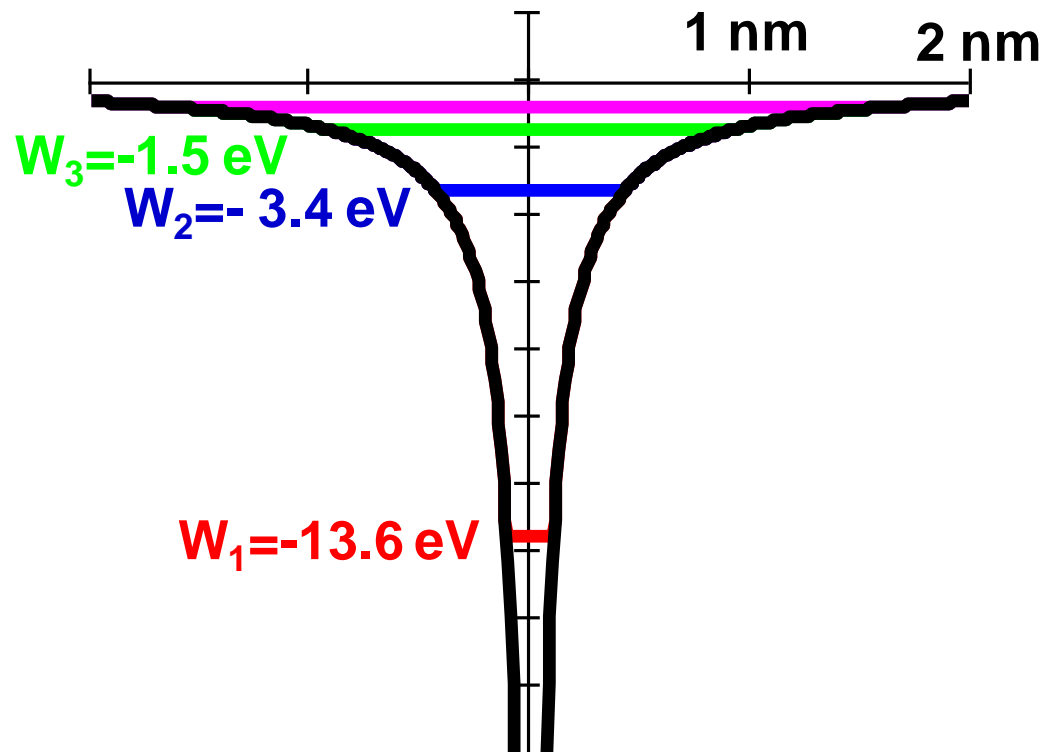
$m = 2$

d-Orbitale

# H-Atom: Eigenwerte

Wie beim Potentialtopf sind auch die Eigenwerte des H-Atoms diskret und hängen (näherungsweise) **nur** von der Hauptquantenzahl ab.

$$W_n = -\frac{Ry}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad Ry = -13.6 \text{ eV}$$

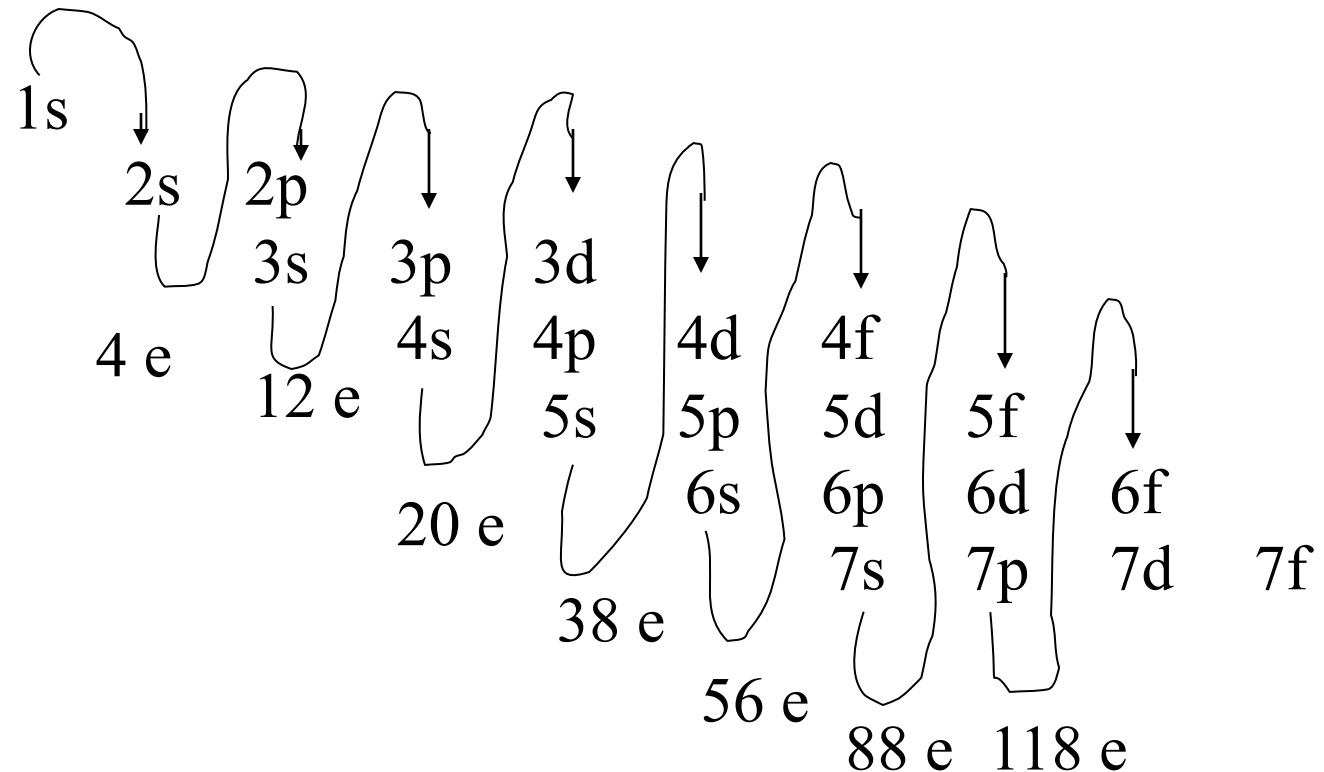


optische Übergänge beim Wasserstoff

1. **Grundlagen der Quantenmechanik**
2. **Elektronische Zustände**
3. **Vom Wasserstoffatom zum Periodensystem der Elemente**
  - 3.1 Quantenmechanische Probleme in drei Dimensionen
  - 3.2 Das Wasserstoffatom
  - 3.3 Das Periodensystem der Elemente
  - 3.4 Chemische Bindungen
4. **Elektronen in Kristallen**
5. **Halbleiter**
6. **Quantenstatistik für Ladungsträger**
7. **Dotierte Halbleiter**
8. **Halbleiter im Nichtgleichgewicht**
9. **Der pn-Übergang**

- in anderen Atomen ähnliche Wellenfunktionen (Orbitale)
- das Potential für die äußeren Elektronen wird durch die inneren abgeschirmt
- Beschreibung ebenfalls durch die „Quantenzahlen“  $n, l, m$
- wird u. U. sehr kompliziert, da die Elektronen miteinander wechselwirken

Besetzung erfolgt  
(fast) nach dem  
folgenden Schema:



Beschreibung der Elektronen erfolgt durch  
die Elektronenkonfigurationen:

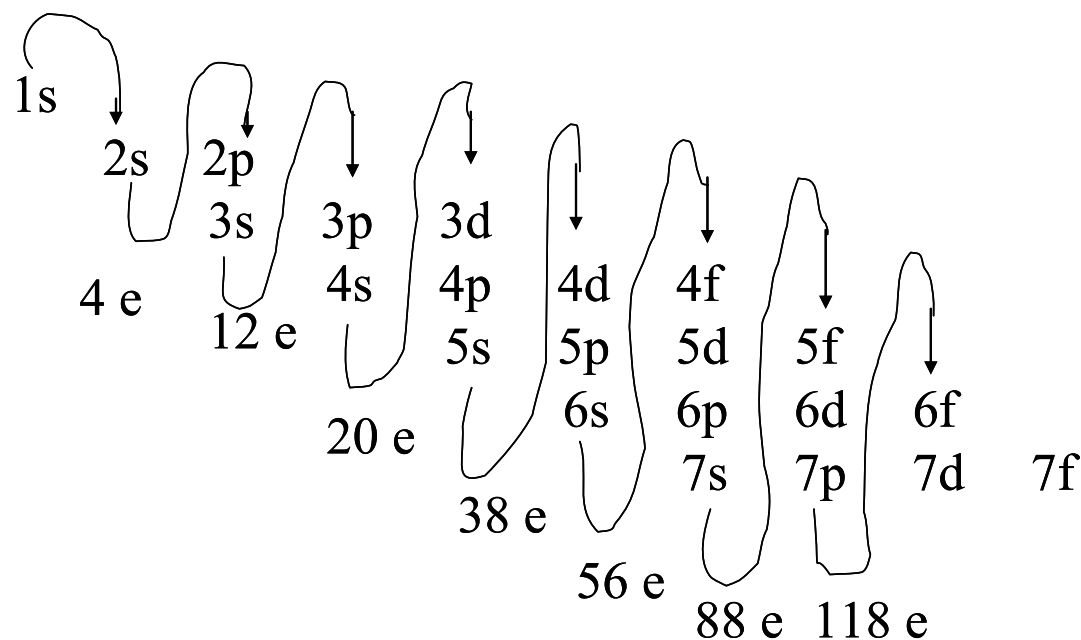
H (1e):  $1s^1$

He (2e):  $1s^2$

..

C (6e):  $1s^2 2s^2 2p^2$

Si (14e):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$



# Aufbau des Periodensystems

IA							0
1 H 1.008	II A	III A	IV A	V A	VIA	VII A	2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012	5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.30
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	81 Tl 204.37	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra 226.03						

Periode: gleiche Hauptquantenzahl

Gruppe: gleiche Anzahl an Außenelektronen  
(chemisch ähnlich, z.B. Metalle)