

# Festkörperphysik II

Wintersemester 2004/05

Manfred Sigrist  
Institut für Theoretische Physik HPZ G13  
Tel.: 01-633-2584  
Email: sigrist@itp.phys.ethz.ch

## Literatur:

- N.W. Ashcroft and N.D. Mermin: *Solid State Physics*, HRW International Editions, 1976.
- C. Kittel: *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenburg Verlag, 1983.
- C. Kittel: *Quantentheorie der Festkörper*, R. Oldenburg, 1970.
- O. Madelung: *Introduction to solid-state theory*, Springer 1981; auch in Deutsch in drei Bänden Festkörperphysik I-III, Springer.
- J.M. Ziman: *Prinzipien der Festkörpertheorie*, Verlag Harri Deutsch, 1975.
- M.P. Marder: *Condensed Matter Physics*, John Wiley & Sons, 2000.
- G. Grosso & G.P. Parravicini: *Solid State Physics*, Academic Press, 2000.
- viele spezialisierte Bücher.

# Inhaltsverzeichnis

Einleitung . . . . .	4
<b>1 Elektronen im periodischen Kristall</b>	<b>7</b>
1.1 Bloch-Zustände der Elektronen im Kristall . . . . .	7
1.1.1 Kristall-Symmetrie . . . . .	7
1.1.2 Bloch-Theorem . . . . .	8
1.2 Fast freie Elektronen . . . . .	9
1.3 Symmetrie-Eigenschaften der Bandstruktur . . . . .	11
1.4 Spin und Bandstruktur . . . . .	15
1.5 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Entwicklung - effektive Massen . . . . .	16
1.6 Bandstrukturen - Näherungsmethoden . . . . .	18
1.6.1 Pseudopotential . . . . .	19
1.6.2 APW-Methode (augmented plane wave) . . . . .	21
1.7 Starkgebundene Elektronen und die Wannier-Funktionen . . . . .	22
1.8 Metalle und Halbleiter . . . . .	23
<b>2 Halbleiter</b>	<b>25</b>
2.1 Bandstruktur der Elemente der Gruppe IV . . . . .	25
2.1.1 Kristall- und Bandstruktur . . . . .	25
2.1.2 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ - oder effektive Massen-Näherung . . . . .	27
2.2 Eigenschaften der Elektronen und elementare Anregungen . . . . .	28
2.2.1 Elektron-Loch-Anregung . . . . .	28
2.2.2 Exzitonen . . . . .	29
2.3 Optische Eigenschaften . . . . .	32
2.4 Störstellen im Halbleiter . . . . .	35
2.5 Halbleiter-Bauelemente . . . . .	36
2.5.1 pn-Kontakte als Dioden . . . . .	36
2.5.2 Halbleiter-Dioden und Licht . . . . .	37
2.5.3 MOSFET . . . . .	38
<b>3 Metalle - Eigenschaften eines wechselwirkenden Elektronengases</b>	<b>40</b>
3.1 Jellium-Modell des Metalls . . . . .	40
3.2 Ladungsanregungen - Dielektrizitätsfunktion . . . . .	43
3.2.1 Störungstheorie und Lindhard-Funktion . . . . .	43
3.2.2 Kollektive Anregung - Plasma-Resonanz . . . . .	45
3.2.3 Abschirmeffekte . . . . .	47
3.3 Gitterschwingungen - Phononen im Metall . . . . .	49
3.3.1 Schwingungen des isotropen elastischen Mediums . . . . .	49
3.3.2 Phononen im Metall . . . . .	51
3.3.3 Peierls-Instabilität in einer Dimension . . . . .	52
3.3.4 Phononen und die Dielektrizitätskonstante . . . . .	54
3.4 Fermifläche - de Haas-van Alphen-Effekt . . . . .	56
3.4.1 Landau-Niveaus . . . . .	56

3.4.2	Oszillationen der Magnetisierung . . . . .	57
3.4.3	Onsager-Gleichung . . . . .	58
<b>4</b>	<b>Landau Theorie der Fermiflüssigkeiten</b>	<b>60</b>
4.1	Lebensdauer eines Quasiteilchens . . . . .	60
4.2	Landau'sche Theorie der Fermiflüssigkeiten . . . . .	62
4.2.1	Spezifische Wärme und Zustanddichte . . . . .	63
4.2.2	Kompressibilität . . . . .	64
4.2.3	Spin-Suszeptibilität . . . . .	65
4.2.4	Effektive Masse . . . . .	65
4.2.5	Stabilität der Fermiflüssigkeit . . . . .	66
4.3	Einfache mikroskopische Betrachtung . . . . .	67
4.3.1	Landau-Parameter . . . . .	67
4.3.2	Unstetigkeit in der Verteilungsfunktion . . . . .	69
<b>5</b>	<b>Transport in Metallen</b>	<b>71</b>
5.1	Elektrische Leitfähigkeit . . . . .	71
5.2	Transport-Gleichungen und Relaxationszeit . . . . .	72
5.2.1	Boltzmann-Gleichung . . . . .	72
5.2.2	Drude-Form . . . . .	74
5.2.3	Relaxationszeit . . . . .	75
5.3	Streuung an Verunreinigungen . . . . .	76
5.3.1	Potentialstreuung . . . . .	76
5.3.2	Resonante Streuung - Kondo-Effekt . . . . .	77
5.4	Elektron-Phonon-Wechselwirkung . . . . .	78
5.5	Elektron-Elektron-Streuung . . . . .	81
5.6	Matthiessen'sche Regel . . . . .	81
5.7	Allgemeine Transportkoeffizienten . . . . .	82
5.7.1	Erweiterte Boltzmann-Gleichung und das Wiedemann-Franz-Gesetz . . . . .	82
5.7.2	Thermoelektrischer Effekt . . . . .	84
<b>6</b>	<b>Magnetismus in Metallen</b>	<b>86</b>
6.1	Stoner Instabilität . . . . .	87
6.1.1	Stoner-Modell in der Molekularfeld-Näherung . . . . .	87
6.1.2	Stoner-Instabilität . . . . .	88
6.1.3	Spinsuszeptibilität für $T > T_C$ . . . . .	91
6.2	Allgemeine Spinsuszeptibilität und magnetische Instabilitäten . . . . .	91
6.2.1	Allgemeine dynamische Spinsuszeptibilität . . . . .	91
6.2.2	Instabilität bei endlichem Wellenvektor $\vec{q}$ . . . . .	93
6.2.3	Bandstruktur-Eigenschaften . . . . .	94
6.3	Stoner-Anregungen . . . . .	95
<b>7</b>	<b>Mott-Isolatoren und Magnetismus lokalisierter Momente</b>	<b>98</b>
7.1	Mott-Übergang . . . . .	99
7.1.1	Hubbard-Modell . . . . .	99
7.1.2	Isolierender Zustand . . . . .	100
7.1.3	Metallischer Zustand . . . . .	101
7.1.4	Fermiflüssigkeitseigenschaften des metallischen Zustandes . . . . .	103
7.2	Mott-Isolator als Quanten-Spin-System . . . . .	104
7.2.1	Effektive Hamilton-Operator . . . . .	104
7.2.2	Molekularfeld-Näherung des Antiferromagneten . . . . .	106
7.3	Kollektive Spinanregungen - Spinwellen des Antiferromagneten . . . . .	107

<b>8</b>	<b>Supraleitung</b>	<b>110</b>
8.1	London-Theorie . . . . .	111
8.1.1	Abschirmung - London-Gleichung . . . . .	112
8.1.2	Persistente Ströme . . . . .	113
8.2	Ginzburg-Landau-Theorie . . . . .	114
8.2.1	Ordnungsparameter . . . . .	114
8.2.2	Ginzburg-Landau-Gleichungen . . . . .	115
8.2.3	Flussquantisierung . . . . .	116
8.3	Zwei Typen von Supraleitern - die gemischte Phase . . . . .	117
8.3.1	Oberes kritisches Feld . . . . .	117
8.3.2	Der Wirbel und das untere kritische Feld . . . . .	118

## Einleitung

Die Festkörperphysik, auch Physik der kondensierten Materie genannt, gehört zu den aktivsten und vielfältigsten Gebieten der modernen Physik, die sich nach der Entdeckung der Quantenmechanik entwickelt haben. Sie befasst sich mit Fragen, die von fundamentalen bis hin zu anwendungsbezogenen Fragen der Eigenschaften von Materialien oder Systemen mit sehr vielen Freiheitsgraden reichen. Entsprechend fazetenreich sind die Fragestellungen und machen das Festkörperphysik den gegenwärtig grössten Bereich der Physik, der seit seiner Entstehung die wohl grössten technologischen Veränderungen in den Industrialisierten Ländern hervorgebracht hat.

Kondensierte Materie oder feste Körper bestehen aus atomaren Kernen(Ionen), die sich meist in regulären (elastischen) Gittern anordnen und Elektronen. Die Beschreibung eines solchen Systems macht nur innerhalb der Quantenmechanik wirklich Sinn. Wir führen dazu den Hamilton-Operator für die Kerne und Elektronen ein.

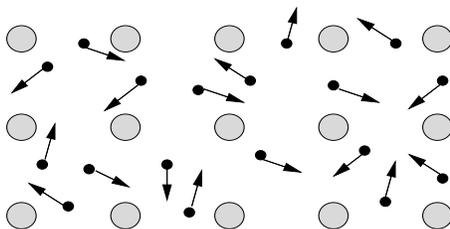


Abb. 0.1

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_K + \hat{H}_{K-e} \tag{1}$$

mit

$$\hat{H}_e = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|} \quad (2)$$

$$\hat{H}_K = \sum_j \frac{\hat{P}_j^2}{2M_j} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{|\vec{R}_j - \vec{R}_{j'}|} \quad \text{und} \quad \hat{H}_{K-e} = - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|}$$

wobei  $\hat{H}_e$  ( $\hat{H}_K$ ) die Dynamik der Elektronen (Kerne) und ihre gegenseitige Wechselwirkung und  $\hat{H}_{K-e}$  gibt die Wechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen beschreibt. Ferner ist

$m$	freie Elektronenmasse	$9.1094 \times 10^{-31}$ kg
$e$	Elementarladung	$1.6022 \times 10^{-19}$ As
$M_j$	Masse des $j$ -ten Kerns	$\sim 10^3 - 10^4 \times m$
$Z_j$	Ladungszahl des $j$ -ten Kerns	

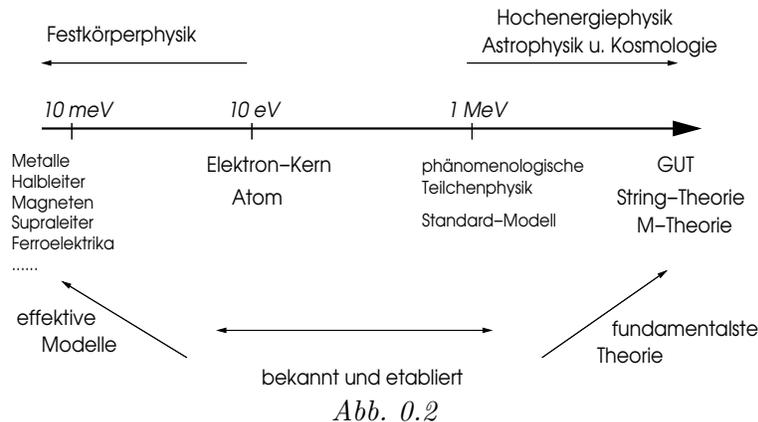
Die charakteristischen Skalen, die wir von atomaren oder molekularen Systemen her kennen, sind

Länge: Bohr-Radius	$a_B = \hbar^2 / m e^2 \approx 0.5 \times 10^{-10}$ m
Energie: Hartree	$e^2 / a_B = m e^4 / \hbar^2 = m c^2 \alpha^2 \approx 27$ eV = 2 Ry

mit  $\alpha = e^2 / \hbar c = 1/137$  als Feinstruktur-Konstante. Wir sehen, dass die Energieskala "Hartree" viel kleiner ist als die relativistische Ruheenergie des Elektrons ( $\sim 0.5$  MeV), die jedoch in der Teilchenphysik als klein angesehen wird. In den höchsten Höhen der modernen Hochenergie-Physik stösst man heutzutage zur Planck'schen-Skala vor, eine Energie- bzw. Längenskala, bei der selbst die Gravitation nicht mehr ohne Quanteneffekte beschreibbar ist:

$$E_{\text{Planck}} = c^2 \sqrt{\frac{\hbar c}{G}} \sim 10^{19} \text{ GeV} \quad l_{\text{Planck}} = \sqrt{\frac{\hbar G}{c^3}} \sim 1.6 \times 10^{-35} \text{ m} \quad (3)$$

wobei  $G = 6.673 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-2}$  die Gravitationskonstante ist. Hier setzt die GUT (Grand Unified Theory) und die String-Theorie an. Dabei geht es weder um die Beschreibung der Elektronen noch der Kerne, sondern um die Entdeckung der fundamentalsten Theorie.



Im Gegensatz dazu steht die Festkörperphysik. Hier suchen wir nach der Physik die sich bei der Energieskala der Raumtemperatur oder tiefer ergibt. Dies bedeutet

$$E = k_B T \Rightarrow 300 \text{ K} \rightarrow 0.03 \text{ eV} = 30 \text{ meV} \quad (4)$$

und die Längenskalen werden durch die physischen Ausdehnung der Materialien oder der Wellenfunktionen der Elektronen gegeben. Die Blickrichtung ist folglich anders als in der Hochenergiephysik.

Die Hochenergie-Physik besitzt eine sehr erfolgreich Phänomenologie im Standard-Modell für ihren Niederenergiebereich und sucht folglich die fundamentale Hochenergie-Theorie. Dagegen ist die Situation in der Festkörperphysik gerade umgekehrt. Der Hamilton-Operator (1,2) stellt hier gerade die Hochenergie-Theorie dar, während wir die Niederenergie-Eigenschaften mittels geeignet reduzierter, sogenannten effektiver Theorien (Phänomenologien) suchen. Der Schritt in beide Richtungen ist absolut nicht trivial.

Die Festkörperphysik stellt sich die Aufgabe eine Vielzahl von sehr unterschiedlichen Zuständen der Kondensierten Materie zu verstehen und zu beschreiben. Dies beinhalten verschiedene Metalle, Halbleiter oder Isolatoren. Phänomene wie Magnetismus, Supraleitung, Ferroelektrizität, Ladungsordnungsübergänge oder der Quanten-Hall-Effekt gehören auch dazu. All diese Zustände und Phänomene haben einen gemeinsamen Ursprung: Elektronen, die untereinander und mit den Kernen Coulomb-wechselwirken. Die Hamilton-Formulierung (1) erlaubt es jedoch in den meisten Fällen nicht, mit vernünftigem Aufwand bis zu diesen Phänomenen vorzustoßen. Die Reduktion zu effektiven Theorien ist daher ein wichtiger Weg.

Einerseits ist das Ziel den Grundzustand eines Systems zu charakterisieren. Messbare Eigenschaften werden jedoch durch die angeregten Zustände bestimmt. Dabei taucht immer wieder das Konzept der Elementaranregungen auf. Berühmte Beispiele sind die Landau'schen Quasiteilchen einer Fermiflüssigkeit, die Phononen der Ionengitterschwingungen oder die Magnonen eines Ferromagneten. Damit wird der Grundzustand zu einem effektiven Vakuum in Sinne der zweiten Quantisierung, in dem Anregungen mit Teilchen-Charakter erzeugt werden können. Dieses Vakuum entspricht z.B. einem gefüllten Fermi-See oder einem Zustand mit spontan gebrochener Symmetrie, wie etwa der Ferromagnet oder der Supraleiter.

In dieser Vorlesung geht es darum einige wesentliche Konzepte dieser Art einzuführen. Dabei wollen wir ein möglichst breites Feld von Grundzuständen abdecken. Angefangen mit der Theorie von Metallen und Halbleitern, gehen wir über zu den Magneten und Mott-Isolatoren und schliesslich zu den Supraleitern.

# Kapitel 1

## Elektronen im periodischen Kristall

In diesem ersten Kapitel beschäftigen wir uns mit den ausgedehnten Elektronen in einem regulären Gitter der Ionenrümpfe. Dies führt auf Energiebänder, die bestimmend für die qualitativen Eigenschaften eines Festkörpers sind. Insbesondere lassen sich damit Metalle, Isolatoren oder Halbleiter unterscheiden.

Bei unseren folgenden Betrachtungen wollen wir zunächst sowohl die Wechselwirkung der Elektronen untereinander als auch die Beweglichkeit der Ionen ausser Acht lassen. Diese Vereinfachung führt auf eine Einteilchenbeschreibung, für die wir das Bloch'sche Theorem anwenden können.

### 1.1 Bloch-Zustände der Elektronen im Kristall

#### 1.1.1 Kristall-Symmetrie

Wir gehen also von einem perfekten Kristall von Ionen aus. Die Kristallstrukturen werden durch ihre *Raumgruppe*  $\mathcal{R}$  charakterisiert, deren es 230 verschiedene gibt. Die Elemente der Raumgruppe beinhalten Translationen, Drehungen, Inversionen und deren Kombinationen. Die Translationen können durch ein Basis-Set von primitiven Translationsvektoren dargestellt werden,  $\{\vec{a}_i\}$ , die das Gitter invariant lassen. Eine Verschiebung um einen dieser Vektoren bringt uns zu einer benachbarten Einheitszelle des Gitters. Eine beliebige Translation, die das Gitter auf sich abbildet, ist als eine Linearkombination dieser Basis darstellbar:

$$\vec{a} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (1.1)$$

Eine allgemeine Symmetrietransformation, inklusive der anderen Elemente der Raumgruppe, kann in der Wigner'schen Notation geschrieben werden:

$$\vec{r}' = g\vec{r} + \vec{a} = \{g|\vec{a}\}\vec{r} \quad \text{mit } g : \text{Drehung, Spiegelung oder Inversion} . \quad (1.2)$$

Die Elemente  $g$  bilden die sogenannten erzeugenden *Punktgruppe*  $\mathcal{P}$ , wovon es 32 gibt. Damit gibt es:

$$\begin{aligned} \text{einfache Translationen:} & \quad \{E|\vec{a}\} \\ \text{Drehung, Spiegelung, Inversion} & \quad \{g|\vec{0}\} \\ \text{Schraubung, Gleitspiegelung} & \quad \{g|\vec{a}\} \end{aligned} \quad (1.3)$$

wobei  $E$  das Einheitselement von  $\mathcal{P}$  ist. Diese Symmetrie-Operationen bilden eine Gruppe mit:

$$\begin{aligned} \{E|\vec{0}\} : & \quad \text{Einheitselement} \\ \{g|\vec{a}\}^{-1} = \{g^{-1}|-g^{-1}\vec{a}\} & \quad \text{Inverses} \\ \{g|\vec{a}\}\{g'|\vec{a}'\} = \{gg'|\vec{a}' + \vec{a}\} & \quad \text{Multiplikation} \end{aligned} \quad (1.4)$$

und die Multiplikation ist assoziativ. Diese Gruppe ist im allgemeinen nicht abel'sch, d.h. die Gruppenelemente kommutieren nicht. Die Translationsgruppe  $\{E|\vec{a}\}$  ist aber eine abel'sche Untergruppe. Die Elemente  $g \in \mathcal{P}$  bilden nicht zwangsläufig eine Untergruppe der Raumgruppe, da gewisse Elemente nur zusammen mit Translationen eine Symmetrie-Operation bilden (Schraubung oder Gleitspiegelung). Dennoch gilt:

$$\{g|\vec{a}\}\{E|\vec{R}\}\{g|\vec{a}\}^{-1} = \{E|g\vec{R}\} \quad (1.5)$$

Falls  $\mathcal{P}$  eine Untergruppe von  $\mathcal{R}$  ist, dann nennt man  $\mathcal{R}$  *symmorph*. Diese Raumgruppe enthält nur primitive Translationen  $\{E|\vec{a}\}$ . Die 14 Bravais-Gitter sind symmorph.

### 1.1.2 Bloch-Theorem

Wir betrachten die Gitter-Translationen  $\hat{T}_{\vec{a}}$ , unter denen der Hamilton-Operator invariant bleibt. Das heisst  $\hat{T}_{\vec{a}}$  kommutiert mit  $\mathcal{H}_e + \mathcal{H}_{ie}$ , weil das Ionen-Potential diese (diskrete) Translationssymmetrie induziert:

$$[\hat{T}_{\vec{a}}, \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_{ie}] = 0 \quad (1.6)$$

wobei

$$\mathcal{H}_{ie} = \sum_s \int d^3r V(\vec{r}) \hat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}) \hat{\Psi}_s(\vec{r}) = \sum_{s,j} \int d^3r \frac{-e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_j|} \hat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}) \hat{\Psi}_s(\vec{r}) \quad (1.7)$$

mit  $\vec{R}_j$  als Ionen-Positionen auf dem regulären Gitter.  $\hat{\Psi}_s(\vec{r})$  ist der Feldoperator des Elektrons in der Formulierung der zweiten Quantisierung. Es gilt also  $V(\vec{r} + \vec{a}) = V(\vec{r})$  für alle Gittertranslationen  $\vec{a}$ .

Wir vernachlässigen die Wechselwirkung der Elektronen untereinander, wie sie im allgemeinen in  $\mathcal{H}_e$  enthalten ist und untersuchen das Einteilchenproblem, d.h.:

$$\mathcal{H}_e + \mathcal{H}_{ie} \rightarrow \mathcal{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{r}) \quad (1.8)$$

Auch  $\mathcal{H}_0$  kommutiert mit  $\hat{T}_{\vec{a}}$ . Das Bloch-Theorem sagt aus, dass die stationären Elektronenzustände von  $\mathcal{H}_0$  auch Eigenzustände von  $\hat{T}_{\vec{a}}$  sind mit Eigenwerten auf dem Einheitskreis der komplexen Ebene. Wir machen den Bloch'schen Ansatz

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad \hat{T}_{\vec{a}} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{a}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.9)$$

was bedeutet, dass die Blochfunktion  $u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{a})$  periodisch ist ( $\Omega$ : Volumen). Die Energieeigenwerte ergeben sich aus

$$\mathcal{H}_0 \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon_{n,\vec{k}} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.10)$$

wobei  $n$  ein Bandindex ist und  $\vec{k}$  als Pseudoimpuls (Wellenvektor) bezeichnet wird. Man beachte, dass der Eigenwert von  $\hat{T}_{\vec{a}}$ ,  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}}$ , eine Periodizität im  $\vec{k}$ -Raum impliziert. Es gibt die reziproken Gittervektoren  $\vec{G}$ , für die gilt  $e^{i(\vec{k} + \vec{G})\cdot\vec{a}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}}$ . Eine mögliche Basis der reziproken Gittervektoren folgt aus der Beziehung:

$$e^{i\vec{G}_j \cdot \vec{a}_i} = 1 \quad \Leftrightarrow \quad \vec{G}_j \cdot \vec{a}_i = 2\pi \delta_{ij} \quad (1.11)$$

Damit definiert man die Brillouin-Zone: ausgehend von  $\vec{k} = 0$  legt man senkrechte Ebenen durch den Mittelpunkt der Verbindungslinien zu den nächsten (und übernächsten) reziproken Gitterpunkten (durch  $\{\vec{G}_i\}$  aufgespannt). Die so begrenzte Zelle ist die erste Brillouin-Zone. In einer Dimension entspricht das ganz einfach dem Bereich zwischen  $\vec{k} = -\pi/a$  und  $+\pi/a$  ( $a$ : Gitterkonstante).

Die Bloch'sche Gleichung ist die Wellengleichung für die periodische Funktion  $u_{\vec{k}}$  und lautet

$$\left\{ \frac{(\hat{\vec{p}} + \hbar \vec{k})^2}{2m} + V(\vec{r}) \right\} u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon_{\vec{k}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.12)$$

wobei wir den Bandindex unterdrückt haben. Diese Gleichung folgt aus der Beziehung

$$\hat{\vec{p}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} (\hat{\vec{p}} + \hbar \vec{k}) \quad (1.13)$$

Wir können  $\mathcal{H}_0$  um die Spin-Bahn-Kopplung erweitern. Diese relativistische Korrektur führt einfach zu einem zusätzlichen Term

$$\mathcal{H}'_0 = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + V(\vec{r}) + \frac{1}{4m^2 c^2} \left\{ \vec{\sigma} \times \vec{\nabla} V(\vec{r}) \right\} \cdot \hat{\vec{p}} \quad (1.14)$$

wobei  $\vec{\sigma}$  die Pauli-Spin-Matrizen bezeichnet:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (1.15)$$

Die Bloch-Gleichung ist

$$\left\{ \frac{(\hat{\vec{p}} + \hbar \vec{k})^2}{2m} + V(\vec{r}) + \frac{1}{4m^2 c^2} (\vec{\sigma} \times \vec{\nabla} V(\vec{r})) \cdot (\hat{\vec{p}} + \hbar \vec{k}) \right\} u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon_{\vec{k}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.16)$$

Die Zustände sind nicht mehr Eigenzustände des Spins, sondern haben eine Pseudospinorform

$$u_{\vec{k}, \pm}(\vec{r}) = \chi_{\vec{k}, \pm \uparrow}(\vec{r}) |\uparrow\rangle + \chi_{\vec{k}, \pm \downarrow}(\vec{r}) |\downarrow\rangle \quad (1.17)$$

wobei  $\sigma_z |\uparrow\rangle = +|\uparrow\rangle$  und  $\sigma_z |\downarrow\rangle = -|\downarrow\rangle$ . Der Index  $+$  und  $-$  kann zum Beispiel mit Hilfe der adiabatischen Einschalten der Spin-Bahn-Kopplung verstanden werden, so dass  $+$  aus  $|\uparrow\rangle$  und  $-$  aus  $|\downarrow\rangle$  entsteht.

## 1.2 Fast freie Elektronen

Die konkrete Berechnung von  $\epsilon_{n, \vec{k}}$  kann numerisch sehr effizient durchgeführt werden. Wir wollen zunächst eine vereinfachte Methode betrachten, durch die wir einige Aspekte der Bandstruktur eines Kristalls verstehen können. Für den Augenblick vernachlässigen wir die Spin-Bahn-Wechselwirkung. Das periodische Potential lässt sich in folgender Weise entwickeln:

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad \text{mit} \quad V_{\vec{G}} = \frac{1}{\Omega} \int_{EZ} d^3r V(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (1.18)$$

wobei die Summe über alle reziproken Gittervektoren und das Integral über eine Gitter-Einheitszelle (EZ) führt. Wir nehmen an, dass das Gitter Inversionsymmetrie besitzt, d.h.  $V(\vec{r}) = V(-\vec{r})$  so dass  $V_{\vec{G}} = V_{-\vec{G}}$ .

In analoger Weise entwickeln wir die Blochfunktion:

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}. \quad (1.19)$$

Mit diesem Ansatz und (1.18) gehen wir in die Blochgleichung (1.12) und erhalten das folgende System von Gleichungen

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2 - \epsilon_{\vec{k}} \right) c_{\vec{G}} + \sum_{\vec{G}'} V_{\vec{G} - \vec{G}'} c_{\vec{G}'} = 0 \quad (1.20)$$

Dies erfordert die Suche der Eigenwerte einer unendlich dimensionalen Matrix. Wir machen eine Vereinfachung, indem wir annehmen, dass die periodische Modulation des Potentials schwach ist. Dann gehen wir davon aus, dass  $c_{\vec{0}} \approx 1$  und

$$c_{\vec{G}} = O(2mV_{\vec{G}}/\hbar^2|\vec{G}|^2) \ll 1. \quad (1.21)$$

Damit finden wir sofort die approximative Lösung

$$c_{\vec{G}} = -\frac{2mV_{\vec{G}}}{\hbar^2\{(\vec{k} + \vec{G})^2 - \vec{k}^2\}} \quad (1.22)$$

Die Struktur ist ähnlich wie die Störungskorrektur zweiter Ordnung in der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie. Dies geht solange gut, als der Nenner nicht allzu klein wird. Im Bereich  $(\vec{k} + \vec{G})^2 \approx \vec{k}^2$  müssen wir entartete Störungsrechnung durchführen. Exakte Entartung finden wir für  $\vec{k} = -\vec{G}/2$ , d.h. an einer Brillouin-Zonengrenze oder im Zentrum der Zone. In der Nähe dieser Punkte müssen wir die folgende Säkulargleichung lösen

$$\text{Det} \begin{bmatrix} \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} - E & V_{\vec{G}} \\ V_{\vec{G}}^* & \frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{G})^2}{2m} - E \end{bmatrix} = 0 \quad (1.23)$$

Die Energie ist dann

$$E = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k}^2 + (\vec{k} + \vec{G})^2) \pm \sqrt{\left[ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k}^2 - (\vec{k} + \vec{G})^2) \right]^2 + 4|V_{\vec{G}}|^2} \right\} \quad (1.24)$$

Dies führt auf die sogenannte Niveau-Abstossung. Direkt auf den Punkten  $\vec{k} = -\vec{G}/2$  gilt

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\vec{G}^2}{4} \pm |V_{\vec{G}}| \quad \text{mit} \quad u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{2}{\Omega}} \begin{cases} \sin \frac{\vec{G} \cdot \vec{r}}{2} & + \text{ anti-bonding} \\ \cos \frac{\vec{G} \cdot \vec{r}}{2} & - \text{ bonding} \end{cases} \quad (1.25)$$

Am einfachsten kann man dieses Verhalten im eindimensionalen regulären Gitter illustrieren. Jedoch lässt sich dies Näherung in jedem Gitter durchführen. In Abb. 1.1 stellt die schattierte Region die 1. Brillouin-Zone dar. Das parabolische Band (gestrichelte Linie) der freien Elektronen repetiert sich um das Zentrum jeder Brillouin-Zone, so dass Bandüberschneidungen zustandekommen.

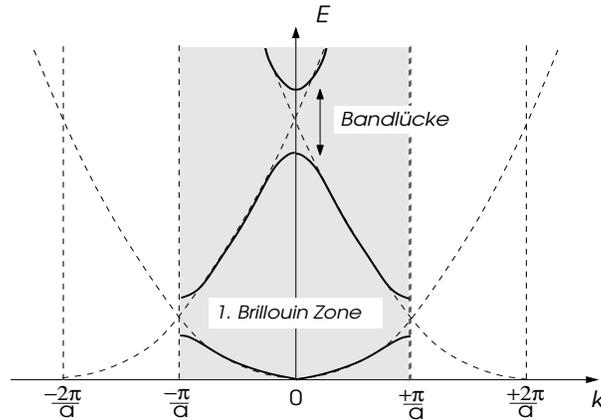


Abb. 1.1

Das periodische Potential führt zu einer *Hybridisierung* der Zustände der verschiedenen parabolischen Bänder und zu deren Aufspaltung im Zonenzentrum und an der Grenze, was schliesslich zu Energielücken führt, d.h. zu verbotenen Energiebereichen. Innerhalb der 1. Brillouin-Zone können wir für jeden  $\vec{k}$ -Punkt die Energiewerte unabhängig ermitteln und erhalten ein diskretes Set von Energiewerten, die je einem Band entsprechen.

### 1.3 Symmetrie-Eigenschaften der Bandstruktur

Es gibt gewisse Eigenschaften der Energiebänder in der Brillouin-Zone, die sich aus den Symmetrien der Raumgruppe ergeben. Betrachten wir zunächst die Funktionsweise eines Raumgruppenelements  $\{g|\vec{a}\}$  auf eine Bloch-Wellenfunktion. Den entsprechenden Operator bezeichnen wir mit  $\widehat{S}_{\{g|\vec{a}\}}$  mit  $[\widehat{S}_{\{g|\vec{a}\}}, \mathcal{H}_0] = 0$ .

$$\widehat{S}_{\{g|\vec{a}\}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(\{g|\vec{a}\}\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(g\vec{r} + \vec{a}) \quad (1.26)$$

Wie verhält sich diese Funktion unter der Translation  $\widehat{T}_{\vec{a}'} = \{E|\vec{a}'\}$ ?

$$\begin{aligned} \widehat{T}_{\vec{a}'}\widehat{S}_{\{g|\vec{a}\}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \widehat{S}_{\{g|\vec{a}\}}\widehat{T}_{g\vec{a}'}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \widehat{S}_{\{g|\vec{a}\}}e^{i\vec{k}\cdot g\vec{a}'}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \\ &= \widehat{S}_{\{g|\vec{a}\}}e^{ig^{-1}\vec{k}\cdot\vec{a}'}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{ig^{-1}\vec{k}\cdot\vec{a}'}\widehat{S}_{\{g|\vec{a}\}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}). \end{aligned} \quad (1.27)$$

Das bedeutet, dass

$$\widehat{S}_{\{g|\vec{a}\}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \lambda_{\{g|\vec{a}\}}\psi_{g^{-1}\vec{k}}(\vec{r}) \quad \text{mit} \quad |\lambda_{\{g|\vec{a}\}}|^2 = 1 \quad (1.28)$$

oder in Dirac-Notation

$$\widehat{S}_{\{g|\vec{a}\}}|\vec{k}\rangle = \lambda_{\{g|\vec{a}\}}|g^{-1}\vec{k}\rangle \quad (1.29)$$

bis auf einen Phasenfaktor entspricht die Operation von  $\{g|\vec{a}\}$  die Rotation von  $\vec{k}$  nach  $g^{-1}\vec{k}$ . Es ist damit leicht zu sehen, dass

$$E(g^{-1}\vec{k}) = \langle g^{-1}\vec{k}|\mathcal{H}_0|g^{-1}\vec{k}\rangle = \langle \vec{k}|\widehat{S}_{\{g|\vec{a}\}}^{-1}\mathcal{H}_0\widehat{S}_{\{g|\vec{a}\}}|\vec{k}\rangle = \langle \vec{k}|\mathcal{H}_0|\vec{k}\rangle = E(\vec{k}) \quad (1.30)$$

Daher gibt es in der Brillouin-Zone zu einem gegebenen  $\vec{k}$  einen Stern von äquivalenten  $g\vec{k}$  mit derselben Bandenergie.

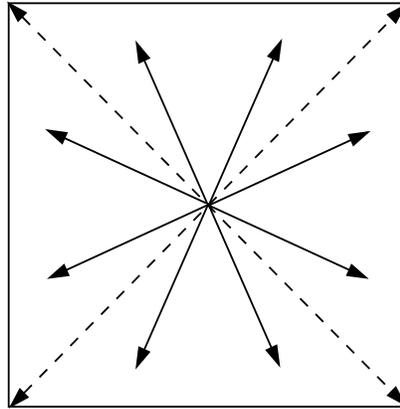


Abb. 1.2

Für einen allgemeinen Punkt  $\vec{k}$  ist die Zahl der Sternzacken gleich der der Punktgruppenelemente. Wenn wir uns aber auf eine Symmetrielinie befinden oder auf dem Brillouinzonrand, dann gibt es nur noch eine Untergruppe von Elementen, die den Vektor  $\vec{k}$  verändern und die Zahl der Zacken ist entsprechend kleiner. Falls die Punktgruppe die Inversion enthält gilt auch immer, dass  $-\vec{k}$  im Stern enthalten ist. Damit finden wir folgenden einfachen Relationen:

$$E_n(\vec{k}) = E_n(g\vec{k}), \quad E_n(\vec{k}) = E_n(-\vec{k}), \quad E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k} + \vec{G}). \quad (1.31)$$

Als nächstes betrachten wir die Situation der Bänder auf Symmetrie-Punkten oder -Linien. Als erstes Beispiel nehmen wir das Zentrum der Brillouin-Zone, normalerweise  $\Gamma$ -Punkt genannt. Der Einfachheit halber betrachten wir einfach kubisches Gitter. Das unterste Band, das durch den  $\Gamma$ -Punkt geht (mit Energie  $E_0 = 0$ , gehört zur Parabel, die in der ersten Brillouin-Zone zentriert ist, ist daher nicht entartet.

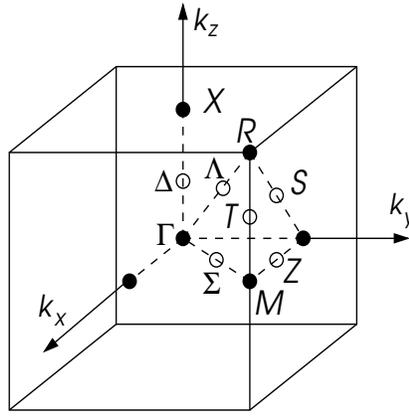


Abb. 1.6

Die nächste Energie für freie Elektronen ist

$$E_1 = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{2\pi}{a} \right)^2 \quad (1.32)$$

und ergibt sich aus den Energieparabeln der nächsten Nachbar-Brillouin-Zonen, d.h.

$$\begin{aligned} \vec{G}_1 &= \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0) && \rightarrow e^{ix} \\ \vec{G}_2 &= \frac{2\pi}{a}(-1, 0, 0) && \rightarrow e^{-ix} \\ \vec{G}_3 &= \frac{2\pi}{a}(0, 1, 0) && \rightarrow e^{iy} \\ \vec{G}_4 &= \frac{2\pi}{a}(0, -1, 0) && \rightarrow e^{-iy} \\ \vec{G}_5 &= \frac{2\pi}{a}(0, 0, 1) && \rightarrow e^{iz} \\ \vec{G}_6 &= \frac{2\pi}{a}(0, 0, -1) && \rightarrow e^{-iz} \end{aligned} \quad (1.33)$$

Es gibt 6 davon, und wir definieren entsprechende Basisfunktionen

$$f_n(\vec{r}) = e^{ia\vec{r} \cdot \vec{G}_n/2\pi} \quad (1.34)$$

Wenn wir die Säkulargleichung betrachten, dann hat diese die Form

$$\text{Det} \begin{bmatrix} E_1 - E & v & u & u & u & u \\ v & E_1 - E & u & u & u & u \\ u & u & E_1 - E & v & u & u \\ u & u & v & E_1 - E & u & u \\ u & u & u & u & E_1 - E & v \\ u & u & u & u & v & E_1 - E \end{bmatrix} = 0 \quad (1.35)$$

mit  $v = V_2\vec{G}_1$  und  $u = V_{\vec{G}_1+\vec{G}_3}$ . Es gibt drei Eigenwerte und die entsprechenden Eigenvektoren:

Darstellung	$E$	Eigenfunktionen	Entartung
$\Gamma_1^+$	$E_1 + v + 4u$	$\phi_0 = \cos x + \cos y + \cos z$	1
$\Gamma_3^+$	$E_1 + v - 2u$	$\phi_{3z^2-r^2} = 2 \cos z - \cos x - \cos y, \phi_{\sqrt{3}(x^2-y^2)} = \sqrt{3}(\cos x - \cos y)$	2
$\Gamma_4^-$	$E_1 - v$	$\phi_x = \sin x, \phi_y = \sin y, \phi_z = \sin z$	3

Der  $\Gamma$ -Punkt besitzt die Symmetrie der Punktgruppe des Kristalls, in diesem Fall  $O_h$ , die volle kubische Gruppe. Diese Gruppe besitzt je ein Set von geraden und ungeraden irreduziblen Darstellungen. Eine irreduzible Darstellung entspricht einem Vektorraum von Funktionen des Vektors  $(x, y, z)$  oder Pseudovektors  $(s_x, s_y, s_z)$ , die unter der Anwendung der Symmetrie-Operationen der Gruppe in Linearkombinationen innerhalb dieses Vektorraums transformieren, ohne diesen zu verlassen. Die Darstellungen lassen sich daher durch Basisfunktionen charakterisieren.

gerade	Basisfunktion	ungerade	Basisfunktion
$\Gamma_1^+$	$1, x^2 + y^2 + z^2$	$\Gamma_1^-$	$xyz(x^2 - y^2)(y^2 - z^2)(z^2 - x^2)$
$\Gamma_2^+$	$(x^2 - y^2)(y^2 - z^2)(z^2 - x^2)$	$\Gamma_2^-$	$xyz$
$\Gamma_3^+$	$\{2z^2 - x^2 - y^2, \sqrt{3}(x^2 - y^2)\}$	$\Gamma_3^-$	$xyz\{2z^2 - x^2 - y^2, \sqrt{3}(x^2 - y^2)\}$
$\Gamma_4^+$	$\{s_x, s_y, s_x\}$	$\Gamma_4^-$	$\{x, y, z\}$
$\Gamma_5^+$	$\{yz, zx, xy\}$	$\Gamma_5^-$	$xyz(x^2 - y^2)(y^2 - z^2)(z^2 - x^2)\{yz, zx, xy\}$

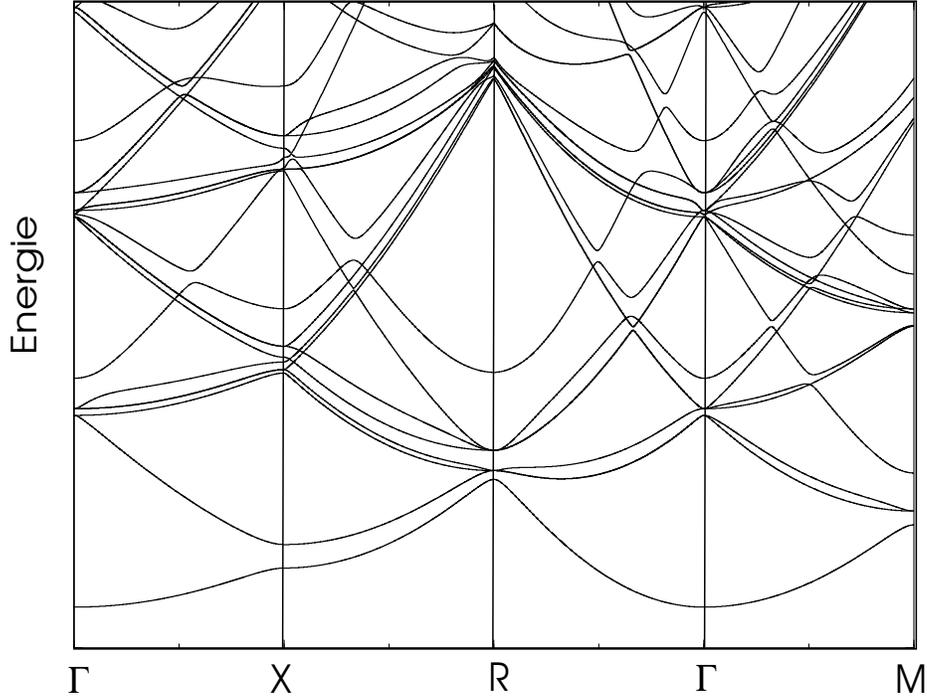


Abb. 1.3

Als nächstes verfolgen wir die Bänder für Wellenvektoren  $\vec{k} \parallel (0, 0, 1)$ . Dabei werden einige Entartungen des  $\Gamma$ -Punktes aufgespalten. Dies geschieht aufgrund der Tatsache, dass die erlaubten Symmetrie-Operationen nur noch aus einer Untergruppe der Punktgruppe  $O_h$  bestehen. Zulässig sind nur noch Elemente, die den  $\vec{k}$ -Vektor invariant lassen. Wir sprechen von der *kleinen Gruppe von  $\vec{k}$* . Diese Gruppe ist im gegebenen Fall isomorph zu  $C_{4v}$ . Beachte, dass auch die Inversion verloren gegangen ist, da  $\vec{k} \rightarrow -\vec{k}$  nicht erlaubt ist. Die Gruppe  $C_{4v}$  besitzt 5 irreduzible Darstellungen, 4 ein- und 1 zwei-dimensionale. Da wir die Punkte entlang der Achse  $(0, 0, 1)$   $\Delta$  nennen, werden auch die Darstellungen entsprechend als  $\Delta_1, \dots, \Delta_5$  bezeichnet.

Darstellung	Basisfunktion
$\Delta_1$	$1, z$
$\Delta_2$	$xy(x^2 - y^2)$
$\Delta_3$	$x^2 - y^2$
$\Delta_4$	$xy$
$\Delta_5$	$\{x, y\}$

Wir können analysieren, wie die Entartung der betrachteten Zustände bei  $\Gamma$  auf der Linie  $\Delta$  aufspaltet:

$O_h$	$C_{4v}$
$\Gamma_1^+$	$\Delta_1$
$\Gamma_3^+$	$\Delta_1 \oplus \Delta_3$
$\Gamma_4^-$	$\Delta_1 \oplus \Delta_5$

Damit gehen aus den drei Energien am  $\Gamma$ -Punkt auf der  $\Delta$ -Linie 5 Bänder hervor. Eines der Bänder ist zweifach entartet.

Am Rand der Brillouin-Zone wird die Symmetrie wieder grösser. Am Punkt  $X$  erhalten wir die Symmetriegruppe  $D_{4h}$ , d.h. die volle tetragonale Punktgruppe mit je fünf irreduziblen Darstellungen gerader bzw. ungerader Parität (4 ein- und 1 zwei-dimensionalen).

gerade	Basisfunktion	ungerade	Basisfunktion
$X_1^+$	1	$X_1^-$	$xyz(x^2 - y^2)$
$X_2^+$	$xy(x^2 - y^2)$	$X_2^-$	$z$
$X_3^+$	$x^2 - y^2$	$X_3^-$	$xyz$
$X_4^+$	$xy$	$X_4^-$	$z(x^2 - y^2)$
$X_5^+$	$\{zx, zy\}$	$X_5^-$	$\{x, y\}$

Das niedrigste Set von Energiezuständen folgt aus den Bändern assoziiert mit den Brillouin-Zonen von  $\vec{G}_1 = (0, 0, 0)$  und  $\vec{G}_2 = 2\pi(0, 0, 1)/a$  mit der Energie  $E = (\hbar^2/2m)(\pi/a)^2$ . Relativ zum  $X$ -Punkt definieren wir  $\vec{G}_1 = \pi(0, 0, -1)/a$  und  $\vec{G}_1 = \pi(0, 0, 1)/a$  mit den Basisfunktionen  $f_1 = \exp(-iz)$  und  $f_2 = \exp(+iz)$ . Analog zum Beispiel eines eindimensionalen Gitters ergibt sich hier eine Aufspaltung in

$$X_1^+ \rightarrow \cos z \quad \text{und} \quad X_2^- \rightarrow \sin z. \quad (1.36)$$

Die nächst höhere Energie  $E = (\hbar^2/2m)(\sqrt{5}\pi/a)^2$  gehört zu

$$\begin{aligned}
\vec{G}_1 &= \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0) & \vec{G}_1 &= \frac{\pi}{a}(2, 0, -1) & f_1 &= e^{i(2x-z)} \\
\vec{G}_2 &= \frac{2\pi}{a}(1, 0, 1) & \vec{G}_2 &= \frac{\pi}{a}(2, 0, 1) & f_2 &= e^{i(2x+z)} \\
\vec{G}_3 &= \frac{2\pi}{a}(-1, 0, 0) & \vec{G}_3 &= \frac{\pi}{a}(-2, 0, -1) & f_3 &= e^{-i(2x+z)} \\
\vec{G}_4 &= \frac{2\pi}{a}(-1, 0, 1) & \vec{G}_4 &= \frac{\pi}{a}(-2, 0, 1) & f_4 &= e^{-i(2x-z)} \\
\vec{G}_5 &= \frac{2\pi}{a}(0, 1, 0) & \vec{G}_1 &= \frac{\pi}{a}(0, 2, -1) & f_5 &= e^{i(2y-z)} \\
\vec{G}_6 &= \frac{2\pi}{a}(0, 1, 1) & \vec{G}_2 &= \frac{\pi}{a}(0, 2, 1) & f_6 &= e^{i(2y+z)} \\
\vec{G}_7 &= \frac{2\pi}{a}(0, -1, 0) & \vec{G}_7 &= \frac{\pi}{a}(0, -2, -1) & f_7 &= e^{-i(2y+z)} \\
\vec{G}_8 &= \frac{2\pi}{a}(0, -1, 1) & \vec{G}_8 &= \frac{\pi}{a}(0, -2, 1) & f_8 &= e^{-i(2y-z)}
\end{aligned} \quad (1.37)$$

mit achtfacher Entartung. Das periodische Potential spaltet die Energien folgendermassen auf. Wir projizieren die Basisfunktionen von (1.37) auf diejenigen der irreduziblen Darstellungen und finden:

Darstellung	Eigenfunktionfunktion	Entartung
$X_1^+$	$(\cos x + \cos y) \cos z$	1
$X_3^+$	$\cos x - \cos y) \cos z$	1
$X_5^+$	$\{\sin 2x \sin z, \sin 2y \sin z\}$	2
$X_2^-$	$(\cos x + \cos y) \sin z$	1
$X_4^-$	$(\cos x - \cos y) \sin z$	1
$X_5^-$	$\{\sin 2x \cos z, \sin 2y \cos z\}$	2

Dies kann mit allen Symmetrielinien durchgeführt werden. Auf diese Weise erhält man ein gutes Bild der Symmetrien der Bänder. Natürlich spielt die spezifische Form des periodischen Potentials eine wichtige Rolle in der Aufspaltung der Entartung auf den Symmetrie-Punkten und -Linien.

## 1.4 Spin und Bandstruktur

In der Diskussion der Bandstruktur haben wir die Rolle des Spins noch nicht betrachtet. Als erstes führt der Spin zur zweifachen Entartung jedes Bandzustands  $|\vec{k}, n\rangle$ . Wenn jedoch Spin-Bahn-Kopplung hinzukommt, wird die Situation etwas komplexer. Nehmen wir zum Beispiel die niedrigsten Drehimpuls-Zustände des Wasserstoff-Atoms. Spin-Bahn-Kopplung für das Spin-1/2-Elektron bedeutet, folgende Aufspaltungen:

$l$	Darstellung	Niveaus	Entartung
0	$\mathcal{D}_0 \otimes \mathcal{D}_{1/2} = \mathcal{D}_{1/2}$	$S_0$	2
1	$\mathcal{D}_1 \otimes \mathcal{D}_{1/2} = \mathcal{D}_{1/2} \oplus \mathcal{D}_{3/2}$	$P_{1/2}, P_{3/2}$	2,4
2	$\mathcal{D}_2 \otimes \mathcal{D}_{1/2} = \mathcal{D}_{3/2} \oplus \mathcal{D}_{5/2}$	$D_{3/2}, D_{5/2}$	4,6

Wir haben dabei die Darstellung des Drehimpulses  $\mathcal{D}_l$  für die die Symmetrie-Gruppe  $SU(2)$  herangezogen. Die Einführung des Spin-1/2 führt dann auf halbzahlige Darstellungen. Wir können jetzt natürlich diese Darstellung auch auf die diskreten Symmetrie-Gruppen des kubischen Kristalls ( $O_h$ ) überführen. Betrachten wir wieder den  $\Gamma$ -Punkt der Brillouin-Zone, diesmal mit Spin-Bahn-Kopplung:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_0 &\rightarrow \Gamma_1^+ &\Rightarrow \Gamma_1^+ \otimes \mathcal{D}_{1/2} &\rightarrow \Gamma_6^+ \\ \mathcal{D}_1 &\rightarrow \Gamma_4^- &\Rightarrow \Gamma_4^- \otimes \mathcal{D}_{1/2} &\rightarrow \Gamma_6^- \oplus \Gamma_8^- \end{aligned} \quad (1.38)$$

$$\mathcal{D}_2 \rightarrow \Gamma_3^+ \oplus \Gamma_5^+ \Rightarrow \begin{cases} \Gamma_3^+ \otimes \mathcal{D}_{1/2} \rightarrow \Gamma_8^+ \\ \Gamma_5^+ \otimes \mathcal{D}_{1/2} \rightarrow \Gamma_7^+ \oplus \Gamma_8^+ \end{cases}$$

Die Darstellungen  $\Gamma_{6-8}^\pm$  sind sogenannte zweiwertige Darstellungen von  $O_h$ :  $\Gamma_6^\pm$  and  $\Gamma_7^\pm$  sind zweidimensional und  $\Gamma_8^\pm$  ist vier-dimensional. Dabei nimmt  $\Gamma_6^+$  die spezielle Rolle der Darstellung  $\mathcal{D}_{1/2}$  in der kubischen Punktgruppe ein. Diese Darstellung wird durch die Rotationsmatrizen des Spinors dargestellt:

$$\hat{U}(\vec{\theta}) = e^{i\vec{\theta} \cdot \hat{S}/\hbar} = e^{i\vec{\theta} \cdot \vec{\sigma}/2} = \sigma_0 \cos(\theta/2) + i \vec{\sigma} \cdot \frac{\vec{\theta}}{\theta} \sin(\theta/2) \quad (1.39)$$

wobei  $\theta$  der Rotationswinkel um die Rotationsachse  $\vec{\theta}/\theta$  ist. Die Basisfunktionen sind daher die Spinoren:

$$\phi_+ = \phi\left(\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right) = \left|\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right\rangle = |\uparrow\rangle \quad \text{und} \quad \phi_- = \phi\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) = \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle = |\downarrow\rangle \quad (1.40)$$

Jede andere zweiwertige Darstellung kann durch Kronecker-Multiplikation mit einwertigen Darstellungen erhalten werden.

Die "Zweiwertigkeit" der Darstellungen hängt mit der Zweiwertigkeit der Spin-1/2-Wellenfunktionen zusammen, für die gilt, dass unter einer  $2\pi$ -Rotation um eine beliebige Achse die Wellenfunktion das Vorzeichen wechselt. Damit wird notwendig auch  $4\pi$ -Rotationen miteinzubeziehen, und das wirkliche Einselement der Symmetriegruppe wird dann  $E = \bar{E}^2$ , wobei  $\bar{E}$  eine beliebige  $2\pi$ -Rotation darstellt.

Um Bandscheme beim  $\Gamma$ -Punkt des einfach-kubischen Kristalls auf den Fall der Spin-Bahn-Kopplung zu erweitern, betrachten wir wieder das Niveau (1.32), das in der kubischen Symmetrie in drei Energien aufspaltet mit den Darstellungen  $\Gamma_1^+$ ,  $\Gamma_3^+$  und  $\Gamma_4^-$ . Mit der Spin-Bahn-Kopplung finden wir ein weitere Aufspaltung des Multiplets.

Zerlegung der Darstellungen	Zustände
$\Gamma_1^+ \otimes \Gamma_6^+ = \Gamma_6^+$	$\Rightarrow \Gamma_6^+ \left\{ \begin{array}{l} \phi_0   \uparrow \rangle \\ \phi_0   \downarrow \rangle \end{array} \right.$
$\Gamma_3^+ \otimes \Gamma_6^+ = \Gamma_8^+$	$\Rightarrow \Gamma_8^+ \left\{ \begin{array}{l} -\phi \sqrt{3}(x^2-y^2)   \downarrow \rangle \\ -\phi_{3z^2-r^2}   \uparrow \rangle \\ \phi_{3z^2-r^2}   \downarrow \rangle \\ \phi \sqrt{3}(x^2-y^2)   \uparrow \rangle \end{array} \right.$
$\Gamma_4^- \otimes \Gamma_6^- = \Gamma_6^- \oplus \Gamma_8^-$	$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \Gamma_6^- \left\{ \begin{array}{l} -\frac{1}{\sqrt{3}}(i\phi_x + \phi_y)   \uparrow \rangle + i\phi_z   \downarrow \rangle \\ -\frac{1}{\sqrt{3}}(i\phi_x - \phi_y)   \downarrow \rangle - i\phi_z   \uparrow \rangle \end{array} \right. \\ \Gamma_8^- \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_y - i\phi_x)   \uparrow \rangle \\ \frac{1}{\sqrt{6}}[-(i\phi_x - \phi_y)   \downarrow \rangle + 2i\phi_z   \uparrow \rangle] \\ \frac{1}{\sqrt{6}}[(i\phi_x + \phi_y)   \uparrow \rangle + 2i\phi_z   \downarrow \rangle] \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(i\phi_x + \phi_y)   \downarrow \rangle \end{array} \right. \end{array} \right.$

(1.41)

Am Ende besitzen wir anstelle von drei Energieniveaus mit den Entartungen  $2 \times (1, 2, 3)$  deren vier mit  $(2, 4, 2, 4)$ .

Wenn wir wieder entlang einer Symmetrie-Linie, z.B. entlang  $(0, 0, 1)$ , laufen, erhalten wir eine Aufspaltung dieser Niveaus in folgender Weise. Die Gruppe dieser Richtung ist  $C_{4v}$  und es gilt für  $O_h \rightarrow C_{4v}$ :

$$\begin{aligned} \Gamma_6^\pm &\rightarrow \Delta_6 \\ \Gamma_8^\pm &\rightarrow \Delta_6 \oplus \Delta_7 \end{aligned} \tag{1.42}$$

Dies bedeutet, dass die 4-fach entarteten  $\Gamma_8^\pm$ -Niveaus auf der  $\Delta$ -Linie in zwei 2-fach entartete Bänder aufspalten.

## 1.5 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Entwicklung - effektive Massen

Um Symmetriepunkte wie den  $\Gamma$ -Punkt herum sehen die Bänder fast parabolisch aus. Sie können angenähert werden durch

$$\epsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\mu, \nu} \left( \frac{m}{m^*} \right)_{\mu\nu} k_\mu k_\nu + \dots \tag{1.43}$$

Wir betrachten diese Entwicklung in einer störungstheoretischen Formulierung. In Gleichung (1.16) betrachten wir eine Entwicklung um  $\vec{k} = 0$ . Damit ist

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_0 &= \frac{\widehat{\vec{p}}}{2m} + \widehat{V} + \frac{1}{4mc^2}(\vec{\sigma} \times \vec{\nabla} \widehat{V}) \cdot \widehat{\vec{p}} \\ \mathcal{H}_1 &= \frac{1}{m} \left( \widehat{\vec{p}} + \frac{1}{4mc^2} \vec{\sigma} \times \vec{\nabla} \widehat{V} \right) \cdot \vec{k} = \frac{1}{m} \widehat{\vec{\pi}} \cdot \vec{k} \\ \mathcal{H}_2 &= \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}\end{aligned}\tag{1.44}$$

Der Hamilton-Operator  $\mathcal{H}_0$  nehmen wir als "exakt" lösbar an und  $\mathcal{H}_1$  und  $\mathcal{H}_2$  sind die Störungen, wobei letztere nur aus einer reellen Konstante besteht. Für  $\mathcal{H}_0$  gilt:

$$\mathcal{H}_0 |n0\rangle = \epsilon_n |n0\rangle\tag{1.45}$$

mit  $|n0\rangle$  als Zustand bei  $\vec{k} = 0$  und mit Bandindex  $n$ . Wir gehen von einem nicht entarteten Zustand  $|n0\rangle$  aus. Dann ergibt sich aus der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie für die Energie,

$$E_{\vec{k}} = +\epsilon_n + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} + \frac{1}{m^2} \sum_{n' \neq n} \frac{\langle n0, | \widehat{\pi}_\mu | n'0 \rangle \langle n'0 | \widehat{\pi}_\nu | n0 \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_{n'}} k_\mu k_\nu\tag{1.46}$$

was auf den Massentensor

$$\left( \frac{m}{m^*} \right)_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} + \frac{2}{m} \sum_{n' \neq n} \frac{\langle n0, | \widehat{\pi}_\mu | n'0 \rangle \langle n'0 | \widehat{\pi}_\nu | n0 \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_{n'}}\tag{1.47}$$

führt. Damit lässt sich die Bandstruktur der Elektronen in der Nähe des  $\Gamma$ -Punktes durch einen Massentensor beschrieben wird. Diese Näherung gilt auch für andere Symmetriepunkte. Wir werden später sehen, dass diese Näherung sehr nützlich ist, wenn Elektronenzuständen in der Nähe von unteren oder oberen Rändern von Bändern wichtig sind.

Man beachte, dass es im Symmetriepunkt keine Korrektur zur Energie linear in  $\mathcal{H}_1$  gibt, denn

$$\langle n0 | \widehat{\vec{\pi}} | n0 \rangle = 0\tag{1.48}$$

wegen der Parität, da  $\widehat{\vec{\pi}}$  ein Tensor-Operator erster Ordnung ist.<sup>1</sup> Dies ist natürlich auch wesentlich für Zustände  $|n'0\rangle$  im Zweit-Ordnungsterm.

Die Eigenzustände lassen sich ebenfalls durch die Rayleigh-Schrödinger-Methode nähern:

$$|n\vec{k}\rangle = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \left\{ |n0\rangle + \frac{1}{m} \sum_{n' \neq n} |n'0\rangle \frac{\langle n'0 | \widehat{\vec{\pi}} \cdot \vec{k} | n0 \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_{n'}} \right\}\tag{1.50}$$

Wenn wir die Spin-Bahn-Kopplung mitberücksichtigen, dann ist es klar, dass im Falle eines nicht-entarteten Zustandes  $|n0\rangle$ , der Zustand zur einfachen zweiwertigen Darstellung gehört, d.h. für  $O_h$  zu  $\Gamma_6^\pm$ . Für die Matrixelemente wird dann natürlich auch der Spin relevant. Betrachten wir zunächst die Matrixelemente für den Vektoroperator  $\widehat{\vec{\pi}}$ . Wir schreiben auch den Spin explizit in den Zuständen;  $|n\vec{k}s\rangle$  mit  $s = \uparrow, \downarrow$ . Der Zustand  $|n0\rangle$  gehört zur Darstellung  $\Gamma_1^+$  und somit  $|n0s\rangle$  zu  $\Gamma_6^+ = \Gamma_1^+ \otimes \Gamma_6^+$ . Es gibt dafür Matrixelemente zu Zuständen der Darstellung  $\Gamma_4^-$ , d.h.

<sup>1</sup>Es gilt für die Parität  $\hat{P}$ , dass  $\hat{P} \widehat{\vec{\pi}} \hat{P} = -\widehat{\vec{\pi}}$  und  $\hat{P}|n0\rangle = \pm|n\rangle$  ( $|n0\rangle$  ist ein Zustand bestimmter Parität, falls das System die Inversionssymmetrie hat). Daraus folgt:

$$\langle n0 | \widehat{\vec{\pi}} | n0 \rangle = -\langle n0 | \hat{P} \widehat{\vec{\pi}} \hat{P} | n0 \rangle = -\langle n0 | \widehat{\vec{\pi}} | n0 \rangle\tag{1.49}$$

so dass das Matrixelement verschwindet.

$|n_\mu 0\rangle$  mit  $\mu = x, y, z$  oder durch die Eigenzustände des Drehimpulses für  $\ell = 1$  ausgedrückt,  $|n_m 0\rangle$  wobei  $m = -1, 0, +1$ . Mit Spin bedeutet dies  $\Gamma_4^- = \Gamma_6^- \oplus \Gamma_8^-$ . Die entsprechenden Zustände lassen sich mit den Clebsch-Gordon-Koeffizienten als Zustände mit Gesamtdrehimpuls  $3/2$  ( $\Gamma_8^-$ ) und  $1/2$  ( $\Gamma_6^-$ ) ausdrücken:

$$\begin{aligned} \Gamma_8^- : \left| \frac{3}{2} m \right\rangle &= \left\{ |n_{+1} \uparrow\rangle, \frac{1}{\sqrt{3}} |n_{+1} \downarrow\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |n_0 \uparrow\rangle, \sqrt{\frac{2}{3}} |n_0 \downarrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} |n_{-1} \uparrow\rangle, |n_{-1} \downarrow\rangle \right\} \\ \Gamma_6^- : \left| \frac{1}{2} m \right\rangle &= \left\{ \sqrt{\frac{2}{3}} |n_{+1} \downarrow\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} |n_0 \uparrow\rangle, \frac{1}{\sqrt{3}} |n_0 \downarrow\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} |n_{-1} \uparrow\rangle \right\} \end{aligned} \quad (1.51)$$

Unter Verwendung des Wigner-Eckhardt-Theorems lassen sich die notwendigen Matrixelemente berechnen:

$$\begin{aligned} |n \vec{k} \alpha\rangle &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left\{ |n0 \uparrow\rangle + \frac{1}{m} \sum_{m=-3/2, \dots, +3/2} \left| \frac{3}{2} m \right\rangle \frac{\langle \frac{3}{2} m | \hat{\vec{\pi}} \cdot \vec{k} | n0 \uparrow \rangle}{\Delta E_{3/2}} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{m} \sum_{m=-1/2, +1/2} \left| \frac{1}{2} m \right\rangle \frac{\langle \frac{1}{2} m | \hat{\vec{\pi}} \cdot \vec{k} | n0 \uparrow \rangle}{\Delta E_{1/2}} \right\} \end{aligned} \quad (1.52)$$

und analog für  $|n \vec{k} \beta\rangle$ . Die Energiedifferenzen im Nenner sind:  $\Delta E_j = \epsilon_{n0} - \epsilon_{jm}$ .

Nun wenden wir uns noch dem Fall eines entarteten Niveaus am  $\Gamma$ -Punkt zu, wobei wir die Spin-Bahn-Kopplung hier vernachlässigen wollen. Wir betrachten den Fall des dreifach entarteten Niveaus  $\Gamma_4^-$  mit  $|n_\mu 0\rangle$  ( $\mu = x, y, z$ ). Die Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie führt in diesem Fall auf die Diagonalisierung der  $3 \times 3$ -Matrix:

$$H_{\mu\nu} = \frac{1}{m^2 \Delta E} \langle n_\mu 0 | \hat{\vec{p}} \cdot \vec{k} | n0 \rangle \langle n0 | \hat{\vec{p}} \cdot \vec{k} | n_\nu 0 \rangle \quad (1.53)$$

Dabei führen wir nur einen virtuellen Zustand  $|n0\rangle$ , der zu  $\Gamma_1$  gehört. Es ist leicht zu sehen, dass diese Matrix die Form hat  $H_{\mu\nu} = A k_\mu k_\nu$ . Die Lösung der Säkulargleichung

$$\text{Det}(H_{\mu\nu} - \lambda \delta_{\mu\nu}) = 0 \quad (1.54)$$

ergibt  $\lambda = 0$  (zweifach)  $\lambda = A \vec{k}^2$  (einfach)

$$\epsilon_{\vec{k}} = \begin{cases} \frac{1}{2m} \vec{k}^2 + A \vec{k}^2 \\ \frac{1}{2m} \vec{k}^2 \end{cases} \quad (1.55)$$

Aus dem dreifach entarteten Niveau ergeben sich Bänder verschiedener effektiver Masse, wobei zwei entartet sind. Durch diese einfache Betrachtung können wir die effektiven Massen an Bandrändern bestimmen und zudem sehen, wie Entartungen für gegebene  $\vec{k}$ -Richtung aufgehoben werden.

## 1.6 Bandstrukturen - Näherungsmethoden

Die Näherung der fast freien Elektronen gibt zwar ein qualitativ vernünftiges Bild der Bandstruktur. Aber sie beruht auf der Annahme, dass das periodische Potential schwach ist und als Störung betrachtet werden kann. Dies ist aber mit Sicherheit nicht so, denn die Kerne stellen eine sehr starkes Potential dar und die Näherung der Elektronen-Wellenfunktionen durch ebene Wellen mit kleinen Wellenvektoren wird der Tatsache nicht gerecht, dass diese Wellenfunktionen um die Kernpositionen herum starke Modulation erfahren.

### 1.6.1 Pseudopotential

Um diese Schwäche innerhalb der ebenen Wellenlösung auszubügeln, müssten wir sehr viele ebene Wellen überlagern, was in der Praxis zu aufwendig ist. Eine alternative Methode geht davon aus, dass wir die Elektronenzustände in solche aufteilen, die tiefliegenden (gefüllten) Bändern entsprechen und dem Ionenrumpf zugeordnet werden können. Die anderen Elektronen gehören zu den Valenz- und Leitungsbändern, deren Wellenfunktionen ausgedehnt sind. Die Rumpfelektronen liegen also eng am Kern und können näherungsweise durch die Atomorbitale eines isolierten Atomes. Für ein Metall wie Aluminium (Al :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p$ ) sind dies die  $1s$ -,  $2s$ - und  $2p$ -Orbitale, während die  $3s$ - und  $3p$ -Orbitale die ausgedehnten Zustände der Valenz- und Leitungsbänder dominieren. Es sind die letzteren, die uns interessieren, da diese die Niederenergiephysik bestimmen.

Die Rumpfelektronen haben die Eigenzustände  $|\phi_j\rangle$  mit  $\mathcal{H}|\phi_j\rangle = E_j|\phi_j\rangle$ . Die übrigen Zustände müssen orthogonal dazu sein, d.h. wir machen den Ansatz:

$$|\phi_{n,\vec{k}}\rangle = |\chi_{n\vec{k}}\rangle - \sum_j |\phi_j\rangle \langle \phi_j | \chi_{n,\vec{k}}\rangle \quad (1.56)$$

mit  $|\chi_{n,\vec{k}}\rangle$  als orthonormales Set von Zuständen. Damit gilt  $\langle \psi_{n,\vec{k}} | \phi_j \rangle = 0$  für alle  $j$ . Wir können für  $|\chi_{n\vec{k}}\rangle$  ebene Wellen nehmen. Dann nennt man  $|\psi_{n,\vec{k}}\rangle$  orthogonalisierte ebene Welle (OPW: orthogonalized plane waves). Die eigentlichen Blochfunktionen sind Superpositionen dieser OPW,

$$|\psi_{n,\vec{k}}\rangle = \sum_{\vec{G}} b_{\vec{k}+\vec{G}} |\phi_{n,\vec{k}}\rangle \quad (1.57)$$

wobei die Koeffizienten  $b_{\vec{k}+\vec{G}}$  schnell konvergieren, und nur eine kleine Zahl von OPW wird für eine gute Beschreibung notwendig sein.

Wir nehmen vorderhand  $|\chi_{n\vec{k}}\rangle$  als beliebig an und betrachten die folgende Eigenwertgleichung:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}|\phi_{n\vec{k}}\rangle &= E_{n\vec{k}}|\phi_{n\vec{k}}\rangle \\ \Rightarrow \mathcal{H}|\chi_{n\vec{k}}\rangle - \sum_j \mathcal{H}|\phi_j\rangle \langle \phi_j | \chi_{n,\vec{k}}\rangle &= E_{n\vec{k}} \left\{ |\chi_{n\vec{k}}\rangle - \sum_j |\phi_j\rangle \langle \phi_j | \chi_{n,\vec{k}}\rangle \right\} \\ \Rightarrow \mathcal{H}|\chi_{n\vec{k}}\rangle + \sum_j [E_{n\vec{k}} - E_j] |\phi_j\rangle \langle \phi_j | \chi_{n,\vec{k}}\rangle &= E_{n\vec{k}} |\chi_{n\vec{k}}\rangle \end{aligned} \quad (1.58)$$

Wir führen den Operator  $\hat{V}' = \sum_j [E_{n\vec{k}} - E_j] |\phi_j\rangle \langle \phi_j|$  ein (im reellen Raum ein Integraloperator), der ein nicht-lokales Potential beschreibt und von der Energie abhängt. Mit diesem schreiben wir die Eigenwertgleichung neu als

$$(\mathcal{H} + \hat{V}_p) |\chi_{n,\vec{k}}\rangle = (\mathcal{H}_0 + \hat{V} + \hat{V}') |\chi_{n,\vec{k}}\rangle = E_{n\vec{k}} |\chi_{n\vec{k}}\rangle. \quad (1.59)$$

Dies ist eine neue Eigenwertgleichung für die sogenannte Pseudo-Wellenfunktion oder -Zustand  $|\chi_{n\vec{k}}\rangle$  anstelle des Bloch-Zustandes  $|\psi_{n\vec{k}}\rangle$  mit dem modifizierten Potential

$$\hat{V}_{ps} = \hat{V} + \hat{V}' \quad (1.60)$$

das man Pseudopotential nennt. Nun ist  $\hat{V} = V(\hat{r})$  als attraktive Kernpotential immer negativ. Andererseits ist  $E_{n\vec{k}} > E_j$ , so dass  $\hat{V}'$  immer positive Beiträge liefert. Daraus folgt, dass  $\hat{V}_{ps}$  schwächer ist als die beiden  $\hat{V}$  und  $\hat{V}'$ .

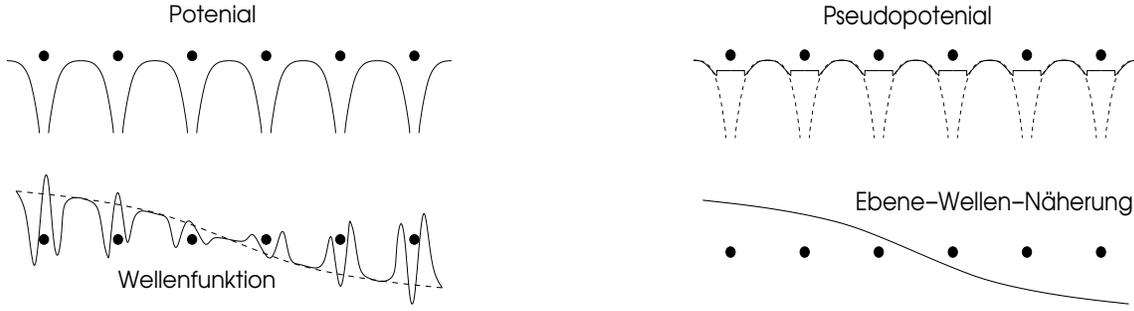


Abb. 1.4

Man kann zu  $|\chi_{n\vec{k}}\rangle$  beliebige Linearkombinationen von Rumpfständen addieren,  $\sum_j a_j |\psi_j\rangle$ , ohne die Orthogonalität (1.56) zu verletzen. Daraus folgt, dass das Pseudopotential und die Pseudozustände nicht eindeutig festgelegt sind und im Prinzip so optimiert werden können (variationell bezüglich  $\{a_j\}$ ), dass das Pseudopotential oder die Wellenfunktion eine möglichst geringe räumliche Modulation aufweist.

Wenn wir nur an den Zuständen in einem beschränkten Energiebereich interessiert sind, können wir die Energieabhängigkeit des Pseudopotential vernachlässigen und  $V_{ps}$  einfach durch ein Standardpotential annähern (Fig. 1.4). Ein einfacher Ansatz ist das Beispiel eines atomaren Pseudopotentials, das von Ashcroft, Heine und Abarenkov (AHA) vorgeschlagen wurde. Hier wird für das Potential des einzelnen Ions die Form

$$v_{ps}(r) = \begin{cases} V_0 & r < R_c \\ -\frac{Z_{ion}e^2}{r} & r > R_c \end{cases} \quad (1.61)$$

angenommen, wobei  $Z_{ion}$  als die Ladungszahl des Ionenrumpfes und  $R_c$  als effektiver Ionenradius, in dem sich die Rumpfelektronen aufhalten. Die Wahl von  $R_c$  und  $V_0$  erfolgt durch Vergleich der atomischen Energieniveaus der äusseren Elektronen. Zum Beispiel für das Na-Atom bilden die 1s-, 2s- und 2p-Elektronen den Ionenrumpf. Durch Anpassung von  $R_c$  und  $V_0$  ergibt sich aus dem Einteilchenproblem  $\vec{p}^2/2m + v_{ps}(r)$  die korrekte Ionisierungsenergie des 3s-Elektrons. Andere flexiblere Ansätze erlauben es auch noch andere Messdaten in das Pseudopotential zu verarbeiten. Das Pseudopotential lässt sich aus den Beiträgen der einzelnen Atome zusammensetzen,

$$V_{ps}(\vec{r}) = \sum_n v_{ps}(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad (1.62)$$

mit  $\vec{R}_n$  als Gittervektor. In der Methode fast freier Elektronen benötigen wir das Fouriertransformierte Potential für die reziproken Gittervektoren:

$$V_{ps,\vec{G}} = \frac{1}{\Omega} \int d^3r V_{ps}(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} = \frac{N}{\Omega} \int d^3r v_{ps}(\vec{r}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}. \quad (1.63)$$

Dies ist für die AHA-Form

$$V_{ps,\vec{G}} = -\frac{4\pi Z_{ion}e^2}{G^2} \left[ \cos(GR_c) + \frac{V_0}{G} \left\{ (2 - R_c^2 G^2) \cos(GR_c) + 2R_c G \sin(R_c G) \right\} \right] \quad (1.64)$$

Für kurze reziproke Gittervektoren reduzieren die Nullstellen der trigonometrischen Funktionen auf der rechten Seite von (1.64)  $V_{ps,\vec{G}}$ . Für grosse  $G$  nimmt das Pseudopotential sowieso ab. Daher ist klar, dass damit das Pseudopotential schwächer wird als das reine Potential.

Für komplexer Einheitszellen lässt sich das Pseudopotential auch schreiben als

$$V_{ps}(\vec{r}) = \sum_{n\alpha} v_\alpha(\vec{r} - (\vec{R}_n + \vec{R}_\alpha)) \quad (1.65)$$

wobei  $\vec{R}_\alpha$  die Position des  $\alpha$ -ten Basisatoms in der Einheitszelle bezeichnet.  $v_\alpha$  ist das Pseudopotential des  $\alpha$ -ten Ions. Im reziproken Raum gilt:

$$\begin{aligned}
V_{ps, \vec{G}} &= \frac{N}{\Omega} \sum_{\alpha} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{R}_{\alpha}} \int d^3r v_{\alpha}(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} \\
&= \sum_{\alpha} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{R}_{\alpha}} F_{\alpha, \vec{G}}
\end{aligned}
\tag{1.66}$$

Der Formfaktor  $F_{\alpha, \vec{G}}$  enthält die Information der Basisatome. Man kann sie im Prinzip berechnen oder aus dem Experiment fitten.

### 1.6.2 APW-Methode (augmented plane wave)

Nun betrachten wir eine Methode, die 1937 von Slater eingeführt wurde. Sie stellt eine Weiterentwicklung der sogenannten Wigner-Seitz-Zellen-Methode (1933) dar. Es geht darum, dass Kristallpotential durch ein sogenanntes Muffin-Tin-Potential beschrieben wird. Dies ist ein periodisches Potential, bei dem um jedes Atom ein sphärisches Potential angenommen wird bis zu einem Radius  $r_s$  und konstant ausserhalb. Diese Kugeln des Radius  $r_s$  sind nicht überlappend und befinden sich vollständig innerhalb der Wigner-Seitz-Zelle.<sup>2</sup> Die Idee ist nun, das Problem zellulär anzugehen. Innerhalb des Muffin-Tin-Radius wird das sphärische Problem gelöst und ausserhalb ist die Lösung eine ebene Welle. Die beiden müssen dann entsprechend zusammengesetzt werden.

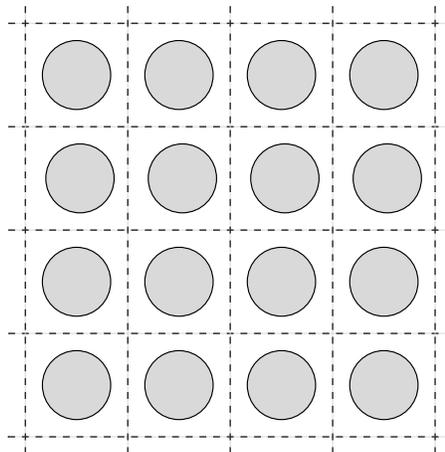


Abb. 1.4 Muffin-tin-Struktur

Wir können das sphärische Problem für  $|\vec{r}| < r_s$  durch den Ansatz lösen:

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{u_l(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \phi)
\tag{1.67}$$

wobei der radiale Teil die Gleichung

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) - E \right] u_l(r, E) = 0
\tag{1.68}$$

Wir definieren eine verbesserte ebene Welle (APW: augmented plane wave)  $A(\vec{k}, \vec{r}, E)$ , mit Wellenvektor  $\vec{k}$  für  $\vec{r}$  ausserhalb der Muffin-Tin-Kugeln. Wir verwenden nun die Darstellung der ebenen Welle durch Kugelfunktionen,

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = 4\pi \sum_{l,m} i^l j_l(kr) Y_{lm}^*(\hat{\vec{k}}) Y_{lm}(\hat{\vec{r}})
\tag{1.69}$$

<sup>2</sup>Die Wigner-Seitz-Zelle ist das Analoge zur Brillouin-Zone im reellen Raum. Jede Verbindungsstrecke zwischen Atomen (einfacher Einheitszelle) wird durch eine senkrechte Ebene halbiert. Die kleinste Zelle um ein Atom, die durch solche Ebenen eingeschlossen heisst Wigner-Seitz-Zelle.

wobei  $j_l(x)$  die  $l$ -te sphärische Besselfunktion ist. Damit setzen wir parametrisieren wir

$$A(\vec{k}, \vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega_{EZ}}} \sum_{l,m} i^l j_l(kr) \frac{r_s u_l(r, E)}{r u_l(r, E)} Y_{lm}^*(\hat{k}) Y_{lm}(\hat{r}) & \text{innerhalb der Muffin-Tin-Kugeln} \\ \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega_{EZ}}} \sum_{l,m} i^l j_l(kr) Y_{lm}^*(\hat{k}) Y_{lm}(\hat{r}) & \text{ausserhalb der Muffin-Tin-Kugeln} \end{cases} \quad (1.70)$$

mit  $\Omega_{EZ}$  als Volumen der Einheitszelle. Beachte, dass diese Wellenfunktion stetig bei  $r = r_s$  ist, aber im allgemeinen keine stetige Ableitung hat. Wir können analog zur fast-freien Elektronen-Methode folgende Entwicklung vornehmen:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_{\vec{G}}(\vec{k}) A(\vec{k} + \vec{G}, \vec{r}, E) \quad (1.71)$$

mit  $\vec{G}$  als reziproke Gittervektoren. Die unbekanntenen Koeffizienten werden in einer variationellen Art bestimmt, indem wir folgendes Gleichungssystem ansetzen

$$\sum_{\vec{G}} \langle A_{\vec{k}}(E) | \mathcal{H} - E | A_{\vec{k} + \vec{G}}(E) \rangle a_{\vec{G}}(\vec{k}) = 0 \quad (1.72)$$

wobei

$$\langle A_{\vec{k}}(E) | \mathcal{H} - E | A_{\vec{k}'}(E) \rangle = \left( \frac{\hbar^2 \vec{k} \cdot \vec{k}'}{2m} - E \right) \Omega_{EZ} \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} + V_{\vec{k}, \vec{k}'} \quad (1.73)$$

mit

$$V_{\vec{k}, \vec{k}'} = 4\pi r_s^2 \left\{ - \left( \frac{\hbar^2 \vec{k} \cdot \vec{k}'}{2m} - E \right) \frac{j_1(|\vec{k} - \vec{k}'| r_s)}{|\vec{k} - \vec{k}'|} + \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\hbar^2}{2m} (2l+1) P_l(\hat{k} \cdot \hat{k}') j_l(kr_s) j_l(k'r_s) \frac{u'_l(r_s, E)}{u_l(r_s, E)} \right\}. \quad (1.74)$$

Hier  $P_l(z)$  ist das  $l$ -te Legendre-Polynom und  $u' = du/dr$ . Diese Gleichung (1.72) wird gelöst und liefert die Energiebänder. Die Schwierigkeit liegt in der guten Approximation des Kristallpotentials durch das Muffin-Tin-Potential und der Berechnung der Matrixelemente in (1.72). Der grosse Vorteil ergibt sich durch die schnelle Konvergenz. Nur die einige Dutzend  $\vec{G}$ -Vektoren sind notwendig und der grösste Drehimpuls liegt bei  $l \approx 5$ . Ein weiterer positiver Aspekt hat mit dem Anwendungsbereich zu tun. Die APW-Methode erlaubt es zwischen den Situationen sehr ausgedehneter, schwach gebundener Elektronenzustände und eher stark gebundenen Zuständen zu interpolieren.

## 1.7 Starkgebundene Elektronen und die Wannier-Funktionen

Falls die Elektronen der Valenz- und Leitungsbänder sehr stark an die Ionen gebunden sind, eignet sich die obige Näherung nicht. Wir es ist dann besser vom reziproken Raum zu einer Darstellung im reellen Raum überzugehen. Dies führt auf das sogenannte Modell starker Bindung (tight-binding model).

Wir führen die Wannier-Funktionen als Fourier-transformierte" der Bloch'schen Wellenfunktionen ein:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} w(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (1.75)$$

wobei  $w(\vec{r} - \vec{R}_j)$  die Wannier-Funktion für das Atom  $j$  ist. Natürlich hat jedes atomare Orbital eine Wannier-Funktion. Wir beschränken uns hier jedoch auf den Fall eines einzelnen Orbitals. Die Wannier-Funktionen sind orthogonal im Sinne:

$$\int d^3r w^*(\vec{r} - \vec{R}_j) w(\vec{r} - \vec{R}_l) = \delta_{jl} \quad (1.76)$$

Wir können nun den Hamilton-Operator des Systems für ein Teilchen annehmen als  $\mathcal{H} = \hbar^2 \vec{\nabla}^2 / 2m + V(\vec{r})$ , wobei das Potential periodisch ist. Dann gilt

$$\epsilon_{\vec{k}} = \int d^3r \psi^*(\vec{r}) \mathcal{H} \psi(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_{j,l} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_l)} \int d^3r w^*(\vec{r} - \vec{R}_j) \mathcal{H} w(\vec{r} - \vec{R}_l) \quad (1.77)$$

mit

$$\epsilon_0 = \int d^3r w^*(\vec{r} - \vec{R}_j) \mathcal{H} w(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (1.78)$$

$$t_{jl} = \int d^3r w^*(\vec{r} - \vec{R}_j) \mathcal{H} w(\vec{r} - \vec{R}_l) \quad \text{für } j \neq l.$$

Daraus folgt unmittelbar, dass die Bandenergie durch folgende diskrete Summe geschrieben werden kann

$$\epsilon_{\vec{k}} = \epsilon_0 + \frac{1}{N} \sum_{j,l} t_{jl} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_l)} = \epsilon_0 + \sum_l t_{0l} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l}, \quad (1.79)$$

wobei  $\vec{R}_0 = 0$  angenommen wird. Es ist klar, dass  $\epsilon_{\vec{k} + \vec{G}} = \epsilon_{\vec{k}}$ . Die Größen  $t_{jl}$  werden *Hüpfmatrixelemente* genannt.

Betrachten wir ein einfach-kubisches Gitter und nehmen an, dass  $t_{jl} = -t$  für nächste Nachbarn und 0 für alle anderen, dann erhalten wir

$$\epsilon_{\vec{k}} = \epsilon_0 - 2t \{ \cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a \} \quad (1.80)$$

wobei  $a$  die Gitterkonstante ist. Für andere Gitter können wir analoge Bandstrukturen erhalten. Die Hüpfmatrixelemente können oft aus einfachen Überlegungen für spezifische Ionengitter auch im Falle mehrerer relevanter Orbitale hergeleitet werden.

## 1.8 Metalle und Halbleiter

Jeder Zustand  $|\psi_{n,\vec{k}}\rangle$  kann mit zwei Elektronen besetzt sein, je eines mit  $|\uparrow\rangle$  und  $|\downarrow\rangle$ . Die Zahl der Elektronen pro Einheitszelle bestimmt den Grundzustand, bei dem alle Zustände bis zur Fermienergie gefüllt werden. Da diese Zahl normalerweise ganzzahlig ist, ergibt sich, dass zwei unterschiedliche Situationen auftreten können. Einerseits können die Bänder entweder ganz leer oder ganz gefüllt sein. Dies ist der Fall, wenn wir eine gerade Anzahl Elektronen pro Einheitszelle haben.

Dann liegt die "Fermienergie" in einer Bandlücke, und man benötigt eine endliche Energie, Elektronen hinzuzufügen oder zu entnehmen, oder eine Ladungsanregung zu erzeugen. Falls die Bandlücke  $\Delta \ll$  Bandbreite ist, dann sprechen wir von einem *Halbleiter*. Für  $\Delta \sim$  Bandbreite handelt es sich eher um einen *Isolator*. Dies impliziert natürlich auch, dass bei Temperaturen  $k_B T \ll \Delta$  keine Bewegung der Elektronen möglich ist. Das oberste gefüllte Band wird *Valenzband* und das unterste leere Band *Leitungsband* genannt.

Für eine ungerade Anzahl Elektronen hingegen, gibt es ein halbgefülltes Band. Dann ist das System ein *Metall*, da hier Ladungsanregungen ohne die Überwindung einer Energielücke möglich ist. Hier bleiben die Elektronen auch bei beliebig tiefer Temperatur beweglich.

Es gibt Situationen in der Bandstruktur, in denen eine Lücke zwischen zwei Bändern verschwindet, da sich zwei Bänder leicht überlappen. Diese kann passieren, wenn pro Einheitszelle mehr als ein Elektron-Orbital an der Formation der Bänder teilnimmt. Wenn die Zahl der Elektronen pro Orbital gerade ist, dann wird durch den Bandüberlapp das untere Band eine gewisse Zahl von Elektronen verlieren, da diese ins obere Band gehen. Das System ist metallisch mit jedoch

einer kleinen Zahl von beweglichen Elektronen. Die Bänder sind fraktionell gefüllt. In dieser Weise kommt zum Beispiel das metallische Verhalten der Erdalkali-Metalle (Be, Mg, Ca, Sr, ...) zustande.

# Kapitel 2

## Halbleiter

Halbleiter haben eine immense technologische Bedeutung. Wir wollen hier einen Überblick über einige der einfachsten Eigenschaften geben.

### 2.1 Bandstruktur der Elemente der Gruppe IV

#### 2.1.1 Kristall- und Bandstruktur

Der wichtigste Halbleiter für Anwendungen ist Silizium Si, das zusammen mit Kohlenstoff C, Germanium Ge und Zinn Sn zur Gruppe IV gehört. In der äussersten Schale besitzen diese Elemente 4 Elektronen in der  $(ns)^2(np)^2$  (C  $n = 2$ , Si  $n = 3$ , Ge  $n = 4$  und Sn  $n = 5$ ). Der Kristall hat die Diamantstruktur, d.h. ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit einer zweiatomigen Basis bei  $(000)$  und  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  (bei Sn ist dies der sogenannte  $\alpha$ -Sn). Diese Kristallstruktur wird dadurch stabilisiert, dass die 4 Valenzelektronen durch Hybridisierung gerichtete Orbitale für kovalente Bindungen erzeugen können:

$$\begin{aligned} |\psi_1\rangle &= |ns\rangle + |np_x\rangle + |np_y\rangle + |np_z\rangle, & |\psi_2\rangle &= |ns\rangle + |np_x\rangle - |np_y\rangle - |np_z\rangle, \\ |\psi_3\rangle &= |ns\rangle - |np_x\rangle + |np_y\rangle - |np_z\rangle, & |\psi_4\rangle &= |ns\rangle - |np_x\rangle - |np_y\rangle + |np_z\rangle. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Dadurch bilden sie einen Tetraeder, welcher optimal zur Diamantstruktur passt.

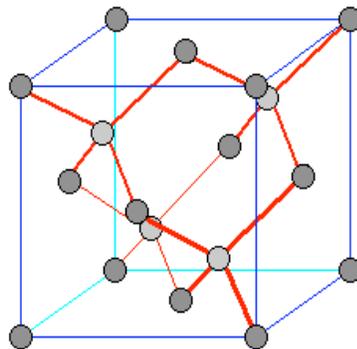


Abb. 2.1

Eine einfache Ansicht der Bandstruktur um den  $\Gamma$ -Punkt erhalten wir wie im letzten Kapitel durch die freie Elektronen Näherung. Es gibt ein parabolisches Band, das in der Brillouin-Zone bei  $(000)$  zentriert ist. Dieses gehört zur Darstellung  $\Gamma_1$ . Das nächste Multiplet bei der

Energie  $\epsilon = 6\pi^2\hbar^2/ma^2$  ergibt sich aus parabolischen Bändern der Nachbar-Brillouin-Zonen mit  $\vec{G} = (2\pi/a)(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$ . Diese 8 Zustände spalten dann auf in  $\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5$ . Die Ordnung der resultierenden Energien erfordert Bandstrukturrechnung:  $\epsilon_{\Gamma_5} < \epsilon_{\Gamma_4} < \epsilon_{\Gamma_2} < \epsilon_{\Gamma_1}$ . Die folgende Graphik gibt die wesentlichen Elemente der niederenergetischen Bandstruktur für C und Si wieder.

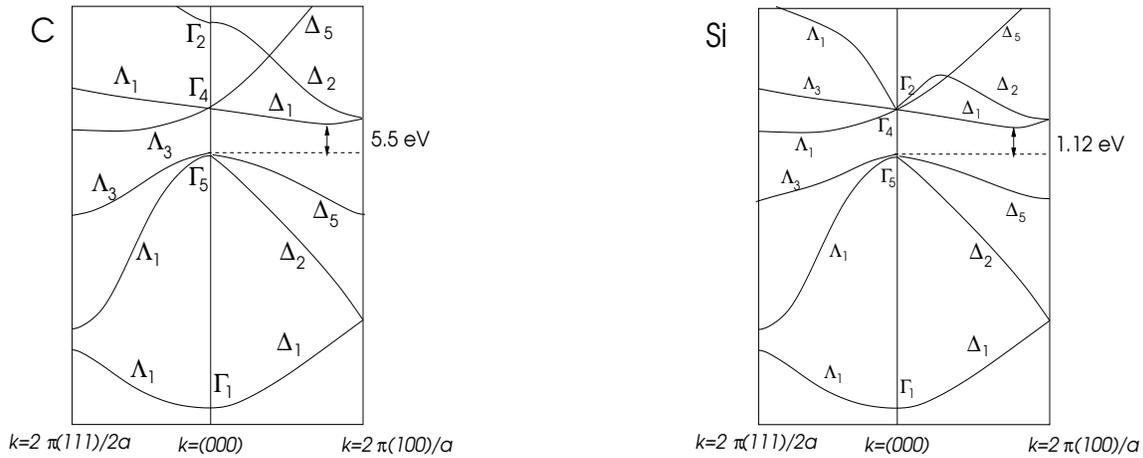


Abb. 2.2

Die Zahl der Elektronen pro Einheitszelle ist 8 ergibt. Daraus ergibt sich, dass die Bänder, die zu  $\Gamma_1$  (einfach entartet) und  $\Gamma_5$  (dreifach entartet) gehören, ganz gefüllt sind. Die obere Kante des Valenzbandes liegt am  $\Gamma$ -Punkt in der Brillouinzone und entspricht  $\Gamma_5$ . Damit haben wir die Situation eines Halbleiters, denn zum Leitungsband existiert eine Energielücke. Diese ist *indirekt*, d.h. der kleinste Energiewert der Lücke ergibt sich zwischen dem  $\Gamma$ -Punkt des Valenzbandes und einem endlichen Impuls  $\hbar\vec{k}_0$  entlang der  $[100]$ -Richtung.<sup>1</sup>

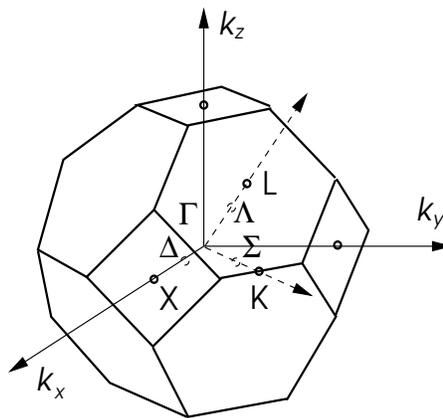
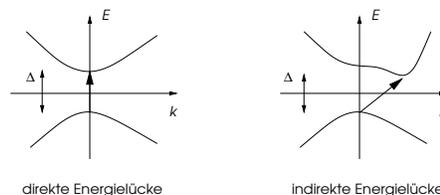


Abb. 2.3

<sup>1</sup>Wir bezeichnen Energielücken in Halbleiter und Isolatoren als *direkt* und *indirekt*, wenn der Wellenvektor, der in der Brillouinzone den höchsten Punkt des Valenzbandes mit dem tiefsten Punkt des Leitungsbandes verbindet, verschwindet bzw. endlich ist.



Einige Fakten zu den wichtigen Halbleitern:

- Kohlenstoff hat eine Energielücke von ca. 5.5 eV und entspricht Diamant. Die grosse Energielücke ist dafür verantwortlich, dass Diamanten für sichtbares Licht ( $\sim 1.5 - 3.5$  eV) transparent ist, da in diesem Energiebereich keine optische Absorption möglich ist.
- Silizium hat eine wesentlich kleinere indirekte Energielücke von 1.12 eV.
- Germanium hat eine indirekte Lücke von 0.67 eV.
- GaAs ist ein weiterer wichtiger Halbleiter der sich aus einem III- und einem V-Element zusammensetzt. Im Gegensatz zu C, Si und Ge ist hier die Energielücke direkt.

Die Tatsache, dass C, Si oder Ge Halbleiter sind lässt sich auch in einem einfachen Bild plausibel machen. Alle gerichteten Bindungen in der Diamantstruktur sind kovalent und schliessen zwei Elektronen ein. Die Bindungen entsprechen sogenannten Bonding-Konfigurationen. Wir können die Bindung durch die Molekülorbitale (Hund-Mullikan) beschreiben, d.h. als Überlagerung von zwei Orbitalen, die je einem der beiden benachbarten Atomen ( $A$  und  $B$ ) zugeordnete werden kann:  $\psi_A(\vec{r})$  und  $\psi_B(\vec{r})$ , die den gerichteten Orbitalen (2.1) entsprechen und im wesentlichen Wannier-Wellenfunktionen sind. Dann ergeben sich für die Molekülorbitale:

$$\Psi_{\pm}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_A(\vec{r}) \pm \psi_B(\vec{r}) \} \quad (2.2)$$

Die beiden Elektronen, die für die Bindung zur Verfügung stehen, gehen als Spin-Singulett in den Zustand  $\Psi_+(\vec{r})$ , den energetisch günstigen Bonding-Zustand, während der energetische viel höhere Antibonding-Zustand  $\Psi_-(\vec{r})$  leer bleibt. Die Elektronen im Bonding-Zustand bleiben lokalisiert. Würde ein Elektron sich aus dem Bonding-Zustand loslösen und sich im Kristall herumbewegen, dann müsste es sich in die Antibonding-Zustände begeben, die noch unbesetzt sind. Dies ist jedoch mit einem Energieaufwand verbunden, der schliesslich eine Energielücke ergibt. Abhängig von der Energiedifferenz zwischen Bonding- und Antibonding-Zustand und der kinetischen Energie, die ein bewegliches Elektron gewinnen kann, wird die Lücke gross oder klein sein, oder sogar verschwinden.

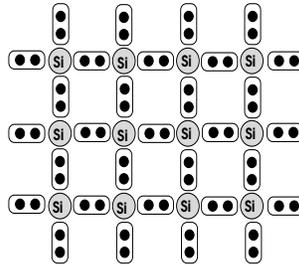


Abb. 2.4

### 2.1.2 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ - oder effektive Massen-Näherung

Die Bandstruktur in der Nähe der Bandränder kann sehr gut durch die  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Methode beschrieben werden. Wir zeigen dies hier für den Fall von Silizium. Betrachten wir zuerst das Valenzband mit Maximum bei  $\vec{k} = 0$  ( $\Gamma$ -Punkt), wo die die Elektronenzustände zur Darstellung  $\Gamma_5^+$  gehören:

$$\{ |yz\rangle, |zx\rangle, |xy\rangle \}. \quad (2.3)$$

Innerhalb dieser entarteten Basis erhalten wir folgende Säkulargleichung (2. Ordnung Störungsrechnung):

$$\det \begin{bmatrix} ak_x^2 + b(k_y^2 + k_z^2) - E & ck_x k_y & ck_x k_z \\ ck_x k_y & ak_y^2 + b(k_x^2 + k_z^2) - E & ck_y k_z \\ ck_x k_z & ck_y k_z & ak_z^2 + b(k_x^2 + k_y^2) - E \end{bmatrix} = 0 \quad (2.4)$$

Dies ergibt dann

$$E_{\vec{k}} = bk^2, \quad Rk^2 \pm \sqrt{Q^2k^4 + S(k_y^2k_z^2 + k_z^2k_x^2 + k_x^2k_y^2)} \quad (2.5)$$

mit  $R = (a+b)/2$ ,  $Q = (a-b)/2$  und  $S = c^2 - (a-b)^2$ . Im allgemeinen wird die dreifache Entartung aufgespalten. Für die Symmetrie-Achsen  $\Delta$  und  $\Lambda$  jedoch gibt es immer noch ein zweifach entartetes Band. Wir haben Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigt. Diese würde (inklusive Spin) zu einer Aufspaltung bei  $k = 0$  zu einem zweifach entarteten Niveau ( $\Gamma_6^+$ ) und einem vierfach entarteten Niveau ( $\Gamma_8^+$ ) führen.

Für das Leitungsband liegt der untere Bandrand entlang der  $\Delta$ -Achsen bei  $\vec{k}_0 = k_0(100)$  mit  $k_0 \approx 0.8\overline{\Gamma X}$ . Das entsprechende Band ist nichtentartet bis auf den Spin. Damit ist die  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Näherung aufgrund der Symmetrie um  $\vec{k}_0 = k_0(100)$  gegeben durch

$$E_{\vec{k}} = a'(k_x - k_0)^2 + b'(k_y^2 + k_z^2). \quad (2.6)$$

Die elektronischen Eigenschaften werden durch die Zustände an diesen Bandrändern bestimmt, so dass diese Näherungen eine wichtige Rolle spielen.

## 2.2 Eigenschaften der Elektronen und elementare Anregungen

Wir betrachten hier ein einfaches Zweiband-Modell, das uns die wesentlichen Eigenschaften des Anregungsspektrums eines Halbleiters zeigt. Der Hamilton-Operator ist gegeben durch

$$\mathcal{H} = \sum_{\vec{k}, s} \epsilon_{V, \vec{k}} \hat{c}_{V, \vec{k} s}^\dagger \hat{c}_{V, \vec{k} s} + \sum_{\vec{k}, s} \epsilon_{L, \vec{k}} \hat{c}_{L, \vec{k} s}^\dagger \hat{c}_{L, \vec{k} s} \quad (2.7)$$

mit  $\epsilon_{V, \vec{k}}$  und  $\epsilon_{L, \vec{k}}$  als Bandenergien für das Valenz- bzw. Leitungsband. Der Grundzustand entspricht dem komplett gefüllten Valenzband:

$$|\Phi_0\rangle = \prod_{\vec{k}, s} \hat{c}_{V, \vec{k} s} |0\rangle \quad (2.8)$$

wobei das Produkt über alle Wellenvektoren der ersten Brillouinzone führt und  $|0\rangle$  das Vakuum darstellt. Die Energie ist

$$E_0 = 2 \sum_{\vec{k}} \epsilon_{V, \vec{k}}. \quad (2.9)$$

Dieser Grundzustand hat verschwindenden totalen Impuls und totalen Spin.

### 2.2.1 Elektron-Loch-Anregung

Eine einfache Anregung des Systems ergibt sich dadurch, dass man ein Elektron aus dem Valenzband entfernt (d.h. ein Loch erzeugt) und es in einen Zustand des Leitungsbandes einsetzt:

$$|V, \vec{k}, s'; L, \vec{k} + \vec{q}, s\rangle = c_{L, \vec{k} + \vec{q}, s}^\dagger c_{V, \vec{k} s'} |\Phi_0\rangle \quad (2.10)$$

wobei der Spin von  $s$  in  $s'$  umgewandelt und der Wellenvektor um  $\vec{q}$  verschoben wird. Falls  $s = s'$ , dann ändert sich der Spin nicht und wir sprechen von einer Spin-Singulett-Anregung. Ändert sich jedoch der Spin, z.B.  $s = -s'$ , dann handelt es sich um eine Spin-Triplett-Anregung. Der Zustand wird also durch die Wellenvektoren  $\vec{k}$  und  $\vec{q}$  charakterisiert. Die Anregungsenergie ist einfach:

$$E = \epsilon_{L, \vec{k} + \vec{q}} - \epsilon_{V, \vec{k}} \quad (2.11)$$

Das Spektrum für eine solche Anregung mit gegebenem  $\vec{q}$  wird durch die Spektralfunktion gegeben:

$$I(\vec{q}, E) = \sum_{\vec{k}} \delta(E - (\epsilon_L(\vec{k} + \vec{q}) - \epsilon_V(\vec{k}))) \quad (2.12)$$

Anregungen existieren im  $\omega$ - $\vec{q}$ -Raum, wo  $I(\vec{q}, \omega)$  nicht verschwindet. Das Anregungsspektrum hat einen unteren Rand, der ein Minimum bei  $\vec{q} = \vec{k}_0$  hat, wobei  $\vec{k}_0 = 0$  für eine direkte Energielücke und  $\vec{k}_0 \neq 0$  für eine indirekte Lücke. Da  $\vec{k}$  nicht festgelegt wird, ergibt sich oberhalb einer Schranke für jede  $\vec{q}$  ein Kontinuum von angeregten Zuständen.

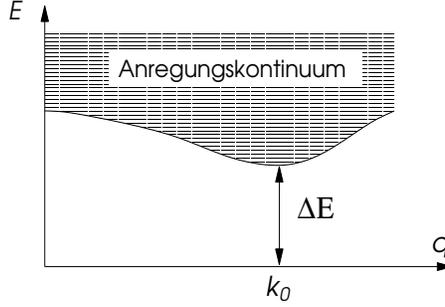


Abb. 2.5

Für diese Elektron-Loch-Anregungen ist die Wechselwirkung zwischen den Teilchen nicht wichtig. Die Elektronen, die hier involviert sind, werden als unabhängige Teilchen betrachtet. Beachte die Ähnlichkeit des Halbleiters mit dem Dirac-See. Elektron-Loch-Anregungen sind das Analog zur Elektron-Positron-Erzeugung in der Dirac-Theorie.

### 2.2.2 Exzitonen

Wenn wir die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Teilchen mitberücksichtigen, finden wir eine weitere Klasse von Anregungen, sogenannte Exzitonen. Wir ergänzen daher den Hamilton-Operator in (2.7) um die Coulombenergie

$$\hat{V} = \sum_{s,s'} \int d^3r d^3r' \hat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}) \hat{\Psi}_{s'}^\dagger(\vec{r}') \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \hat{\Psi}_{s'}(\vec{r}') \hat{\Psi}_s(\vec{r}) \quad (2.13)$$

wobei die Feldoperatoren definiert werden durch

$$\hat{\Psi}_s(\vec{r}) = \sum_{n=V,L} \sum_{\vec{k}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{c}_{n,\vec{k}s} \quad (2.14)$$

mit  $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$  als Blochfunktion des Bandes  $n = L, V$ .

Nun setzen wir einen Zustand aus einem Teilchen-Loch-Paar an:

$$|\Phi_{\vec{q}}\rangle = \sum_{\vec{k}} A(\vec{k}) \hat{c}_{L,\vec{k}+\vec{q},s}^\dagger \hat{c}_{V,\vec{k},s'} |\Phi_0\rangle = \sum_{\vec{k}} A(\vec{k}) |L, \vec{k} + \vec{q}, s; V, \vec{k}, s'\rangle \quad (2.15)$$

der die stationäre Schrödinger-Gleichung  $(\mathcal{H} + \hat{V})|\Phi_{\vec{q}}\rangle = E|\Phi_{\vec{q}}\rangle$  erfüllen soll. Dieses Zweiteilchen-Problem lässt sich ausdrücken als

$$\sum_{\vec{k}'} \langle L, \vec{k} + \vec{q}, s; V, \vec{k}, s' | \mathcal{H} + \hat{V} | L, \vec{k}' + \vec{q}, s; V, \vec{k}', s' \rangle A(\vec{k}') = EA(\vec{k}) . \quad (2.16)$$

Die Matrixelemente sind gegeben durch

$$\langle L, \vec{k} + \vec{q}, s; V, \vec{k}, s' | \mathcal{H} | L, \vec{k}' + \vec{q}, s; V, \vec{k}', s' \rangle = \delta_{\vec{k},\vec{k}'} \{ \epsilon_{L,\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{V,\vec{k}} \} \quad (2.17)$$

und

$$\begin{aligned} \langle L, \vec{k} + \vec{q}, s; V, \vec{k}, s' | \widehat{V} | L, \vec{k}' + \vec{q}, s; V, \vec{k}', s' \rangle = \\ 2\delta_{S,0} \int d^3r d^3r' u_{L, \vec{k} + \vec{q}}^*(\vec{r}) u_{V, \vec{k}}(\vec{r}) u_{L, \vec{k}' + \vec{q}}(\vec{r}') u_{V, \vec{k}'}^*(\vec{r}') e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\ - \int d^3r d^3r' u_{L, \vec{k} + \vec{q}}^*(\vec{r}) u_{V, \vec{k}}(\vec{r}') u_{L, \vec{k}' + \vec{q}}(\vec{r}) u_{V, \vec{k}'}^*(\vec{r}') e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

wobei  $\delta_{S,0} = 1$  wenn die Anregung ein Singulett ist und 0 sonst. Wir betrachten nun einen Halbleiter mit einer direkten Energielücke am  $\Gamma$ -Punkt. Damit sind vor allem die Wellenvektoren um  $\vec{k} = 0$  herum wichtig. Wir machen folgende Näherung:

$$u_{n, \vec{k}'}^*(\vec{r}) u_{n, \vec{k}}(\vec{r}) \approx \frac{1}{\Omega} \int d^3r u_{n, \vec{k}'}^*(\vec{r}) u_{n, \vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \langle u_{n, \vec{k}'} | u_{n, \vec{k}} \rangle \approx \frac{1}{\Omega} \quad (2.19)$$

welche vernünftig ist, falls  $\vec{k}$  und  $\vec{k}'$  nicht allzu verschieden voneinander sind. Analog nähern wir

$$u_{L, \vec{k} + \vec{q}}^*(\vec{r}) u_{V, \vec{k}}(\vec{r}) \approx \frac{1}{\Omega} \langle u_{L, \vec{k} + \vec{q}} | u_{V, \vec{k}} \rangle \quad (2.20)$$

Falls  $\vec{q}$  klein ist, dann gilt

$$u_{L, \vec{k} + \vec{q}} \approx u_{L, \vec{k}} + \vec{q} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{k}} u_{L, \vec{k}} \Rightarrow \langle u_{L, \vec{k} + \vec{q}} | u_{V, \vec{k}} \rangle = \vec{q} \cdot \langle \partial_{\vec{k}} u_{L, \vec{k}} | u_{V, \vec{k}} \rangle = i\vec{q} \cdot \langle u_{L, \vec{k}} | \widehat{\vec{r}} | u_{V, \vec{k}} \rangle \quad (2.21)$$

wobei wegen der Orthogonalität gilt  $\langle u_{L, \vec{k}} | u_{V, \vec{k}} \rangle = 0$ . Daraus folgt

$$u_{L, \vec{k} + \vec{q}}^*(\vec{r}) u_{V, \vec{k}}(\vec{r}) \approx \frac{1}{\Omega} i\vec{q} \cdot \vec{r}_{LV} \quad \text{mit} \quad \vec{r}_{LV} = \int d^3r u_{L, \vec{k}}^*(\vec{r}) \vec{r} u_{V, \vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.22)$$

Dies kann mit einem Dipolmoment in Verbindung gebracht werden:  $e\vec{r}_{LV} = \vec{d}_{LV}$ . Wir vernachlässigen die  $\vec{k}$ -Abhängigkeit von  $\vec{d}_{LV}$ .

Bevor wir das Matrixelement hinschreiben, möchten wir darauf hinweisen, dass der Halbleiter ein Dielektrikum mit einer Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$  ( $\vec{D} = \varepsilon \vec{E}$ ) ist. Es gilt in der klassischen Elektrodynamik,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{4\pi\rho}{\varepsilon} \quad (2.23)$$

so dass das Coulomb-Potential eine gewisse Schwächung durch die Polarization erleidet. Das Matrixelement (2.18) hat die Form

$$-\frac{4\pi e^2}{\Omega \varepsilon |\vec{k} - \vec{k}'|^2} + \delta_{S,0} \frac{4\pi}{\varepsilon \vec{q}^2} |\vec{q} \cdot \vec{d}_{LV}|^2 \quad (2.24)$$

Der zweite Term ist eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung und ist unabhängig von  $\vec{k}$  und  $\vec{k}'$  ( $\vec{k}, \vec{k}' \approx 0$ ). Damit schreiben wir die stationäre Gleichung (2.16) als

$$\left( \epsilon_{L, \vec{k} + \vec{q}} - \epsilon_{V, \vec{k}} - E \right) A(\vec{k}) - \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}'} \frac{4\pi e^2}{\varepsilon |\vec{k} - \vec{k}'|^2} A(\vec{k}') + \delta_{S,0} \frac{8\pi}{\varepsilon} |\hat{q} \cdot \vec{d}_{LV}|^2 \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}'} A(\vec{k}') = 0. \quad (2.25)$$

mit  $\hat{q} = \vec{q}/|\vec{q}|$ . Wir führen die Bänder in der  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Näherung ein, unter der Annahme einer direkten Energielücke:

$$\epsilon_{L, \vec{k}} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_L} \quad \text{und} \quad \epsilon_{V, \vec{k}} = E_0 - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_V} \quad (2.26)$$

Wir definieren eine sogenannte Envelope-Funktion  $F(\vec{r})$  durch

$$F(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{k}} A(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} . \quad (2.27)$$

Für diese Funktion gilt folgende Gleichung

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2\mu_{ex}} + \frac{\hbar^2}{2i} \left( \frac{1}{m_V} - \frac{1}{m_L} \right) \vec{q} \cdot \vec{\nabla} - \frac{e^2}{\varepsilon |\vec{r}|} + \delta_{S,0} \frac{8\pi}{\varepsilon} |\hat{q} \cdot \vec{d}_{LV}|^2 \delta(\vec{r}) \right] F(\vec{r}) = \left\{ E - E_0 - \frac{\hbar^2 \vec{q}^2}{2\mu_{ex}} \right\} F(\vec{r}) \quad (2.28)$$

wobei  $\mu_{ex}$  der reduzierten Masse entspricht, d.h.:  $\mu_{ex}^{-1} = m_V^{-1} + m_L^{-1}$ . Wir können den Term linear in  $\vec{\nabla}$  durch die Transformation

$$F(\vec{r}) = F'(\vec{r}) \exp\left( \frac{i}{2} \frac{m_V - m_L}{m_V + m_L} \vec{q} \cdot \vec{r} \right) \quad (2.29)$$

eliminieren und erhalten nach einiger Umformung

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2\mu_{ex}} - \frac{e^2}{\varepsilon |\vec{r}|} + \delta_{S,0} \frac{8\pi}{\varepsilon} |\hat{q} \cdot \vec{d}_{LV}|^2 \delta(\vec{r}) \right] F'(\vec{r}) = \left\{ E - E_0 - \frac{\hbar^2 \vec{q}^2}{2M_{ex}} \right\} F'(\vec{r}) \quad (2.30)$$

mit  $M_{ex} = m_V + m_L$ . Beachte, dass der zweite Term der Wechselwirkung, die Dipol-Dipol-Wechselwirkung eine Kontaktwechselwirkung ist.

Wir betrachten zunächst den Fall, dass Teilchen und Loch schwach aneinander gebunden sind, so dass die Wellenfunktion ausgedehnt und für  $\vec{r} = 0$  klein ist. Dann können wir den Kontaktwechselwirkungsterm vernachlässigen. Damit reduziert sich die stationäre Gleichung auf eine Form, die analog zum Wasserstoffatom ist mit den Energieniveaus:

$$E_{\vec{q}} = E_0 - \frac{\mu_{ex} e^4}{2\varepsilon^2 \hbar^2 n^2} + \frac{\hbar^2 \vec{q}^2}{2M_{ex}} . \quad (2.31)$$

Das bedeutet, dass wir Anregungen unterhalb des Kontinuums der Teilchen-Loch-Anregungen gefunden haben, die einem gebundenen Zustand des Teilchens und des Loches entsprechen. Diese Anregungen gehören nicht zu einem Kontinuum, sondern entsprechen diskreten Niveaus mit klaren Impuls-Energie-Beziehungen.  $\vec{q}$  ist der Wellenvektor der Schwerpunktsbewegung von Loch und Teilchen. Damit haben wir ein nicht-triviales Quasiteilchen gefunden, das man *Exziton* nennt. Für die Situation der schwachen Bindung, wie wir sie hier betrachten, bezeichnet man diese Anregung als *Wannier-Exziton*. Die typische Bindungsenergie ist

$$E_b \sim \frac{\mu_{ex}}{m\varepsilon^2} Ry \quad (2.32)$$

welche mit typischen Werten für Halbleiter,  $\varepsilon \sim 10$  und  $\mu_{ex} \sim m/10$ , von einigen meV ergibt. Diese Bindungsenergie ist also viel kleiner als die Energielücke, so dass die Exziton-Anregungen innerhalb der Energielücke zu liegen kommen (schematisch dargestellt in Abb. 2.6).

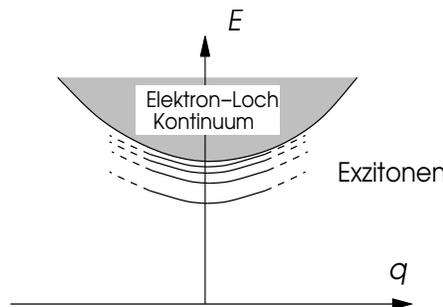


Abb. 2.6

Die Exziton-Niveaus haben eine Dispersion und werden für höhere Energie immer dichter, wie beim Wasserstoff-Atom. Die Verschmelzung mit dem Kontinuum entspricht der "Ionisierung", d.h. das Elektron und das Loch dissoziieren und werden unabhängige Teilchen.

Der umgekehrte Grenzfall sehr starker Bindung führt zur Korrektur

$$\Delta E \approx \frac{8\pi}{\varepsilon} |\hat{q} \cdot \vec{d}_{LV}|^2 |F'(0)|^2 \quad (2.33)$$

wegen der Dipol-Dipol-Kontaktwechselwirkung. Dies ist natürlich nur endlich für Zustände mit verschwindendem Drehimpuls. Dies Exziton werden *Frenkel-Exziton* genannt. In diesem Fall handelt es sich eher um die Anregungen eines einzelnen Atoms im Gitter als um einen Zustand in der Halbleiterbandstruktur. Dabei ist auch wichtig, ob der Wellenvektor  $\vec{q}$  parallel oder senkrecht zum Dipol-Moment  $\vec{d}_{LV}$  steht. Im letzteren Fall verschwindet der Beitrag dieses Terms zur Energie.

Die Exziton können sich durch das Gitter bewegen, führen aber keine Ladung mit sich, da sie aus einem Elektron und einem Loch mit umgekehrter Ladung bestehen. Sie haben Bose-Einstein-Statistik, da sie aus zwei Fermionen aufgebaut sind. Man kann sogar Bose-Einstein-Kondensation von Exziton in speziellen Halbleiterstrukturen studieren.

## 2.3 Optische Eigenschaften

Wir betrachten optisch induzierte Übergänge von Elektronen zwischen verschiedenen Energiezustände. Dabei ist für uns vorallem der Interband-Übergang wichtig, wenn wir die Absorption vom Grundzustand ausgehend betrachten. Optische Messungen, d.h. das Spektrum der Reflexion und der Absorption, erlaubt es uns, die optischen Konstanten zu bestimmen, insbesondere die komplexen Brechungsindizes  $N = n + ik$  und die Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ ,

$$\varepsilon = N^2 \quad \Rightarrow \quad \varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad \text{und} \quad \varepsilon_2 = 2nk \quad (2.34)$$

Real- und Imaginärteil von  $\varepsilon$  sind mittels der Kramers-Kronig-Beziehung miteinander verbunden, so dass wenn wir eine Komponente kennen, die andere auch bekannt ist.

$$\varepsilon_1(\vec{q}, \omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \omega' \frac{\varepsilon_2(\vec{q}, \omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad \varepsilon_2(\vec{q}, \omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\vec{q}, \omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.35)$$

Wir können uns daher auf  $\varepsilon_2$  konzentrieren, das mit dem optischen Absorptionskoeffizienten  $K$  verknüpft ist,

$$K = \frac{2\omega k}{c} = \frac{\omega}{nc} \varepsilon_2. \quad (2.36)$$

Wir werden hier daher die Photonabsorption für einen Halbleiter mit direkter Energielücke betrachten. Die Absorption eines Photons ergibt den Übertrag der Energie  $\hbar\omega$  und des Impulses  $q = \hbar\omega/c$ . Der Impuls des Photons ist jedoch sehr klein verglichen mit dem Impuls der Elektronen in der Brillouinzone, so dass man ihn vernachlässigen kann.

Wir können die Absorptionsrate aus der zeitabhängigen Störungstheorie herleiten (QM II). Für die Kopplung zwischen elektromagnetischer Strahlung und der Materie verwenden wir

$$\hat{V}_{es} = \frac{e}{mc} \hat{\vec{p}} \cdot \vec{A}(\hat{\vec{r}}, t) \quad (2.37)$$

Beachte  $\vec{A}$  folgt der Coulomb-Eichung:  $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ . Das Störpotential  $\hat{V}_{es}$  ist der paramagnetische Teil der Kopplung. Den diamagnetischen Teil proportional zu  $\vec{A}^2$  vernachlässigen wir. Die elektromagnetische Strahlung wird durch die Überlagerung freier ebener Wellen dargestellt:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{k}, \lambda} A_{\vec{k}\lambda} \vec{e}_{\vec{k}\lambda} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t} + A_{\vec{k}\lambda}^* \vec{e}_{\vec{k}\lambda}^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r} + i\omega t} \quad (2.38)$$

mit  $\vec{e}_{\vec{k}\lambda}$  der Polarizationsvektor ( $\lambda$ : Index der beiden Polarisationsrichtungen), der aufgrund der Eichung transversal ist ( $\vec{k} \cdot \vec{e} = 0$ ). Die Übergangsrate zwischen einem Elektronenzustand  $|V, \vec{k}\rangle$  im Valenzband und einem Zustand  $|L, \vec{k}'\rangle$  berechnet sich gemäss Fermis Goldener Regel.

$$\Gamma(V, \vec{k}; L, \vec{k}', \omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle L, \vec{k}' | \hat{V}_{es} | V, \vec{k} \rangle \right|^2 \delta(\epsilon_{L, \vec{k}'} - \epsilon_{V, \vec{k}} - \hbar\omega) \quad (2.39)$$

wobei  $\vec{k} \approx \vec{k}'$ . Das Matrixelement für eine gegebene Mode der elektromagnetischen Strahlung berechnet sich aus

$$\begin{aligned} \langle L, \vec{k}' | \vec{e}_{\vec{k}\lambda} \cdot \hat{p} | V, \vec{k} \rangle &= \frac{\hbar}{i} \int d^3r \psi_{L, \vec{k}'}(\vec{r})^* \vec{e}_{\vec{k}\lambda} \cdot \vec{\nabla} \psi_{v, \vec{k}}(\vec{r}) \\ &= \frac{\hbar}{i} \int d^3r u_{L, \vec{k}'}(\vec{r})^* e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}} \vec{e}_{\vec{k}\lambda} \cdot \vec{\nabla} u_{v, \vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \\ &\approx \frac{\hbar}{i} \int d^3r u_{L, \vec{k}'}(\vec{r})^* \vec{e}_{\vec{k}\lambda} \cdot \vec{\nabla} u_{v, \vec{k}}(\vec{r}) + \hbar \vec{e} \cdot \vec{k} \int d^3r u_{L, \vec{k}'}(\vec{r})^* u_{v, \vec{k}}(\vec{r}) \\ &= M_{L,V} + i \vec{e}_{\vec{k}\lambda} \cdot \vec{k} \tilde{M}_{L,V} \end{aligned} \quad (2.40)$$

Das zweite Glied ist klein, da es wegen der Orthogonalität der Bloch'schen Funktionen, nur aufgrund des kleinen Unterschiedes zwischen  $\vec{k}$  und  $\vec{k}'$  nicht verschwindet. Damit kommt es nur zum Zuge, falls das erste (dominante) Matrixelement nicht verschwindet (unerlaubte Übergänge, Auswahlregeln).

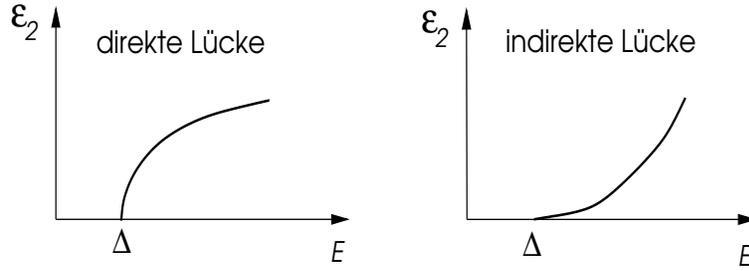


Abb. 2.12

Dies führt uns zu  $\varepsilon_2$ <sup>2</sup>

$$\varepsilon_2(\omega) \propto \omega^{-2} \sum_{\vec{k}} |M_{L,V} + i \vec{e}_{\vec{k}\lambda} \cdot \vec{k} \tilde{M}_{L,V}|^2 \delta(\epsilon_{L, \vec{k}'} - \epsilon_{V, \vec{k}} - \hbar\omega). \quad (2.45)$$

<sup>2</sup>Zusammenhang zwischen Übergangsrate und  $\varepsilon_2$ : Wir definieren die Energiestromdichte für eine Mode  $(\vec{q}, \lambda)$  als

$$I_{\vec{q}, \lambda} = \frac{|A_{\vec{q}, \lambda}|^2 \omega^2}{2\pi c^2} n c \quad (2.41)$$

( $n$ : Brechungsindex) so dass wir die Übergangsrate für diese Mode auch schreiben können als

$$\Gamma_{\vec{q}=\vec{k}'-\vec{k}, \lambda} = \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar m^2 \omega^2 n c} I_{\vec{q}, \lambda} |M|^2 \delta(\epsilon_{L, \vec{k}'} - \epsilon_{V, \vec{k}} - \hbar\omega). \quad (2.42)$$

Damit können wir den Absorptionskoeffizienten  $K$  ausdrücken als Energieabsorptionsrate / Energiestromdichte:

$$K = \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \lambda} \frac{\hbar \omega \Gamma_{\vec{q}, \lambda}}{I_{\vec{q}, \lambda}} = \frac{\omega}{n c} \varepsilon_2 \quad (2.43)$$

und

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \lambda} |M|^2 \delta(\epsilon_{L, \vec{k}'} - \epsilon_{V, \vec{k}} - \hbar\omega) \quad (2.44)$$

$\varepsilon_2(\omega)$  ergibt sich aus allen Absorptionsprozessen zu gegebener Frequenz.

Wir betrachten die Absorption in der Nähe der Bandkanten, wobei wir die Bandstruktur dort parabolische annähern.

$$\hbar\omega = \epsilon_{L, \vec{k}'} - \epsilon_{V, \vec{k}} = \Delta + \frac{\hbar^2 k'^2}{2m_L} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_V} = \Delta + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r} \quad (2.46)$$

( $m_r^{-1} = m_V^{-1} + m_L^{-1}$ ). Wir nehmen an, dass das Matrixelement  $M_{L,V}$  nur sehr schwach vom Impuls abhängt. Für erlaubte Übergänge können wir das zweite Matrixelement vernachlässigen. Dann folgt die Frequenzabhängigkeit aus der kombinierten Zustandsdichte:

$$\frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}} \delta(\epsilon_{L, \vec{k}'} - \epsilon_{V, \vec{k}} - \hbar\omega) = N(\hbar\omega) = \frac{4\pi}{\hbar^3} (2m_r)^{3/2} \{\hbar\omega - \Delta\}^{1/2} \quad (2.47)$$

Dies ergibt für erlaubte Übergänge an der Absorptionskante, d.h. für  $\hbar\omega$  unmittelbar oberhalb der Energielücke

$$\varepsilon_2 \propto \omega^{-2} \{\hbar\omega - \Delta\}^{1/2} . \quad (2.48)$$

Wenn der Übergang unerlaubt ist, dann muss das zweite Matrixelement mit seiner zusätzlichen  $k^2$ -Abhängigkeit betrachtet werden:

$$\varepsilon_2 \propto \omega^{-2} \{\hbar\omega - \Delta\}^{3/2} . \quad (2.49)$$

Hier ist die Frequenzabhängigkeit nahe bei der Absorptionskante schwächer.

*Indirekte Übergänge* in Halbleitern mit einer indirekten Energielücke benötigen einen Impulsübertrag. Dieser kann vom Kristallgitter kommen, indem im Absorptionsprozess zusätzlich ein Phonon, eine Gitterschwingung, involviert ist. Dies führt zu einem Prozess höherer Ordnung, da zunächst ein Photon absorbiert und dann auch noch ein Phonon absorbiert oder emittiert wird. Das heisst, dass der Prozess über einen virtuellen Zwischenzustand verläuft. Wenn wir wiederum davon ausgehen, dass die dominanten Matrixelemente nicht vom Impuls abhängen, lässt sich die Frequenzabhängigkeit von  $\varepsilon_2$  nähern durch

$$\varepsilon \approx \omega^{-2} \frac{1}{\Omega^2} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \left\{ C_+ \delta(\epsilon_{L, \vec{k}'} - \epsilon_{V, \vec{k}} - \hbar\omega + \hbar\omega_{\vec{q}_+}) + C_- \delta(\epsilon_{L, \vec{k}'} - \epsilon_{V, \vec{k}} - \hbar\omega - \hbar\omega_{\vec{q}_-}) \right\} \quad (2.50)$$

wobei  $\hbar\omega_{\vec{q}}$  die Phonondispersion ist mit  $\vec{q}_{\pm} \approx \pm(\vec{k}' - \vec{k})$ . Daraus erhalten wir

$$\varepsilon_2 \propto C_+ \omega^{-2} \{\hbar\omega - \hbar\omega_{\vec{q}_+} - \Delta\}^2 + C_- \omega^{-2} \{\hbar\omega + \hbar\omega_{\vec{q}_-} - \Delta\}^2 \quad (2.51)$$

Hier steigt  $\varepsilon_2(\omega)$  an der Absorptionskante wesentlich langsamer an als beim direkten Übergang für eine direkte Energielücke.

Nun bleibt uns noch die Absorption durch einen Übergang aus dem Leitungsband in einen Exzitonenzustand. Dabei beschränken wir uns auf direkte Übergänge. Es kommt noch hinzu, dass das Loch im Valenzband und das Elektron im Leitungsband nicht mehr unkorreliert sind. Die Berechnung dieses Überganges ist wesentlich komplizierter, da der Effekt der Coulombwechselwirkung zusätzlich mitberücksichtigt werden muss.

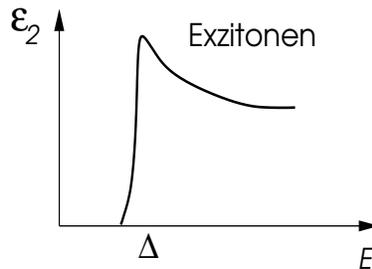


Abb. 2.12

Vor der Kontinuumsabsorptionskante erscheint ein Set von diskreten Absorptionslinien, die den Exzitonzuständen mit Impuls 0 entsprechen. Die Korrelationseffekt beeinflussen jedoch auch das Kontinuum sehr nahe bei der Absorptionskante:

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_2^{(0)} \gamma \frac{e^\gamma}{\sinh \gamma} \quad \text{mit} \quad \gamma = \pi \sqrt{\frac{m_r e^4}{2\varepsilon^2 \hbar^2}} (\hbar\omega - \Delta)^{-1/2} \quad (2.52)$$

wobei  $\varepsilon_2^{(0)}$  der Form (2.49) entspricht ( $\varepsilon^2$ : statische Dielektrizitätskonstante). Dieses Spektrum geht für  $\gamma \gg 1$  in die unkorrelierte Form  $\varepsilon_2^{(0)}$  über.

Natürlich ist auch der umgekehrte Prozess des Zerfalls eines angeregten Zustandes unter Abgabe eines Photons möglich. Da das Elektron des Leitungsbands dazu das Loch im Valenzband eliminieren muss, nennt man diesen Prozess auch Rekombination.

## 2.4 Störstellen im Halbleiter

Wenn wir im Si-Halbleiter ein Si-Atome durch Al (Gruppe III) oder P (Gruppe V) ersetzen, dann ergeben sich daraus spezielle Störstellen im Kristallgitter. Beide Al und P sind in der gleichen Reihe der Periodentabelle und unterscheiden sich durch die Elektronenzahl:

$$\text{Al: } \{(1s)^2(2s)^2(2p)^6\}\underline{(3s)^2(3p)} \quad \text{P: } \{(1s)^2(2s)^2(2p)^6\}\underline{(3s)^2(3p)^3} \quad (2.53)$$

Aluminium hat ein Elektron weniger und Phosphor eines mehr als Silizium. Betrachten wir zuerst die Situation einer P-Störstelle, die ein zusätzliches Elektron liefert. Die Dynamik dieses Elektrons wird durch das Leitungsband beschrieben. Einfachheitshalber drücken wir das Leitungsband durch ein einzelnes Band mit isotropen effektiven Massen aus:

$$\epsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m^*} \quad (2.54)$$

Die P-Störstelle hat eine positive Ionenladung, die das zusätzliche Elektron zu binden versucht. Das einfachste Modell, um dies zu beschreiben, ist durch die Wannier-Gleichung gegeben:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m^*} - \frac{e^2}{\varepsilon|\vec{r}'|} \right\} F(\vec{r}') = EF(\vec{r}') \quad (2.55)$$

wobei  $\varepsilon$  die Dielektrizitätskonstante ist, die die dielektrische Abschirmung des Potentials beschreibt. Diese Gleichung hat die Form der Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoff-Atom, so dass das zusätzliche Elektron an der Störstelle gebunden ist und mit einer gewissen "Ionisierungsenergie" in das Leitungsband übergehen kann. Die Bindungsenergie relativ zum unteren Rand des Leitungsbandes ist daher

$$E_n = -\frac{m^* e^4}{2\hbar^2 \varepsilon^2 n} = -\frac{m^*}{m \varepsilon^2 n} Ry \quad (2.56)$$

und der effektive Radius des tiefsten gebundenen Zustandes ist

$$r_1 = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{m^* e^2} = \frac{\varepsilon m}{m^*} a_B \quad (2.57)$$

mit  $a_B = 0.53\text{\AA}$  als Bohrscher Radius. Für Si gilt  $m^* \approx 0.2m$  und  $\varepsilon \approx 12$ , so dass

$$E_1 \approx -20\text{meV} \quad \text{und} \quad r_1 \approx 30\text{\AA} \quad (2.58)$$

Damit haben wir schwach gebundene Zustände mit Energien innerhalb der Bandlücke.

Die Näherung, die wir für (2.55) verwendet haben, schliesst natürlich das periodische Potential des Kristallgitters nicht ein. Man kann jedoch zeigen, dass die obige Näherung zulässig ist. Dabei ist  $F(\vec{r})$  eine effektive Wellenfunktion und die eigentliche Wellenfunktion  $\psi(\vec{r})$  ist näherungsweise

$$\psi(\vec{r}) \approx u_{\vec{k}=0}(\vec{r})F(\vec{r}), \quad (2.59)$$

d.h. es kommt noch eine periodische Modulation dazu. Es zeigt sich also, dass es Zustände in der Bandlücke gibt. Diese erfüllen jedoch die Blochbedingung nicht, d.h. es handelt sich, wie  $\psi(\vec{r})$  zeigt, um exponentiell zerfallende Zustände.

Mit den P-Störstellen führen wir also zusätzliche Elektronen ein, die durch thermische Anregungen leicht in das Leitungsband transferiert werden können. Wir sprechen dann von einem *n-dotierten* Halbleiter (n: negative Ladung). Analog können wir die Al-Störstelle betrachten, wobei hier ein Elektron fehlt, um eine kovalente Bindung abzuschliessen. Diese Loch (positive Ladung) ist analog zum vorhergehenden Fall des überzähligen Elektrons an die Al-Störstelle gebunden und führt auf ein Energieniveau unmittelbar oberhalb der oberen Bandkante des Valenzbandes. Solche Löcher können durch thermische Anregung ins Valenzband übergehen und so mobile positive Ladungen erzeugen. Man spricht dann von *p-dotierten* Halbleitern. Das chemische Potential liegt in diesen Fällen im Bereich der Störstellen-Niveaus.

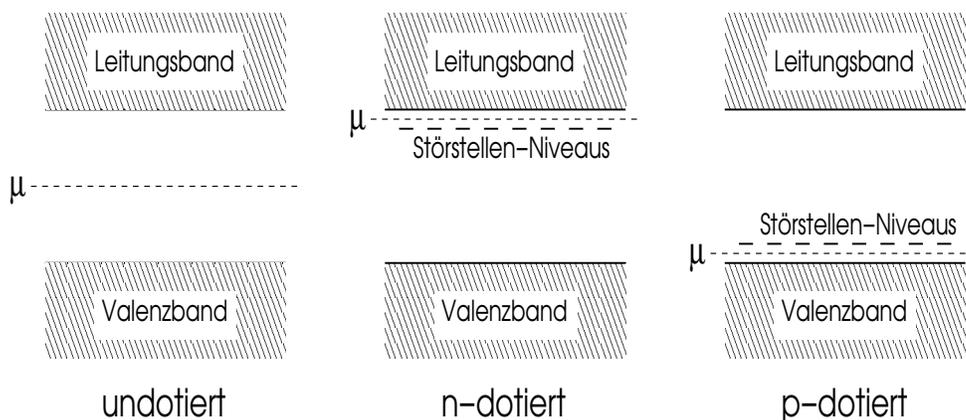


Abb. 2.7

Die Möglichkeit durch Dotierung von sogenannten "Donatoren" und "Akzeptoren" können die Leitungseigenschaften von Halbleitern, insbesondere bei Raumtemperatur, beeinflusst werden. Durch Kombination von verschiedenen dotierten Halbleiter-Komponenten gewinnt man eine enorme Flexibilität, Bauelemente mit speziellen elektronischen Eigenschaften zu bauen - die Basis der Halbleitertechnologie.

## 2.5 Halbleiter-Bauelemente

Halbleiter sind eine der wichtigsten Komponenten der heutigen Spitzentechnologien. In diesem Abschnitt betrachten wir einige einfachere Beispiele von Bauelementen, die aus Halbleitern angefertigt werden können.

### 2.5.1 pn-Kontakte als Dioden

Die pn-Kontakte funktionieren als Gleichrichter. Wir fügen eine n- und eine p-dotierte Version des gleichen Halbleiter zusammen. Wie wir oben gesehen haben, ist das chemische Potential an die Störstellen-Niveaus gekoppelt. Da das chemische Potential über den Kontakt hinweg konstant bleiben muss, kommt es zu einer "Verbiegung" der Bänder. An der Grenzschicht werden die Störstellen-Niveaus zusammen mit den Bändern verschoben, so dass sie ionisiert werden. Dies bedeutet, dass die elektrische Ladung der Störstellen-Atome nicht kompensiert wird und somit ein elektrischer Dipol entsteht mit negativer und positiver Ladung auf der p- bzw. n-Seite.

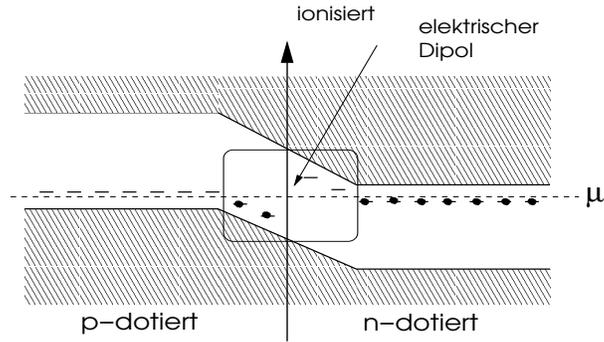


Abb. 2.8

Falls keine Spannung über den Kontakt angelegt wird, fließt kein Strom und der Dipol bildet das statische Gleichgewicht. Dies kann auch als ein Gleichgewicht zwischen zwei gegenläufigen Strömen interpretiert werden. Der eine Strom ist der Driftstrom von Elektronen im Leitungsband der p-Seite. Diese Elektronenzustände werden thermisch vom Valenzband auf der p-Seite her besetzt und fühlen das Potentialgefälle im Leitungsband zwischen p- und n-Seite. Dagegen gibt es den Rekombinationsstrom, der aus den Elektronen im Leitungsband auf der n-Seite besteht und die aus der p-Seite weggeströmten Elektronen wieder ersetzt. Energetisch müssen diese Elektronen um die Energielücke im Leitungsband auf der n-Seite höherliegen. Diese Zustände werden aus den Donator-Niveaus der n-Seite thermisch populierte. Beide Ströme sind proportional zur thermisch induzierten Besetzungszahl

$$J_{tot} = J_{rek} + J_{drift} \approx C_r(T)e^{-\Delta/k_B T} - C_d(T)e^{-\Delta/k_B T} . \quad (2.60)$$

Um das Gleichgewicht zu halten ( $J_{tot} = 0$ ), muss gelten  $C_d = C_r = C$ . Das Analoge gilt auch für die Löcher.

Wird eine Spannung angelegt, dann werden die Besetzungszahlen verändert, die in die beiden Ströme eingehen. Für eine Spannung  $U$  werden die Donator-Niveaus der n-Seite verschoben. Damit wird die Besetzungszahl der Elektronen für den Rekombinationsstrom verändert:  $e^{-\Delta/k_B T} \rightarrow e^{-\Delta - eU/k_B T}$ .

$$J_{tot}(U) = C(T)e^{-\Delta/k_B T} \left\{ e^{eU/k_B T} - 1 \right\} . \quad (2.61)$$

Mit einer positiven Spannung  $U > 0$  fließt ein erhöhter Strom, der rasch mit der Spannung anwächst. Für die negative Spannung  $U < 0$  gibt es einen schwachen Strom in die andere Richtung. Der Transport ist blockiert.

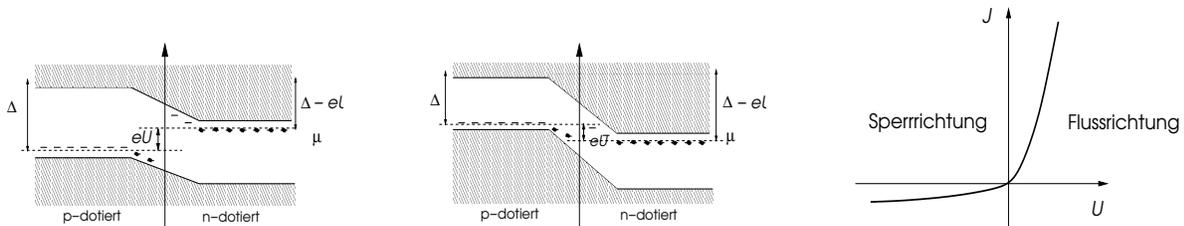


Abb. 2.9

Die Spannungskennlinie  $J(U)$  zeigt ein asymmetrisches Verhalten, wobei wir für  $U > 0$  von der Flussrichtung und für  $U < 0$  von der Sperrichtung sprechen. Diese Gleichrichter oder Dioden sind ein wichtiges Grundelement integrierter Schaltungen.

## 2.5.2 Halbleiter-Dioden und Licht

LED: Wie wir oben erwähnt hatten können Elektronen in einem Halbleiter mit direkter Energielücke wie GaAs photoninduzierte Übergänge zwischen dem oberen Rand des Valenz- und dem

unteren Rand des Leitungsbandes ausführen. Dies gilt auch für die Emission eines Photons, das durch Rekombination eines Elektrons mit einem Loch geschieht. Solche Elektron-Loch-Paare können in einer Diode erzeugt werden, die dann als eine Lichtquelle funktioniert. Die Photonenergie wird dabei etwa der Bandlücke entsprechen,  $\hbar\omega \approx \Delta$ . Eine Diode, die für diesen Zwecke verwendet wird nennt man LED (light emitting-diode). Halbleiter mit verschiedenen Energielücken geben Licht in verschiedenen Farben ab. Heutzutage gibt es sogar grüne und blaue LEDs, die auf dem Halbleiter GaN mit einer Energielücke  $\Delta \sim 3\text{eV}$  basieren.

Bei der Lichtemission aus dem Halbleiter gibt es jedoch Probleme. Insbesondere wegen der grossen Differenz des Lichtbrechungsindex zwischen Innen und Aussen, ist der reflektive Verlust gross ( $n_{\text{HL}} \approx 3$  und  $n_{\text{Luft}} \approx 1$ ). Daher ist die Effizienz ( $n_{\text{emitt. Photon}}/n_{\text{erzeugte E-L-Paare}}$ ) klein, jedoch immer noch besser als die herkömmliche Glühbirne. Durch spezielle Designs können sogar Halbleiterlaser produziert werden.

*Solar-Zelle:* Absorbiertes Licht kann die Population der Ladungsträger verändern. Nehmen wir an, dass die n-Seite dem Licht ausgesetzt wird. Dann führt dies auf einen zusätzlichen Strom  $J_L$

$$J_{\text{tot}} = J_{pn} - J_L = J_s(e^{e|U|/K_B T} - 1) - J_L \quad (2.62)$$

Falls  $J_{\text{tot}} = 0$ , ergibt dies eine Spannung  $U_L$  über der Diode. Die maximale Effizienz wird durch anlegen einer externen Spannung  $U_c < U_L$  erreicht.

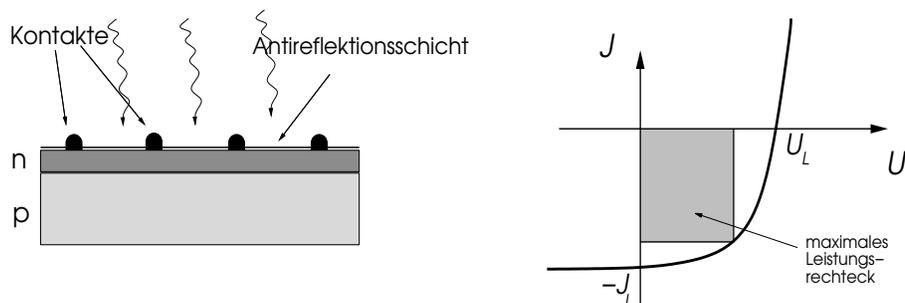


Abb. 2.10

### 2.5.3 MOSFET

Die wichtigste Anwendung der Halbleiter ist der Transistor, den es in verschiedensten Formen gibt. Wir betrachten hier den MOSFET (Metal-Oxide-Structure-Field-Effect-Transistor). Transistoren sind Schalter, die es ermöglichen den Strom durch eine Verbindungsleitung durch Ein-/Ausschalten einer Kontrollspannung zu variieren. Im MOSFET geschieht, dies durch die Änderung der Ladungskonzentration in einem p-dotierten Halbleiter durch ein metallisches Gate. Der Aufbau des MOSFET sieht folgendermassen aus. Auf der Oberfläche eines p-Typ-Halbleiters trägt man eine dünne Schicht  $\text{SiO}_2$  auf. Dies ist ein sehr guter Isolator, der sich von der Gitterstruktur her optimal mit Si verträgt. Auf die isolierenden Schicht kommt noch eine metallische Schicht, die als Gate-Elektrode benutzt wird.

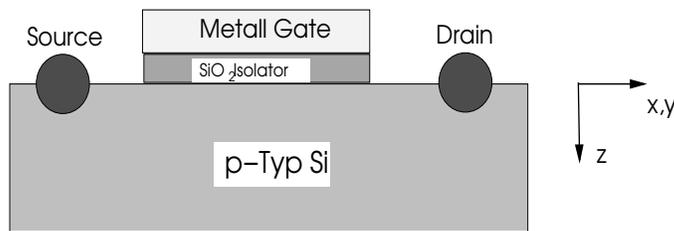


Abb. 2.11

Wir nennen die Spannung zwischen dem Si-Halbleiter und der Metall-Elektrode Gate-Spannung  $U_G$ . Die isolierende  $\text{SiO}_2$ -Schicht stellt sicher, dass bei angelegter Gate-Spannung keine Ströme

fließen. Die Ströme, die für den MOSFET relevant sind, fließen zwischen Source (Quelle) und Drain (Senke). Betrachten wir die beiden typischen Schaltkonfigurationen:

*Schalter "aus"*: Die Gate-Spannung ist  $U_G = 0$ . Es fließt kein kaum Strom, da das Leitungsband praktisch leer ist.

*Schalter "an"*: Die Gate-Spannung ist positiv  $U_G > 0$ . Damit wird die Energie der Bänder im Si erniedrigt. Dies führt dazu, dass in einer gewissen Schicht innerhalb des Si die Akzeptor-Niveaus mit Elektronen gefüllt oder von Löchern entleert werden. Wenn die Grenze zwischen  $\text{SiO}_2$  und Si sehr wenig Defekte enthält, können sich die induzierten Ladungen bewegen und es fließt ein Strom. Die entleerte Schicht (depletion layer) hat die Dicke  $d$ . Die negative Ladung auf den Akzeptoren führt auf folgendes Potential  $\Phi(z)$ . Es gilt die Poisson-Gleichung

$$\frac{d^2}{dz^2} \Phi(z) = \frac{4\pi\rho(z)}{\epsilon} \quad (2.63)$$

wobei die Ladungsdichte von den mit Elektronen besetzten Akzeptoren herrührt,

$$\rho(z) = \begin{cases} -en_A & z < d \\ 0 & z > d \end{cases} \quad (2.64)$$

mit  $n_A$  Dichte der Akzeptor-Störstellen. Die Randbedingungen sind

$$\Phi(z = 0) = U_G \quad \text{und} \quad \Phi(z = d) = 0 \quad (2.65)$$

Daraus ergibt sich die Lösung

$$\Phi(z) = \frac{2\pi en_A}{\epsilon} (z - d)^2 \quad \text{mit} \quad d^2 = \frac{\epsilon U_G}{2\pi en_A} \quad (2.66)$$

Je grösser die Gate-Spannung, desto tiefer ist die entleerte Schicht.



Abb. 2.12

Wenn die Gate-Spannung genügend hoch gewählt wird ( $U_G > \Delta$ ), entsteht eine sogenannte Inversionschicht. Das Leitungsband wird genügend stark nach unten gebogen, dass es an der Grenze das chemische Potential in unteren Rand des Leitungsbandes kreuzt. In der Inversionschicht sammeln sich Elektronen, die sich wie ein zweidimensionales Elektronengas verhalten. Dieses System ist für den Quanten-Hall-Effekt (QHE) wichtig, bei dem die Transport- und Halleigenschaften in einem Magnetfeld untersucht werden.

# Kapitel 3

## Metalle - Eigenschaften eines wechselwirkenden Elektronengases

Die Bandstrukturbetrachtungen haben gezeigt, dass es im Festkörper periodisch angeordneter Atome Energiebänder gibt, deren Elektronenzustände ausgedehnt sind. Im Grundzustand werden die Elektronenzustände sukzessive gefüllt bis alle Elektronen untergebracht sind. Wenn ein Band partiell gefüllt ist, sprechen wir von einem metallischen System. Ein solches System unterscheidet sich wesentlich von Isolatoren und Halbleitern, indem im Metall Elektron-Loch-Anregungen keine Energielücke aufweisen und daher für beliebig kleine Energien vorhanden sind. Wie wir sehen werden hat dies wichtige Konsequenzen.

Wir betrachten hier ein einfaches Modell, das sich eignet die einfachsten Metalle, die Alkali-Metalle, wie Li, Na oder K, zu beschreiben, deren Elektronkonfiguration neben den Rumpfelektronen nur ein Valenzelektron in einem  $ns$ -Orbital hat. Wenn wir uns auf dieses eine Elektron beschränken und die fast freie Elektrontheorie anwenden, finden wir, dass das unterste Band um den  $\Gamma$ -Punkt zentriert halbgefüllt ist. Wir werden im Folgenden das periodische Potential der Ionenrümpfe vernachlässigen und das einfache Metall durch ein Gas freier Elektronen, die einander via Coulomb-Wechselwirkung abstossen.

### 3.1 Jellium-Modell des Metalls

Das einfachst mögliche Modell eines Metalls ist das sogenannte Jellium-Modell, das sich für die qualitative und teilweise quantitative Beschreibung von Metallen eignet. Das Gitter der Ionen wird in diesem Modell durch kontinuierlichen, positiv geladenen Hintergrund (Jellium) ersetzt. Die uniforme Ladungsdichte  $en_{\text{ion}}$  der Ionen entspricht gerade der mittleren Dichte der Elektronen  $-en$ , um ein ladungsneutrales System zu erhalten ( $n_{\text{ion}} = n$ ). Da dieses Modell bereits in der Vorlesung der Quantenmechanik II schon betrachtet wurde, werden wir uns hier kurz fassen und nur die wesentlichen Begriffe und Resultate wieder einführen.

Wir beginnen mit den freien Elektronen, deren Wellenfunktionen in diesem kontinuierlich translationsinvarianten Raum ebenen Wellen entsprechen:

$$\psi_{\vec{k},s}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (3.1)$$

wobei  $\Omega$  das Volumen des Systems ist (zur Normierung der Wellenfunktion),  $\vec{k}$  und  $s$  bezeichnen den Wellenvektor und den Spin ( $\uparrow, \downarrow$ ). Wir betrachten sogenannte periodische Randbedingungen für die Wellenfunktion, indem wir das Volumen als Würfel der Kantenlänge  $L$  annehmen ( $\Omega = L^3$ ) und festlegen, dass

$$\begin{aligned} \psi_{\vec{k},s}(\vec{r} + (L, 0, 0)) &= \psi_{\vec{k},s}(\vec{r} + (0, L, 0)) = \psi_{\vec{k},s}(\vec{r} + (0, 0, L)) = \psi_{\vec{k},s}(\vec{r}) \\ \Rightarrow \vec{k} &= \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z) \quad \text{mit} \quad n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{aligned} \quad (3.2)$$

Die Energie eines solchen Einteilchenzustandes ist  $\epsilon_{\vec{k}} = \hbar^2 \vec{k}^2 / 2m$ . Den Grundzustand erhalten wir durch Auffüllen der untersten Energieniveaus mit je einem Spin  $\uparrow$  und  $\downarrow$  bis alle Elektronen untergebracht sind (Pauli-Ausschliessungsprinzip). In der Sprache der zweiten Quantisierung entspricht der Grundzustand also

$$|\Psi_0\rangle = \prod_{|\vec{k}| \leq k_F, s} \hat{c}_{\vec{k}, s}^\dagger |0\rangle \quad (3.3)$$

wobei  $k_F$  der Fermiwellenvektor ist und mit der maximalen Einteilchenenergie (Fermi-Energie  $\epsilon_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m$ ) zusammenhängt. Aus der Zählung der Elektronenzustände ergibt sich, dass

$$n = \frac{1}{\Omega} \sum_{|\vec{k}| \leq k_F, s} 1 = 2 \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} 1 = 2 \frac{4\pi}{3} \frac{k_F^3}{(2\pi)^3} \quad \Rightarrow \quad k_F = \{3\pi^2 n\}^{1/3} \quad (3.4)$$

$k_F$  ist der Radius der Fermi-Kugel im  $k$ -Raum um  $\vec{k} = 0$ . Die Operatoren  $\hat{c}_{\vec{k}, s}^\dagger$  und  $\hat{c}_{\vec{k}, s}$  erzeugen bzw. vernichten ein Elektron mit dem Wellenvektor  $\vec{k}$  und Spin  $s$ .

Wir berechnen die Grundzustandsenergie des Jellium-Systems variationell. Dabei lassen wir die Dichte  $n$  als einzigen Parameter zur Minimierung der Energie offen. Diese variationelle Freiheit entspricht der freien Wahl der Gitterkonstante der Ionen. Der Variationszustand sei  $|\Psi_0\rangle$  mit gegebenem  $k_F$ . Der Hamilton-Operator in zweiter Quantisierung geschrieben, hat hier die Form

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}_{\text{kin}} + \mathcal{H}_{ee} + \mathcal{H}_{ei} + \mathcal{H}_{ii} \\ \mathcal{H}_{\text{kin}} &= \sum_{\vec{k}, s} \epsilon_{\vec{k}} \hat{c}_{\vec{k}, s}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}, s} \\ \mathcal{H}_{ee} &= \frac{1}{2} \sum_{s, s'} \int d^3 r d^3 r' \hat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}) \hat{\Psi}_s(\vec{r}) \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \hat{\Psi}_{s'}^\dagger(\vec{r}') \hat{\Psi}_{s'}(\vec{r}') \\ \mathcal{H}_{ei} &= - \sum_s \int d^3 r d^3 r' \frac{ne^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \hat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}) \hat{\Psi}_s(\vec{r}') \\ \mathcal{H}_{ii} &= \frac{1}{2} \int d^3 r d^3 r' \frac{n^2 e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \end{aligned} \quad (3.5)$$

wobei wir hier die Feldoperatoren der Elektronen verwendet haben mit der Definition

$$\hat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{k}} \hat{c}_{\vec{k}, s}^\dagger e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad \text{und} \quad \hat{\Psi}_s(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{k}} \hat{c}_{\vec{k}, s} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (3.6)$$

Die Variationsenergie berechnet sich als  $E_g = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle$ : die kinetische Energie

$$E_{\text{kin}} = \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_{\text{kin}} | \Psi_0 \rangle = \sum_{\vec{k}, s} \epsilon_{\vec{k}} \underbrace{\langle \Psi_0 | \hat{c}_{\vec{k}, s}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}, s} | \Psi_0 \rangle}_{= n_{\vec{k}, s}} = 2\Omega \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \epsilon_{\vec{k}} n_{\vec{k}, s} = N \frac{3}{5} \epsilon_F \quad (3.7)$$

mit

$$n_{\vec{k}, s} = \begin{cases} 1 & |\vec{k}| \leq k_F \\ 0 & |\vec{k}| > k_F \end{cases} \quad (3.8)$$

und  $N = \Omega n$  die Zahl der Valenzelektronen; die Coulomb-Abstossung zwischen Elektronen

$$\begin{aligned} E_{ee} &= \frac{1}{2} \int d^3 r d^3 r' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \underbrace{\sum_{s, s'} \langle \Psi_0 | \hat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}) \hat{\Psi}_{s'}^\dagger(\vec{r}') \hat{\Psi}_{s'}(\vec{r}') \hat{\Psi}_s(\vec{r}) | \Psi_0 \rangle}_{= n^2 - G(\vec{r} - \vec{r}')} = E_{\text{Hartree}} + E_{\text{Fock}}; \end{aligned} \quad (3.9)$$

die Coulomb-Anziehung zwischen Elektronen und Ionen

$$E_{ei} = - \int d^3r d^3r' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \underbrace{n \sum_s \langle \Psi_0 | \hat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}) \Psi_s(\vec{r}') | \Psi_0 \rangle}_{=n}; \quad (3.10)$$

die Coulomb-Abstossung der Ionen untereinander

$$E_{ii} = \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_{ii} | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n^2 e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (3.11)$$

Die Coulomb-Abstossung zwischen den Elektronen führt auf zwei Term, den *direkten* Term, der die Coulomb-Abstossung zwischen gleichmässig verteilten geladenen Teilchen beschreibt (Hartree: die Elektronen sehen einander nur als Mittelung), und die Fock-Korrektur des Austauschloches, welches aus der Fermi-Statistik folgt und dem Pauli-Ausschluss-Prinzip Rechnung trägt. Die Paarkorrelationsfunktion

$$\sum_{s,s'} \langle \Psi_0 | \hat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}) \hat{\Psi}_{s'}^\dagger(\vec{r}') \hat{\Psi}_{s'}(\vec{r}') \hat{\Psi}_s(\vec{r}) | \Psi_0 \rangle = n^2 - G(\vec{r} - \vec{r}') \quad (3.12)$$

mit

$$G(\vec{r}) = \frac{9n^2}{2} \left( \frac{k_F |\vec{r}| \cos k_F |\vec{r}| - \sin k_F |\vec{r}|}{(k_F |\vec{r}|)^3} \right)^2 \quad (3.13)$$

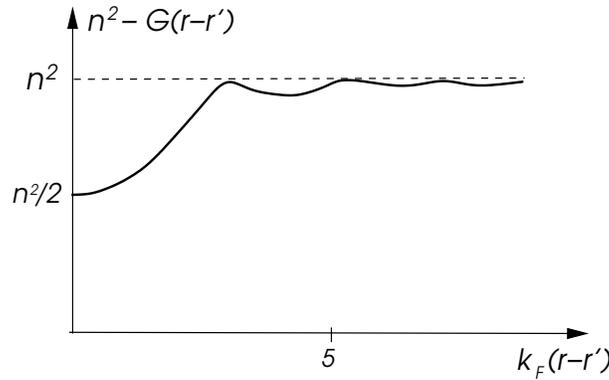


Abb. 3.1

Es ist leicht zu verifizieren, dass sich die Beiträge  $E_{\text{Hartree}} + E_{ei} + E_{ii}$  wegheben. Übrigbleibt die kinetische Energie und der Fock-Term. Letzterer ist negativ und

$$E_{\text{Fock}} = -\Omega \frac{9n^2}{4} \int d^3r \frac{e^2}{|\vec{r}|} \left\{ \frac{\sin k_F |\vec{r}| - k_F |\vec{r}| \cos k_F |\vec{r}|}{(k_F |\vec{r}|)^3} \right\}^2 = -N \frac{3e^2}{4\pi} k_F. \quad (3.14)$$

Damit ist die gesamte Energie pro Elektron

$$\frac{E_g}{N} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} - \frac{3e^2}{4\pi} k_F = \left\{ \frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} \right\} \text{Ry} \quad (3.15)$$

wobei wir zuletzt eine dimensionslose Schreibweise eingeführt haben mit

$$n = \frac{3}{4\pi d^3} \quad \Rightarrow \quad r_s = \frac{d}{a_B} = \left( \frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \frac{m e^2}{\hbar^2 k_F}, \quad (3.16)$$

$d$  als mittlerer Radius des Volumens, das jedes Elektron einnimmt und  $r_s$  die entsprechende dimensionslose Grösse in Einheiten des Bohr-Radius ( $1\text{Ry} = e^2/2a_B$ ). Die Energie  $E_g$  kann bezüglich  $r_s$  minimiert werden:  $r_{s,\text{min}} = 4.83 \Rightarrow d \approx 2.41\text{\AA}$ . Dies entspricht einer Gitterkonstante von  $a = (4\pi/3)^{1/3} d \approx 3.9\text{\AA}$ . Diese Abschätzung stimmt nicht schlecht mit den

Größen überein, die wir für die Alkali-Metalle (1. Kolonne in der Periodentabelle):  $r_{s,Li} = 3.22$ ,  $r_{s,Na} = 3.96$ ,  $r_{s,K} = 4.86$ , ... . Offensichtlich ergeben die delokalisierten Elektronen eine Kohäsion für den positiv geladenen Hintergrund. Für Alkali-Metalle ist die Übereinstimmung deshalb so gut, weil hier nur ein Valenzelektron in einem s-Orbital der äussersten Schale sich bewegen kann, während alle anderen als Rumpfelektronen inaktiv sind (Edelgas-Konfiguration). Unsere variationelle Rechnung hat die Korrelationseffekte der Elektronen durch die Coulomb-Abstossung nicht berücksichtigt, d.h. die Tatsache, dass die Elektronen sich auch wegen der Wechselwirkung meiden. Dieser Effekt ist jedoch klein beim gegebenen Beispiel.

$$\frac{E_{\text{tot}}}{NRy} = \frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} + \underbrace{0.062 \ln r_s - 0.096}_{\text{Korrelationskorrekturen}} + \dots \quad (3.17)$$

Es ist offensichtlich, dass im Bereich von  $r_s \sim r_{s,\text{min}}$  diese Korrelationskorrekturen relativ klein sind.

## 3.2 Ladungsanregungen - Dielektrizitätsfunktion

Die elementaren Anregungen des metallischen Systemes ist analog zum Halbleiter durch Elektron-Loch-Anregungen gegeben. Im Gegensatz zum Halbleiter gibt es jedoch im Metall Anregungen beliebig kleiner Energie. Eine Eigenschaft, die diesen Effekt drastisch vor Augen führt, ist die Abschirmung des langreichweitigen Coulomb-Potentials. Eine negative Punktladung im Elektronengas führt zu einer Abnahme der Dichte der Elektronen in ihrer Umgebung (die negativ geladenen Elektronen werden abgestossen), so dass die Punktladung von einer bezüglich der uniformen Ladungsdichte der Elektronen positiv geladenen Wolke umgeben ist. Damit wird das Coulomb-Potential abgeschwächt:

$$V(r) = \frac{e^2}{r} \quad \rightarrow \quad V'(r) = e^2 \frac{e^{-r/l}}{r} \quad (3.18)$$

d.h. das Coulombpotential geht in das kurzreichweitige Yukawa-Potential über. Im Vergleich dazu können sich die Elektronen im Halbleiter nur wenig bewegen, so dass ihre Abschirmwirkung nicht so effektiv und dramatisch ist. Der Halbleiter wirkt als Dielektrikum, wie wir im vorhergehenden Kapitel gesehen haben, dessen Abschirmwirkung sich auf die Polarisierung lokalisierter elektrischer Dipolmomente beschränken:

$$V(r) = \frac{e^2}{r} \quad \rightarrow \quad V'(r) = \frac{e^2}{\epsilon r}, \quad (3.19)$$

d.h. das Coulombpotential wird durch eine Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  renormiert.

### 3.2.1 Störungstheorie und Lindhard-Funktion

Wir untersuchen die Reaktion des Elektronengases auf ein zeitabhängiges äusseres Störpotential  $V_a(\vec{r}, t)$  mit Hilfe zeitabhängiger Störungstheorie. Dabei wollen wir auch den Effekt der Coulombwechselwirkung der Elektronen untereinander berücksichtigen. Dies bedeutet, dass das effektive Potential, welches die Elektronen fühlen, aus  $V_a$  und einem induzierten Potential  $V_i$  zusammengesetzt ist, das sich aus der Ladungsverteilung der der Elektronen ergibt. Aufgrund Coulombwechselwirkung werden die Elektronen selbst zur Quelle eines Potentials. Die uniforme Dichte der Elektronen (und des Ionen-Hintergrundes) ist  $n_0$ . Die Ladungsverteilung und das induzierte Potential hängen über die Poissongleichung zusammen:

$$n(\vec{r}, t) = n_0 + \delta n(\vec{r}, t) = \sum_s \int d^3r \hat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}) \hat{\Psi}_s(\vec{r}) \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \vec{\nabla}^2 V_i = -4\pi e^2 \delta n(\vec{r}, t) \\ \vec{\nabla}^2 V = -4\pi e^2 n(\vec{r}, t) \end{cases} \quad (3.20)$$

Es geht darum  $\delta n(\vec{r}, t)$  als Resultat der äusseren Störung zu bestimmen. Wir arbeiten mit den Einteilchen-Zuständen  $|\vec{k}\rangle$  (freie ebene Wellen oder Blochzustände), für die gilt:

$$\mathcal{H}_{\text{kin}}|\vec{k}\rangle = \epsilon_{\vec{k}}|\vec{k}\rangle \quad \text{und} \quad \hat{n}_0|\vec{k}\rangle = n_{0,\vec{k}}|\vec{k}\rangle \quad (3.21)$$

wobei  $\hat{n} = \hat{n}_0 + \delta\hat{n}$  der Dichte-Operator ist und  $n_{0,\vec{k}}$  ist die Fermi-Dirac-Verteilung:

$$n_{0,\vec{k}} = \frac{1}{e^{(\epsilon_{\vec{k}} - \mu)/k_B T} + 1} \quad (3.22)$$

Wir betrachten die Bewegungsgleichung des Dichteoperators mit dem Hamilton-Operator  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{kin}} + \hat{V}$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{n} = i\hbar \frac{d}{dt} \delta\hat{n} = [\mathcal{H}, \hat{n}] = \left\{ [\mathcal{H}_{\text{kin}}, \delta\hat{n}] + [\hat{V}, \hat{n}_0] \right\} + \text{höhere Ordnung in } V \quad (3.23)$$

Das Matrixelement  $\langle \vec{k}' | \dots | \vec{k} \rangle$  dieser Gleichung ergibt

$$i\hbar \langle \vec{k}' | \frac{d}{dt} \delta\hat{n} | \vec{k} \rangle = (\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{\vec{k}}) \langle \vec{k}' | \delta\hat{n} | \vec{k} \rangle - (n_{0,\vec{k}'} - n_{0,\vec{k}}) \langle \vec{k}' | \hat{V} | \vec{k} \rangle \quad (3.24)$$

mit

$$\langle \vec{k}' | \hat{V} | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int d^3r V(\vec{r}, t) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} = V_{\vec{q}}(t) \quad (3.25)$$

wobei  $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$ . Es ist nun möglich, eine einzelne Fourier-Komponente herauszunehmen, d.h. einen bestimmten Wellenvektor und eine bestimmte Frequenz:

$$V_a(\vec{r}, t) = V_a(\vec{q}, \omega) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r} - i\omega t} e^{\eta t} \Rightarrow \begin{cases} \delta n(\vec{r}, t) = \delta n(\vec{q}, \omega) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r} - i\omega t} e^{\eta t} \\ V_i(\vec{r}, t) = V_i(\vec{q}, \omega) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r} - i\omega t} e^{\eta t} \end{cases} \quad (3.26)$$

$\eta \rightarrow 0_+$  stellt das adiabatische Einschalten der Störung sicher. Aufgrund der linearen Beziehungen zwischen Potential und Dichte gilt

$$\delta n(\vec{q}, \omega) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r} - i\omega t} e^{\eta t} = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}, s} \langle \vec{k} + \vec{q} | \delta\hat{n}(\vec{r}, t) | \vec{k} \rangle. \quad (3.27)$$

Die Poisson-Gleichung ist

$$-\vec{q}^2 V_i(\vec{q}, \omega) = -4\pi e^2 \delta n(\vec{q}, \omega) \quad (3.28)$$

Nun schreiben wir die Gleichung (3.24) um,

$$\begin{aligned} (\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega + i\hbar\eta) \langle \vec{k} + \vec{q} | \delta\hat{n} | \vec{k} \rangle &= (n_{0,\vec{k}+\vec{q}} - n_{0,\vec{k}}) \langle \vec{k} + \vec{q} | \hat{V} | \vec{k} \rangle \\ \Rightarrow \delta n(\vec{q}, \omega) &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}, s} \frac{n_{0,\vec{k}+\vec{q}} - n_{0,\vec{k}}}{\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega - i\hbar\eta} V(\vec{q}, \omega) = \chi(\vec{q}, \omega) V(\vec{q}, \omega). \end{aligned} \quad (3.29)$$

Daraus folgt mit (3.28), dass

$$V(\vec{q}, \omega) = V_a(\vec{q}, \omega) + V_i(\vec{q}, \omega) = V_a(\vec{q}, \omega) + \frac{4\pi e^2}{q^2} \chi(\vec{q}, \omega) V(\vec{q}, \omega) \quad (3.30)$$

und

$$V(\vec{q}, \omega) = \frac{V_a(\vec{q}, \omega)}{\varepsilon(\vec{q}, \omega)} \quad \text{mit} \quad \varepsilon(\vec{q}, \omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} \chi(\vec{q}, \omega) \quad (3.31)$$

Damit haben wir die dynamische Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon(\vec{q}, \omega)$  definiert, mit

$$\chi(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}} \frac{n_{0, \vec{k} + \vec{q}} - n_{0, \vec{k}}}{\epsilon_{\vec{k} + \vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega - i\hbar\eta} \quad (3.32)$$

wobei  $\chi(\vec{q}, \omega)$ , die Suszeptibilität durch die sogenannte *Lindhardt-Funktion* dargestellt wird.<sup>1</sup> Diese komplexe Funktion kann in Real- und Imaginärteil aufgespalten werden unter Zuhilfenahme der Beziehung:

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{z - i\eta} = \mathcal{P} \left( \frac{1}{z} \right) + i\pi\delta(z) \quad (3.34)$$

wobei der erste Term dem Hauptwert entspricht. Daher ist  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  mit

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(\vec{q}, \omega) &= 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2 \Omega} \sum_{\vec{k}, s} \mathcal{P} \left\{ \frac{n_{0, \vec{k} + \vec{q}} - n_{0, \vec{k}}}{\epsilon_{\vec{k} + \vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega} \right\} \\ \varepsilon_2(\vec{q}, \omega) &= \frac{4\pi^2 e^2}{q^2 \Omega} \sum_{\vec{k}, s} (n_{0, \vec{k} + \vec{q}} - n_{0, \vec{k}}) \delta(\epsilon_{\vec{k} + \vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega) \end{aligned} \quad (3.35)$$

Der Imaginärteil hängt mit der Energieabsorption des Elektronensystems im zeitlich oszillierenden äusseren Potential zusammen und entspricht der Fermi Goldenen Regel der zeitabhängigen Störungstheorie, d.h. eine Rate für den Übergang des Systems vom Grundzustand in einen angeregten Zustand mit Impuls  $\vec{q}$ .

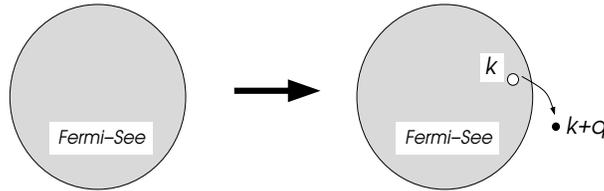


Abb. 3.2

Dabei handelt es sich um Teilchen-Loch-Paaranregungen, d.h. ein Elektron wird bei Impuls  $\vec{k}$  aus dem Fermi-See entnommen (hinterlässt ein Loch) und wird oberhalb des Fermi-Niveaus bei  $\vec{k} + \vec{q}$  wieder eingesetzt. Die Energiedifferenz ist  $\epsilon_{\vec{k} + \vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}} > 0$ . Dies ist eine Form der Anregung des Elektronengases. Dabei spielt die Wechselwirkung zwischen den Elektronen nur eine untergeordnete oder gar keine Rolle. Analog zu den Halbleitern, ergeben diese Anregungen im Energie-Impuls-Grafen ein Kontinuum. In Abb.3.3 findet man, dass diese Anregungen im schraffierten Gebiet, wobei offensichtlich keine Energielücke vorhanden ist.

### 3.2.2 Kollektive Anregung - Plasma-Resonanz

Eine weitere Anregung ist die sogenannte Plasma-Resonanz. Diese ist eine *kollektive Anregung*, die nur vorkommt, falls es Wechselwirkung zwischen Elektronen gibt, insbesondere langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung. Diese Resonanz taucht bei endlicher Frequenz und kleinen  $\vec{q}$  auf

<sup>1</sup>Die Gleichung (3.30) entpuppt sich bei genauerem Hinsehen als geometrische Reihe

$$V(\vec{q}, \omega) = V_a(\vec{q}, \omega) + \frac{4\pi e^2}{q^2} \chi(\vec{q}, \omega) V_a(\vec{q}, \omega) + \left( \frac{4\pi e^2}{q^2} \chi(\vec{q}, \omega) \right)^2 V_a(\vec{q}, \omega) + \dots \quad (3.33)$$

Störungstheoretisch entspricht dies einer Aufsummierung bis zu unendlicher Ordnung in Störungstheorie. Diese ist aber nicht eine exakte Lösung des Problems. Vielmehr wurde eine Selektion der Terme der Störungsreihe gemacht. Andere Terme wurden vernachlässigt mit der Begründung, dass ihr Beitrag sich aufgrund ihrer Phasenbeziehungen nahezu wegheben würde. Dies ist unter dem Namen "Random Phase Approximation" (RPA) bekannt, und stellt eine oft verwendete Näherung dar.

und erscheint als Pol in  $1/\varepsilon(\vec{q}, \omega)$ . Zur Berechnung entwickeln wir die Grössen, die in  $\varepsilon(\vec{q}, \omega)$  eingehen, für kleine  $\vec{q}$ :

$$\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} = \epsilon_{\vec{k}} + \vec{q} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}} + \dots \quad \text{und} \quad n_{0, \vec{k}+\vec{q}} = n_{0, \vec{k}} + \frac{\partial n_0}{\partial \epsilon} \vec{q} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}} + \dots \quad (3.36)$$

Beachte, dass  $\partial n_0 / \partial \epsilon_{\vec{k}} = -\delta(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_F)$  bei  $T = 0$  und  $\vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}} = \hbar \vec{v}_F = \hbar v_F \vec{k} / k$  ist die Fermigeschwindigkeit. Dies erlaubt die folgende Näherung:

$$\begin{aligned} \chi(\vec{q}, \omega) &\approx -2 \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{\vec{q} \cdot \vec{v}_F \delta(\epsilon_{\vec{k}} - \mu)}{\vec{q} \cdot \vec{v}_F - \omega - i\eta} \\ &\approx \frac{1}{(2\pi)^2} \int d \cos \theta \frac{k_F^2}{\hbar v_F} \left\{ \frac{q v_F \cos \theta}{\omega + i\eta} + \frac{q^2 v_F^2 \cos^2 \theta}{(\omega + i\eta)^2} + \dots \right\} \\ &= \frac{k_F^3}{3\pi^2 m (\omega + i\eta)^2} q^2 = \frac{n_0 q^2}{m (\omega + i\eta)^2} \end{aligned} \quad (3.37)$$

Dies führt uns auf

$$\frac{1}{\varepsilon(\vec{q}, \omega)} = \frac{1}{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}} \quad \text{mit} \quad \omega_p^2 = \frac{4\pi e^2 n_0}{m} \quad (3.38)$$

wobei  $\omega_p$  Plasmafrequenz genannt wird. Bei dieser Frequenz kann im Sinne linearer Response eine unendlich starke Reaktion des Systems durch beliebig kleine äussere Anregung erzeugt werden.

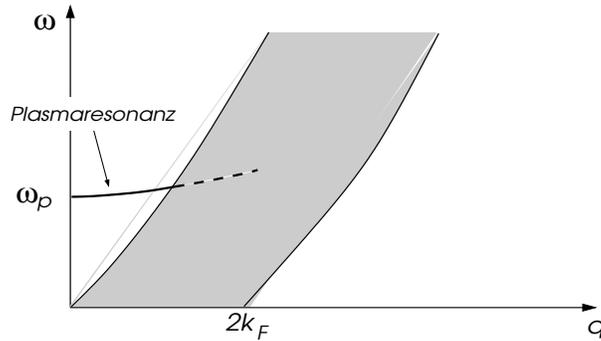


Abb. 3.3

Die  $\vec{q}$ -Abhängigkeit von  $\omega_p$  kann durch Erweiterung der obigen Entwicklung in  $\vec{q}$  berechnet werden:

$$\omega_p(\vec{q}) = \omega_p \left( 1 + \frac{3}{10} \frac{v_F^2 q^2}{\omega_p^2} + \dots \right) \quad (3.39)$$

Die Plasmaanregung hat also, ähnlich wie das Exziton, eine klare Energie-Impuls-Beziehung und kann daher als Quasiteilchen betrachtet werden. Auch dieses Quasiteilchen ist Bosonischer Natur und wird Plasmon genannt. Wenn das Plasmon jedoch mit dem Teilchen-Loch-Kontinuum verschmilzt, wird es gedämpft (Landau-Dämpfung). Dies bedeutet, es kann in Elektron-Loch-Anregungen zerfallen. Damit hat es eine endliche Lebensdauer, was sich in der Resonanzbreite der kollektiven Anregung ausdrückt.

Metall	$\omega_p$ (eV)
Li	7.1
Na	5.7
K	3.7
Mg	10.6
Al	15.3

Die Plasma-Anregung kann auch in einem klassischen Bild verstanden werden. Wir betrachten die negativ geladenen Elektronen und den positiv geladenen Ionenhintergrund. Wenn wir beide um die Strecke  $\vec{r}$  gegeneinander bewegen, erhalten wir die Polarisation  $\vec{P} = -n_0 e \vec{r}$  und das elektrische Feld  $\vec{E} = 4\pi \vec{P}$ , das eine Rückstellkraft bewirkt. Damit können wir für jedes Elektron die folgende Gleichung einer harmonischen Bewegung hinschreiben:

$$m \frac{d^2}{dt^2} \vec{r} = -e \vec{E} = -4\pi e^2 n_0 \vec{r}. \quad (3.40)$$

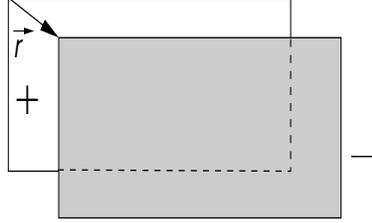


Abb. 3.4

Diese freie Oszillation hat die Frequenz

$$\omega_p = \frac{4\pi e^2 n_0}{m} \quad (3.41)$$

wie in (3.38).

### 3.2.3 Abschirmeffekte

Als weiteren Grenzfall betrachten wir den statische Situation ( $\omega = 0$ ). Aus der Entwicklung (3.36) erhalten wir

$$\chi(\vec{q}, 0) = -\frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}, s} \delta(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_F) = -\frac{1}{\pi^2} \frac{k_F^2}{\hbar v_F} = -\frac{3n}{2\epsilon_F} \Rightarrow \frac{1}{\epsilon(\vec{q}, 0)} = \frac{1}{1 + \frac{k_{TF}^2}{q^2}} \quad (3.42)$$

mit  $k_{TF}^2 = 6\pi e^2 n / \epsilon_F$  als der Thomas-Fermi-Wellenvektor. Daraus folgt, dass falls wir zum Beispiel für  $V_a$  eine Punktladung annehmen, das Potential in folgender Weise renormiert wird:

$$V(\vec{q}) = -\frac{4\pi e^2}{q^2 + k_{TF}^2} \Rightarrow V(\vec{r}) = -\frac{e^2}{r} e^{-k_{TF} r}. \quad (3.43)$$

Wie oben erwähnt, wird das Potential durch die Umlagerung der Elektronen abgeschirmt und erhält die Form eines Yukawa-Potentials. Die Abschirmlänge ist  $k_{TF}^{-1}$ , die Thomas-Fermi-Abschirmlänge. In typischen Metallen ist  $k_{TF}$  vergleichbar mit  $k_F$ , d.h. die Abschirmlänge ist sehr kurz,  $\sim 5 \text{ \AA}$ .

Für ein freies Elektronensystem können wir die statische Dielektrizitätskonstante berechnen. Man erhält nach einiger einfacher Rechnung

$$\epsilon(\vec{q}, 0) = 1 + \frac{4e^2 m k_F}{\pi q^2} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{4k_F^2 - q^2}{8k_F q} \ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \right\}. \quad (3.44)$$

Es fällt sofort auf, dass diese Funktion für kleine  $\vec{q}$  relativ schwach variiert, aber bei  $q = \pm 2k_F$  eine logarithmische Singularität hat. Dies ist eine Konsequenz davon, dass die Fermifläche eine scharfe Struktur in  $k$ -Raum ist. Betrachten wir die induzierte Ladung, wenn wir eine Punktladung am Ursprung platzieren.

$$n_i(\vec{r}) = e \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \left\{ \frac{1}{\epsilon(q)} - 1 \right\} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} = -\frac{e}{r} \int_0^\infty g(q) \sin qr \, dq \quad (3.45)$$

mit

$$g(q) = \frac{q}{2\pi^2} \frac{\varepsilon(q) - 1}{\varepsilon(q)}. \quad (3.46)$$

Beachte, dass  $g(q)$  sowohl für  $q \rightarrow 0$  als auch  $q \rightarrow \infty$  verschwindet. Das Integral kann nun zweifach partiell integriert werden

$$n_i(\vec{r}) = \frac{e}{r^3} \int_0^\infty g''(q) \sin qrdq \quad (3.47)$$

wobei

$$g'(q) \approx A \ln|q - 2k_F| \quad \text{und} \quad g''(q) \approx \frac{A}{q - 2k_F} \quad (3.48)$$

in einem gewissen Bereich um  $q \sim 2k_F$  dominant sind. Daher gilt

$$n_i(r) \approx \frac{eA}{r^3} \int_{2k_F-\Lambda}^{2k_F+\Lambda} \frac{\sin[(q - 2k_F)r] \cos 2k_F r + \cos[(q - 2k_F)r] \sin 2k_F r}{q - 2k_F} dq \rightarrow \pi eA \frac{\cos 2k_F r}{r^3}. \quad (3.49)$$

mit einem Abschneideparameter,  $\Lambda \rightarrow \infty$ . Die induzierte Ladungsdichte besitzt sogenannte *Friedel-Oszillationen*.

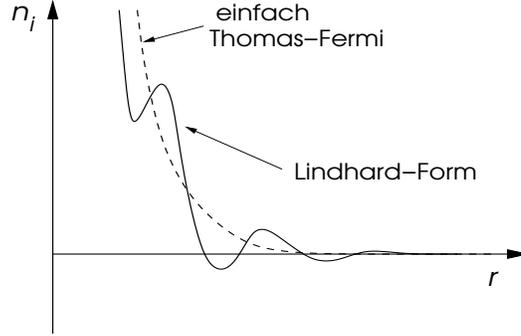


Abb. 3.5

Dielektrizitätskonstante in verschiedenen Dimensionen: Wir haben oben die Dielektrizitätskonstante für die dreidimensionale parabolische Bandstruktur gesehen. Die analoge Rechnung ist auch für das ein- und zweidimensionale System möglich. Wir finden allgemein für die statische Suszeptibilität:

$$\chi(q, \omega = 0) = \begin{cases} \frac{1}{2\pi q} \ln \left| \frac{s+2}{s-2} \right|, & 1\text{D} \\ \frac{1}{2\pi} \left\{ 1 - \left( 1 - \frac{4}{s^2} \right) \theta(s-2) \right\}, & 2\text{D} \\ \frac{k_F}{2\pi^2} \left\{ 1 - \frac{s}{4} \left( 1 - \frac{4}{s^2} \right) \ln \left| \frac{s+2}{s-2} \right| \right\} & 3\text{D} \end{cases} \quad (3.50)$$

wobei  $s = q/k_F$ . Interessant ist die Tatsache, dass in allen Dimensionen  $\chi(q, 0)$  eine Singularität bei  $q = 2k_F$ . Diese wird jedoch mit steigender Dimension schwächer. Ist es in einer Dimension eine logarithmische Divergenz, ist es in zwei Dimensionen noch ein Knick und in drei Dimensionen nur mehr eine Divergenz in der Ableitung. Es zeigt sich, dass solche Singularitäten verantwortlich sein können für Instabilitäten des metallischen Systems. Dies gilt insbesondere für das eindimensionale Metall.

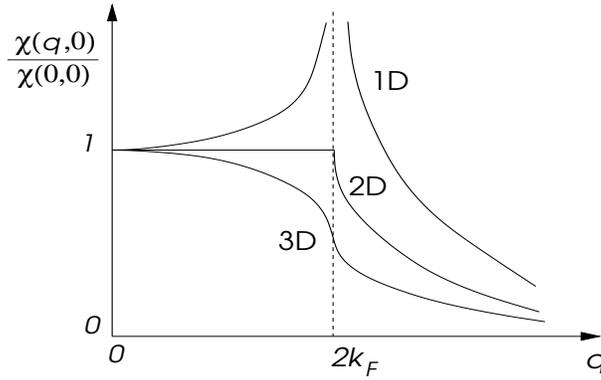


Abb. 3.6

### 3.3 Gitterschwingungen - Phononen im Metall

Das Ionengitter im Festkörper kann Schwingungen tragen, die wir beschreiben, indem wir die Ionen einfach als ein kontinuierliches elastisches Medium betrachten. Dies reicht aus um einige wesentlichen Eigenschaften im Zusammenspiel zwischen Gitterschwingungen und Elektronen zu erhalten. Insbesondere werden wir auch Abschirmeffekte der Ionen beobachten können. Es ist klar, dass wir auf diesem Niveau nur Metalle mit einatomigen Einheitszellen beschreiben.

#### 3.3.1 Schwingungen des isotropen elastischen Mediums

Die Deformation eines elastischen Mediums führt dazu, dass ein infinitesimales Raumelement  $d^3r$ , das sich im undeformierten Zustand am Punkt  $\vec{r}$  befand neu bei  $\vec{r}'(\vec{r})$  ist. Damit definieren wir das Auslenkungsfeld  $\vec{u}(\vec{r}) = \vec{r}'(\vec{r}) - \vec{r}$  an jedem Punkt im Medium. Deformationen können auch zeitabhängig sein, so dass  $\vec{u}$  auch eine Funktion der Zeit ist. Die elastische Energie wird durch

$$E_{el} = \frac{\lambda}{2} \int d^3r \left\{ \vec{\nabla} \cdot \vec{u}(\vec{r}, t) \right\}^2 \quad (3.51)$$

gegeben, wobei  $\lambda$  das elastische Modul bezeichnet.<sup>2</sup> Diese Form ist nur gültig, wenn die Wellenlänge der betrachteten Deformation gross im Vergleich zu den Gitterkonstanten ist, da sonst die diskrete Natur des Ionenhintergrundes eine Rolle spielt. Die kinetische Energie der Bewegung des Mediums ist gegeben durch

$$E_{kin} = \frac{\rho_0}{2} \int d^3r \left\{ \frac{\partial \vec{u}(\vec{r}, t)}{\partial t} \right\}^2 \quad (3.53)$$

wobei  $\rho_0 = M_i n_0$  die Massendichte darstellt ( $n_0$ : Dichte). Das Lagrange-Funktional  $L[\vec{u}] = E_{kin} - E_{el}$  ergibt durch Variation die Bewegungsgleichung

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{u}(\vec{r}, t) - \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}(\vec{r}, t)) = 0 \quad (3.54)$$

<sup>2</sup>Beachte, dass die elastische Energie eines isotropen Mediums komplett folgende Form hat:

$$E_{el} = \int d^3r \sum_{\alpha, \beta=x,y,z} \left[ \frac{\lambda}{2} (\partial_\alpha u_\alpha) (\partial_\beta u_\beta) + \mu (\partial_\alpha u_\beta) (\partial_\alpha u_\beta) \right] \quad (3.52)$$

wobei  $\partial_\alpha = \partial/\partial r_\alpha$ . Die Lamé-Koeffizienten  $\lambda$  und  $\mu$  beschreiben die elastischen Eigenschaften. Der zweite Term führt zu transversen Wellen. Falls  $\mu = 0$  gewählt wird, dann gibt es nur longitudinale Wellen.

mit  $c^2 = \lambda/\rho_0$ . Das Auslenkungsfeld kann in Normalmoden entwickelt werden,

$$\vec{u}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{k}} \frac{\vec{k}}{k} \left\{ q_{\vec{k}}(t) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + q_{\vec{k}}^*(t) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \right\} \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2}{dt^2} q_{\vec{k}} + \omega_{\vec{k}}^2 q_{\vec{k}} = 0 \quad (3.55)$$

wobei  $\omega_{\vec{k}} = c|\vec{k}| = ck$ . Beachte, dass die Moden longitudinal polarisiert sind, d.h.  $\vec{\nabla} \times \vec{u}(\vec{r}, t) = 0$ . Die Energie lässt sich dann ausdrücken als

$$E = \sum_{\vec{k}} \rho_0 \omega_{\vec{k}}^2 \left\{ q_{\vec{k}}(t) q_{\vec{k}}^*(t) + q_{\vec{k}}^*(t) q_{\vec{k}}(t) \right\}. \quad (3.56)$$

Wir führen neue Variablen ein:

$$Q_{\vec{k}} = \sqrt{\rho_0} (q_{\vec{k}} + q_{\vec{k}}^*) \quad \text{und} \quad P_{\vec{k}} = \frac{d}{dt} Q_{\vec{k}} = -i\omega_{\vec{k}} \sqrt{\rho_0} (q_{\vec{k}} - q_{\vec{k}}^*) \quad (3.57)$$

woraus sich für die Energie die einfache Form ergibt:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \left\{ P_{\vec{k}}^2 + \omega_{\vec{k}}^2 Q_{\vec{k}}^2 \right\} \quad (3.58)$$

Dies entspricht einem unabhängigen harmonischen Oszillator für jede einzelne Mode  $\vec{k}$ . Wir können diese Quantisieren, indem wir Operatoren  $P_a \vec{k} \rightarrow \hat{P}_{\vec{k}}$  und  $Q_{\vec{k}} \rightarrow \hat{Q}_{\vec{k}}$  definieren mit

$$[\hat{Q}_{\vec{k}}, \hat{P}_{\vec{k}'}] = i\hbar \delta_{\vec{k}, \vec{k}'}. \quad (3.59)$$

Dies erlaubt es uns Auf- und Absteige-Operatoren zu definieren:

$$\hat{b}_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{\vec{k}}}} \left( \omega_{\vec{k}} \hat{Q}_{\vec{k}} + i\hat{P}_{\vec{k}} \right) \quad \text{und} \quad \hat{b}_{\vec{k}}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{\vec{k}}}} \left( \omega_{\vec{k}} \hat{Q}_{\vec{k}} - i\hat{P}_{\vec{k}} \right), \quad (3.60)$$

die die Kommutationsrelationen

$$[\hat{b}_{\vec{k}}, \hat{b}_{\vec{k}'}^\dagger] = \delta_{\vec{k}, \vec{k}'}, \quad [\hat{b}_{\vec{k}}, \hat{b}_{\vec{k}'}] = [\hat{b}_{\vec{k}}^\dagger, \hat{b}_{\vec{k}'}^\dagger] = 0 \quad (3.61)$$

erfüllen. Damit können wir aus der Energie mittels des Korrespondenzprinzips den Hamilton-Operator herleiten:

$$\mathcal{H} = \sum_{\vec{k}} \hbar\omega_{\vec{k}} \left\{ \hat{b}_{\vec{k}}^\dagger \hat{b}_{\vec{k}} + \frac{1}{2} \right\} \quad (3.62)$$

Dieser Hamilton-Operator hat eine ähnliche Form wie die kinetische Energie der Elektronen. Wir können die Operatoren  $\hat{b}_{\vec{k}}^\dagger$  und  $\hat{b}_{\vec{k}}$  als Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren für das "Phonon" betrachten, ein Quasiteilchen mit einer eindeutigen Impuls-Energie-Beziehung. Das Phonon erfüllt die Kommutationsrelationen für Bosonen. Als kollektive Anregung des wechselwirkenden Systems haben Phononen bosonische Natur.

In der Näherung des kontinuierlichen Mediums können wir nur den Bereich grosser Wellenlängen oder kleiner  $\vec{k}$  beschreiben. Wenn der Wellenvektor länger wird, dann wird irgendwann die diskrete Natur des Gitter zum Vorschein kommen, und es wird eine Abweichung von der linearen Beziehung zwischen Frequenz und Wellenvektor geben. Es macht auch keinen Sinn Wellenvektoren zu betrachten, die grösser sind als  $\sim \pi/a$ , der maximalen "Auflösung" der Modulation durch das Gitter. Wir bezeichnen den maximalen Wellenvektor als  $k_D$ , Debye-Wellenvektor. Dies definiert die Debye-Frequenz  $\omega_D = ck_D$  und die Debye-Temperatur  $\Theta_D = \hbar\omega_D/k_B$  ( $k_B$ : Boltzmannkonstante).

Da unsere Beschreibung des Gitters durch ein kontinuierliches Medium nur für eine einatomige Basis der Einheitszelle anwendbar ist, kommen hier keine optischen, sondern nur akustische Phononen vor.

### 3.3.2 Phononen im Metall

Die Betrachtung, die wir hier angestellt haben, ist sicherlich anwendbar, wenn wir einen Halbleiter betrachten. Die Wechselwirkung zwischen den Gitterionen wird durch kovalente Bindungen erzeugt und kann um die Gleichgewichtslage näherungsweise als harmonisches Potential betrachtet werden. Damit ist die obige Form der elastischen Energie gerechtfertigt. Wie steht es aber für ein Metall, in dem die positiv geladenen Ionen über das langreichweitige Coulomb-Potential miteinander koppeln sind? Analog zu der Beschreibung der Plasma-Anregung der Elektronen können wir die Bewegung des Ionengitters als kollektive Bewegung betrachten. Konzentrieren wir uns auf den Grenzfall  $\vec{k} \rightarrow 0$ , dann ist die Anregungsenergie durch die Ionen-Plasma-Frequenz beschrieben:

$$\text{Elektronen: } \omega_p^2 = \frac{4\pi n_0 e^2}{m} \quad \text{Ionen: } \Omega_p^2 = \frac{4\pi n_i (Ze)^2}{M_i} \quad (3.63)$$

wobei  $n_i = n_0/Z$  die Dichte der Ionen mit Ladungszahl  $Z$  und Masse  $M_i$  bezeichnet. Offenbar verschwindet die Anregungsfrequenz im Grenzfall  $\vec{k} \rightarrow 0$  nicht.

Diese Betrachtungsweise lässt jedoch die Elektronen ausser acht, dies sich jeder Bewegung der Ionen adiabatisch anpasst. Die Elektronen sind wegen ihrer geringeren Masse in der Lage sich fast instantan einem modulierten Ionenhintergrund anzupassen. Die endliche Plasma-Frequenz ist eine Konsequenz der Langreichweitigkeit des Coulomb-Potentials. Wir haben jedoch oben gesehen, dass die Elektronen das Coulomb-Potential abschirmen, insbesondere im Bereich kleiner  $k$ . Daher ist obige Plasma-Frequenz eine Grösse der "nackten" Ionen.

Die Präsenz der Elektronen führt zu einer Renormierung des Coulomb-Potentials durch  $1/\varepsilon(\vec{k}, \omega)$ . Für das Ionengitter wird die Rückstellkraft in dieser Weise renormiert. Die Phononfrequenz ist proportional zu dieser Rückstellkraft, so dass

$$\omega_{\vec{k}}^2 = \frac{\Omega_p^2}{\varepsilon(\vec{k}, 0)} = \frac{k^2 \Omega_p^2}{k^2 + k_{TF}^2} \approx (ck)^2 \quad (3.64)$$

und die Schallgeschwindigkeit  $c$  ist

$$c^2 \approx \frac{\Omega_p^2}{k_{TF}^2} = \frac{Zm\omega_p^2}{M_i k_{TF}^2} = \frac{1}{3} Z \frac{m}{M_i} v_F^2 \quad (3.65)$$

Es gilt für die Energieskalen:

$$\frac{\Theta_D}{T_F} = \frac{\hbar\omega_D}{E_F} = \frac{\hbar ck_D}{\frac{1}{2}\hbar k_F v_F} = \frac{2k_D}{k_F} \frac{c}{v_F} \sim \frac{c}{v_F} = \sqrt{\frac{1}{3} Z \frac{m}{M_i}} \quad (3.66)$$

Kohn-Anomalie: Wenn wir nun die Beziehung (3.64)

$$\omega_{\vec{k}}^2 = \frac{\Omega_p^2}{\varepsilon(\vec{k}, 0)} \quad (3.67)$$

nicht nur auf den Grenzfall von kleinen Wellenvektoren anwenden, dann können wir die volle Lindhard-Form einsetzen. Damit folgt, dass die Phononfrequenz bei  $|\vec{k}| = 2k_F$  eine Singularität aufweist. Man findet, dass

$$\frac{\partial \omega_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}} \rightarrow \infty \quad \text{für } k \rightarrow 2k_F. \quad (3.68)$$

Dieses Verhalten nennt man *Kohn Anomalie* und resultiert aus der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Phononen. Offensichtlich ist dieser Effekt nicht im ursprünglichen Modell des elastischen Mediums enthalten.

### 3.3.3 Peierls-Instabilität in einer Dimension

Die Kohn-Anomalie kommt besonders drastisch zum Vorschein, wenn wir ein eindimensionales System unabhängiger Elektronen betrachten. Hier kommt es zu einer Instabilität des metallischen Zustandes durch die Kopplung der Elektronen und Phonon.

Wir betrachten das eindimensionale Jellium-Modell, wobei die Ionen ein elastisches Medium bilden mit Auslenkungsfeld  $u$  entlang der eindimensionalen Richtung. Der Hamilton-Operator ist folglich

$$\mathcal{H} = \sum_{\vec{k},s} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} c_{\vec{k}s}^\dagger c_{\vec{k}s} - n \sum_s \int dx dx' V(x-x') \frac{d}{dx} u(x) \hat{\Psi}_s^\dagger(x') \hat{\Psi}_s(x') + \frac{\lambda}{2} \int dx \left( \frac{du}{dx}(x) \right)^2 \quad (3.69)$$

wobei  $du/dx = -\delta n/n$  die Dichteänderung des elastischen Mediums beschreibt. Der zweite Term beschreibt die Kopplung der Elektronen an die Ladungsdichteschwankungen des positiv geladenen Hintergrundes.  $V(x-x')$  beschreibt die Coulomb-Wechselwirkung. Wir betrachten nun  $N$  Elektronen (Dichte  $n = N/L$ ) im Grundzustand. Der Fermiwellenvektor für die freien Elektronen (uniformer Hintergrund:  $du/dx = 0$ ) ist leicht zu bestimmen

$$N = \sum_s \int_{-k_F}^{+k_F} dk 1 = 2 \frac{L}{2\pi} 2k_F \quad \Rightarrow \quad k_F = \frac{\pi}{2} n \quad (3.70)$$

Nun nehmen wir an, dass der Hintergrund ein einfache statische periodische Modulation besitzt:

$$u(x) = u_0 \cos(Qx) \quad (3.71)$$

Wir wollen im Folgenden zeigen, dass eine solche periodische Modulation des elastischen Mediums die Energie des Elektronensystems verringert. Es reicht die Energieänderung für kleine Deformationsamplituden  $u_0$  zu betrachten. Dann können wir die Methode fast freier Elektronen anwenden. Daher wird jetzt  $Q$  effektiv ein reziproker Gittervektor. Wir betrachten das Elektronenspektrum für  $0 \leq k \leq Q$ , welches für kleine  $u_0$  näherungsweise durch die Säkulargleichung

$$\det \begin{pmatrix} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E & \Delta \\ \Delta^* & \frac{\hbar^2 (k+Q)^2}{2m} - E \end{pmatrix} = 0 \quad (3.72)$$

$$\Rightarrow \quad E_k = \frac{1}{4m} \left[ (k+Q)^2 + k^2 \pm \sqrt{\{(k+Q)^2 - k^2\}^2 + 16m^2 |\Delta|^2} \right]$$

gegeben ist.  $\Delta$  folgt aus der Fourier-Transformation des Potentials  $V(x)$ :

$$\Delta = -iQ u_0 n \tilde{V}_Q \quad \text{mit} \quad \tilde{V}_Q = \int dx e^{iQx} V(x) \quad (3.73)$$

Wir berechnen den Unterschied zwischen der Elektronenergie für endliches und verschwindendes  $\Delta$ . Das Integral wird vereinfacht durch die Verschiebung  $k \rightarrow k' = k - q$  mit  $q = Q/2 \geq k_F$ .

$$\begin{aligned} E' &= E(\Delta) - E(0) = \frac{L\hbar^2}{m} \int_{-q}^{k_F-q} \frac{dk'}{2\pi} \left\{ k'^2 + q^2 + 2\sqrt{q^2 k'^2 + m^2 |\Delta|^2 / \hbar^4} - (k' + q)^2 \right\} \\ &= -\frac{L\hbar^2 q}{2\pi m} \left[ q'^2 - q^2 - q' \sqrt{q'^2 + m^2 |\Delta|^2 / \hbar^4} + q \sqrt{q^2 + m^2 |\Delta|^2 / \hbar^4} \right. \\ &\quad \left. + \frac{m^2 |\Delta|^2}{\hbar^4 q^2} \ln \left| \frac{\sqrt{q'^2 + m^2 |\Delta|^2 / \hbar^4} - q'}{\sqrt{q^2 + m^2 |\Delta|^2 / \hbar^4} - q} \right| \right] \end{aligned} \quad (3.74)$$

wobei  $q' = q - k_F > 0$ . Es ist leicht zu sehen, dass für fixiertes  $|\Delta|$  die Energie  $E'$  minimiert wird für  $q' = 0$ , denn

$$E' = konst + q' \frac{L|\Delta|}{\pi} + O(q'^2). \quad (3.75)$$

Damit wird  $q = k_F$  und die Gesamtenergie

$$\frac{E_{tot}}{L} = 2k_F^2 \lambda u_0^2 + \frac{n_0 \epsilon_F}{2} \left[ 1 - \sqrt{1 + K^2 u_0^2} + K^2 u_0^2 \ln |K u_0| \right] \quad (3.76)$$

mit  $K^2 = m|\tilde{V}_{2k_F}|^2 n^2 / \hbar^2 \epsilon_F$ . Diese Energie hat ein Minimum bei einem endlichen Wert von  $u_0$  für alle  $\lambda > 0$ .

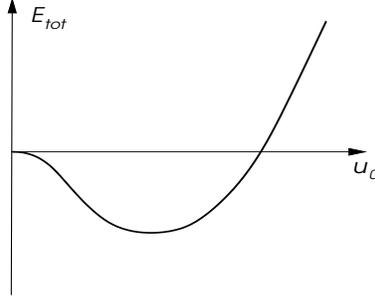


Abb. 3.7

Offensichtlich gewinnt dieses System durch periodische Modulation des Hintergrundes Energie. Das resultierende Elektronensystem ist nicht mehr metallisch sondern ein Halbleiter. Denn es bildet sich eine Energielücke. Alle Elektronenzustände unterhalb der Lücke werden gefüllt, wenn  $Q = 2k_F$ . Falls  $Q \neq 2k_F$  bleibt das System trotz der Energielücke metallisch. Da wir von einem uniformen System mit freien Elektronen ausgegangen sind, kommt eine solcher Zustand für alle Elektronendichten vor. In einem wirklichen Ionengitter muss jedoch  $2k_F$  kommensurabel mit den reziproken Gittervektoren sein, um eine solche Energielücke zu öffnen.

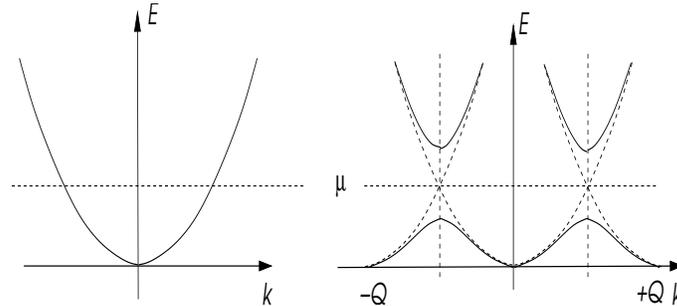


Abb. 3.8

Die Elektronen folgen in ihre eigenen Modulation der Ionengitterdeformation, denn die Wellenfunktion ist eine Überlagerung von zwei ebenen Wellen mit Wellenvektoren, die sich um  $Q$  unterscheiden:

$$\psi'_k(x) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \frac{\Delta e^{ikx} + (E_k - \epsilon_k) e^{i(k+Q)x}}{\sqrt{(E_k - \epsilon_k)^2 + |\Delta|^2}} \quad (3.77)$$

woraus folgt

$$\rho_k(x) = -e |\psi'_k(x)|^2 = -\frac{e}{\Omega} \left\{ 1 - \frac{2(\epsilon_k - E_k) |\Delta|}{(E_k - \epsilon_k)^2 + |\Delta|^2} \sin Qx \right\} \quad (3.78)$$

und die Dichtemodulation

$$\delta\rho(x) = \sum_k \rho_k(x) + en = \frac{1}{2} \int_0^{k_F} \frac{dk'}{2\pi} \frac{m|\Delta| \sin Qx}{\sqrt{\hbar^4 k_F^2 k'^2 + m^2 |\Delta|^2}} = \frac{n|\Delta|}{16\epsilon_F} \ln \left| \frac{2\epsilon_F}{|\Delta|} \right| \sin(2k_F x) \quad (3.79)$$

d.h. die Elektronen folgen der Hintergrundsdeformation.

Diese Instabilität wird *Peierls-Instabilität* genannt und ist eine Konsequenz der Kohn-Anomalie, die im Falle eines eindimensionalen Elektronensystems besonders stark ist. Wir können in (3.69) die Renormierung des elastischen Modulus durch die Kopplung an die Elektronen durch Störungsrechnung bestimmen. Der Kopplungsterm ist

$$\widehat{V}_{ep} = i \sum_{k,q,s} q \tilde{V}_q \{ u_q \widehat{c}_{k+q,s}^\dagger \widehat{c}_{k,s} - u_{-q} \widehat{c}_{k,s}^\dagger \widehat{c}_{k+q,s} \} \quad (3.80)$$

und ergibt folgende Korrektur in zweiter Ordnung Rayleigh-Schrödinger-Theorie:

$$\begin{aligned} \Delta E^{(2)} &= - \sum_{k,q,s} q^2 |\tilde{V}_q|^2 u_q u_{-q} \frac{|\langle \Psi_0 | \widehat{c}_{k,s}^\dagger \widehat{c}_{k+q,s} | n \rangle|^2 - |\langle \Psi_0 | \widehat{c}_{k+q,s}^\dagger \widehat{c}_{k,s} | n \rangle|^2}{E_n - E_0} \\ &= - \sum_q |\tilde{V}_q|^2 q^2 u_q u_{-q} \sum_k \frac{n_{k+q} - n_k}{\epsilon_{k+q} - \epsilon_k} = -\Omega \sum_q |\tilde{V}_q|^2 q^2 \chi(q, 0) u_q u_{-q} \end{aligned} \quad (3.81)$$

Der Vergleich mit dem elastischen Term  $(\Omega\lambda/2) \sum_q q^2 u_q u_{-q}$  zeigt, dass die Phononfrequenz renormiert wird:

$$\omega_q^{(ren)2} \approx \omega_q^2 - \frac{|\tilde{V}_q|^2 q^2}{\rho_0} \chi(q, 0) = \omega_q^2 - \frac{|\tilde{V}_q|^2 q}{2\pi\rho_0} \ln \left| \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F} \right| \quad (3.82)$$

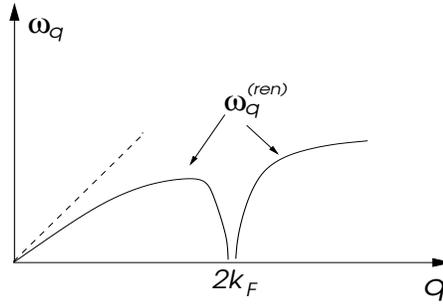


Abb. 3.9

Einerseits wird die Schallgeschwindigkeit ( $q \rightarrow 0$ ) renormiert. Andererseits wird das Phononenspektrum bei  $q = 2k_F$  "weich", d.h. die Frequenz geht zu Null. Im Sinne einer Bose-Einstein-Kondensation können dort Phononen einen kohärenten (makroskopisch besetzten) Zustand bilden, der der statischen periodischen Deformation mit dem Wellenvektor  $2k_F$  entspricht. In höheren Dimensionen ist diese Singularität nicht so stark, so dass es dort eher nicht zu einer spontanen Deformation dieser Art kommt. Es ist jedoch möglich, dass spezielle Bandstruktureigenschaften Situationen herstellen, die quasi-eindimensionales Verhalten zeigen, insbesondere gilt dies für Bänder, deren Fermiflächen einen oder mehrere "Nesting-Vektoren" haben, wie wir später in einem anderen Zusammenhang sehen werden.

### 3.3.4 Phononen und die Dielektrizitätskonstante

Wir haben gesehen, wie ein externes Potential durch die Polarisation der Elektronen renormiert und abgeschirmt wird. Wenn sich nun auch der positiv geladene Ionenhintergrund durch Deformation polarisieren lässt, sollte er auch in die Renormierung der Potentiale miteinbezogen werden. Es gilt also für die Beziehung zwischen renormiertem und äusserem Potential

$$\varepsilon V_{ren} = V_a \quad (3.83)$$

Wir definieren Dielektrizitätskonstanten für die Ionen: die "nackte",  $\varepsilon_n^{ion}$ , und die renormierte,  $\varepsilon_{ren}^{ion}$ . Die erstere vernachlässigt und die letztere berücksichtigt die Abschirmeffekte der Elektronen

auf die Wechselwirkung der Ionen. Es ist hilfreich, die Renormierung von zwei Standpunkten zu betrachten: 1) das äussere Potential beinhaltet auch das Potential der Ionen, so dass nur die Elektronen für die Abschirmung nötig sind:

$$\varepsilon^{el} V_{ren} = V_a + V_{ion} ; \quad (3.84)$$

2) das äussere Potential wird um das Elektronenpotential ergänzt, so dass die Renormierung Sache der nackten Ionen ist:

$$\varepsilon_n^{ion} V_{ren} = V_a + V_{el} \quad (3.85)$$

Beachte in (3.85) stecken alle Effekte der Elektronenpolarisation in  $V_{el}$ , woraus folgt, dass die Dielektrizitätskonstante von den nackten Ionen herrührt. Wenn wir (3.84) und (3.85) addieren und davon (3.83) subtrahieren, dann erhalten wir

$$(\varepsilon^{el} + \varepsilon_n^{ion} - \varepsilon) V_{ren} = V_a + V_{el} + V_{ion} = V_{ren} \quad \Rightarrow \quad \varepsilon = \varepsilon^{el} + \varepsilon_n^{ion} - 1 \quad (3.86)$$

Wenn wir nun das renormierte Potential in Beziehung zum äusseren Potential setzen wollen, können wir ansetzen

$$V_{ren} = \frac{1}{\varepsilon} V_a = \frac{1}{\varepsilon_{ren}^{ion}} \frac{1}{\varepsilon^{el}} V_a \quad (3.87)$$

d.h. das effektive Potential  $V_a/\varepsilon^{el}$  welches durch die Polarisation der Elektronen zustande kommt, wird dann auch noch von den Ionen abgeschirmt, die untereinander über von Elektronen abgeschirmte Wechselwirkungen koppeln. Aus dieser Beziehung und (3.86) erhalten wir

$$\varepsilon_{ren}^{ion} = 1 + \frac{1}{\varepsilon^{el}} (\varepsilon_n^{ion} - 1) \quad (3.88)$$

Aufgrund obiger Betrachtung bezüglich der Plasmaanregung der nackten Ionen machen wir in Anlehnung an (3.38) folgende Näherung:

$$\varepsilon_n^{ion} = 1 - \frac{\Omega_p^2}{\omega^2} \quad (3.89)$$

womit wir für kleine  $\vec{k}$  erhalten

$$\varepsilon = 1 + \frac{k_{TF}^2}{k^2} - \frac{\Omega_p^2}{\omega^2} = \left(1 + \frac{k_{TF}^2}{k^2}\right) \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_{\vec{k}}^2}\right) \quad (3.90)$$

Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen wird zu einer effektiven Wechselwirkung:

$$V^{eff}(\vec{q}, \omega) = \frac{4\pi e^2}{q^2 \varepsilon(\vec{q}, \omega)} = \frac{4\pi e^2}{k_{TF}^2 + q^2} \left\{ 1 + \frac{\omega_{\vec{q}}^2}{\omega^2 - \omega_{\vec{q}}^2} \right\} . \quad (3.91)$$

Diese Wechselwirkung entspricht dem Matrixelement für einen Streuprozess zwischen zwei Elektronen mit Impuls- und Energieübertrag  $\vec{q}$  bzw.  $\omega$ .

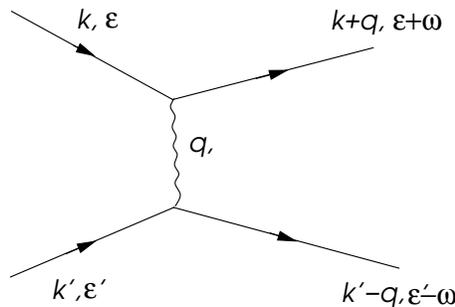


Abb. 3.10

Die Phononfrequenz ist kleiner als die Debye-Frequenz  $\omega_D$ . Der Effekt der Phonon ist unmerklich, wenn der Energieübertrag viel grösser als  $\omega_D$  ist. Die Zeitskala für die Reaktion würde in diesem Fall viel zu schnell sein für die langsame Bewegung der (schweren) Ionen. Interessanterweise ist die Wechselwirkung aber *attraktiv* für  $\omega < \omega_D$ . Diese geschieht aufgrund einer Überkompensation durch die Ionen. Dieser Aspekt der Elektron-Phonon-Wechselwirkung ist sehr wichtig für die Supraleitung, wie wir später sehen werden.

### 3.4 Fermifläche - de Haas-van Alphen-Effekt

Der Grundzustand eines normalen Metalls ist dadurch ausgezeichnet, dass es eine scharfe wohldefinierte Fermifläche gibt, an der die Besetzungszahlfunktion  $n_{\vec{k}}$  eine Unstetigkeit besitzt. Eine der besten Methoden, die Existenz einer Fermifläche nachzuweisen und ihre Form zu bestimmen, ist das de Haas-van Alphen-Experiment. Dabei geht es um das Verhalten der Elektronen in einem grossen Magnetfeld bei tiefen Temperaturen.

#### 3.4.1 Landau-Niveaus

Ein freies Elektronengas ist einem uniformen, äusseren Magnetfeld  $\vec{B} = (0, 0, B)$  ausgesetzt. Der entsprechende Einelektron-Hamilton-Operator hat die Form

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 - \frac{g\mu_B}{\hbar} \hat{S}_z B \quad (3.92)$$

wobei wir die Landau-Eichung wählen  $\vec{A} = (0, Bx, 0)$  so dass  $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$ . Damit lässt sich (3.92) umschreiben:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left\{ -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} - \frac{e}{c} Bx \right)^2 - \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right\} - \frac{g\mu_B}{\hbar} \hat{S}_z B \quad (3.93)$$

Dies entspricht einem verschobenen harmonischen Oszillator entlang der  $x$ -Richtung, der mit dem Ansatz

$$\psi(\vec{r}) = e^{ik_z z} e^{ik_y y} \phi(x) \xi_s \quad (3.94)$$

gelöst werden kann ( $\xi_s$ : Spinorwellenfunktion). Die stationären Zustände besitzen die Wellenfunktion

$$\phi_{n,k_y}(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n! \pi \ell}} H_n[(x - k_y \ell^2)/\ell] e^{-(x - k_y \ell^2)^2 / 2\ell^2} \quad (3.95)$$

mit  $\ell^2 = \hbar c / |eB|$  und den Energien

$$E_{n,k_z,s} = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \hbar \omega_c \left( n + \frac{1}{2} \right) - \frac{g\mu_B}{\hbar} B s \quad (3.96)$$

wobei  $s = \pm \hbar/2$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$  und die Zyklotronfrequenz  $\omega_c = |eB|/mc$ . Die Entartung der Zustände ist interessant. Wir betrachten  $k_z = 0$  und vernachlässigen den Spin. Wir nehmen an, dass periodische Randbedingungen im Kubus  $L \times L \times L$  gelten. Das Zentrum von  $\phi(x)$  liegt bei  $k_y \ell^2$  mit der Bedingung  $0 < k_y \ell^2 < L$  und  $k_y = 2\pi n_y / L$ . Damit ergibt sich aus der Zählung der möglichen  $n_y$  die Entartung:

$$0 < \frac{2\pi n_y \ell^2}{L} < L \quad \Rightarrow \quad N_n = \frac{L^2}{2\pi \ell^2} \quad (3.97)$$

Die Energien entsprechen einem diskreten Set von eindimensionalen Systemen. Damit ist die Zustandsdichte durch die starke Struktur der eindimensionalen Dispersion entlang der  $z$ -Richtung

bestimmt:

$$\begin{aligned}
N_0(E, n, s) &= \frac{N_n}{\Omega} \sum_{k_z} \delta(E - E_{n, k_z, s}) = \frac{1}{2\pi\ell^2} \int \frac{dk_z}{2\pi} \delta\left(E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} - \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{g\mu_B}{\hbar} B s\right) \\
&= \frac{(2m)^{3/2} \omega_c}{8\pi^2} \frac{1}{\sqrt{E - \hbar\omega_c(n + 1/2) + g\mu_B B s/\hbar}}
\end{aligned} \tag{3.98}$$

Die gesamte Zustandsdichte erhalten wir durch Summierung über  $n = 0, 1, 2, \dots$  und  $s = \pm\hbar/2$ . Im Vergleich die Zustandsdichte für  $B = 0$ :

$$N_0(E) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}, s} \delta\left(E - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}\right) = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^2} \sqrt{E} \tag{3.99}$$

Hier bilden wir die Zustandsdichte für eine Spinkomponente ab.

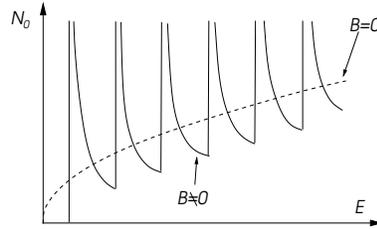


Abb. 3.11

### 3.4.2 Oszillationen der Magnetisierung

Die glatte Zustandsdichte des dreidimensionalen Metalls wird im Magnetfeld durch eine stark strukturierte Form ersetzt, die durch die Quadratwurzel-Singularitäten dominiert, deren Positionen vom Magnetfeld abhängen. Wir betrachten die freie Energie

$$F = N\mu - TS = N\mu - k_B T \sum_{k_z, k_y, n, s} \ln\left(1 + e^{-(E_{n, k_z, s} - \mu)/k_B T}\right). \tag{3.100}$$

Es ist interessant jetzt die Magnetisierung zu untersuchen, die wir aus freier Energie durch Ableitung nach  $B$  erhalten:  $M = -\partial F/\partial B$ . Die Rechnung ist etwas aufwendig und wir verweisen auf die Literatur, z.B. J.M. Ziman "Prinzipien der Festkörpertheorie".

$$M = N\chi_P B \left[ 1 - \frac{1}{3} + \frac{\pi k_B T}{\mu_B B} \sqrt{\frac{\epsilon_F}{\mu_B B}} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{\nu}} \frac{\sin\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\pi\nu\epsilon_F}{\mu_B B}\right)}{\sinh\left(\frac{\pi^2\nu k_B T}{\mu_B B}\right)} \right] \tag{3.101}$$

wobei  $\chi_P$  die Pauli-Spinsuszeptibilität ist, die sich aus dem Zeeman-Term herleitet. Beachte, dass die beiden ersten Terme "1 - 1/3" sich aus der Spin-Suszeptibilität  $\chi_P$  und der Landau'schen diamagnetischen Suszeptibilität  $\chi_L$  zusammensetzen. Der letztere ist ein orbitaler Beitrag der Landau-Niveaus, und es gilt

$$\chi_P = -3\chi_L \tag{3.102}$$

Für genügend tiefen Temperaturen,  $k_B T < \mu_B B$ , werden als Funktion des angelegten Feldes Oszillationen der Magnetisierung sichtbar. Der dominante Term kommt von  $\nu = 1$ . Die Oszillation ist eine Konsequenz der Singularitäten in der Zustandsdichte, deren sukzessiven Passage der Fermienergie durch Aufdrehen des Magnetfeldes das magnetische Moment beeinflusst. Das Intervall der Oszillationen ist gegeben durch

$$\frac{\pi\epsilon_F}{\mu_B} \Delta\left(\frac{1}{B}\right) = 2\pi \quad \Rightarrow \quad \Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{2\mu_B}{\epsilon_F} = \frac{2\hbar e}{2mc} \frac{2m}{\hbar^2 k_F^2} = \frac{2\pi e}{\hbar c} \frac{1}{A(k_F)} \tag{3.103}$$

mit  $A(k_F) = \pi k_F^2$  als Querschnittsfläche der Fermikugel, senkrecht zum Magnetfeld. Dies ist das Verhalten für freie Elektronen.

### 3.4.3 Onsager-Gleichung

Dieses Verhalten kann auf beliebige Bandstrukturen verallgemeinert werden, indem wir geschlossenen Pfade eines Wellenpakets im Magnetfeld betrachten. Die Schwerpunktsbewegung kann durch quasiklassische Gleichungen beschrieben werden:

$$\dot{\vec{r}} = \vec{v}_{\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}} \quad \text{und} \quad \hbar \dot{\vec{k}} = -\frac{e}{c} \vec{v}_{\vec{k}} \times \vec{B} \quad (3.104)$$

Die Zeit, die benötigt wird um einen Pfad zwischen  $\vec{k}_1$  und  $\vec{k}_2$  zurückzulegen, berechnet sich als

$$t_2 - t_1 = \int_{\vec{k}_1}^{\vec{k}_2} dk \frac{1}{|\dot{\vec{k}}|} = \frac{\hbar c}{eB} \int_{\vec{k}_1}^{\vec{k}_2} \frac{dk}{|\vec{v}_{\vec{k},\perp}|} \quad (3.105)$$

wobei  $\vec{v}_{\vec{k},\perp}$  die Geschwindigkeitskomponente senkrecht auf  $\vec{B}$ . Sei  $\Delta \vec{k}$  ein Vektor in der Ebene der Bewegung senkrecht auf  $\vec{k}$  und  $\vec{B}$ , welcher eine Verbindung zu einem Orbit mit Energie  $\epsilon + \Delta\epsilon$  herstellt. Dann gilt

$$\Delta\epsilon = \frac{\partial \epsilon}{\partial \vec{k}} \cdot \Delta \vec{k} = \frac{\partial \epsilon}{\partial \vec{k}_{\perp}} \cdot \Delta \vec{k} = \left| \frac{\partial \epsilon}{\partial \vec{k}_{\perp}} \right| |\Delta \vec{k}| = \hbar |\vec{v}_{\vec{k},\perp}| |\Delta \vec{k}|, \quad (3.106)$$

da  $\partial \epsilon / \partial \vec{k}_{\perp}$  und  $\Delta \vec{k}$  senkrecht auf den Bahnen konstanter Energie stehen. Also folgt

$$t_2 - t_1 = \frac{\hbar^2 c}{eB} \frac{1}{\Delta\epsilon} \int_{\vec{k}_1}^{\vec{k}_2} |\Delta \vec{k}| d\vec{k} \quad \Rightarrow \quad t_2 - t_1 = \frac{\hbar^2 c}{eB} \frac{\partial A_{1,2}}{\partial \epsilon} \quad (3.107)$$

im Grenzfall infinitesimaler  $\Delta \vec{k}$ .

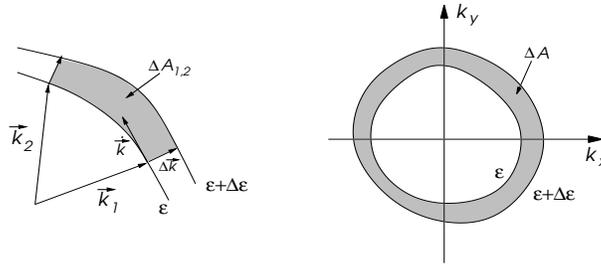


Abb. 3.12

Hier ist  $\Delta A_{1,2}$  die von  $\Delta \vec{k}$  zwischen  $\vec{k}_1$  und  $\vec{k}_2$  überstrichene Fläche im  $k$ -Raum. Ein ganzer Umlauf ist in der Zeit  $T(\epsilon)$  vollendet,

$$T(\epsilon) = \frac{\hbar^2 c}{eB} \frac{\partial A(\epsilon)}{\partial \epsilon} \quad (3.108)$$

Zurückgreifend auf Bohrs Korrespondenz-Prinzip können wir folgende Beziehung für grosse Quantenzahlen der Landau-Niveaus benutzen:

$$E_{n+1,k_z} - E_{n,k_z} = \frac{h}{T(E_{n,k_z}, k_z)} \quad (3.109)$$

d.h. die Differenz zwischen den quantisierten Energieniveaus entspricht der klassischen Frequenz des Umlaufs der geschlossenen Bahnen. Da wir uns für die Energiezustände nahe an der Fermifläche interessieren, gilt

$$n \sim \frac{\epsilon_F}{\hbar \omega_c} \gg 1 \quad (3.110)$$

Mit Hilfe (3.108) und (3.109) können wir nun zeigen, dass

$$\Delta A = A(E_{n+1,k_z}) - A(E_{n,k_z}) = \frac{2\pi eB}{\hbar c} \quad (3.111)$$

wobei wir verwendet haben, dass näherungsweise

$$\frac{\partial A(\epsilon)}{\partial \epsilon} = \frac{A(E_{n+1,k_z}) - A(E_{n,k_z})}{E_{n+1,k_z} - E_{n,k_z}}. \quad (3.112)$$

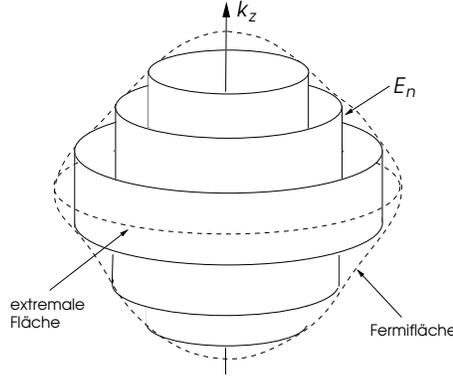


Abb. 3.13

Zwischen zwei benachbarten klassischen Bahnen mit quantenmechanisch erlaubten Energien wird die Fläche  $\Delta A$  eingeschlossen. Dies bedeutet, dass gesamte Fläche, die durch die klassische Bahn für gegebene Quantenzahl  $n$  und  $k_z$  eingeschlossen wird,

$$A(E_{n,k_z}, k_z) = (n + \gamma)\Delta A \quad (3.113)$$

ist, wobei  $\gamma$  eine "Integrationskonstante" darstellt. Dies nennt man die *Onsager-Gleichung*. Die Fläche, die eine extremale Zustandsdichte an der Fermikante ergibt, entspricht der Bahn mit  $E_{n,k_z} = \epsilon_F$ :

$$A(\epsilon_F, k_z = 0) = \Delta A(n + \gamma) = \frac{2\pi eB}{\hbar c}(n + \gamma) \quad (3.114)$$

woraus nun allgemein folgt, dass die Periode für die Oszillationen durch

$$\Delta \left( \frac{1}{B} \right) = \frac{2\pi e}{\hbar c} \frac{1}{A(\epsilon_F)} \quad (3.115)$$

gegeben ist. Die Oszillationen, die in der Magnetisierung auftreten, erlauben es die transverse Querschnittsfläche der "Fermikugel" zu bestimmen. Indem man die Richtung des Feldes variiert, lässt sich die Fermiflächen-Topologie bestimmen. Alternative zur oszillierenden Magnetisierung kann auch der oszillierende elektrische Widerstand gemessen werden. Dann spricht man vom Schubnikov-de Haas-Effekt. In beiden Fällen ist wichtig, dass die Landau-Energie-Niveaus genügend klar erkennbar sind. Dies bedeutet neben "tiefen Temperaturen" auch eine hinreichende Sauberkeit des Materials, damit die Elektronen während ihres Umlaufes nicht von Verunreinigungen gestreut werden. Die Lebensdauer  $\tau$  eines Zustandes mit gegebenem Impuls muss daher viel länger als ein Umlauf sein, d.h.  $\omega_c \tau \gg 1$ . Die Unschärferelation besagt nämlich

$$\Delta \epsilon \sim \frac{\hbar}{\tau} \ll \hbar \omega_c \quad (3.116)$$

Beachte auch, dass  $v_F \tau = l$  die mittlere freie Weglänge ist.

# Kapitel 4

## Landaus Theorie der Fermiflüssigkeiten

Bisher haben wir die Elektronen im Wesentlichen als unabhängige Teilchen betrachtet und den Effekt ihre gegenseitigen Wechselwirkung nur im Zusammenhang mit der Renormierung von Potentialen betrachtet. Dabei haben wir aber nicht an der Tatsache gerührt, dass die Elektronen Teilchen sind, die eine gut definierte Energie-Impuls-Beziehung besitzen und im Grundzustand durch eine gefüllten Fermisee mit einer scharfen Fermifläche beschrieben werden. Dies ist jedoch nicht garantiert, wenn wir die Streuung der Elektronen aneinander mitnehmen. In diesem Kapitel zeigen wir jedoch, dass in einem Metall die Beschreibung der Elektronen als Quasiteilchen durchaus seine Berechtigung hat. Das Konzept der Quasiteilchen wird uns zu Landaus phänomenologischen Theorie der Fermiflüssigkeiten führen.

### 4.1 Lebensdauer eine Quasiteilchens

Wir beginnen unsere Betrachtungen mit dem Problem der Lebensdauer des Zustandes eines Elektrons, das zu einem gefüllten Fermisee hinzugefügt wird. Der Impuls sei  $\hbar \vec{k}$  und die Energie  $\epsilon_{\vec{k}} = \hbar^2 \vec{k}^2 / 2m$  mit  $|\vec{k}| > k_F$  und  $\epsilon_{\vec{k}} > \epsilon_F$ . Durch die Wechselwirkung mit den anderen Elektronen kann dieser Elektronenzustand jedoch in einen Vielteilchenzustand zerfallen, wobei der erste Schritt in der Erzeugung einer zusätzlichen Elektron-Loch-Anregung besteht.

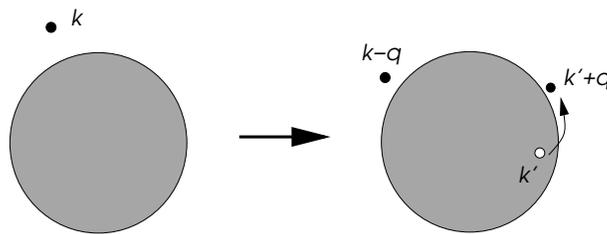


Abb. 4.1

Der Übergang ist erlaubt, wenn der Impuls und die Energie erhalten bleiben:

$$\vec{k} = (\vec{k} - \vec{q}) - \vec{k}' + (\vec{k}' + \vec{q}) \quad \text{und} \quad \epsilon_{\vec{k}} = \epsilon_{\vec{k} - \vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}'} + \epsilon_{\vec{k}' + \vec{q}} \quad (4.1)$$

Wir berechnen die Lebensdauer unter Verwendung von Fermis Goldener Regel. Die Lebensdauer entspricht der Übergangsrate vom Zustand  $|\vec{k}\rangle$  zu  $|\vec{k} - \vec{q}, \vec{k}' + \vec{q}; \vec{k}'\rangle$  gemäss Abb. 4.1:

$$\frac{1}{\tau_{\vec{k}}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}', \vec{q}} \left| \frac{4\pi e^2}{q^2 \epsilon(\vec{q}, 0)} \right|^2 n_{0, \vec{k}'} (1 - n_{0, \vec{k} - \vec{q}}) (1 - n_{0, \vec{k}' + \vec{q}}) \delta(\epsilon_{\vec{k} - \vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}} - (\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{\vec{k}' + \vec{q}})) \quad (4.2)$$

Wir führen zuerst das Integral über  $\vec{k}'$  unter der Bedingung, dass die Energie  $\epsilon_{\vec{k}'+\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}'}$  klein ist. Dann können wir das Integral auf folgende Form reduzieren:

$$S(\omega_{\vec{q},\vec{k}}, q) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int d^3k' n_{0,\vec{k}'}(1 - n_{0,\vec{k}'+\vec{q}}) \delta(\epsilon_{\vec{k}'+\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}'} - \hbar\omega_{\vec{q},\vec{k}}) = \frac{N(\epsilon_F)}{4} \frac{\omega_{\vec{q},\vec{k}}}{qv_F} \quad (4.3)$$

wobei  $N(\epsilon_F) = mk_F/\pi^2\hbar^2$  die Zustandsdichte der Elektronen an der Fermifläche und  $\omega_{\vec{q},\vec{k}} = \hbar(2\vec{k} \cdot \vec{q} - \vec{q}^2)/2m > 0$  ist.<sup>1</sup>

Das verbleibende Integral über  $\vec{q}$  führen wir unter der Voraussetzung aus, dass das Matrixelement  $|4\pi e^2/q^2\epsilon(\vec{q},0)|^2$  nur sehr schwach von  $\vec{q}$  abhängt, insbesondere für kleine  $\vec{q}$ , d.h. die Wechselwirkung ist kurzreichweitig. Wir benutzen Kugelkoordinaten:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_{\vec{k}}} &= \frac{N(\epsilon_F)}{4((2\pi)^3)} \int_{k^2 > (\vec{k}-\vec{q})^2 > k_F^2} d^3q \left| \frac{4\pi e^2}{q^2\epsilon(\vec{q},0)} \right|^2 \frac{\omega_{\vec{q},\vec{k}}}{qv_F} \\ &\approx \frac{N(\epsilon_F)}{4((2\pi)^3)} \int_0^{2k_F} dq \left| \frac{4\pi e^2}{q\epsilon(\vec{q},0)} \right|^2 \frac{q}{v_F} \int_{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_F > \hbar\omega_{\vec{q},\vec{k}} > 0} d\phi d\cos\theta \omega_{\vec{q},\vec{k}} \\ &= \frac{N(\epsilon_F)e^4}{v_F} \frac{(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_F)^2}{\hbar^2} \int_0^{2k_F} \frac{dq}{|q^2\epsilon(\vec{q},0)|^2} \end{aligned} \quad (4.5)$$

Beachte, dass das letzte  $q$ -Integral nur konvergiert, falls der Integrand maximal mit  $q^\alpha$  ( $\alpha < 1$ ) für  $q \rightarrow 0$  divergiert. Für die Dielektrizitätskonstante, die wir im letzten Kapitel berechnet hatten, ist dies sicher erfüllt.

Die Essenz des Resultats ist, dass

$$\frac{1}{\tau_{\vec{k}}} \propto (\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_F)^2 \quad (4.6)$$

für  $\vec{k}$  oberhalb, aber sehr nahe bei der Fermifläche. Das bedeutet, dass der Zustand des Elektrons  $|\vec{k}s\rangle$  nur noch als Resonanz mit einer Breite  $\hbar/\tau_{\vec{k}}$  auftritt. Nichtsdestoweniger finden wir, dass

$$\frac{\hbar/\tau_{\vec{k}}}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_F} \xrightarrow{k \rightarrow k_F} 0 \quad (4.7)$$

<sup>1</sup>Dieses Integral wird für kleine  $\omega$  in zylindrischen Koordinaten gelöst, indem die Richtung von  $\vec{q}$  als Achse betrachtet wird:

$$S(\vec{q}, \omega) = \frac{2}{(2\pi)^2} \int_{k_1}^{k_2} dk'_\perp k'_\perp \int_0^{k_F} dk'_\parallel \delta\left(\frac{\hbar^2 q^2}{2m} + \frac{\hbar^2 q k'_\parallel}{m} - \hbar\omega\right) = \frac{m}{4\pi^2 q} (k_1^2 - k_2^2) \quad (4.4)$$

mit  $k_2^2 = k_F^2 - k_{\parallel,0}^2$  und  $k_1^2 = k_F^2 - (k_{\parallel,0} + q)^2$ , wobei sich  $k_{\parallel,0} = (2m\omega - \hbar q)/2\hbar q$  aus der Nullstelle der  $\delta$ -Funktion ergibt.

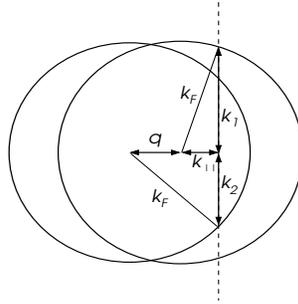


Abb. 4.2

Die Wellenvektoren  $k_2$  und  $k_1$  entsprechen der oberen bzw. unteren Grenze, die aus der Einschränkung  $n_{0,\vec{k}'}(1 - n_{0,\vec{k}'+\vec{q}})$  folgt und durch einfache geometrische Betrachtung bestimmt werden. Durch Einsetzen erhalten wir (4.3).

d.h. die Resonanz wird nahe bei der Fermifläche beliebig scharf, so dass das Konzept des Quasiteilchens für die Elektronen anwendbar bleibt. Damit bleibt auch der Wellenvektor oder Impuls eines Elektrons eine (vernünftig) gute Quantenzahl. All dies ist eine Konsequenz des Pauli-Ausschlussprinzips, welches den Phasenraum für die Zerfallsprozesse eines Elektronenzustandes sehr stark einschränkt, speziell nahe bei der Fermifläche. Es ist aber wichtig, dass unsere Abschätzung der Lebensdauer davon abhing, dass das Potential kurzreichweitig ist. Langreichweitige Potentiale können dieses Verhalten stark beeinträchtigen. Physikalisch hat das damit zu tun, dass eine reichweitiges Potential mehr Zerfallskanäle öffnet.

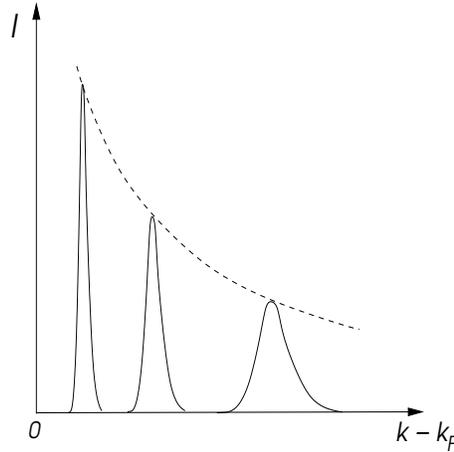


Abb. 4.2

## 4.2 Landau'sche Theorie der Fermiflüssigkeiten

Die Existenz der wohldefinierten Quasiteilchen, die Fermionischen Charakter besitzen aber sehr viel komplexere Vielteilchengebilde sind, führte Landau zu folgende phänomenologischen Theorie. Wie die unabhängigen Elektronenzustände durch ihre Wellenvektoren  $\vec{k}$  und Spin  $s$  unterscheidbar sind, können Quasiteilchen durch  $(\vec{k}, \sigma)$  charakterisiert werden. Es lässt sich eine Eins-zu-Eins-Abbildung der unabhängigen Elektronen auf die Quasiteilchen durchführen. Dies bedeutet auch, dass die Zahl der Quasiteilchen mit der Zahl der ursprünglichen Elektronen miteinander übereinstimmt. Wir definieren die Impulsverteilungsfunktion der Quasiteilchen,  $n_\sigma(\vec{k})$ , die die Bedingung erfüllt:

$$N = \sum_{\vec{k}, \sigma} n_\sigma(\vec{k}), \quad (4.8)$$

wobei  $\sigma$  den Spin der Quasiteilchen bezeichnet. Im Grundzustand ist diese Verteilungsfunktion analog zur Fermi-Dirac-Verteilung eine Stufenfunktion.

$$n_\sigma^{(0)}(\vec{k}) = \Theta(k_F - |\vec{k}|) \quad (4.9)$$

Für ein sphärisch symmetrisches Elektronensystem, ist die so definierte Fermifläche wieder eine Kugel mit gleichem Radius  $k_F$  wegen der gleichen Teilchenzahl. Im allgemeinen kann jedoch die Fermifläche durch die Wechselwirkung deformiert werden, ohne die grundlegende Symmetrie des Systems zu verändern. Dabei bleibt das Volumen, das von der Fermifläche eingeschlossen wird erhalten (Luttinger-Theorem: Erhaltung des Fermi-Volumens, J.M. Luttinger, Phys. Rev. 119, 1153 (1960)). Beachte, dass die Verteilung  $n_s^{(0)}(\vec{k})$  nicht identisch ist mit  $n_{0\vec{k}s} = \langle \hat{c}_{\vec{k}s}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}s} \rangle$  (Abb. 4.3). Interessanterweise hat  $n_{0\vec{k}s}$  immer noch einen Sprung an der Fermienergie, der jedoch im Allgemeinen kleiner als 1 ist. Die Grösse dieser Unstetigkeit in  $n_{0\vec{k}s}$  ist ein Mass für das "Gewicht" des Quasiteilchens an der Fermifläche, d.h. welcher Anteil der Wellenfunktion des Originalteilchens (ohne Wechselwirkung) im Quasiteilchen enthalten ist.

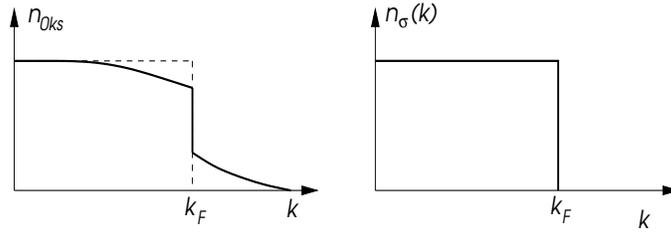


Abb. 4.3

Abweichungen von der Grundzustandsverteilung werden durch

$$\delta n_\sigma(\vec{k}) = n_\sigma(\vec{k}) - n_\sigma^{(0)}(\vec{k}) \quad (4.10)$$

beschrieben, welches die wesentliche Information über das System enthält. Wir definieren nun eine Energie, die von der Quasiteilchen-Verteilung abhängt:

$$E = E_0 + \sum_{\vec{k}, \sigma} \epsilon_\sigma(\vec{k}) \delta n_\sigma(\vec{k}) + \frac{1}{2\Omega} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \sum_{\sigma, \sigma'} f_{\sigma\sigma'}(\vec{k}, \vec{k}') \delta n_\sigma(\vec{k}) \delta n_{\sigma'}(\vec{k}') + O(\delta n^3) \quad (4.11)$$

wobei  $E_0$  die Grundzustandsenergie bezeichnet. Dabei sind sowohl  $\epsilon_\sigma(\vec{k})$  als auch  $f_{\sigma\sigma'}(\vec{k}, \vec{k}')$  phänomenologische Grössen, die aus dem Experiment bestimmt werden können. Die variationelle Ableitung

$$\tilde{\epsilon}_\sigma(\vec{k}) = \frac{\delta E}{\delta n_\sigma(\vec{k})} = \epsilon_\sigma(\vec{k}) + \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}', \sigma'} f_{\sigma\sigma'}(\vec{k}, \vec{k}') \delta n_{\sigma'}(\vec{k}') + \dots \quad (4.12)$$

liefert eine effektive Energie-Impuls-Beziehung  $\tilde{\epsilon}_\sigma(\vec{k})$ , die von der Verteilung aller Quasiteilchen abhängt. Ein Quasiteilchen bewegt sich also im mittleren Feld der anderen Quasiteilchen. Die zweite variationelle Ableitung definiert dann die Kopplung zwischen den Quasiteilchen

$$\frac{\delta^2 E}{\delta n_\sigma(\vec{k}) \delta n_{\sigma'}(\vec{k}')} = \frac{1}{\Omega} f_{\sigma\sigma'}(\vec{k}, \vec{k}'). \quad (4.13)$$

Wir führen eine Parametrisierung dieser Kopplungen ein, indem wir annehmen, dass Abhängigkeit von  $\vec{k}, \vec{k}'$  sich auf den Relativwinkel  $\theta_{\hat{k}, \hat{k}'}$  beschränken lässt (sphärische Symmetrie), da wir nur Quasiteilchen sehr nahe von der Fermifläche betrachten:

$$f_{\sigma\sigma'}(\vec{k}, \vec{k}') = f^s(\hat{k}, \hat{k}') + \sigma\sigma' f^a(\hat{k}, \hat{k}') \quad \Rightarrow \quad f^{s,a}(\hat{k}, \hat{k}') = \sum_{l=0}^{\infty} f_l^{s,a} P_l(\cos \theta_{\hat{k}, \hat{k}'}) \quad (4.14)$$

mit  $\hat{k} = \vec{k}/|\vec{k}|$  und  $P_l(z)$  sind die Legendre-Polynome ( $s, a$  stehen für symmetrisch bzw. antisymmetrisch). Wir führen folgende Parameter ein:

$$N(\epsilon_F) f_l^s = F_l^s \quad \text{und} \quad N(\epsilon_F) f_l^a = F_l^a \quad (4.15)$$

wobei in der Literatur oft auch die Notation  $F_l^s = F_l$  und  $F_l^a = Z_l$  verwendet wird.

### 4.2.1 Spezifische Wärme und Zustanddichte

Die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion zeigt, dass bei tiefen Temperaturen die Differenz

$$\delta n_\sigma(\vec{k}) = n_\sigma^{(0)}(T, \vec{k}) - n_\sigma^{(0)}(0, \vec{k}) \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}} \delta n_\sigma(\vec{k}) \propto T^2 + O(T^4) \quad (4.16)$$

Damit dürfen wir zu niedrigster Ordnung

$$n_\sigma(\vec{k}) = \frac{1}{e^{(\epsilon(\vec{k}) - \mu)/k_B T} + 1} \quad (4.17)$$

mit  $\epsilon_\sigma(\vec{k})$  anstelle des renormierten  $\tilde{\epsilon}_\sigma(\vec{k})$  verwenden, da  $\tilde{\epsilon}$  sich nur in der Ordnung  $T^2$  von  $\epsilon$  unterscheidet. Wenn wir uns auf die führenden Terme konzentrieren (meist  $T^0$  und  $T^1$ ), können solche Korrekturen vernachlässigt werden.

Wir betrachten die spezifische Wärme mit Hilfe der Entropie des Fermionischen Systems. Für jedes Quasiteilchen mit gegebenem Spin ist ein "Platz"  $\vec{k}$  reserviert. Die Entropie-Dichte berechnet sich mittels der Verteilungsfunktion:

$$S = -\frac{k_B}{\Omega} \sum_{\vec{k}, \sigma} \left\{ n_\sigma(\vec{k}) \ln n_\sigma(\vec{k}) + [1 - n_\sigma(\vec{k})] \ln [1 - n_\sigma(\vec{k})] \right\} \quad (4.18)$$

Die spezifische Wärme erhalten wir nun durch Ableitung nach  $T$ ;

$$\frac{C}{T} = \frac{\partial S}{\partial T} = -\frac{k_B}{\Omega} \sum_{\vec{k}, \sigma} \frac{e^{\xi(\vec{k})/k_B T}}{(e^{\xi(\vec{k})/k_B T} + 1)^2} \frac{\xi(\vec{k})}{k_B T^2} \ln \frac{n_\sigma(\vec{k})}{1 - n_\sigma(\vec{k})} \quad (4.19)$$

$= (2 \cosh(\xi(\vec{k})/2k_B T))^{-2} \quad \quad \quad = \xi(\vec{k})/k_B T$

wobei wir die Notation  $\xi(\vec{k}) = \epsilon(\vec{k}) - \mu$  verwendet haben. Daraus ergibt sich für  $T \rightarrow 0$ :

$$\frac{C}{T} \approx \frac{N(\epsilon_F)}{4k_B T^3} \int d\xi \frac{\xi^2}{\cosh^2(\xi/2k_B T)} \approx \frac{k_B^2 N(\epsilon_F)}{4} \int_{-\infty}^{+\infty} dy \frac{y^2}{\cosh^2(y/2)} = \frac{\pi^2 k_B^2 N(\epsilon_F)}{3} = \gamma, \quad (4.20)$$

das bekannte Verhalten  $C = \gamma T$ . Die Zustandsdichte an der Fermienergie folgt aus:

$$\vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon(\vec{k})|_{\vec{k}_F} = v_F = \frac{\hbar \vec{k}_F}{m^*} \quad \Rightarrow \quad N(\epsilon_F) = \frac{2}{\Omega} \sum_{\vec{k}} \delta(\epsilon(\vec{k}) - \epsilon_F) = \frac{k_F^2}{\pi^2 \hbar v_F} = \frac{m^* k_F}{\pi^2 \hbar^2} \quad (4.21)$$

wodurch wir die effektive Masse  $m^*$  definieren.

## 4.2.2 Kompressibilität

Ein Fermigas hat eine endliche Kompressibilität, da jedes Fermion wegen des Pauli-Prinzips einen gewissen Raum für sich beansprucht. Diese wird durch die Wechselwirkung modifiziert. Die Kompressibilität  $\kappa$  ist definiert durch:

$$\kappa = -\frac{1}{\Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial p} \quad (4.22)$$

wobei  $p$  den uniformen (hyrostatischen) Druck bezeichnet, der bei  $T = 0$  mit der Änderung der Grundzustandsenergie unter Volumenänderung zusammenhängt:

$$p = -\frac{\partial E_0}{\partial \Omega} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\kappa} = \Omega \frac{\partial^2 E_0}{\partial \Omega^2} = n^2 \frac{\partial^2 \hat{\epsilon}}{\partial n^2} \quad (4.23)$$

wobei  $E_0 = \Omega \hat{\epsilon}(n)$  und  $n$  die Quasiteilchendichte ( $n = N/\Omega$ ). Das chemische Potential folgt aus

$$\mu = \frac{\partial E_0}{\partial N} = \frac{\partial \hat{\epsilon}}{\partial n} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\kappa} = n^2 \frac{\partial \mu}{\partial n} \quad (4.24)$$

Eine Änderung von  $n$  und  $k_F$  sind verknüpft miteinander:

$$n = \frac{N}{\Omega} = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad \Rightarrow \quad \delta n = \frac{k_F^2}{\pi^2} \delta k_F. \quad (4.25)$$

Ebenso ist das chemische Potential von  $k_F$  abhängig:  $\mu = \epsilon(\vec{k}_F, n_\sigma(\vec{k}))$ .

$$\delta \mu = v_F \hbar \delta k_F + \frac{\delta \epsilon(\vec{k}_F)}{\delta n_\sigma(\vec{k})} \frac{\delta n_\sigma(\vec{k})}{\delta k_F} \delta k_F = v_F \hbar \delta k_F + \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}', \sigma'} f_{\sigma, \sigma'}(\vec{k}_F, \vec{k}') \delta(k' - k_F) \delta k_F \quad (4.26)$$

so dass

$$\frac{\partial \mu}{\partial k_F} = \hbar v_F + \frac{4\pi k_F^2}{(2\pi)^3} \int \frac{d\Omega_{\hat{k}'}}{4\pi} \sum_{\sigma'} f_{\sigma\sigma'}(\hat{k}, \hat{k}') = \frac{\hbar^2 k_F}{m^*} \left\{ 1 + N(\epsilon_F) \int \frac{d\Omega_{\hat{k}'}}{4\pi} f^s(\hat{k}, \hat{k}') \right\} \quad (4.27)$$

Damit ergibt sich unter Verwendung von (4.15) und (4.24)

$$\frac{1}{\kappa} = nN \frac{\partial \mu}{\partial k_F} \frac{\partial k_F}{\partial N} = \frac{n^2}{N(\epsilon_F)} \{1 + F_0^s\} \quad (4.28)$$

### 4.2.3 Spin-Suszeptibilität

Wenn wir ein Magnetfeld anlegen, dann ändern sich die Quasiteilchenenergien je nach Spin-Orientierung. Da wir ein isotropes System behandeln, können wir ohne Verlust der Allgemeinheit das Feld entlang der  $z$ -Achse legen und erhalten für die Energieänderungen:

$$\delta \epsilon_{\sigma}(\vec{k}) = g\mu_B H \frac{\sigma}{2} + \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}', \sigma'} f_{\sigma\sigma'}(\vec{k}, \vec{k}') \delta n_{\sigma'}(\vec{k}') = \tilde{g}\mu_B H \frac{\sigma}{2}. \quad (4.29)$$

Die Wechselwirkung führt zu einem effektiven gyromagnetischen Faktor  $\tilde{g}$ , der von  $g = 2$  abweicht. Betrachten wir den Wechselwirkungsterm:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}', \sigma'} f_{\sigma\sigma'}(\vec{k}, \vec{k}') \delta n_{\sigma'}(\vec{k}') &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}', \sigma'} f_{\sigma\sigma'}(\vec{k}, \vec{k}') \frac{\partial n_{\sigma'}(\vec{k}')}{\partial \epsilon_{\sigma'}(\vec{k}')} \delta \epsilon_{\sigma'}(\vec{k}') \\ &= -\frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}', \sigma'} f_{\sigma\sigma'}(\vec{k}, \vec{k}') \delta(\epsilon_{\sigma'}(\vec{k}') - \epsilon_F) \tilde{g}\mu_B H \frac{\sigma'}{2} \end{aligned} \quad (4.30)$$

Damit leiten wir aus (4.29) folgende Gleichung her:

$$\tilde{g} = g - \tilde{g}N(\epsilon_F) \int \frac{d\Omega_{\hat{k}'}}{4\pi} f^a(\hat{k}, \hat{k}') = g - \tilde{g}F_0^a \quad \Rightarrow \quad \tilde{g} = \frac{g}{1 + F_0^a}. \quad (4.31)$$

Die Magnetisierung berechnet sich nun aus der Verteilungsfunktion:

$$M = -g\mu_B \sum_{\vec{k}, \sigma} \frac{\sigma}{2} \delta n_{\sigma}(\vec{k}) = -g\mu_B \sum_{\vec{k}, \sigma} \frac{\sigma}{2} \frac{\partial n_{\sigma}(\vec{k})}{\partial \epsilon_{\sigma}(\vec{k})} \delta \epsilon_{\sigma}(\vec{k}) = g\mu_B \sum_{\vec{k}, \sigma} \frac{\sigma}{2} \delta(\epsilon_{\sigma}(\vec{k}) - \epsilon_F) \tilde{g}\mu_B H \frac{\sigma}{2} \quad (4.32)$$

und schliesslich die Suszeptibilität

$$\chi = \frac{M}{H\Omega} = \frac{2\mu_B^2 N(\epsilon_F)}{1 + F_0^a} \quad (4.33)$$

Die Änderung der Quasiteilchen-Verteilung im Magnetfeld führt also zu einer Rückkopplung, die die Suszeptibilität verstärken oder schwächen kann.

### 4.2.4 Effektive Masse

Wir untersuchen nun die effektive Masse der Quasiteilchen. Diese Masse hängt natürlich von der Verteilung der anderen Quasiteilchen ab, da sich ein Teilchen nicht unabhängig von den anderen bewegt. Betrachte ein System bei dem alle Teilchen einen zusätzlichen infinitesimalen Impuls  $\hbar \vec{q}$  erhalten haben (Gallilei-Transformation) und vergleiche die Energie mit derjenigen des Grundzustandes:

$$\begin{aligned} \delta E &= \sum_{\vec{k}, \sigma} \{ \epsilon_{\sigma}(\vec{k} + \vec{q}) - \epsilon_{\sigma}(\vec{k}) \} \delta n_{\sigma}(\vec{k}) \\ &+ \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \sigma, \sigma'} \{ f_{\sigma\sigma'}(\vec{k} + \vec{q}, \vec{k}' + \vec{q}) - f_{\sigma\sigma'}(\vec{k}, \vec{k}') \} \delta n_{\sigma}(\vec{k}) \delta n_{\sigma'}(\vec{k}') \end{aligned} \quad (4.34)$$

$$\begin{aligned} \delta E &\approx \sum_{\vec{k}, \sigma} \vec{q} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{\sigma}(\vec{k}) \delta n_{\sigma}(\vec{k}) - \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \sigma, \sigma'} f_{\sigma\sigma'}(\vec{k}, \vec{k}') \frac{\partial n_{\sigma'}(\vec{k}')}{\partial \epsilon_{\sigma'}(\vec{k}')} \vec{q} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{\sigma}(\vec{k}) \delta n_{\sigma}(\vec{k}) \\ &= \hbar \vec{q} \cdot \sum_{\vec{k}, \sigma} \delta n_{\sigma}(\vec{k}) \left[ \vec{v}(\vec{k}) + \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}', \sigma'} f_{\sigma\sigma'}(\vec{k}, \vec{k}') \delta(\epsilon_{\sigma'}(\vec{k}') - \epsilon_F) \vec{v}(\vec{k}') \right] \end{aligned} \quad (4.35)$$

mit  $\vec{v}(\vec{k}) = \vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{\sigma}(\vec{k}) / \hbar = \hbar \vec{k} / m^*$ . Zum Vergleich betrachten wir nun die Energieänderung eines einzelnen Teilchens mit einer infinitesimalen Impulsverschiebung  $\hbar \vec{q}$ :

$$\delta E = \frac{1}{2m} (\vec{p} + \hbar \vec{q})^2 - \frac{1}{2m} \vec{p}^2 \approx \frac{\hbar}{m} \vec{p} \cdot \vec{q} \quad (4.36)$$

Daher ist obige Energieänderung auch

$$\delta E = \hbar \vec{q} \cdot \sum_{\vec{k}, \sigma} \frac{\hbar \vec{k}}{m} \delta n_{\sigma}(\vec{k}), \quad (4.37)$$

so dass

$$\frac{\hbar \vec{k}}{m} = \vec{v}(\vec{k}) + \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}', \sigma'} f_{\sigma\sigma'}(\vec{k}, \vec{k}') \delta(\epsilon_{\sigma}(\vec{k}) - \epsilon_F) \vec{v}(\vec{k}') \quad (4.38)$$

und

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m^*} + N(\epsilon_F) \int \frac{d\Omega_{\hat{k}'}}{4\pi} f^s(\hat{k}, \hat{k}') \frac{\hat{k} \cdot \hat{k}'}{m^*} \quad (4.39)$$

$$\Rightarrow \frac{m^*}{m} = 1 + \frac{1}{3} F_1^s$$

wobei der Faktor  $1/3$  aus  $1/(2l+1)$  für  $l=1$  herrührt, denn

$$\int dz P_l(z) P_l(z) = \frac{\delta_{ll}}{2l+1} \quad (4.40)$$

#### 4.2.5 Stabilität der Fermiflüssigkeit

Bei der Renormierung der bisher betrachteten Größen

$$\frac{\kappa}{\kappa_0} = \frac{m^*}{m} \frac{1}{1 + F_0^s}, \quad \frac{\chi}{\chi_0} = \frac{m^*}{m} \frac{1}{1 + F_0^a} \quad \text{mit} \quad \frac{m^*}{m} = 1 + \frac{1}{3} F_1^s \quad (4.41)$$

fällt auf, dass z.B. die Kompressibilität  $\kappa$  und die Suszeptibilität  $\chi$  divergieren für  $F_0^s \rightarrow -1$  bzw.  $F_0^a \rightarrow -1$ . Dies würde eine Instabilität des Systems bedeuten. So führt eine divergierende Suszeptibilität zu einem Ferromagnetischen Zustand mit aufgespalteter Fermifläche, in eine für die beiden Spin-Richtungen. Eine divergierende Kompressibilität würde einer spontanen Kontraktion des Systems entsprechen.

Man kann sich natürlich beliebige Abweichungen vom einfachen Fermiflüssigkeitszustand vorstellen, die sich nach der Deformation der Quasiteilchenverteilungsfunktion um die Fermifläche klassifizieren lassen:

$$\delta n_\sigma(\hat{k}) = \sum_{l=0}^{\infty} \delta n_{\sigma,l} P_l(\cos \theta_{\hat{k}}) \quad (4.42)$$

Für Ladungsdichtedeformationen gilt  $\delta n_{+1}(\hat{k}) = \delta n_{-1}(\hat{k})$  und für Spindichtedeformationen  $\delta n_{+1}(\hat{k}) = -\delta n_{-1}(\hat{k})$ . Die Stabilität der Fermiflüssigkeit gegenüber irgendeiner dieser Deformationen erfordert, dass

$$1 + \frac{F_l^{s,a}}{2l+1} > 0 \quad (4.43)$$

Man sieht, dass die Renormierung in der Fermiflüssigkeit auch zu einer Änderung des Wilson-Verhältnisses führt:

$$\frac{R}{R_0} = \frac{\chi}{\chi_0} \frac{\gamma_0}{\gamma} = \frac{1}{1 + F_0^a} \quad (4.44)$$

wobei  $R_0 = \chi_0/\gamma_0 = 6\mu_B^2/\pi^2 k_B^2$ . Beachte, dass das Wilson-Verhältnis nicht von der effektiven Masse abhängt.

Das Erstaunliche der Fermiflüssigkeitstheorie ist, dass selbst sehr stark wechselwirkende Fermionen Fermiflüssigkeiten bleiben. Dies gilt für die Quantenflüssigkeit  ${}^3\text{He}$  sowohl wie für die Systeme schwerer Elektronen, die Verbindungen zwischen Übergangsmetallen und seltenen Erden sind. Beide stellen sehr stark renormierte Fermiflüssigkeiten dar.

### 4.3 Einfache mikroskopische Betrachtung

Die rigorose mikroskopische Herleitung der Landau'schen Fermiflüssigkeitstheorie erfordert eine quantenfeldtheoretische Formulierung und geht über diese Vorlesung hinaus. Aber ein einfacher Einblick lässt sich schon mit Hilfe einfacher Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie gewinnen. Betrachten wir folgendes Modell von Fermion mit einer Kontaktwechselwirkung:

$$\mathcal{H} = \sum_{\vec{k},s} \epsilon_{\vec{k}} \hat{c}_{\vec{k}s}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}s} + \frac{U}{\Omega} \sum_{\vec{k},\vec{k}',\vec{q}} \hat{c}_{\vec{k}+\vec{q}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}'-\vec{q}\downarrow}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}'\downarrow} \hat{c}_{\vec{k}\uparrow} \quad (4.45)$$

wobei  $\epsilon_{\vec{k}} = \hbar^2 \vec{k}^2/2m$ .

#### 4.3.1 Landau-Parameter

Wir nehmen eine gegebene Impulsverteilung  $n_{\vec{k}} = \langle \dots \rangle$  an und entwickeln die entsprechende Energie nach der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie:

$$\begin{aligned} E &= E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots \quad \text{mit} \\ E^{(0)} &= \sum_{\vec{k},s} \epsilon_{\vec{k}} n_{\vec{k}s} \\ E^{(1)} &= \frac{U}{\Omega} \sum_{\vec{k},\vec{k}'} n_{\vec{k}\uparrow} n_{\vec{k}'\downarrow} \\ E^{(2)} &= \frac{U^2}{\Omega^2} \sum_{\vec{k},\vec{k}',\vec{q}} \frac{n_{\vec{k}\uparrow} n_{\vec{k}'\downarrow} (1 - n_{\vec{k}+\vec{q}\uparrow}) (1 - n_{\vec{k}'-\vec{q}\downarrow})}{\epsilon_{\vec{k}} + \epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}'-\vec{q}}} \end{aligned} \quad (4.46)$$

Der Term zweiter Ordnung enthält virtuelle Prozesse, d.h. die Erzeugung von Teilchen-Loch-Anregungen. Der Zähler dieses Terms lässt sich ausmultiplizieren in vier verschiedene Terme. Betrachten wir zuerst den Term quadratisch in  $n_{\vec{k}}$ :

$$\tilde{E}^{(1)} = E^{(1)} + \frac{U^2}{\Omega^2} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \vec{q}} \frac{n_{\vec{k}\uparrow} n_{\vec{k}'\downarrow}}{\epsilon_{\vec{k}} + \epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}'-\vec{q}}} = \frac{\tilde{U}}{\Omega} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} n_{\vec{k}\uparrow} n_{\vec{k}'\downarrow} \quad (4.47)$$

wobei wir eine renormierte Wechselwirkung definiert haben:

$$\tilde{U} = U + \frac{U^2}{\Omega} \sum_{\vec{q}} \frac{1}{\epsilon_{\vec{k}} + \epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}'-\vec{q}}} \quad (4.48)$$

Eigentlich ist  $\tilde{U}$  abhängig von den Wellenvektoren  $\vec{k}$ ,  $\vec{k}'$ . Wenn wir uns aber auf die Nähe der Fermioberfläche konzentrieren, ist die Abhängigkeit schwach. Der nächst höhere Term ist kubisch in  $n_{\vec{k}}$ :

$$\tilde{E}^{(2)} = -\frac{\tilde{U}^2}{\Omega^2} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \vec{q}} \frac{n_{\vec{k}\uparrow} n_{\vec{k}'\downarrow} (n_{\vec{k}+\vec{q}\uparrow} + n_{\vec{k}'-\vec{q}\downarrow})}{\epsilon_{\vec{k}} + \epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}'-\vec{q}}} \quad (4.49)$$

Wir haben hier  $U^2$  durch  $\tilde{U}^2$  ersetzt, was bis zu dieser Ordnung erlaubt ist. Der Term quartisch in  $n_{\vec{k}}$  verschwindet.

Wir können die Energie  $E$  bezüglich  $n_{\vec{k}s}$  variieren und erhalten

$$\epsilon_{\uparrow}(\vec{k}) = \epsilon_{\vec{k}} + \frac{\tilde{U}}{\Omega} \sum_{\vec{k}'} n_{\vec{k}'\downarrow} - \frac{\tilde{U}^2}{\Omega^2} \sum_{\vec{k}', \vec{q}} \frac{n_{\vec{k}'\downarrow} (n_{\vec{k}+\vec{q}\uparrow} + n_{\vec{k}'-\vec{q}\downarrow}) - n_{\vec{k}+\vec{q}\uparrow} n_{\vec{k}'-\vec{q}\downarrow}}{\epsilon_{\vec{k}} + \epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}'-\vec{q}}} \quad (4.50)$$

und analog für  $\epsilon_{\downarrow}(\vec{k})$ . Mit Hilfe der Definition (4.12) bestimmen wir die Kopplungsparameter. Wir beginnen mit  $f_{\uparrow\uparrow}(\vec{k}_F, \vec{k}'_F)$  mit Wellenvektoren auf der Fermikugel. Die Terme, die zu dieser Kopplung beitragen sind:

$$\begin{aligned} & \frac{\tilde{U}^2}{\Omega^2} \sum_{\vec{k}', \vec{q}} n_{\vec{k}+\vec{q}\uparrow} \frac{n_{\vec{k}'-\vec{q}\downarrow} - n_{\vec{k}'\downarrow}}{\epsilon_{\vec{k}} + \epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}'-\vec{q}}} \\ & \Rightarrow n_{\vec{k}_F\uparrow} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} n_{\vec{k}_1\downarrow} \frac{2\delta_{\vec{k}_F - \vec{k}'_F, \vec{k}_1 - \vec{k}_2}}{\epsilon_{\vec{k}_2} - \epsilon_{\vec{k}_1}} \end{aligned} \quad (4.51)$$

wobei wir  $\vec{k} + \vec{q} = \vec{k}_F$  fixiert haben. Daraus ergibt sich

$$f_{\uparrow\uparrow}(\vec{k}_F, \vec{k}'_F) = f_{\downarrow\downarrow}(\vec{k}_F, \vec{k}'_F) = 2 \frac{\tilde{U}^2}{\Omega^2} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} n_{\vec{k}_1\downarrow} \frac{2\delta_{\vec{k}_F - \vec{k}'_F, \vec{k}_1 - \vec{k}_2}}{\epsilon_{\vec{k}_2} - \epsilon_{\vec{k}_1}} \quad (4.52)$$

Analog erhält man die anderen Kopplungen:

$$f_{\uparrow\downarrow}(\vec{k}_F, \vec{k}'_F) = f_{\downarrow\uparrow}(\vec{k}_F, \vec{k}'_F) = \frac{\tilde{U}n}{2} + \frac{\tilde{U}^2}{\Omega^2} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} n_{\vec{k}_1\uparrow} \left\{ \frac{\delta_{\vec{k}_1 + \vec{k}_2, \vec{k}_F + \vec{k}'_F}}{\epsilon_{\vec{k}_1} + \epsilon_{\vec{k}_2} - 2\epsilon_F} + \frac{\delta_{\vec{k}_1 + \vec{k}_2, \vec{k}_F + \vec{k}'_F}}{\epsilon_{\vec{k}_2} - \epsilon_{\vec{k}_1}} \right\} \quad (4.53)$$

Wir können nun die Kopplungen durch den Winkel  $\theta$  zwischen  $\vec{k}_F$  und  $\vec{k}'_F$  ausdrücken.

$$\begin{aligned} f_{\sigma\sigma'}(\theta) &= \frac{\tilde{U}}{2} \left[ \left\{ 1 + \frac{\tilde{U}N(\epsilon_F)}{2} \left( 2 + \frac{\cos\theta}{2\sin(\theta/2)} \ln \frac{1 + \sin(\theta/2)}{1 - \sin(\theta/2)} \right) \right\} \delta_{\sigma\sigma'} \right. \\ & \quad \left. - \left\{ 1 + \frac{\tilde{U}N(\epsilon_F)}{2} \left( 1 - \frac{\sin(\theta/2)}{2} \ln \frac{1 + \sin(\theta/2)}{1 - \sin(\theta/2)} \right) \right\} \sigma\sigma' \right] \end{aligned} \quad (4.54)$$

Daraus bestimmen wir die wichtigsten Landau-Parameter ( $\tilde{u} = \tilde{U}N(\epsilon_F) > 0$ ):

$$\begin{aligned}
F_0^s &= \tilde{u} \left\{ 1 + \tilde{u} \left( 1 + \frac{1}{6}(2 + \ln 2) \right) \right\} = \tilde{u} + 1.449 \tilde{u}^2 > 0 \\
F_0^a &= -\tilde{u} \left\{ 1 + \tilde{u} \left( 1 - \frac{2}{3}(1 - \ln 2) \right) \right\} = -\tilde{u} - 0.895 \tilde{u}^2 < 0 \\
F_1^s &= \tilde{u}^2 \frac{2}{15}(7\ln 2 - 1) = 0.514 \tilde{u}^2 > 0
\end{aligned} \tag{4.55}$$

Daher wird in jedem Fall die effektive Masse  $m^*$  grösser als die nackte Masse  $m$ , denn die Wechselwirkung der Teilchen untereinander erzwingt die Bewegung vieler Teilchen, wenn man eines bewegen will. Es zeigt sich jedoch, dass Kompressibilität und Suszeptibilität sich je nach dem Charakter der Wechselwirkung verhalten. Ist die Wechselwirkung repulsiv ( $\tilde{u} > 0$ ) nimmt die Kompressibilität ab - es wird schwieriger die Fermiflüssigkeit zusammenzudrücken -, während die Suszeptibilität ansteigt - es wird leichter die Spins zu polarisieren. Umgekehrt wird die Kompressibilität grösser, wenn die Wechselwirkung attraktiv ist - die Kontraktion der Fermiflüssigkeit wird erleichtert -, und die Suszeptibilität sinkt ab - es ist schwieriger die Spins zu polarisieren. Der Fall der attraktiven Wechselwirkung ist jedoch komplexer, da die Fermiflüssigkeit in diesem Fall instabil ist und in eine supraflüssige Phase übergeht, wie wir später sehen werden.

### 4.3.2 Unstetigkeit in der Verteilungsfunktion

Wir stellen nun noch einige Betrachtungen über die Zustände innerhalb der Rayleigh-Schrödinger-Störungsrechnung an. Die Berechnung der Korrekturen zum Grundzustand  $|\Psi_0\rangle$ , dem gefüllten Fermisee, ist relativ einfach:

$$\begin{aligned}
|\Psi\rangle &= |\Psi^{(0)}\rangle + |\Psi^{(1)}\rangle + \dots \\
|\Psi^{(0)}\rangle &= |\Psi_0\rangle \quad \text{und} \quad |\Psi^{(1)}\rangle = \frac{U}{\Omega} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \vec{q}} \sum_{s, s'} \frac{\hat{c}_{\vec{k}+\vec{q}, s}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}'-\vec{q}, s'}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}', s'} \hat{c}_{\vec{k}, s}}{\epsilon_{\vec{k}} + \epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}'-\vec{q}}} |\Psi_0\rangle
\end{aligned} \tag{4.56}$$

Damit bestimmen wir die Impulsverteilungsfunktion  $\langle \hat{n}_{\vec{k}s} \rangle = \langle \hat{c}_{\vec{k}s}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}s} \rangle$ :

$$\langle \hat{n}_{\vec{k}s} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{c}_{\vec{k}s}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}s} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \langle \hat{n}_{\vec{k}s} \rangle^{(0)} + \langle \hat{n}_{\vec{k}s} \rangle^{(2)} + \dots \tag{4.57}$$

Hier ist  $\langle \hat{n}_{\vec{k}s} \rangle^{(0)}$  natürlich die einfache Stufenverteilung  $\Theta(k_F - |\vec{k}|)$ , und

$$\langle \hat{n}_{\vec{k}s} \rangle^{(2)} = \begin{cases} -\frac{U^2}{\Omega^2} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3} \frac{(1 - n_{\vec{k}_1})(1 - n_{\vec{k}_2})n_{\vec{k}_3}}{\epsilon_{\vec{k}} + \epsilon_{\vec{k}_3} - \epsilon_{\vec{k}_1} - \epsilon_{\vec{k}_2}} \delta_{\vec{k}+\vec{k}_3, \vec{k}_1+\vec{k}_2} & |\vec{k}| < k_F \\ \frac{U^2}{\Omega^2} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3} \frac{n_{\vec{k}_1}n_{\vec{k}_2}(1 - n_{\vec{k}_3})}{\epsilon_{\vec{k}_1} + \epsilon_{\vec{k}_2} - \epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}_3}} \delta_{\vec{k}+\vec{k}_3, \vec{k}_1+\vec{k}_2} & |\vec{k}| > k_F \end{cases} \tag{4.58}$$

Wir verwenden dieses Resultat, um die Grösse der Unstetigkeit der Verteilungsfunktion an der Fermikante zu bestimmen:

$$\langle \hat{n}_{\vec{k}_{F-}} \rangle - \langle \hat{n}_{\vec{k}_{F+}} \rangle = 1 - \left( \frac{UN(\epsilon_F)}{2} \right)^2 \ln 2 \tag{4.59}$$

Der Sprung von  $\langle \hat{n}_{\vec{k}} \rangle$  wird reduziert, unabhängig vom Vorzeichen der Wechselwirkung. Der Sprung ist auch ein Mass für das Gewicht des Quasiteilchenzustandes an der Fermikante.

Es ist interessant die gleiche Betrachtung für ein eindimensionales System anzustellen. Nach etwas Rechnung findet man

$$\langle \hat{n}_{\vec{k}s} \rangle^{(2)} \approx \begin{cases} \frac{1}{8\pi^2} \frac{U^2}{\hbar^2 v_F^2} \ln \frac{k_+}{k - k_F} & k > k_F \\ -\frac{1}{8\pi^2} \frac{U^2}{\hbar^2 v_F^2} \ln \frac{k_-}{k_F - k} & k < k_F \end{cases} \quad (4.60)$$

wobei  $k_+$  und  $k_-$  Abschneideparameter sind von der Grösse von  $k_F$ .

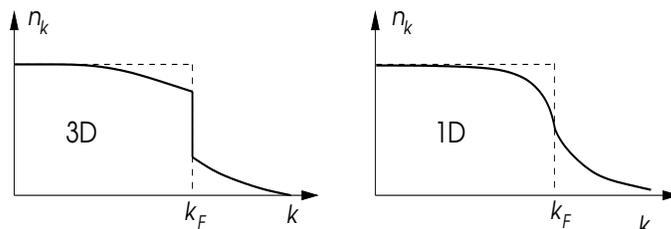


Abb. 4.4

Es ist offensichtlich, dass die Störungsrechnung für  $k \rightarrow k_F$  versagt. In der Tat besitzt die Verteilungsfunktion in einer Dimension keine Unstetigkeit bei  $k = k_F$  sondern nur eine Singularität. Dies zeigt an, dass es auch keine Quasiteilchengewicht gibt und die elementaren Anregungen eher durch kollektive Anregungen ausgedrückt werden sollten. Es gibt eine Formulierung mittels der sogenannten Bosonisierung der Fermionen, die diese Form der Anregungen beschreiben kann. Diese geht jedoch über das Ziel dieser Vorlesung hinaus. Eine wichtige Tatsache ist jedoch, dass in einer Dimension die Fermionen zerfallen und Ladungs- und Spin-Anregungen unabhängig betrachtet werden können (Spin-Ladungsseparation). Dies lässt sich auf einem Gitter mit ungefähr einem Elektron pro Gitterplatz (halbe Füllung) sehr gut zeigen, wenn wir davon ausgehen, dass die dominante Spinkorrelation antiferromagnetisch ist (wie wir später zeigen). Dann sind beide, Ladungsanregung und Spinanregung eine Art von Domänenwand, die sich mit verschiedenen Geschwindigkeiten bewegen.

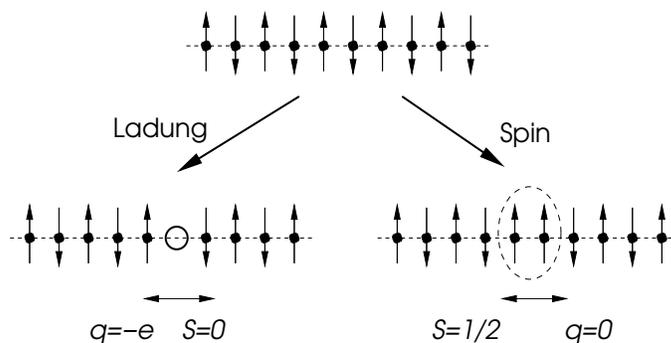


Abb. 4.5

# Kapitel 5

## Transport in Metallen

Die elektrische Leitfähigkeit ist eine der bemerkenswertesten Eigenschaften von Metallen. Es gibt verschiedene Einflüsse, die die Leitfähigkeit eines Metalls bestimmen. Ein perfektes Metall ist bei  $T = 0$  ein perfekter Leiter. Aber Verunreinigungen sind verantwortlich dafür, dass ein *Restwiderstand* bestehen bleibt. Bei endlichen Temperaturen können Streuprozesse der Elektronen untereinander und zwischen Elektronen und Phononen zu einer  $T$ -abhängigen Leitfähigkeit führen. Elektronen spielen aber auch eine führende Rolle beim Wärmetransport in Metallen. Den Effekt eines magnetischen Feldes, den Hall-Effekt und den Magnetowiderstand, werden wir hier nicht behandeln.

### 5.1 Elektrische Leitfähigkeit

Elektrischer Strom tritt als Reaktion auf ein angelegtes elektrisches Feld auf. Dabei wird die Leitfähigkeit als lineare Antwort-Beziehung zwischen Feld und Strom definiert:

$$e\langle \vec{j}(\vec{q}, \omega) \rangle = \sigma(\vec{q}, \omega) \vec{E}(\vec{q}, \omega) \quad (5.1)$$

für ein homogenes Metall. Interessanterweise besteht eine Beziehung zwischen der Leitfähigkeit und der dynamischen Dielektrizitätskonstante, die sich aus der Kontinuitätsgleichung ergibt.

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \rho(\vec{r}, t) \rangle + \vec{\nabla} \cdot \langle \vec{j}(\vec{r}, t) \rangle = 0 \quad \Rightarrow \quad \omega \langle \rho(\vec{q}, \omega) \rangle - \vec{q} \cdot \langle \vec{j}(\vec{q}, \omega) \rangle = 0 \quad (5.2)$$

Damit folgt

$$\chi(\vec{q}, \omega) = \frac{\langle \rho(\vec{q}, \omega) \rangle}{V_a(\vec{q}, \omega)} = \frac{\vec{q} \cdot \langle \vec{j}(\vec{q}, \omega) \rangle}{\omega V_a(\vec{q}, \omega)} = \frac{\sigma(\vec{q}, \omega)}{\omega e} \frac{\vec{q} \cdot \vec{E}(\vec{q}, \omega)}{V_a(\vec{q}, \omega)} = \frac{\sigma(\vec{q}, \omega)}{\omega} \frac{\{-i \vec{q}^2 V_a(\vec{q}, \omega)\}}{e^2 V_a(\vec{q}, \omega)} \quad (5.3)$$

und

$$\varepsilon(\vec{q}, \omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} \chi(\vec{q}, \omega) = 1 + \frac{4\pi i}{\omega} \sigma(\vec{q}, \omega) \quad (5.4)$$

Im Grenzfall langer Wellenlängen,  $q \ll k_F$  gilt gemäss unserer früheren Diskussion:

$$\varepsilon(0, \omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad \Rightarrow \quad \sigma(\omega) = \frac{i\omega_p^2}{4\pi\omega} \quad (5.5)$$

Damit erscheint die Leitfähigkeit rein imaginär. Dies ist jedoch nicht der Fall, denn wir können den Realteil von  $\sigma(\omega)$  aus den Kramers-Kronig-Beziehungen herleiten:  $\sigma = \sigma_1 + i\sigma_2$ .

$$\sigma_1(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \mathcal{P} \frac{1}{\omega - \omega'} \sigma_2(\omega') \quad \text{und} \quad \sigma_2(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \mathcal{P} \frac{1}{\omega - \omega'} \sigma_1(\omega') \quad (5.6)$$

Eine einfache Rechnung ergibt nun:

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\omega_p^2}{4} \delta(\omega), \quad \sigma_2(\omega) = \frac{\omega_p^2}{4\pi\omega} \quad (5.7)$$

Offensichtlich ist dieses Metall eine perfekter Leiter mit einer unendliche Leitfähigkeit bei  $\omega = 0$ . Innerhalb dieser Betrachtungen findet sich kein Platz für Dissipation, da wir nur Gleichgewichtszustände betrachtet haben.

Es ist interessant zu sehen, dass es eine Summenregel gibt, die sogenannte  $f$ -Summenregel:

$$\int_0^\infty d\omega' \sigma_1(\omega') = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \sigma_1(\omega') \frac{\omega_p^2}{8} = \frac{\pi e^2 n}{2m} \quad (5.8)$$

Diese Summenregel gilt für alle elektronischen Systemem, in denen Ladungen durch äussere Felder bewegt werden können (selbst für Halbleiter).

## 5.2 Transport-Gleichungen und Relaxationszeit

### 5.2.1 Boltzmann-Gleichung

Um das Problem der endlichen Leitfähigkeit anzugehen, eignet sich eine Formulierung analog zur Fermiflüssigkeitstheorie, basierend auf der Verteilungsfunktion der Quasiteilchen. Diese werden in der Transport-Theorie die Abweichung vom Gleichgewichtszustand beschreiben, der durch Relaxation erreicht nach einiger Zeit wird, wenn das System nicht von aussen beeinflusst wird. Wir führen die Verteilungsfunktion  $f(\vec{k}, \sigma; \vec{r}, t)$  ein, wobei

$$f(\vec{k}, \sigma; \vec{r}, t) d^3r \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \quad (5.9)$$

die Zahl der Teilchen in einem infinitesimalen Phasenraumelement an der Position  $(\vec{k}, \vec{r})$  mit Spin  $\sigma$  zur Zeit  $t$  bestimmt (wir werden im Folgenden den Spin vernachlässigen). Die Gesamtzahl der Teilchen ist folglich

$$N = \int f(\vec{k}, \sigma; \vec{r}, t) d^3r \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \quad (5.10)$$

Damit eine solche Beschreibung Sinn macht, muss sowohl die räumliche als auch die zeitliche Variation langsam sein,  $q \ll k_F$  und  $\hbar\omega \ll \epsilon_F$ .

Die Gleichgewichtsverteilung für Quasiteilchen ist gegeben durch

$$f_0(\vec{k}, \vec{r}, t) = \frac{1}{e^{(\epsilon_{\vec{k}} - \mu)/k_B T} + 1} \quad (5.11)$$

d.h. die Fermi-Dirac-Verteilung, unabhängig von der räumlichen Position und der Zeit. Die Abweichung

$$f(\vec{k}, \vec{r}, t) - f_0(\vec{k}, \vec{r}, t) \quad (5.12)$$

soll klein sein. Die Verteilungsfunktion erfüllt die *Boltzmann-Gleichung*:

$$\frac{Df}{Dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\vec{r}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \dot{\vec{k}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Stoss}} \quad (5.13)$$

wobei die linke Seite eine substantielle Ableitung im Phasenraum darstellt (zeitliche Ableitung im Phasenraum, wenn wir uns mit dem Volumenelement im Phasenraum mitbewegen). Die rechte Seite heisst Stossintegral und gibt die Rate der Änderung von  $f$  durch Stösse an. Die zeitlichen Ableitungen von  $\vec{r}$  und  $\vec{k}$  betrachten wir vom quasiklassischen Standpunkt:

$$\dot{\vec{r}} = \vec{v} = \frac{\hbar \vec{k}}{m} \quad \text{und} \quad \dot{\vec{k}} = -e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (5.14)$$

d.h. die Kraft, die uns vorallem interessiert, wird durch das elektrische und magnetische Feld erzeugt. Wir werden jedoch nur den Fall  $\vec{B} = 0$  betrachten.

Wir wenden uns dem Stossintegral zu. Hier spielt die Wahrscheinlichkeit  $W(\vec{k}, \vec{k}')$  für die Streuung eines Quasiteilchens vom Wellenvektor  $\vec{k}$  zu  $\vec{k}'$  eine wichtige Rolle. Falls das System zeitumkehr-invariant ist, dann gilt:  $W(\vec{k}, \vec{k}') = W(\vec{k}', \vec{k})$ , d.h. der umgekehrte Streuprozess hat die gleiche Wahrscheinlichkeit. Betrachten wir einfache Streuprozesse an statischen Potentialen, dann gilt:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoss}} &= - \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \left[ W(\vec{k}, \vec{k}') f(\vec{k}, \vec{r}, t) \{1 - f(\vec{k}', \vec{r}, t)\} \right. \\ &\quad \left. - W(\vec{k}', \vec{k}) f(\vec{k}', \vec{r}, t) \{1 - f(\vec{k}, \vec{r}, t)\} \right] \end{aligned} \quad (5.15)$$

Der erste Term beschreibt den Prozess, dass ein Quasiteilchen mit  $\vec{k}$  nach  $\vec{k}'$  gestreut wird. Dies kann nur geschehen, wenn ein Teilchen bei  $\vec{k}$  vorhanden ist und es kein Teilchen bei  $\vec{k}'$  gibt (Spin erhalten). Dieser Prozess zählt negativ, da die Zahl der Quasiteilchen mit  $\vec{k}$  im gegebenen Phasenraumelement verringert wird. Der zweite Term beschreibt gerade den umgekehrten Prozess und erhöht folglich die Teilchenzahl im Phasenraumelement. Aufgrund der Zeitumkehrinvarianz können wir die beiden Terme zusammenziehen:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoss}} = \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} W(\vec{k}, \vec{k}') \left\{ f(\vec{k}', \vec{r}, t) - f(\vec{k}, \vec{r}, t) \right\} \quad (5.16)$$

Damit ist die Boltzmann-Gleichung eine relativ komplizierte Integro-Differential-Gleichung. Falls die Abweichung vom Nichtgleichgewichtszustand gering ist, können wir das Stossintegral approximieren. Zur Vereinfachung nehmen wir an, dass die Quasiteilchen-Energie  $\epsilon_{\vec{k}}$  isotrop ist und die Streuprozesse auch nur vom Relativwinkel zwischen  $\vec{k}$  und  $\vec{k}'$  abhängen und elastisch sind. Dann setzen wir an

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoss}} = - \frac{f(\vec{k}, \vec{r}, t) - f_0(\vec{k}, \vec{r}, t)}{\tau(\epsilon_{\vec{k}})} \quad (5.17)$$

Dabei ist  $f_0(\vec{k}, \vec{r}, t)$  eine lokale Gleichgewichtsverteilungsfunktion wie in (5.11) aber im Allgemeinen mit orts- und zeitabhängigem chemischen Potential und Temperatur,  $\mu = \mu(\vec{r}, t)$  und  $T = T(\vec{r}, t)$ , wobei beide langsam variieren.  $\tau(\epsilon_{\vec{k}})$  ist die sogenannte Relaxationszeit (charakteristische Zeit um im ungezwungenen System zum Gleichgewichtszustand zu relaxieren). Man nennt diese Form *Relaxationszeit-Näherung*.

Wir betrachten die Situation mit einem uniformen oszillierenden elektrischen Feld  $\vec{E}(t) = \vec{E} e^{-i\omega t}$ . Die Temperatur ist konstant. In der Relaxationszeit-Näherung finden wir, dass

$$\delta f(\vec{k}, \vec{r}, t) = f(\vec{k}, \vec{r}, t) - f_0(\vec{k}, \vec{r}, t) = \delta f(\vec{k}) e^{-i\omega t} \quad (5.18)$$

Wir schreiben die Boltzmann-Gleichung für  $f(\vec{k}, \vec{r}, t) = f_0(\vec{k}, \vec{r}, t) + \delta f(\vec{k}, \vec{r}, t)$  und setzen an, dass  $f_0(\vec{k}, \vec{r}, t) = f_0(\vec{k})$ . Dann folgt durch einsetzen in (5.13)

$$-i\omega \delta f(\vec{k}) + \frac{e \vec{E}}{\hbar} \cdot \frac{f_0(\vec{k})}{\partial \vec{k}} = - \frac{\delta f(\vec{k})}{\tau(\epsilon_{\vec{k}})} \quad (5.19)$$

wobei wir hier die lineare Näherung gemacht haben, d.h. wir betrachten  $\delta f(\vec{k})$  als Entwicklung in  $|\vec{E}|$ , die wir nach der ersten Ordnung abbrechen. Damit ist  $\delta f(\vec{k}) \propto |\vec{E}|$ :

$$\delta f(\vec{k}) = - \frac{e\tau \vec{E}}{\hbar(1 - i\omega\tau)} \cdot \frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial \vec{k}} = - \frac{e\tau \vec{E}}{\hbar(1 - i\omega\tau)} \cdot \frac{\partial f_0(\epsilon)}{\partial \epsilon} \frac{\partial \epsilon_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}} \quad (5.20)$$

Daraus lässt sich nun der Quasiteilchenstrom berechnen:

$$\begin{aligned}\vec{j}(t) &= 2e \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \vec{v}_{\vec{k}} f(\vec{k}, t) = -\frac{e^2}{4\pi^3} \int d^3k \frac{\tau(\epsilon_{\vec{k}})(\vec{E} \cdot \vec{v}) \vec{v}}{1 - i\omega\tau(\epsilon_{\vec{k}})} \frac{\partial f_0(\epsilon_{\vec{k}})}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} e^{-i\omega t} \\ &= \sum_{\beta} \sigma_{\alpha\beta}(\omega) E_{\beta} e^{-\omega t}\end{aligned}\quad (5.21)$$

wobei

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\frac{e^2}{4\pi^3} \int d\epsilon \frac{\partial f_0(\epsilon)}{\partial \epsilon} \frac{\tau(\epsilon)}{1 - i\omega\tau(\epsilon)} \int d\Omega_{\vec{k}} k^2 \frac{v_{\alpha\vec{k}} v_{\beta\vec{k}}}{\hbar |\vec{v}_{\vec{k}}|}. \quad (5.22)$$

Dies entspricht dem Ohm'schen Gesetz mit  $\sigma_{\alpha\beta}$  als Leitfähigkeitstensor. Beachte, dass  $\sigma_{\alpha\beta}$  diagonal ist, falls das System isotrop ist.

### 5.2.2 Drude-Form

Im Fall  $\omega\tau \gg 1$  fällt die Relaxationszeit aus (5.22) heraus und wir erhalten für ein isotropes System ( $T \ll T_F$ ):

$$\sigma(\omega) \approx i \frac{e^2 v_F}{4\pi^3 \hbar \omega} \int d\Omega_{\vec{k}} v_{Fz}^2 = i \frac{e^2 n}{m\omega} = \frac{\omega_p^2}{4\pi\omega} \quad (5.23)$$

wie wir bereits in Gleichung (5.5) gefunden hatten. Dies bedeutet jedoch nicht, dass wir hier einen perfekten Leiter haben.

Andererseits sind wir eher am statischen Limit interessiert, die uns die dc-Leitfähigkeit ( $\omega = 0$ ) definiert.

$$\sigma = -\frac{e^2 n}{m} \int d\epsilon \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \tau(\epsilon) = \frac{e^2 n \bar{\tau}}{m} = \frac{\omega_p^2 \bar{\tau}}{4\pi} \quad (5.24)$$

Dies ist die bekannte Drude-Form der Leitfähigkeit.<sup>1</sup> Falls  $\tau$  nur schwach von der Energie abhängt können wir auch die  $\omega$ -Abhängigkeit einfach mitnehmen und erhalten so die optische Leitfähigkeit:

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega_p^2}{4\pi} \frac{\bar{\tau}}{1 - i\omega\bar{\tau}} = \frac{\omega_p^2}{4\pi} \left\{ \frac{\bar{\tau}}{1 + \omega^2 \bar{\tau}^2} + \frac{i\bar{\tau}^2 \omega}{1 + \omega^2 \bar{\tau}^2} \right\} = \sigma_1 + i\sigma_2 \quad (5.25)$$

Damit finden wir auch für die Dielektrizitätskonstante

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2 \bar{\tau}}{\omega(i + \omega\bar{\tau})}. \quad (5.26)$$

Diese Grösse kann nun benutzt werden, um optische Eigenschaften eines Metalls zu diskutieren. Der komplexe Brechungsindex ist gegeben durch  $N^2 = (n + ik)^2 = \varepsilon$ . Wir können drei wesentliche Frequenzbereiche unterscheiden.

Relaxationsfreier Bereich ( $\omega\bar{\tau} \ll 1 \ll \omega_p\bar{\tau}$ ): Hier finden wir

$$\varepsilon_1(\omega) \approx -\omega_p^2 \bar{\tau}^2 \quad \text{und} \quad \varepsilon_2(\omega) \approx \frac{\omega_p^2 \bar{\tau}}{\omega} \quad (5.27)$$

Der Realteil ist konstant und negativ, während der Imaginärteil für  $\omega \rightarrow 0$  singular und dominant ist. Es folgt

$$n(\omega) \approx k(\omega) \approx \sqrt{\frac{\varepsilon_2(\omega)}{2}} \approx \sqrt{\frac{\omega_p^2 \bar{\tau}}{2\omega}} \quad (5.28)$$

<sup>1</sup>Beachte, dass die Drude-Theorie des Elektrontransportes sich aus rein klassischen Betrachtungen als phänomenologische Theorie herleiten lässt.

Der Beugungsindex  $n(\omega) \gg 1$  zeigt an, dass die Reflektivität  $R$  praktisch 100 % ist, denn

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (5.29)$$

Der Absorptionsindex  $k(\omega)$  gibt die Eindringtiefe an

$$\delta(\omega) = \frac{c}{\omega k(\omega)} \approx \frac{c}{\omega_p} \sqrt{\frac{2}{\omega \bar{\tau}}}, \quad (5.30)$$

die viel grösser als die Debye-Länge  $c/\omega_p$  ( $\sim 10^{-6}$  cm für  $\hbar\omega_p = 10$  eV) ist. Diese Eindringtiefe liegt im cm-Bereich für Frequenzen von 10 - 100 Hz.

Relaxierender Bereich ( $1 \ll \omega \bar{\tau} \ll \omega_p \bar{\tau}$ ): Wir können in  $(\omega \bar{\tau})^{-1}$  entwickeln und erhalten:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} + i \frac{\omega_p^2}{\omega^3 \bar{\tau}}. \quad (5.31)$$

Der Realteil  $\varepsilon_1 \approx \omega_p^2/\omega^2$  ist immer noch negativ. Für die optischen Eigenschaften gilt nun:

$$k(\omega) \approx \frac{\omega_p}{\omega} \quad \text{und} \quad n(\omega) \approx \frac{\omega_p}{2\omega^2 \bar{\tau}} \quad (5.32)$$

Es gilt  $k(\omega) \gg n(\omega) \gg 1$ , so dass das Metall auch in diesem Frequenzbereich stark reflektierend ist, wozu auch der sichtbare optische Bereich gehört. Die Eindringtiefe ist nur noch schwach frequenzabhängig und ungefähr gleich der Debye-Länge.

Ultraviolett-Bereich ( $\omega \approx \omega_p$  und  $\omega > \omega_p$ ): In diesem Bereich ist der Imaginärteil praktisch Null und der Realteil hat die bekannte Form

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (5.33)$$

so dass die Reflektivität sich drastisch verändert, von 1 zu fast 0. Das Metall ist im Wesentlichen transparent für  $\omega > \omega_p$ . Damit gibt es auch keine endliche Eindringtiefe mehr.

### 5.2.3 Relaxationszeit

Mit Hilfe der Näherungslösung der Boltzmann-Gleichung, (5.20) untersuchen wir den Zusammenhang zwischen der Streurrate  $W(\vec{k}, \vec{k}')$  und der Relaxationszeit  $\tau$ . Es soll die Beziehung

$$\frac{f(\vec{k}) - f_0(\vec{k})}{\tau(\epsilon_{\vec{k}})} = \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} W(\vec{k}, \vec{k}') \{f(\vec{k}) - f(\vec{k}')\} \quad (5.34)$$

gelten, wobei wir wiederum von einem isotropen System ausgehen. Die Struktur der Lösung von (5.19) ist

$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k}) + A(k) \vec{k} \cdot \vec{E} \quad \Rightarrow \quad f(\vec{k}) - f(\vec{k}') = A(k) (\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{E}. \quad (5.35)$$

Wir nehmen nun folgende Winkelparametrisierung vor ( $\vec{k} \parallel z$ ):

$$\begin{aligned} \vec{k} \cdot \vec{E} &= kE \cos \theta, & \vec{k} \cdot \vec{k}' &= kk' \cos \theta', \\ \vec{k}' \cdot \vec{E} &= k'E \{ \cos \theta \cos \theta' + \sin \theta \sin \theta' \cos \phi' \}. \end{aligned} \quad (5.36)$$

Mit  $k \approx k'$  erhalten wir daraus:

$$f(\vec{k}) - f(\vec{k}') = A(k) kE [\cos \theta (1 - \cos \theta') - \sin \theta \sin \theta' \cos \phi']. \quad (5.37)$$

In die rechte Seite von (5.34) eingesetzt sehen wir, dass der  $\phi'$ -abhängige Teil in der Integration verschwindet.

$$\begin{aligned} \int d\Omega_{\vec{k}'} [f(\vec{k}) - f(\vec{k}')] &= A(k)kE \cos \theta \int d\Omega_{\vec{k}'} (1 - \cos \theta') \\ &= [f(\vec{k}) - f_0(\vec{k})] \int d\Omega_{\vec{k}'} (1 - \cos \theta') \end{aligned} \quad (5.38)$$

Damit können wir in (5.34) den Faktor  $f(\vec{k}) - f_0(\vec{k})$  auf beiden Seiten weglassen:

$$\frac{1}{\tau(\epsilon_{\vec{k}})} = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} W(\vec{k}, \vec{k}') (1 - \cos \theta') \quad (5.39)$$

wobei zu beachten gilt  $\epsilon_{\vec{k}} \approx \epsilon_{\vec{k}'}$  (exakte Energieerhaltung bei Potentialstreuung).

## 5.3 Streuung an Verunreinigungen

### 5.3.1 Potentialstreuung

Jede Abweichung des Kristalls von seiner perfekten Periodizität führt zu Streuung der Quasiteilchen. Durch solche Streuung verlieren die Quasiteilchen ihren Originalimpuls. Da die Translationsinvarianz nicht mehr gewährleistet ist, gibt es auch keine Impulserhaltung mehr. Die Energie hingegen bleibt erhalten. Als statische Streuzentren kommen Leerstellen, Versetzungen oder Fremdatome in Frage. Die Streurrate  $W(\vec{k}, \vec{k}')$  für ein Potential  $\hat{V}$  kann durch die Goldene Regel bestimmt werden.

$$W(\vec{k}, \vec{k}') = \frac{2\pi}{\hbar} n_{imp} |\langle \vec{k}' | \hat{V} | \vec{k} \rangle|^2 \delta(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}'}) = (\hat{k} \cdot \vec{v}_{\vec{k}}) n_{imp} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{k}, \vec{k}') \delta(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}'}), \quad (5.40)$$

wobei  $d\sigma/d\Omega$  der differentielle Wirkungsquerschnitt ist.<sup>2</sup> Die Dichte der Verunreinigungen bezeichnen wir mit  $n_{imp}$ , wobei wir angenommen haben, dass alle identisch sind. Wir vernachlässigen hier Interferenzeffekte durch Streuung an mehreren Verunreinigungen, was bei kleinen Dichten eine vernünftige Näherung ist.

Es folgt für die Lebensdauer des Quasiteilchens mit Impuls  $\hbar \vec{k}$ , dass

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tilde{\tau}(\epsilon)} &= n_{imp} \int \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} (\hat{k} \cdot \vec{v}_{\vec{k}}) n_{imp} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{k}, \vec{k}') \delta(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}'}) \\ &= n_{imp} \hat{k} \cdot \vec{v}_{\vec{k}} N(\epsilon) \sigma(k) = \frac{4\pi n_{imp} \hat{k} \cdot \vec{v}_{\vec{k}}}{k^2} N(\epsilon) \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l(k) \end{aligned} \quad (5.41)$$

wobei wir den totalen Wirkungsquerschnitt  $\sigma(k)$  durch die Partialwellenzerlegung mit Hilfe von Streuwellen parametrisiert haben, was möglich ist, wenn die Streupotentiale rotationssymmetrisch sind.<sup>3</sup>

Beachte, dass die Relaxationszeit  $\tau$  nicht identisch ist mit der Lebensdauer  $\tilde{\tau}$ , wie sie aus der Goldenen Regel folgt. Die Integration mit dem Faktor  $1 - \cos \theta'$  in (5.39) gibt der Rückstreuung ein

<sup>2</sup>Dies entspricht der ersten Born'schen Näherung in der Streutheorie. Dies reicht nicht aus um resonante Streuung zu beschreiben.

<sup>3</sup>Die Partialwellenzerlegung ist für die Streuamplitude

$$f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l(k)} \sin \delta_l(k) P_l(\cos \theta), \quad (5.42)$$

wobei  $\delta_l(k)$  die Streuphase des Streukanals  $l$  für die Energie  $\epsilon_{\vec{k}}$  darstellt. Beachte, dass üblicherweise die Streuphasen mit ansteigendem  $l$  stark abnehmen, was mit der endlichen räumlichen Reichweite des Streupotentials zusammenhängt. Für ein  $\delta$ -Potential liefert nur  $l=0$  eine von Null verschiedene Phase.

grösseres Gewicht als der Vorwärtsstreuung, da letztere sich weniger "schädlich" auf den Transport auswirkt. Man nennt daher  $\tilde{\tau}$  auch *Transport-Lebensdauer*. Beachte, dass wenn wir nur  $s$ -Wellenstreuung berücksichtigen, der differentielle Wirkungsquerschnitt keine Winkelabhängigkeit aufweist. Dadurch wird  $\tau = \tilde{\tau}$ , d.h. die beiden Lebensdauern unterscheiden sich nicht.

Wir bestimmen nun die Leitfähigkeit für die Streuung an Verunreinigungen unter der Annahme, dass nur  $s$ -Wellenstreuung eine Rolle spielt. Dann ist  $\tau(\epsilon)$  nur schwach von der Energie abhängig. Folglich ergibt sich aus (5.24)

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau(\epsilon_F)}{m} \quad \Rightarrow \quad \rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{e^2 n \tau(\epsilon_F)} \quad (5.43)$$

wobei  $\rho$  der spezifische Widerstand ist. Beide sind konstant als Funktion der Temperatur. Man nennt diesen Beitrag den *Restwiderstand* eines Metalls, der gegen Null strebt je sauberer und fehlerfrei das Material ist. Temperaturabhängigkeit des Widerstandes hat seinen Ursprung in anderen Streumechanismen wie der Elektron-Phonon-Streuung oder Elektron-Elektron-Streuung, die wir später behandeln werden. Oft wird zur Angabe der Qualität eines Materials der sogenannte RRR angegeben, der residual resistance ratio, der sich definiert als  $RRR = R(T = 300K)/R(T = 0)$ , d.h. das Verhältnis zwischen dem Widerstand bei Null- und Raumtemperatur. Je grösser dieser ist, desto besser ist die Materialqualität des Metalls.

### 5.3.2 Resonante Streuung - Kondo-Effekt

Es gibt auch Fremdatome, die zu resonanter Streuung führen. Falls die Resonanzenergie nahe bei der Fermienergie liegt, dann wird die Streurrate eine starke Energieabhängigkeit zeigen und folglich der erzeugte elektrische Widerstand eine Temperaturabhängigkeit haben. Ein anderes Beispiel ist die Streuung an magnetischen Verunreinigungen, die einen Spinfreiheitsgrad besitzen. In diesem Fall führt der interne Freiheitsgrad zu einer dramatischen Energieabhängigkeit für die Streurrate. Dieses Problem wurde zu ersten Mal von Kondo 1964 untersucht, der damit eine Erklärung des Problems des Widerstandsminimums in gewissen Materialien gab. Die Kopplung zwischen dem lokalen Spin  $\vec{S}$  des Fremdatoms und den Quasiteilchenspins  $\vec{s}$  hat folgende einfache Austauschform:

$$\begin{aligned} \hat{V}_K &= \sum_i \hat{V}_{Ki} = J \sum_i \hat{S}_i \cdot \hat{s}(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{R}_i) \\ &= J \sum_i \left\{ \hat{S}_i^z \hat{s}^z(\vec{r}) + \frac{1}{2} \hat{S}_i^+ \hat{s}^-(\vec{r}) + \frac{1}{2} \hat{S}_i^- \hat{s}^+(\vec{r}) \right\} \delta(\vec{r} - \vec{R}_i) \\ &= \frac{J}{2\Omega} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', i} \left[ \hat{S}_i^z (\hat{c}_{\vec{k}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}'\uparrow} - \hat{c}_{\vec{k}\downarrow}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}'\downarrow}) + S_i^+ \hat{c}_{\vec{k}\downarrow}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}'\uparrow} + S_i^- \hat{c}_{\vec{k}\uparrow} \hat{c}_{\vec{k}'\downarrow} \right] e^{-i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}_i} \end{aligned} \quad (5.44)$$

für lokale Spin  $\vec{S}_i$  bei  $\vec{R}_i$ . Wichtig ist hier, dass auch sogenannte Spinflip-Prozesse möglich sind, bei denen der Spinzustand des gestreuten Elektrons und des Fremdatoms geändert wird.

Wir berechnen die Streurrate hier nicht, sondern geben nur das Resultat an:

$$\begin{aligned} W(\vec{k}, \vec{k}') &\approx J^2 S(S+1) \left\{ 1 + 2JN(\epsilon_F) \ln \frac{D}{|\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_F|} + \dots \right\} \\ &\Rightarrow \frac{1}{\tau(\epsilon)} \approx \frac{J^2 S(S+1)}{\hbar} N(\epsilon) \left\{ 1 + 2JN(\epsilon_F) \ln \frac{D}{|\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_F|} \right\} \end{aligned} \quad (5.45)$$

wobei wir annehmen, dass  $JN(\epsilon_F) \ll 1$ . Die Energieabhängigkeit ist an der Fermienergie singular. Dies deutet darauf hin, dass dies kein gewöhnlicher Effekt resonanter Potentialstreuung

ist, sondern ein viel subtilerer Vielteilchen-Effekt, der die Elektronen an der Fermifläche involviert. Die Tatsache, dass bei einem Streuprozess der lokale Spin umgedreht werden kann, macht das Streuzentrum dynamisch. Das heisst, dass sich das Streuzentrum ständig ändert und ein Streuprozess eines Elektrons von den vorhergehenden Streuprozessen beeinflusst wird. Die Singularität der Streurrate bei  $\epsilon_F$  ist die Konsequenz davon. Offensichtlich kann dies nicht auf dem Niveau erster Born'scher Näherung beschrieben werden, sondern benötigt mindestens zweite Born'sche Näherung oder die volle Lösung. Wir verweisen hier auf die Literatur: J.M. Ziman: Prinzipien der Festkörpertheorie; A.C. Hewson: The Kondo Problem to Heavy Fermions. Das resonante Verhalten bedeutet, dass wir eine starke Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit erhalten, denn

$$\begin{aligned}\sigma(T) &= \frac{e^2 k_F^3}{6\pi^2 m} \int d\epsilon \frac{1}{4k_B T \cosh^2(\epsilon - \epsilon_F)/2k_B T} \tau(\epsilon) \\ &\approx \frac{e^2 n}{8mk_B T} \int d\tilde{\epsilon} \frac{J^2 S(S+1) \{1 - 2JN(\epsilon_F) \ln(D/\tilde{\epsilon})\}}{\cosh^2(\tilde{\epsilon}/2k_B T)}\end{aligned}\quad (5.46)$$

Durch einfache Substitution im Integral folgt:

$$\sigma(T) \approx \frac{e^2 n}{2m} J^2 S(S+1) \left\{ 1 - 2JN(\epsilon_F) \ln \frac{D}{k_B T} \right\} \quad (5.47)$$

Der bei kleinen Temperaturen stark ansteigende Anteil des Widerstandes führt jedoch zu einem Minimum im Widerstand, da bei hohen Temperaturen der Widerstand normalerweise mit sinkendem  $T$  abnimmt.

Offensichtlich wird die Leitfähigkeit für kleine Temperaturen unterdrückt. Innerhalb unserer Näherung würde die Leitfähigkeit sogar negativ. Dies ist jedoch ein Problem der Näherung. In der Realität saturiert die Leitfähigkeit bei einem endlichen Wert. Es findet ein Crossover statt bei einer charakteristischen Temperatur (Kondo-Temperatur)

$$k_B T_K = D e^{-1/JN(\epsilon_F)}, \quad (5.48)$$

die eine charakteristische Energieskala dieses Systems darstellt. Das wirkliche Verhalten bei Temperaturen  $T \ll T_K$  ist nicht durch einfache Störungsrechnung beschreibbar. Dies ist als das Kondo-Problem bekannt und stellt einen der interessantesten Korrelationseffekte in der Vielteilchenphysik dar.

## 5.4 Elektron-Phonon-Wechselwirkung

Selbst in perfekten Metallen ist die Leitfähigkeit bei endlichen Temperaturen endlich. Die thermisch induzierten Gitterverzerrungen bilden fluktuierende Streuzentren. In der Sprache der Elektron-Phonon-Wechselwirkung werden die Elektronen durch Absorption oder Emission von Phononen gestreut. Die relevante Kopplung geschieht durch die longitudinalen Phononen, die lokale Volumenfluktuationen hervorrufen, wie wir dies in Kapitel 3 gesehen hatten. Der entsprechende Kopplungsterm hat die folgende Form:

$$\begin{aligned}\hat{V}_{ep} &= i \sum_{\vec{k}, \vec{q}, s} \tilde{V}_{\vec{q}} \vec{q} \cdot \left\{ \hat{u}_{\vec{q}} \hat{c}_{\vec{k}+\vec{q},s}^\dagger \hat{c}_{\vec{k},s} - \hat{u}_{-\vec{q}}^\dagger \hat{c}_{\vec{k},s}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}+\vec{q},s} \right\} \\ &= 2i \sum_{\vec{k}, \vec{q}, s} \tilde{V}_{\vec{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho_0 \omega_{\vec{q}}}} |\vec{q}| (\hat{b}_{\vec{q}} - \hat{b}_{\vec{q}}^\dagger) \hat{c}_{\vec{k}+\vec{q},s}^\dagger \hat{c}_{\vec{k},s}\end{aligned}\quad (5.49)$$

Diese Wechselwirkung beschreibt also Streuprozesse, ähnlich wie sie auch für die Wechselwirkung zwischen Elektronen und elektromagnetischer Strahlung (Photonen) kennen. Die wichtigsten

Prozesse entsprechen den "Ein-Phonon"-Prozessen, wobei ein Elektron ein Photon absorbiert oder emittiert und so seine Richtung ändert. Die Kinematik erfordert, dass die Energie und der Impuls erhalten bleiben. Es gilt daher für den Streuprozess, bei dem ein Elektron mit  $\vec{k}$  durch Abgabe eines Phonons mit  $\vec{q}$  in den Zustand mit  $\vec{k}'$  übergeht:

$$\vec{k} = \vec{k}' + \vec{q} + \vec{G} \quad \text{und} \quad \epsilon_{\vec{k}} = \hbar\omega_{\vec{q}} + \epsilon_{\vec{k}'} \quad (5.50)$$

wobei  $\vec{G}$  ein reziproker Gittervektor ist. Dies schränkt den Phasenraum speziell für Elektronenergien sehr nahe an der Fermienergie stark ein. Beachte, dass  $\hbar\omega_{\vec{q}} \leq \hbar\omega_D \ll \epsilon_F$ .

Zur Berechnung der Streuraten benötigen wir die Matrixelemente der möglichen Prozesse:<sup>4</sup>

$$\begin{aligned} & \langle \vec{k} + \vec{q}; N_{\vec{q}} | (\hat{b}_{\vec{q}} - \hat{b}_{\vec{q}}^\dagger) \hat{c}_{\vec{k}+\vec{q},s}^\dagger \hat{c}_{\vec{k},s} | \vec{k}; N'_{\vec{q}} \rangle \\ &= \langle \vec{k} + \vec{q} | \hat{c}_{\vec{k}+\vec{q},s}^\dagger \hat{c}_{\vec{k},s} | \vec{k} \rangle \left\{ \sqrt{N'_{\vec{q}}} \delta_{N_{\vec{q}}, N'_{\vec{q}}-1} - \sqrt{N'_{\vec{q}} + 1} \delta_{N_{\vec{q}}, N'_{\vec{q}}+1} \right\} \\ & \langle \vec{k}; N_{-\vec{q}} | (\hat{b}_{-\vec{q}} - \hat{b}_{-\vec{q}}^\dagger) \hat{c}_{\vec{k},s}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}+\vec{q},s} | \vec{k} + \vec{q}; N'_{-\vec{q}} \rangle \\ &= \langle \vec{k} | \hat{c}_{\vec{k},s}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}+\vec{q},s} | \vec{k} + \vec{q} \rangle \left\{ \sqrt{N'_{-\vec{q}}} \delta_{N_{-\vec{q}}, N'_{-\vec{q}}-1} - \sqrt{N'_{-\vec{q}} + 1} \delta_{N_{-\vec{q}}, N'_{-\vec{q}}+1} \right\} \end{aligned} \quad (5.51)$$

Aus der Goldenen Regel ergibt sich dann

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Stoß}} &= -\frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}', \vec{q}} |g(\vec{q})|^2 \left[ \left\{ f(\vec{k} + \vec{q}) (1 - f(\vec{k})) N_{-\vec{q}} \right. \right. \\ & \quad \left. \left. - f(\vec{k}) (1 - f(\vec{k} + \vec{q})) (1 + N_{-\vec{q}}) \right\} \delta(\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}} + \omega_{-\vec{q}}) \right. \\ & \quad \left. + \left\{ f(\vec{k} + \vec{q}) (1 - f(\vec{k})) (1 + N_{\vec{q}}) \right. \right. \\ & \quad \left. \left. - f(\vec{k}) (1 - f(\vec{k} + \vec{q})) N_{\vec{q}} \right\} \delta(\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}} - \omega_{\vec{q}}) \right] \end{aligned} \quad (5.52)$$

wobei  $g(\vec{q}) = \tilde{V}_{\vec{q}} |\vec{q}| \sqrt{2\hbar/\rho_0\omega_{\vec{q}}}$ . Die vier Terme beschreiben die vier Prozesse in Abb.5.2 .

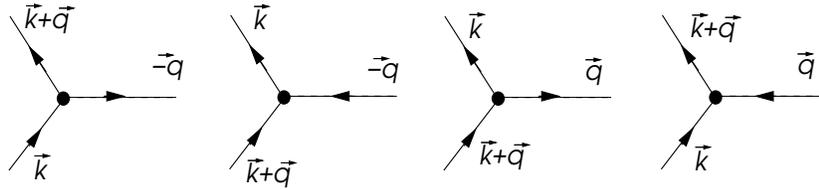


Abb. 5.2

Das Stossintegral führt auf eine komplizierte Integro-Differenzialgleichung, deren Lösung sehr mühsam ist. Anstelle der rigorosen Rechnung werden wir hier jetzt mit Hilfe einiger qualitativen Betrachtungen das Verhalten in verschiedenen Temperaturbereichen erklären.

Die charakteristische Temperatur der Phononen ist die Debye-Temperatur  $\Theta_D \ll T_F$ . Da die Phononenergie klein im Vergleich zur Fermienergie ist, fällt sie in der Energieerhaltung kaum ins Gewicht:  $\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} \approx \epsilon_{\vec{k}}$ . Daher können wir uns auf die Impulserhaltung konzentrieren. Wir nähern in diesem Sinne das Stossintegral neu durch

<sup>4</sup>Beachte, dass es ganz analog zur Diskussion der elektromagnetischen Strahlung hier auch aufgrund der Nullpunktsfluktuationen der Phononen das Phänomen der *spontanen Phonon-Emission* gibt. Dies ist formal erkennbar in der zusätzlichen "1" in den Faktoren  $(1 + N_{\pm\vec{q}})$ .

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoss}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{q}} |g(\vec{q})|^2 N(\omega_{\vec{q}}) \underbrace{\left\{ f(\vec{k} + \vec{q}) (1 - f(\vec{k})) - f(\vec{k}) (1 - f(\vec{k} + \vec{q})) \right\}}_{f(\vec{k} + \vec{q}) - f(\vec{k})} \delta(\epsilon_{\vec{k} + \vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}}) \quad (5.53)$$

wobei wir nun die Besetzungszahl der Phononen durch die Gleichgewichtsverteilung für Bosonen annehmen:

$$N(\omega_{\vec{q}}) = \frac{1}{e^{\omega_{\vec{q}}/k_B T} - 1} \quad (5.54)$$

Analog zu früher setzen wir den Relaxationsansatz an und erhalten

$$\frac{1}{\tau(\epsilon)} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\lambda}{2N(\epsilon_F)} \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \hbar \omega_{\vec{q}} N(\omega_{\vec{q}}) (1 - \cos \theta) \delta(\epsilon_{\vec{k} + \vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}}) \quad (5.55)$$

wobei  $|\vec{k}| = |\vec{k} + \vec{q}| = k_F$ , d.h. die relevanten Elektronen liegen in der Nähe der Fermifläche. Ferner haben wir folgende Parameterisierung gemacht:

$$|g(\vec{q})|^2 = \frac{\lambda}{2N(\epsilon_F)\Omega} \hbar \omega_{\vec{q}} \quad (5.56)$$

wobei  $\lambda$  eine dimensionslose Elektron-Phonon-Kopplungskonstante ist, in Metallen gewöhnlich  $\lambda < 1$ . Damit folgt, dass analog zur Streuung an Verunreinigungen die Relaxationszeit nur schwach von der Energie der Elektronen abhängt. Es kommt jetzt jedoch eine direkte Temperaturabhängigkeit von den Phononen her. Um das Integral über  $\vec{q}$  ausführen zu können, müssen wir zuerst  $\delta(\epsilon_{\vec{k} + \vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}})$  analysieren:

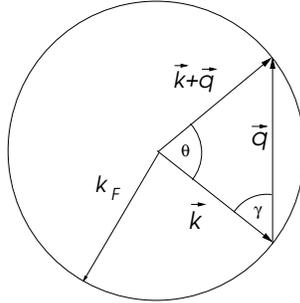


Abb. 5.3

$$\delta(\epsilon_{\vec{k} + \vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}}) = \delta\left(\frac{\hbar^2}{2m}\{q^2 - 2k_F q \cos \gamma\}\right) = \frac{m}{\hbar^2 k_F q} \delta\left(\frac{q}{2k_F} - \cos \gamma\right) \quad (5.57)$$

Für die Beziehung zwischen  $\gamma$  und  $\theta$  (Abb.5.3) gilt

$$2\gamma + \theta = \pi \quad \Rightarrow \quad 1 - \cos \theta = 1 + \cos(2\gamma) = 2 \cos^2 \gamma \quad (5.58)$$

Offensichtlich wird der Integrationsbereich für  $q$ :  $0 \leq q \leq 2k_F$ . Damit können wir den Integranden umformen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau(T)} &= \frac{\lambda}{2N(\epsilon_F)} \frac{m}{\hbar^2 \pi k_F} \int_0^{2k_F} dq q \omega_{\vec{q}} N(\omega_{\vec{q}}) \int d \cos \gamma \cos^2 \gamma \delta\left(\frac{q}{2k_F} - \cos \gamma\right) \\ &= \frac{\lambda}{8N(\epsilon_F)} \frac{mc}{\hbar^2 \pi k_F^3} \int_0^{2k_F} \frac{q^4 dq}{e^{\hbar c q / k_B T} - 1} = \frac{\lambda}{8N(\epsilon_F)} \frac{m c k_F^2}{\hbar^2 \pi} \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^5 \int_0^{2\Theta_D/T} \frac{y^4 dy}{e^y - 1} \end{aligned} \quad (5.59)$$

wobei wir die Näherung  $k_B\Theta_D = \hbar c k_F$  für die Debye-Temperatur gemacht haben. Diese Form hat offensichtlich zwei charakteristische Temperaturbereiche:

$$\frac{1}{\tau} = \begin{cases} 3\zeta(5)\lambda\pi\frac{k_B\Theta_D}{\hbar}\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^5 & T \ll \Theta_D \\ \frac{\pi\lambda}{2}\frac{k_B\Theta_D}{\hbar}\lambda\left(\frac{T}{\Theta_D}\right) & T \gg \Theta_D \end{cases} \quad (5.60)$$

Die Leitfähigkeit und den spezifische Widerstand erhalten wir nun aus (5.22):

$$\sigma = \frac{e^2 n}{m} \tau(T) \quad \text{und} \quad \rho = \frac{m}{e^2 n} \frac{1}{\tau(T)} \quad (5.61)$$

Damit erhalten wir die bekannte Bloch-Grüneisen-Form:

$$\rho(T) \propto \begin{cases} T^5 & T \ll \Theta_D \\ T & T \gg \Theta_D \end{cases} \quad (5.62)$$

Der Hochtemperaturbereich ist alleine durch die Besetzungszahl der Phononen bestimmt, während im Niedertemperaturbereich die Einschränkung des Streuphasenraums eine wichtige Rolle spielen.

## 5.5 Elektron-Elektron-Streuung

Wir haben im Kapitel 4 gesehen, dass die Lebensdauer eines Quasiteilchens unter Berücksichtigung von kurzreichweitiger Elektron-Elektron-Wechselwirkung in der Nähe der Fermienergie stark zunimmt. Der Grund lag im eingeschränkten Streuphasenraum aufgrund des Pauli-Prinzips. Die Lebensdauer, die wir hier mit der Relaxationszeit identifizieren, hat im Wesentlichen die Form

$$\frac{1}{\tau(\epsilon)} = C(\epsilon - \epsilon_F)^2 \quad (5.63)$$

Damit können wir die Leitfähigkeit aus (5.22) bestimmen

$$\sigma(T) = \frac{e^2 n}{mC(k_B T)^2} \quad (5.64)$$

und der spezifische Widerstand,  $\rho \propto T^2$ . Dies ist eine Schlüssel-Eigenschaft einer Fermiflüssigkeit und wird oft als identifizierendes Kriterium verwendet.

Ein wichtiger Punkt bedarf jedoch hier etwas Erklärung. Man könnte eigentlich folgendermassen argumentieren. Bei Stößen zwischen Elektronen bleibt der Impuls einer Fermiflüssigkeit erhalten. Wie kommt dann der Widerstand zustande? Dieses Argument lässt das Gitter ausser Acht. Die Kinematik ist auch erfüllt, wenn Elektronen von der Fermifläche in einer Brillouin-Zone auf diejenige einer benachbarten Brillouin-Zone gestreut werden, indem ein reziproker Gittervektor miteinbezogen wird. Dadurch geht Impuls an das Gitter über. Solche Prozesse nennt man *Umklapp-Prozesse*. Diese Streuprozesse spielen auch bei der Elektron-Phonon-Streuung eine wichtige Rolle.

## 5.6 Matthiessen'sche Regel

Matthiessens Regel besagt, dass sich Streuraten verschiedener Streuprozesse einfach addieren:

$$W(\vec{k}, \vec{k}') = W_1(\vec{k}, \vec{k}') + W_2(\vec{k}, \vec{k}') \quad (5.65)$$

oder analog in der Relaxationszeitnäherung:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \quad \Rightarrow \quad \rho = \frac{m}{ne^2\tau} = \frac{m}{ne^2} \left( \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \right) = \rho_1 + \rho_2 . \quad (5.66)$$

Dies ist eine "Regel" und kein Theorem. Sie ist nur anwendbar, wenn sich die beiden Streuprozesse nicht gegenseitig beeinflussen. Nur schon die Tatsache, dass die Streurrate von Verunreinigungen linear von deren Dichte  $n_{imp}$  abhängt, ist in diesem Sinne verknüpft mit der Matthiessen'schen Regel. Falls sich die Verunreinigungen gegenseitig beeinflussen, etwa durch Interferenzeffekte indem ein Teilchen kohärent an mehreren Verunreinigungen gestreut wird, würde diese Vereinfachung ungültig machen. Dies kann man sehr eindrücklich in einer Dimension sehen, wo jedes Hindernis einen endlichen Widerstand  $R$  erzeugt. Zwei hintereinander liegende Hindernisse ergeben den gemeinsamen Widerstand:

$$R = R_1 + R_2 + \frac{2e^2}{h} R_1 R_2 \geq R_1 + R_2 \quad (5.67)$$

Im eindimensionalen System kommt es durch die Überlagerung der rückgestreuten Wellen Interferenzeffekte, die unweigerlich beide Hindernisse miteinander verbindet. Zudem muss jedes Teilchen, das das System traversiert alle Hindernisse überwinden.

Es gilt jedoch eine etwas erweiterte Matthiessen'sche Regel, nämlich

$$\rho \geq \rho_1 + \rho_2 \quad (5.68)$$

Wir nehmen jedoch oft an, dass die Matthiessen'sche Regel anwendbar ist, wenn wir Widerstandsdaten von einfachen Metallen analysieren. Zum Beispiel kommt das Widerstandsminimum, das Kondo erklärt hat, durch die Addition verschiedener Beiträge zustande:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{e-p}(T) + \rho_K(T) + \rho_{e-e}(T) = \rho_0 + CT^5 + C'(1 + 2JN(\epsilon_F)\ln(D/k_B T)) + AT^2 \quad (5.69)$$

Der Kondoterm steigt an, während der Teil der Elektron-Phonon- und Elektron-Elektron-Streuung abnimmt. Folglich gibt es ein Minimum. Schwierigkeiten treten mit der Mathiessen'schen Regel auf, wenn etwa die Relaxationszeiten von  $\vec{k}$  abhängen, da dann die Mittelungen nicht für alle Streuprozesse gleich ausfällt. Die Elektron-Phonon-Kopplung kann von der Streuung an Verunreinigungen modifiziert werden, insbesondere, wenn anisotrope Fermiflächen vorhanden sind.

## 5.7 Allgemeine Transportkoeffizienten

Elektronen transportieren nicht nur Ladung, sondern auch Energie. Letzteres entspricht der Übertragung von Wärmeenergie oder Entropie. Es ist leicht zu sehen, dass Ladungs- und Wärmetransport der Elektronen miteinander verknüpft sind.

### 5.7.1 Erweiterte Boltzmann-Gleichung und das Wiedemann-Franz-Gesetz

Wir betrachten ein Metall mit einer leicht ortsabhängigen Temperatur  $T(\vec{r})$ . Dann hat die Verteilungsfunktion die Form

$$\delta f(\vec{k}; \vec{r}) = f(\vec{k}; \vec{r}) - f_0(\vec{k}, T(\vec{r})) \quad (5.70)$$

mit

$$f_0(\vec{k}, T(\vec{r})) = \frac{1}{\exp[(\epsilon_{\vec{k}} - \mu)/k_B T(\vec{r})] + 1} \quad (5.71)$$

Zusätzlich soll die Bedingung gelten

$$\int d^3k \delta f(\vec{k}; \vec{r}) = 0 \quad (5.72)$$

für jeden Punkt im reellen Raum. Die Boltzmann-Gleichung für die stationäre Situation ist folglich

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoss}} &= \vec{v}_{\vec{k}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \dot{\vec{k}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} \\ &= -\frac{\partial f}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} \vec{v}_{\vec{k}} \cdot \left\{ \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} \frac{\epsilon_{\vec{k}} - \mu}{T} - e \vec{E} \right\} \end{aligned} \quad (5.73)$$

Beachte, dass in  $\vec{E}$  auch ein eventueller Gradient des chemischen Potentials ( $\vec{\nabla} \mu$ ) enthalten ist. In der Relaxationszeitnäherung für das Stossintegral erhalten wir als Lösung

$$f(\vec{k}) = f_{0\vec{k}} - \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} \tau(\epsilon_{\vec{k}}) \vec{v}_{\vec{k}} \cdot \left\{ e \vec{E} - \frac{\epsilon_{\vec{k}} - \mu}{T} \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} \right\} \quad (5.74)$$

woraus für den elektrische und den Wärmestrom folgt

$$\vec{J}_e = 2 \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} e \vec{v}_{\vec{k}} f_{\vec{k}} \quad \text{bzw.} \quad \vec{J}_q = 2 \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} (\epsilon_{\vec{k}} - \mu) \vec{v}_{\vec{k}} f_{\vec{k}}. \quad (5.75)$$

Daher erhalten wir

$$\begin{aligned} \vec{J}_e &= e^2 \hat{K}^{(0)} \vec{E} + \frac{e}{T} \hat{K}^{(1)} (-\vec{\nabla} T) \\ \vec{J}_q &= e \hat{K}^{(1)} \vec{E} + \frac{1}{T} \hat{K}^{(2)} (-\vec{\nabla} T) \end{aligned} \quad (5.76)$$

mit

$$K_{\alpha\beta}^{(n)} = -\frac{1}{4\pi^3} \int d\epsilon \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \tau(\epsilon) (\epsilon - \mu)^n \int d\Omega_{\vec{k}} \frac{v_{F\alpha} v_{F\beta}}{\hbar |\vec{v}_F|} \quad (5.77)$$

Für  $T \rightarrow 0$  können wir die Koeffizienten ausrechnen <sup>5</sup>

$$\begin{aligned} K_{\alpha\beta}^{(0)} &= \frac{1}{4\pi^3 \hbar} \tau(\epsilon_F) \int d\Omega_{\vec{k}} \frac{v_{F\alpha} v_{F\beta}}{|\vec{v}_F|} \\ \hat{K}^{(1)} &= \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 \left. \frac{\partial}{\partial \epsilon} \hat{K}^{(0)}(\epsilon) \right|_{\epsilon=\epsilon_F} \\ \hat{K}^{(2)} &= \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 \hat{K}^{(0)}(\epsilon_F) \end{aligned} \quad (5.80)$$

Wir messen den elektrischen Widerstand unter der Voraussetzung thermischen Gleichgewichts, d.h.  $\vec{\nabla} T = 0$  überall. Damit ist die Leitfähigkeit wie früher

$$\sigma_{\alpha\beta} = e^2 K_{\alpha\beta}^{(0)} \quad (5.81)$$

Für die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  gilt, dass wir üblicherweise den elektrischen Strom  $\vec{J}_e = 0$  setzen (offener Stromkreis). Dann ergibt sich aus (5.76), dass sich ein endliches elektrisches Feld aufbaut:

$$\vec{E} = \frac{1}{eT} \hat{K}^{(0)-1} \hat{K}^{(1)} \vec{\nabla} T \quad (5.82)$$

<sup>5</sup>Wir können mittels der Taylor-Entwicklung folgende allgemeine Näherung für  $T \rightarrow 0$  herleiten, falls  $g(\epsilon)$  nur schwach von der Energie abhängt:

$$-\int d\epsilon g(\epsilon) \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} = g(\epsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left. \frac{\partial^2 g(\epsilon)}{\partial \epsilon^2} \right|_{\epsilon=\epsilon_F} + \dots \quad (5.78)$$

und

$$-\int d\epsilon g(\epsilon) (\epsilon - \epsilon_F) \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} = \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 \left. \frac{\partial g(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=\epsilon_F} \quad (5.79)$$

wobei wir verwenden, dass  $\mu \rightarrow \epsilon_F$  für  $T \rightarrow 0$ .

Somit ist der Wärmestrom

$$\mathbf{J}_q = -\frac{1}{T} \left( \hat{K}^{(2)} - \hat{K}^{(1)} \hat{K}^{(0)-1} \hat{K}^{(1)} \right) \vec{\nabla} T = -\hat{\kappa} \vec{\nabla} T \quad (5.83)$$

In einfachen Metallen ist der Korrekturterm in der Wärmeleitfähigkeit oft vernachlässigbar. Daher gilt dann

$$\hat{\kappa} = \frac{1}{T} \hat{K}^{(2)} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3} T \hat{K}^{(0)} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3} T \hat{\sigma} \quad (5.84)$$

was dem bekannten *Wiedemann-Franz-Gesetz* entspricht. Beachte, dass wir die Wärmeleitung auch in folgender Form schreiben können

$$\hat{\kappa} = \frac{S}{e^2 N(\epsilon_F)} \hat{\sigma} \quad (5.85)$$

wobei  $S$  die elektronische spezifische Wärme ist.

### 5.7.2 Thermoelektrischer Effekt

Wir haben in (5.82) gesehen, dass ein Temperaturgradient auch zu einem elektrischen Feld führt. Wir betrachten hier zur Vereinfachung wieder ein vollkommen isotropes System.

$$\vec{E} = Q \vec{\nabla} T \quad (5.86)$$

mit

$$Q = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3} \frac{\sigma'(\epsilon)}{e \sigma(\epsilon)} \quad (5.87)$$

Wir untersuchen  $\sigma'(\epsilon)$ :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon} = \frac{\tau'(\epsilon)}{\tau(\epsilon)} \sigma(\epsilon) + \frac{e^2 \tau(\epsilon)}{4\pi^3} \int d^3 k \delta'(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}}) v_{\vec{k}x} v_{\vec{k}x} \quad (5.88)$$

Nun verwenden wir

$$v_{\vec{k}x} \delta'(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}}) = -\frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial k_x} \delta(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}}) \quad (5.89)$$

und somit

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon} = \frac{\tau'(\epsilon_F)}{\tau(\epsilon_F)} \sigma(\epsilon_F) + \frac{e^2 \tau(\epsilon_F)}{m(\epsilon_F)} N(\epsilon_F) \quad (5.90)$$

Wir erhalten einen Beitrag, falls die Relaxationszeit stark von der Energie abhängt. Dies ist insbesondere der Fall, wenn resonante Streuung für  $\tau$  verantwortlich ist (z.B. im Kondo-Effekt). Falls jedoch der erste Term irrelevant ist, erhalten wir

$$Q = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3} \frac{e^2 \tau(\epsilon_F)}{e} \frac{N(\epsilon_F)}{m(\epsilon_F) \sigma(\epsilon_F)} = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3} \frac{N(\epsilon_F)}{e n(\epsilon_F)} = -\frac{S}{n} \quad (5.91)$$

was der Entropie pro Elektron entspricht.

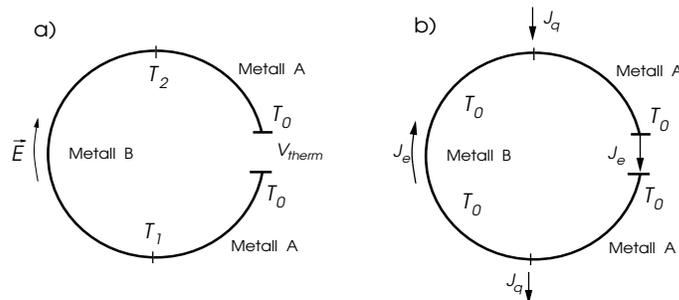


Abb. 5.4

Wir betrachten hier zwei Typen von thermoelektrische Effekten. Der erste Effekt ist die Erzeugung einer thermoelektrischen Spannung in einem bimetalischen System (Abb.5.4 a)). Über dem Metall B liegt ein Temperatur-Gradient, der nach (5.86) eine elektromotorische Kraft induziert:

$$\mathcal{E} = \int d\vec{s} \cdot \vec{E} = Q \int d\vec{s} \cdot \vec{\nabla} T = Q(T_2 - T_1) \quad (5.92)$$

Die resultierende Spannung wird in über einem zweiten Metall A, dessen beiden Kontakte bei gleicher Temperatur  $T_0$  gehalten werden. Hier wurde eine bimetalische Konfiguration gewählt, da man über den Kontakten Spannungsunterschiede haben kann, die man in einem einzelnen Metall nicht finden würde.

Das zweite Phänomen ist der sogenannte *Peltier-Effekt* in einem System, das überall die gleiche Temperatur hat. Hier erzeugt ein elektrischer Strom in einem bimetalischen System (Abb.5.4 b)) einen Wärmestrom, so dass beim einen bimetalischen Kontakt Wärme einem Reservoir entzogen und am anderen abgegeben wird. Der Wärmestrom ist proportional zum elektrischen Strom und es gilt

$$J_q = \Pi J_e \quad \text{mit} \quad \Pi = T_0 Q \quad (5.93)$$

als der Peltier-Koeffizient.

# Kapitel 6

## Magnetismus in Metallen

In diesem Kapitel betrachten wir magnetische Ordnung in Metallen, eine Form der Instabilität des Fermiflüssigkeitszustandes. Wir beschränken uns dabei auf die detailliertere Beschreibung des Stoner-Ferromagnetismus und geben nur einen begrenzten Einblick in den Antiferromagnetismus oder Spindichtewellen. In beiden Fällen ist es der Spin beweglicher Elektronen, der das magnetische Moment liefert. Den Magnetismus lokalisierter magnetischer Momente in Mott-Isolatoren werden wir im nächsten Kapitel untersuchen.

Typische Beispiel von magnetischen Metallen sind die Ferromagneten Fe, Co oder Ni. Diese gehören zu den  $3d$ -Übergangsmetallen. Hier haben die Leitungselektronen dominant  $3d$ -Orbital-Charakter, Da diese Orbitale stark an den Ionenrumpf gebunden sind, ist die Beweglichkeit der Elektronen etwas eingeschränkt und die Wechselwirkung erhält stärkere Bedeutung. Wir finden andere Formen des Magnetismus (Spindichtewellen oder Antiferromagnetismus) in Cr und Mn, die auch zu den  $3d$ -Übergangsmetallen gehören. Hingegen sind die  $4d$ - oder  $5d$ -Übergangsmetalle in den gleichen Kolonen des Periodensystems nicht magnetisch. Diese Orbitale liegen weniger dicht am Rumpf und liefern beweglichere Elektronen. Es zeigt sich jedoch, dass Pd und Rh ( $4d$ ) und Pt ( $5d$ ) nahezu ferromagnetisch sind. In ähnlicher Weise sind  $4f$ -Orbitale in den Lanthaniden fast lokalisiert und können zu Ferromagnetismus führen, wie die Beispiele Gd und Dy zeigen.

Der Magnetismus taucht als eine Phasenumwandlung auf, d.h. bei sehr hohen Temperaturen ist das Metall nicht magnetisch. Es gibt jedoch eine kritische Temperatur, unterhalb derer der Magnetismus - in den meisten Fällen kontinuierlich - auftritt. Man spricht hier von Phasenübergängen zweiter Ordnung (ohne latente Wärme aber mit einer Unstetigkeit in der spezifischen Wärme) und einer spontanen Symmetriebrechung.

Element	$T_{krit}$ (K)	Typ	Element	$T_{krit}$ (K)	Typ
Fe	1043	Ferromagnet (3d)	Gd	293	Ferromagnet (4f)
Co	1388	Ferromagnet (3d)	Dy	85	Ferromagnet (4f)
Ni	627	Ferromagnet (3d)	Cr	312	Spindichtewelle (3d)
ZrZn <sub>2</sub>	22	Ferromagnet	$\alpha$ -Mn	100	Antiferromagnet
Pd	–	Paramagnet	Pt	–	Paramagnet
HfZn <sub>2</sub>	–	Paramagnet			

In diesem Kapitel untersuchen wir vorallem den metallischen Ferromagnetismus, der auf dem Stoner-Mechanismus beruht. Die treibende Kraft ist hier analog zur ersten Hund'schen Regel die Austauschwechselwirkung, d.h. die Ausrichtung der Spins erlaubt wegen des Austauschlochs den Energieverlust der Coulomb-Wechselwirkung zu mildern. Für die andere Formen des Magnetismus werden auch Bandstruktur-Effekte wichtig sein.

## 6.1 Stoner Instabilität

Landaus Theorie der Fermiflüssigkeiten zeigt, dass durch Wechselwirkung zwischen Elektronen die Spinsuszeptibilität renormiert wird. Man erhält

$$\chi = \frac{m^*}{m} \frac{\chi_0}{1 + F_0^a}, \quad (6.1)$$

die für  $F_0^a \rightarrow -1$  divergiert. Dies deutet auf eine mögliche Instabilität der Fermiflüssigkeit hin, die wir nun hier mit einem einfachen Model diskutieren.

### 6.1.1 Stoner-Modell in der Molekularfeld-Näherung

Wir betrachten Elektronen mit einer repulsiven Kontaktwechselwirkung:

$$\mathcal{H} = \sum_{\vec{k},s} \epsilon_{\vec{k}} \hat{c}_{\vec{k}s}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}s} + U \int d^3r d^3r' \hat{\rho}_\uparrow(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}') \hat{\rho}_\downarrow(\vec{r}'). \quad (6.2)$$

wobei die Dichte durch  $\hat{\rho}_s(\vec{r}) = \hat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}) \hat{\Psi}_s(\vec{r})$  definiert wird. Wegen des Pauli-Ausschlussprinzips existiert die Kontaktwechselwirkung nur für Elektronen mit umgekehrtem Spin (Austauschloch für Elektronen mit parallelen Spins)

Wir können dieses Modell nicht allgemein lösen. Aber es gibt eine interessante und äusserst nützliche Näherung, die Molekularfeld-Näherung. Wir setzen an

$$\hat{\rho}_s(\vec{r}) = n_s + \{ \hat{\rho}_s(\vec{r}) - n_s \}, \quad (6.3)$$

wobei gilt

$$n_s = \langle \hat{\rho}_s(\vec{r}) \rangle \quad \text{und} \quad \langle \{ \hat{\rho}_s(\vec{r}) - n_s \}^2 \rangle \ll n_s^2. \quad (6.4)$$

Wir setzen (6.3) in den Hamilton-Operator ein und erhalten

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{mf} &= \sum_{\vec{k},s} \epsilon_{\vec{k}} \hat{c}_{\vec{k}s}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}s} + U \int d^3r \{ \hat{\rho}_\uparrow(\vec{r}) n_\downarrow + \hat{\rho}_\downarrow(\vec{r}) n_\uparrow - n_\uparrow n_\downarrow \} + \dots \\ &= \sum_{\vec{k},s} \{ \epsilon_{\vec{k}} + U n_{-s} \} \hat{c}_{\vec{k}s}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}s} + -U \Omega n_\uparrow n_\downarrow + \dots \end{aligned} \quad (6.5)$$

Dieser Näherung bedeutet, dass die Elektronen einer Spinsorte sich im mittleren Feld der anderen bewegt. Der Vorteil dieser Näherung ist, dass wir es mit einem effektiven Einteilchen-Problem zutun haben, wobei nur die gemittelte Elektronwechselwirkung berücksichtigt wird (verallgemeinerte Hartree-Fock-Näherung). Daraus lassen sich folgenden Erwartungswerte errechnen:

$$\begin{aligned} n_\uparrow &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}} \langle \hat{c}_{\vec{k}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}\uparrow} \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}} f(\epsilon_{\vec{k}} + U n_\downarrow) = \int d\epsilon \underbrace{\frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}} - U n_\downarrow)}_{= \frac{1}{2} N(\epsilon - U n_\downarrow)} f(\epsilon) \end{aligned} \quad (6.6)$$

und analog für den umgekehrten Spin. Diese müssen nun selbstkonsistent bestimmt werden, d.h. der Input von  $n_s$  in (6.5) muss dem Output der Erwartungswerte (6.6) ergeben. Dabei muss gelten, dass Gesamtzahl der Elektronenzahl erhalten bleibt. Wir definieren

$$n_s = \frac{1}{2} ((n_\uparrow + n_\downarrow) + s(n_\uparrow - n_\downarrow)) = \frac{n_0 + sm}{2} \quad (6.7)$$

wobei  $n_0$  die Teilchendichte und  $m$  proportional zur Magnetisierung  $M (= 2\mu_B m)$  des Metalls ist. Wir erhalten nun zwei Gleichungen

$$n_0 = \frac{1}{2} \int d\epsilon \{N(\epsilon - Un_\downarrow) + N(\epsilon - Un_\uparrow)\} f(\epsilon) = \frac{1}{2} \sum_s \int d\epsilon N \left( \epsilon - \frac{Un_0}{2} - s \frac{Um}{2} \right) f(\epsilon)$$

$$m = \frac{1}{2} \int d\epsilon \{N(\epsilon - Un_\downarrow) - N(\epsilon - Un_\uparrow)\} f(\epsilon) = -\frac{1}{2} \sum_s \int d\epsilon s N \left( \epsilon - \frac{Un_0}{2} - s \frac{Um}{2} \right) f(\epsilon) \quad (6.8)$$

### 6.1.2 Stoner-Instabilität

Um diese Gleichungen zu erfüllen, müssen wir das chemische Potential anpassen. Dieses kann für kleine Magnetisierung und Temperatur, d.h.  $m \ll n_0$ , entwickelt werden als

$$\mu(m, T) = \epsilon_F + \Delta\mu(m, T) \quad (6.9)$$

wobei die globale Energie-Verschiebung  $-Un_0/2$  in  $\epsilon_F$  absorbiert wurde. Deshalb ist es vorteilhaft für die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion die folgende Form einzuführen:

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta\{\epsilon - \mu(m)\}} + 1} \quad (6.10)$$

mit  $\beta = (k_B T)^{-1}$ . Wir entwickeln nun die erste Gleichung von (6.8) und erhalten

$$n_0 \approx \int d\epsilon f(\epsilon) \left\{ N(\epsilon) + \left( \frac{Um}{2} \right)^2 N''(\epsilon) \right\}$$

$$\approx \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon N(\epsilon) + N(\epsilon_F) \Delta\mu + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 N'(\epsilon_F) + \left( \frac{Um}{2} \right)^2 N'(\epsilon) . \quad (6.11)$$

Da der erste Term auf der rechten Seite  $n_0$  ergibt, erhalten wir unmittelbar

$$\Delta\mu(m, T) \approx -\frac{N'(\epsilon_F)}{N(\epsilon_F)} \left\{ \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 + \left( \frac{Um}{2} \right)^2 \right\} \quad (6.12)$$

Analog gehen wir nun die zweite Gleichung in (6.8) an, indem wir in  $m$  und  $T$  entwickeln:

$$m \approx - \int d\epsilon f(\epsilon) \left[ N'(\epsilon) \frac{Um}{2} + \frac{1}{3} N'''(\epsilon) \left( \frac{Um}{2} \right)^3 \right]$$

$$\approx \frac{1}{2} \left\{ N(\epsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 N''(\epsilon_F) + \left( \frac{Um}{2} \right)^2 N''(\epsilon_F) + \Delta\mu N'(\epsilon_F) \right\} Um \quad (6.13)$$

$$+ \frac{1}{3} N'''(\epsilon_F) \left( \frac{Um}{2} \right)^3$$

$$m = \frac{m}{2} UN(\epsilon_F) \left[ 1 - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \Lambda(\epsilon_F)^2 \right] - N(\epsilon_F) \Lambda(\epsilon_F)^2 \left( \frac{Um}{2} \right)^3 \quad (6.14)$$

wobei

$$\Lambda(\epsilon_F)^2 = \frac{N'(\epsilon_F)^2}{N(\epsilon_F)^2} - \frac{N''(\epsilon_F)}{N(\epsilon_F)} . \quad (6.15)$$

Die Struktur dieser Gleichung ist

$$m = am + bm^3 \quad (6.16)$$

wobei  $b < 0$  angenommen wird. Somit hat diese Gleichung zwei Typen von Lösungen:

$$m = \begin{cases} 0 & a < 1 \\ \frac{a-1}{b} & a \geq 1 \end{cases} \quad (6.17)$$

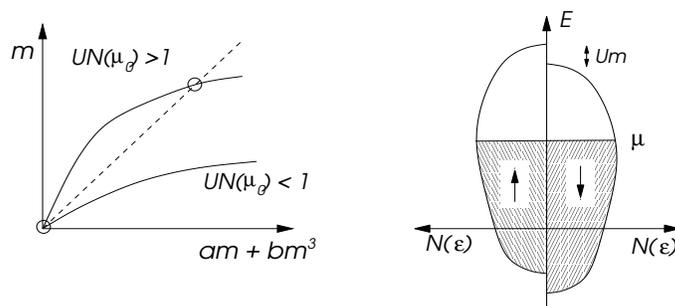


Abb. 6.1

Damit entspricht  $a = 1$  einem kritischen Wert, d.h.

$$1 = \frac{1}{2}UN(\epsilon_F) \left[ 1 - \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \Lambda(\epsilon_F)^2 \right] \quad (6.18)$$

woraus folgt

$$k_B T_C = \frac{\sqrt{6}}{\pi \Lambda(\epsilon_F)} \sqrt{UN(\epsilon_F)/2 - 1} = \frac{\sqrt{6}}{\pi \Lambda(\epsilon_F)} \sqrt{\frac{U}{U_c} - 1} \quad (6.19)$$

für  $U > U_c = 2/N(\epsilon_F)$ . Dies entspricht einer Instabilitätsbedingung des unmagnetischen Fermiflüssigkeitszustandes mit  $m = 0$ , und  $T_C$  ist die *Curie-Temperatur* unterhalb derer ein ferromagnetischer Zustand auftritt. Somit hat die Magnetisierung  $M$  des ferromagnetischen Zustandes die Temperaturabhängigkeit

$$M(T) = 2\mu_B m(T) \propto \sqrt{(T_C - T)} \quad \text{für} \quad T < T_C \quad (6.20)$$

falls  $T_C - T \ll T_C$ . Beachte, dass  $T_C$  nur endlich ist für  $UN(\epsilon_F) > 2$  und gegen Null geht, wenn  $UN(\epsilon_F) \rightarrow 2_+$ . Damit besitzen wir hier auch ein einfaches Modell mit einem sogenannten *Quantenphasenübergang*, d.h. einem Phasenübergang bei  $T = 0$  als Funktion von Systemparametern, z.B. die Zustandsdichte. Während bei endlicher Temperatur thermische Fluktuationen den geordneten Zustand zerstören, indem nämlich die Zunahme der Entropie  $S$  (Unordnung) eine Absenkung der freien Energie  $F$  bei endlichen Temperaturen ergibt ( $dF = -SdT + \dots$ ) bewirkt, spielt die Entropie bei  $T = 0$  keine Rolle mehr. Es sind die Quantenfluktuationen, die Heisenberg'sche Unschärferelation, die Ordnung (klassischer Gleichgewichtszustand) unterdrückt.

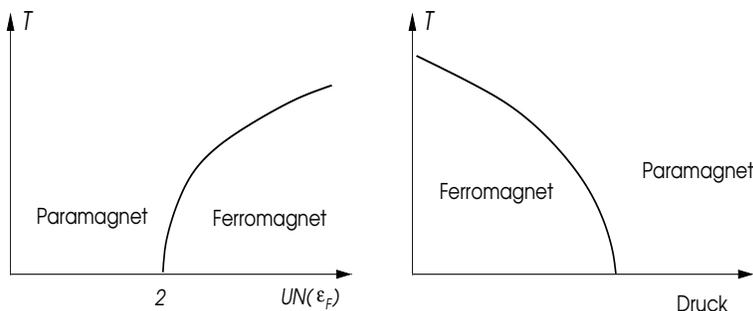


Abb. 6.2

Die Zustandsdichte als interner Parameter kann zum Beispiel durch Druck verändert werden. Mit abnehmender Gitterkonstante wird die Bewegung der Leitungselektronen erleichtert, d.h. die Fermigeschwindigkeit nimmt zu und folglich die Zustandsdichte ab. Dies entspricht der Erfahrung bei einigen schwach ferromagnetischen Metallen, dass der Druck den Ferromagnetismus zerstört, z.B. in  $\text{ZrZn}_2$ ,  $\text{MnSi}$  oder  $\text{UGe}_2$ . Bei anderen ist die Curie-Temperatur so hoch, dass der technisch mögliche Druck normalerweise nicht ausreicht, oder andere, etwa strukturelle Phasenübergänge, dem Ferromagnetismus ein Ende bereiten. Dies kann etwa bei Eisen beobachtet werden, das unter Druck von der ferromagnetischen kubisch raumzentrierten Kristallstruktur bei ca. 12 GPa in eine unmagnetische, dichtest gepackte hexagonale Struktur übergeht.

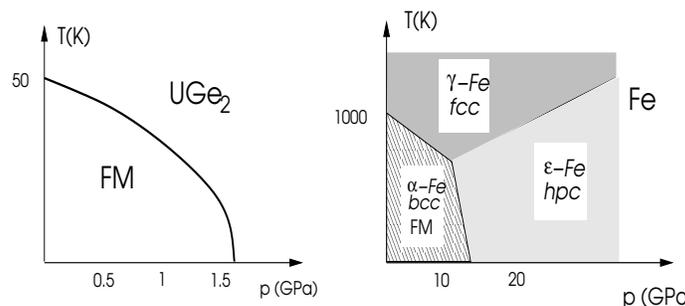


Abb. 6.3

Während diese Form des Übergangs auch ein Quantenübergang ist, handelt es sich meist um un stetige Übergänge erster Ordnung.<sup>1</sup> Druck kann auch eine Erhöhung von  $N(\epsilon_F)$  bewirken, z.B. ein Metallen mit mehreren Bändern, in denen unter Komprimierung eine Umverteilung der Ladung vorkommen kann. Ein Beispiel ist  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ .

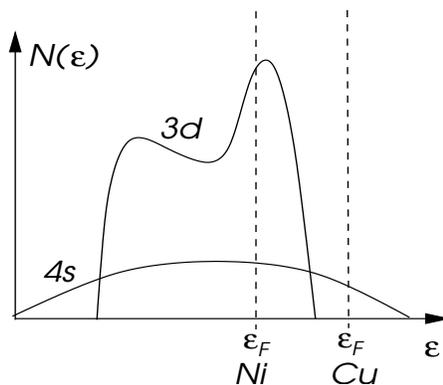


Abb. 6.4

Warum ist Cu als unmittelbarer Nachbar von Ni in der 3d-Reihe der Periodentabelle nicht ferromagnetisch? Beide Elemente haben sogar die gleiche Kristallstruktur, nämlich kubisch flächenzentriert (fcc). Dies kann auch durch die Betrachtung des Stoner-Instabilitätskriteriums verstanden werden ( $UN(\epsilon_F) = 2$ ). Während die Leitungselektronen von Ni 3d-Charakter haben und daher einem engen Band (hohe Zustandsdichte) angehören, liegt die Fermienergie von Cu bereits im ausgedehnten 4s-Band mit einer viel kleineren Zustandsdichte (Abb.6.4). Damit sind die Cu-Leitungselektronen weniger lokalisiert und haben eine schwache Neigung zu Ferromagnetismus.

<sup>1</sup>Auch die Stoner-Instabilität ist eine starke Vereinfachung des Quantenphasenüberganges. In den meisten Fällen ergibt sich ein un stetiger magnetischer Phasenübergang aufgrund der Bandstruktur oder spezieller Fluktuationseffekte, die hier vernachlässigt worden sind (D. Belitz and T.R. Kirkpatrick, Phys. Rev. Lett. 89, 247202 (2002)).

### 6.1.3 Spinsuszeptibilität für $T > T_C$

Wir legen ein infinitesimales magnetisches Feld  $H$  entlang der  $z$ -Achse an, das via die Zeeman-Kopplung eine Spinpolarisation hervorruft. Damit erhalten wir aus obigen Selbstkonstanz-Gleichungen

$$\begin{aligned} m &= -\frac{1}{2} \int d\epsilon f(\epsilon) \sum_s s N \left( \epsilon - \mu_B s H - s \frac{Um}{2} \right) \approx \int d\epsilon f(\epsilon) N'(\epsilon) \left( \frac{Um}{2} + \mu_B H \right) \\ &= N(\epsilon_F) \left[ 1 - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \Lambda(\epsilon_F)^2 \right] \left( \frac{Um}{2} + \mu_B H \right) \end{aligned} \quad (6.21)$$

Nach  $m$  aufgelöst, ergibt sich

$$M = 2\mu_B m = \frac{\chi_0(T)}{1 - U\chi_0(T)/2\mu_B^2} H \quad \Rightarrow \quad \chi = \frac{M}{H} = \frac{\chi_0(T)}{1 - U\chi_0(T)/2\mu_B^2} \quad (6.22)$$

wobei

$$\chi_0(T) = \mu_B^2 N(\epsilon_F) \left[ 1 - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \Lambda(\epsilon_F)^2 \right] \quad (6.23)$$

Es ist nun wichtig zu sehen, dass der Nenner der Suszeptibilität  $\chi(T)$  gerade verschwindet, wenn das Stoner-Instabilitätskriterium erfüllt ist, d.h. die divergierende Suszeptibilität zeigt die Instabilität an.

$$\chi(T) \approx \frac{\chi_0(T_C)}{\frac{T_C^2}{T^2} - 1} \quad (6.24)$$

## 6.2 Allgemeine Spinsuszeptibilität und magnetische Instabilitäten

Der ferromagnetische Zustand ist charakterisiert durch eine uniforme Magnetisierung. Es gibt jedoch auch magnetisch geordnete Zustände, die keine Netto-Magnetisierung aufweisen. Dies sind Spindichte-Wellen, Antiferromagneten oder Spin-Spiralzustände, um einige mögliche Beispiele aufzuzählen. Wir analysieren hier die allgemeinen Instabilitätsbedingungen.

### 6.2.1 Allgemeine dynamische Spinsuszeptibilität

Wir führen ein in Raum und Zeit oszillierendes magnetisches Feld ein und berechnen die resultierende Magnetisierung.

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{H} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r} - i\omega t} e^{\eta t} \quad (6.25)$$

Wir gehen wieder analog vor wie im Kapitel 3. Wir definieren den Spindichteoperator

$$\widehat{\vec{S}}(\vec{r}) = \frac{\hbar}{2} \sum_{s,s'} \widehat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}) \vec{\sigma}_{ss'} \widehat{\Psi}_{s'}(\vec{r}) \quad (6.26)$$

im Ortsraum und

$$\widehat{\vec{S}}_{\vec{q}} = \int d^3r \widehat{\vec{S}}(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} = \frac{\hbar}{2} \sum_{\vec{k},s,s'} c_{\vec{k}+\vec{q},s}^\dagger \vec{\sigma}_{ss'} c_{\vec{k},s'} = \sum_{\vec{k}} \widehat{\vec{S}}_{\vec{k},\vec{q}} \quad (6.27)$$

im Impulsraum. Der Hamilton-Operator des elektronischen Systems mit Kontaktwechselwirkung ist gegeben durch

$$\mathcal{H} = \sum_{\vec{k},s} \epsilon_{\vec{k}} \widehat{c}_{\vec{k}s}^\dagger \widehat{c}_{\vec{k}s} - \frac{\mu_B}{\hbar} \int d^3r \vec{H}(\vec{r}, t) \cdot \widehat{\vec{S}}(\vec{r}) + U \int d^3r \widehat{\rho}_\uparrow(\vec{r}) \widehat{\rho}_\downarrow(\vec{r}) \quad (6.28)$$

Wir betrachten nun ein Magnetfeld in der  $x$ - $y$ -Ebene:

$$\vec{H} = H^+(\vec{q}, \omega)(1, i, 0) \quad \Rightarrow \quad \mathcal{H}_Z = -\frac{g\mu_B}{\hbar} \sum_{\vec{k}} H^+(\vec{q}, \omega) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \hat{S}_{\vec{k}, -\vec{q}}^- e^{-i\omega t + \eta t} \quad (6.29)$$

Wir bestimmen mit Hilfe der Bewegungsgleichungen die induzierte Magnetisierung, zunächst ohne den Wechselwirkungsterm.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{S}^+ = [\mathcal{H}, \hat{S}^+] \quad (6.30)$$

wobei wir uns vorderhand auf den nicht-wechselwirkenden Teil des Hamilton-Operators beschränken. Ausgedrückt als Matrixelemente im Impulsraum erhalten wir

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \underbrace{\langle \vec{k}' | \hat{S}^+(t) | \vec{k} \rangle}_{S_{\vec{k}, \vec{k}' - \vec{k}}^+(t)} (\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{\vec{k}}) \langle \vec{k}' | \hat{S}^+(t) | \vec{k} \rangle - g\hbar\mu_B (n_{\vec{k}\uparrow}(t) - n_{\vec{k}\downarrow}(t)) H^+(\vec{q}, \omega) \delta_{\vec{k}', \vec{k} + \vec{q}} \quad (6.31)$$

Wir beschränken uns dabei nun auf die relevante Fourier-Komponente in Raum und Zeit:

$$(\epsilon_{\vec{k} + \vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega + i\hbar\eta) S_{\vec{k}, \vec{q}}^+ = -g\hbar\mu_B (n_{\vec{k} + \vec{q}\uparrow} - n_{\vec{k}\downarrow}) H^+(\vec{q}, \omega) \quad (6.32)$$

woraus wir die entsprechende Fourier-Komponente der induzierten Spindichte (Magnetisierung) erhalten,

$$\begin{aligned} S_{ind}^+(\vec{q}, \omega) &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}} S_{\vec{k}, \vec{q}}^+ = -\frac{g\mu_B \hbar}{\Omega} \sum_{\vec{k}} \frac{n_{\vec{k} + \vec{q}\uparrow} - n_{\vec{k}\downarrow}}{\epsilon_{\vec{k} + \vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega + i\hbar\eta} H^+(\vec{q}, \omega) \\ &= \frac{\hbar}{\mu_B} \chi_0(\vec{q}, \omega) H^+(\vec{q}, \omega) \end{aligned} \quad (6.33)$$

Beachte, dass  $\chi_0(\vec{q}, \omega)$  eine Form analog zur Lindhard-Funktion (3.32) hat. Die Form (??) bestimmt die induzierte Spindichte in linearer Antwort-Näherung. Wir haben aber noch nicht den Effekt der Wechselwirkung berücksichtigt. Analog zur Ladungsdichte erzeugt die induzierte Spindichte wiederum ein effektives Feld. In der Austauschwechselwirkung erscheint die lokale Spinpolarisation als effektives Magnetfeld. Wir schreiben die Kontaktwechselwirkung in (6.28) um als

$$\begin{aligned} U \int d^3r \rho_{\uparrow}(\vec{r}) \rho_{\downarrow}(\vec{r}) &= \frac{U}{\Omega} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \vec{q}} \hat{c}_{\vec{k} + \vec{q}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}\uparrow} \hat{c}_{\vec{k}' - \vec{q}\downarrow}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}'\downarrow} \\ \longrightarrow & -\frac{U}{\Omega} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \vec{q}} \hat{c}_{\vec{k} + \vec{q}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}\downarrow} \hat{c}_{\vec{k}' - \vec{q}\downarrow}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}'\uparrow} = -\frac{U}{\Omega \hbar^2} \sum_{\vec{q}} \hat{S}_{\vec{q}}^+ \hat{S}_{-\vec{q}}^- \end{aligned} \quad (6.34)$$

Das effektive Magnetfeld  $H_{ind}^+$  ist daher gegeben durch

$$-\frac{g\mu_B}{\hbar} H_{ind}^+(\vec{q}, \omega) \hat{S}_{-\vec{q}}^- = -\frac{U}{\hbar^2} S^+(\vec{q}, \omega) \hat{S}_{-\vec{q}}^- \quad \Rightarrow \quad H_{ind}^+ = \frac{U}{g\mu_B \hbar} S^+(\vec{q}, \omega) \quad (6.35)$$

Auch dieses induzierte Feld wirkt nun auf die Spins, so dass die gesamte Reaktion der Spindichte auf das äussere Feld gegeben ist durch

$$\begin{aligned} M^+(\vec{q}, \omega) &= \frac{\mu_B}{\hbar} S^+(\vec{q}, \omega) = \chi_0(\vec{q}, \omega) \{H^+(\vec{q}, \omega) + H_{ind}^+(\vec{q}, \omega)\} \\ &= \chi_0(\vec{q}, \omega) H^+(\vec{q}, \omega) + \chi_0(\vec{q}, \omega) \frac{U}{g\mu_B \hbar} S^+(\vec{q}, \omega) \end{aligned} \quad (6.36)$$

Somit gilt  $M^+(\vec{q}, \omega) = \chi(\vec{q}, \omega)H^+(\vec{q}, \omega)$  mit

$$\chi(\vec{q}, \omega) = \frac{\chi_0(\vec{q}, \omega)}{1 - \frac{U}{2\mu_B^2}\chi_0(\vec{q}, \omega)} \quad (6.37)$$

Analog zur Kapitel 3 handelt es sich hier um eine sogenannte RPA-Form.

Betrachten wir die Fall  $\vec{q}, \omega \rightarrow 0$  der einem uniformen, statischen äusseren Feld entspricht. Dann gilt

$$\chi_0(\vec{q}, 0) = -\frac{2\mu_B^2}{\Omega} \sum_{\vec{k}} \frac{n_{\vec{k}+\vec{q}\uparrow} - n_{\vec{k}\downarrow}}{\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}}} \xrightarrow{\vec{q} \rightarrow 0} -2\mu_B^2 \sum_{\vec{k}} \frac{\partial f(\epsilon_{\vec{k}})}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} = \chi_0(T) \quad (6.38)$$

was der Pauli-Spinsuszeptibilität entspricht ( $g = 2$ ). Damit erhält  $\chi(T)$  wieder die Form, die wir in (6.22) gesehen hatten, und beschreibt die Instabilität des Metalles gegenüber ferromagnetischer Spinpolarisierung durch das Verschwinden des Nenners. Es ist aber möglich, dass  $\vec{q} = 0$  nicht die führende Instabilität ist, weil  $\chi_0(\vec{q}, 0) > \chi_0(0, 0)$ . Dann würde eine andere Form der magnetischen Ordnung auftreten.

## 6.2.2 Instabilität bei endlichem Wellenvektor $\vec{q}$

Um zu zeigen, dass die Stoner-Instabilität tatsächlich unter den möglichen magnetischen Instabilitäten nicht immer gewinnt, betrachten wir hier ein einfaches Argument, das auf der lokalen Suszeptibilität aufbaut. Wir definieren das lokale magnetische Moment entlang der  $z$ -Achse als  $M(\vec{r}) = \mu_B(\hat{\rho}_\uparrow(\vec{r}) - \hat{\rho}_\downarrow(\vec{r}))$  und die nicht-lokale Beziehung

$$M(\vec{r}) = \int d^3r' \tilde{\chi}_0(\vec{r} - \vec{r}')H_z(\vec{r}') \quad (6.39)$$

Es gilt damit

$$\chi_0(\vec{q}) = \int d^3r \tilde{\chi}_0(\vec{r})e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \quad \text{mit} \quad M_{\vec{q}} = \chi(\vec{q})H_{\vec{q}}. \quad (6.40)$$

Nun vergleichen wir  $\chi_0(\vec{q} = 0)$  und  $\overline{\chi(\vec{q})} = \overline{\tilde{\chi}_0(\vec{r} = 0)}$ , d.h. die uniforme und die lokale Suszeptibilität bei  $T = 0$ . Die lokale Suszeptibilität ist zugleich die Mittelung von  $\chi_0(\vec{q})$  über alle  $\vec{q}$ :

$$\overline{\chi_0(\vec{q})} = \frac{2\mu_B^2}{\Omega} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \frac{n_{\vec{k}+\vec{q}} - n_{\vec{k}}}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}}} = \frac{\mu_B^2}{2} \int d\epsilon N(\epsilon) \int d\epsilon' N(\epsilon') \frac{f(\epsilon) - f(\epsilon')}{\epsilon' - \epsilon} \quad (6.41)$$

im Vergleich zu  $\chi_0(\vec{q} = 0) = \mu_B^2 N(\epsilon_F)$ . Die lokale Suszeptibilität hängt von der Zustandsdichte und der Fermienergie des Systems ab. Wir betrachten hier zur Illustration ein einfaches Beispiel:

$$N(\epsilon) = \begin{cases} \frac{1}{D} & -D \leq \epsilon \leq +D \\ 0 & |\epsilon| > D \end{cases} \quad (6.42)$$

d.h. eine Kastenform für die Zustandsdichte eines Bandes mit der Breite  $2D$ . Damit lässt sich das Integral in (6.41) sehr leicht bestimmen:

$$R_0 = \frac{\overline{\chi_0(\vec{q})}}{\chi_0(\vec{q} = 0)} = \ln\left(\frac{4}{1 - \eta^2}\right) + \eta \ln\left(\frac{1 - \eta}{1 + \eta}\right) \quad (6.43)$$

mit  $\eta = \epsilon_F/D$  (Abb.6.6).

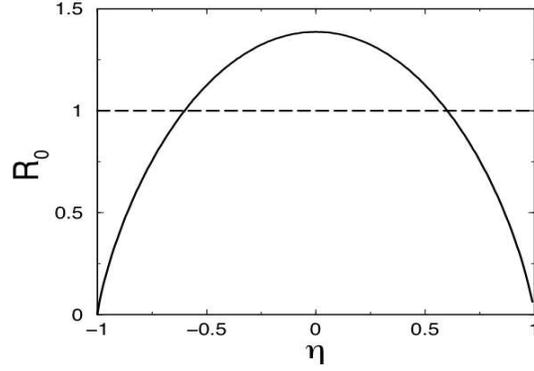


Abb. 6.6

Für kleine und grosse Bandfüllungen (Nähe Bandränder) ist die Tendenz zu Ferromagnetismus dominierend. Falls  $\epsilon_F$  hingegen gegen die Bandmitte geht, wird die Suszeptibilität  $\chi_0(\vec{q})$  nicht mehr bei  $\vec{q} = 0$  maximal sein und magnetische Ordnungen mit endlichem  $\vec{q}$  wird wahrscheinlicher.

### 6.2.3 Bandstruktur-Eigenschaften

Die magnetische Ordnung bei endlichen  $\vec{q}$ -Vektoren hängt sehr stark von den Details der Bandstruktur ab. Das Argument mit der lokalen Suszeptibilität ist nicht mehr als ein Hinweis. Sehr wichtig in der Wahl des geeigneten  $\vec{q}$ -Vektors ist die Eigenschaft des "Nesting". Nehmen wir an, dass für einen gewissen Bereich der Fermifläche gilt

$$\xi_{\vec{k}+\vec{Q}} = -\xi_{\vec{k}} \quad (6.44)$$

für fixierten Vektor  $\vec{Q}$  und  $\vec{k}$  in unmittelbarer Nähe der Fermifläche mit  $\xi_{\vec{k}} = \epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_F$ . Dann wird dieser Bereich die Spinsuszeptibilität dominieren. Wir konzentrieren uns auf diesen Bereich und setzen der Einfachheit halber an

$$\xi_{\vec{k}} = \hbar v_{F, \vec{K}_\perp} (k_\parallel - k_F) \quad \text{und} \quad \xi_{\vec{k}+\vec{Q}+\delta\vec{q}} = -\hbar v_{F, \vec{K}_\perp} (k_\parallel + \delta q - k_F) \quad (6.45)$$

wobei  $\vec{K}_\perp$  die azimutale Position und  $k_\parallel$  radiale Komponente des Wellenvektors auf der Fermifläche bezeichnet. Nur die radiale Komponente von  $\delta\vec{q}$  ist wichtig hier und  $|\delta\vec{q}| \ll k_F$ . Wir können dann die Spinsuszeptibilität ansetzen als

$$\begin{aligned} \chi_0(\vec{q} = \vec{Q} + \delta\vec{q}) &= \frac{2\mu_B^2}{\Omega} \sum_{\vec{k}} \frac{n_{\vec{k}+\vec{q}} - n_{\vec{k}}}{\xi_{\vec{k}} - \xi_{\vec{k}+\vec{q}}} \\ &= \frac{2\mu_B}{(2\pi)^3} \int d^2 K_\perp dk_\parallel \frac{f(\xi_{\vec{k}+\vec{q}}) - f(\xi_{\vec{k}})}{2\hbar v_{F, \vec{K}_\perp} (k_\parallel - k_F) - \hbar v_{F, \vec{K}_\perp} \delta q} + \chi_0^{(reg)} \\ &= \frac{2\mu_B}{(2\pi)^3} \int d^2 K_\perp dk_\parallel \frac{\Theta(k - k_F) - \Theta(k + \delta q - k_F)}{2\hbar v_{F, \vec{K}_\perp} (k_\parallel - k_F) - \hbar v_{F, \vec{K}_\perp} \delta q} + \chi_0^{(reg)} \\ &\approx \frac{2\mu_B}{(2\pi)^3} \int d^2 K_\perp \frac{1}{\hbar v_{F, \vec{K}_\perp}} \ln \left( \frac{\hbar v_{F, \vec{K}_\perp} \delta q}{2D} \right) \end{aligned} \quad (6.46)$$

wobei wir die Bandbreite als natürlichen Abschneideparameter an den äusseren Rändern des  $k_\parallel$ -Integrals angenommen haben. Wenn wir davon ausgehen, dass  $v_F$  nur schwach von  $\vec{K}_\perp$  abhängt, dann hat der führende Beitrag zur Suszeptibilität die Form

$$\chi_0(\vec{q}) \approx C \ln \left( \frac{\hbar v_F |\vec{Q} - \vec{q}|}{2D} \right) \quad (6.47)$$

die eine logarithmische Singularität für  $\vec{q} \rightarrow \vec{Q}$  hat, analog zum Fall der eindimensionalen Lindhard-Funktion (siehe (3.50)). Tatsächlich führt die Eigenschaft des Nestings zu einer effektiven Reduktion der Dimension für die Elektronen nahe der Fermifläche. In einer Dimension gibt es immer Nesting mit  $\vec{Q} = 2k_F$ .

Es ist offensichtlich, dass (6.47) bei  $\vec{q} = \vec{Q}$  den maximalen Wert für  $\chi(\vec{q})$  erzeugt und nach (6.37) zu einer Instabilität führen muss, die in einer magnetischen Ordnung mit dem Wellenvektor  $\vec{Q}$  resultiert. Man spricht von einer *Spindichtewelle* (SDW: spin density wave). Die Spindichte hat zum Beispiel die Form

$$\vec{S}(\vec{r}) = \hat{z} S \cos(\vec{Q} \cdot \vec{r}) \quad (6.48)$$

Es gibt keine uniforme Komponente.

Solche Spindichtewellen sind bekannt in niedrigdimensionalen Systemen, wie organischen Leitern, oder in Übergangsmetallen wie Chrom (Cr). Überall spielt die Nesting-Eigenschaft eine wichtige Rolle (Abb. 6.7).

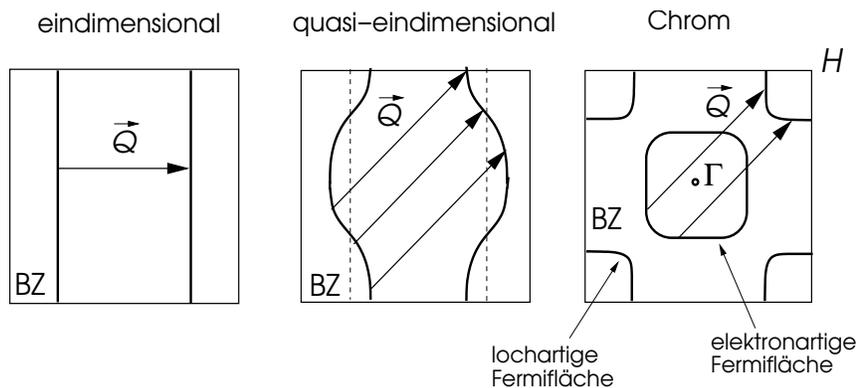


Abb. 6.7

In den quasiaeindimensionalen Elektronensystemen gibt es eine Hauptrichtung der Bewegung und zwei Nebenrichtungen mit relativ schwacher Dispersion. Chrom ist ein dreidimensionales Metall, in dem sich Nesting aus der Verbindung einer elektronartigen Fermifläche um  $\Gamma$ -Punkt und einer lochartigen Fermifläche am Brillouin-Zonenrand (H-Punkt) ergibt. Diese Fermiflächen stammen von verschiedenen Bändern. Chrom hat eine kubisch raumzentrierte Kristallstruktur. Der H-Punkt befindet sich bei  $(\pi/a, 0, 0)$  und ergibt einen Nesting-Vektor  $\vec{Q} \parallel (1, 0, 0)$  und äquivalenten Richtungen, und ist inkommensurabel mit dem Gitter.

Die Lehrbuchform der Nesting-Eigenschaft ergibt sich durch das tight-binding Modell im einfachen kubischen Gitter mit Hüpfern zwischen Nachbarn und halber Füllung. Die Bandstruktur ist

$$\epsilon_{\vec{k}} = -2t[\cos k_x a + \cos k_y a \cos k_z a] \quad (6.49)$$

mit dem chemischen Potential bei 0. Es ist offensichtlich, dass  $\epsilon_{\vec{k}+\vec{Q}} = -\epsilon_{\vec{k}}$  für alle  $\vec{k}$ , falls  $\vec{Q} = \frac{\pi}{a}(1, 1, 1)$ . Dies entspricht vollständiger Teilchen-Loch-Symmetrie.

Analog zur Peierls-Instabilität bringt die Spindichtewelle mit sich, dass sich eine Energielücke an der Fermifläche öffnet. Diese Instabilität ist eine Fermiflächen-induzierte Instabilität. Diese Lücke beschränkt sich auf die Fermiflächenbereiche, die die Nesting-Bedingung erfüllen. Damit kann im Gegensatz zur ferromagnetischen Ordnung das Metall für eine Spindichtewelle zum Isolator werden.

### 6.3 Stoner-Anregungen

Zum Abschluss wollen wir vom ferromagnetischen Grundzustand ausgehend die elementaren Anregungen untersuchen, die sowohl die einfachen Elektron-Loch-Anregungen als auch neue

kollektive Anregungen beinhalten. Wir konzentrieren uns dabei auf die Spinanregungen, die wir in folgender Weise ansetzen:

$$|\psi_{\vec{q}}\rangle = \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}} \hat{c}_{\vec{k}+\vec{q},\downarrow}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}\uparrow} |\psi_g\rangle \quad (6.50)$$

d.h. wir entnehmen den Grundzustand  $|\psi_g\rangle$  eine Elektron und setzen es mit umgekehrtem Spin wieder ein. Dies impliziert natürlich einen Selektionsfaktor  $n_{\vec{k}\uparrow}(1 - n_{\vec{k}+\vec{q},\downarrow})$ , der sicherstellt, dass das Teilchen bei  $(\vec{k} \downarrow)$  entnommen und bei  $(\vec{k} + \vec{q}, \uparrow)$  eingesetzt werden kann. Wir lösen nun die Gleichung:

$$\mathcal{H}|\psi_{\vec{q}}\rangle = (E_g + \hbar\omega_{\vec{q}})|\psi_{\vec{q}}\rangle \quad (6.51)$$

Eine relativ einfache Rechnung zeigt, dass die Eigenwertbedingung die Form hat:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}} \frac{n_{\vec{k}\downarrow} - n_{\vec{k}+\vec{q},\uparrow}}{\hbar\omega_{\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q},\downarrow} + \epsilon_{\vec{k}\uparrow}} \quad (6.52)$$

das einer Nullstelle des Nenners der RPA-Suszeptibilität (6.37) entspricht. Man sieht sofort, dass ein Teilset von Eigenwerten im Wesentlichen der einfachen Elektron-Loch-Anregung entspricht:

$$\hbar\omega_{\vec{q}} = \epsilon_{\vec{k}+\vec{q},\downarrow} - \epsilon_{\vec{k}\uparrow} \quad (6.53)$$

Es gibt jedoch noch eine kollektive Anregung, die man auch als gebundenen Zustand des Elektrons und Lochs betrachten kann. Man sieht leicht, dass (6.52) im Grenzfall  $\vec{q} \rightarrow 0$  zu

$$\frac{1}{U} = \frac{n_{\downarrow} - n_{\uparrow}}{\hbar\omega_0 - U(n_{\uparrow} - n_{\downarrow})} \quad (6.54)$$

reduziert. Das bedeutet, dass  $\hbar\omega_0 = 0$  eine Lösung ist, die wir nachher noch interpretieren werden. Wir entwickeln nun die rechte Seite von (6.52)

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{\Delta\Omega} \sum_{\vec{k}} \frac{n_{\vec{k}+\vec{q},\uparrow} - n_{\vec{k}\downarrow}}{1 - \frac{\hbar\omega}{\Delta} + \frac{1}{\Delta}(\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}})} \quad (6.55)$$

mit  $\Delta = U(n_{\uparrow} - n_{\downarrow})$  und  $\epsilon_{\vec{k}+\vec{q},\downarrow} - \epsilon_{\vec{k}\uparrow} = \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}} + \Delta$ . Unter Verwendung von (6.54) erhalten wir

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{U}{\Delta} \sum_{\vec{k}} (n_{\vec{k}+\vec{q},\downarrow} - n_{\vec{k}\uparrow}) \left[ \left\{ \hbar\omega + \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}} \right\} - \frac{1}{\Delta} \left\{ \hbar\omega + \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}} \right\}^2 \right] + \dots \\ &= \hbar\omega - \frac{U}{\Delta} \sum_{\vec{k}} \frac{n_{\vec{k}\uparrow} + n_{\vec{k}\downarrow}}{2} (\vec{q} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}})^2 \epsilon_{\vec{k}} + \frac{U}{\Delta^2} \sum_{\vec{k}} (n_{\vec{k}+\vec{q},\downarrow} - n_{\vec{k}\uparrow}) (\vec{q} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}})^2 + O(\vec{q}^4) \end{aligned} \quad (6.56)$$

bis zweite Ordnung in  $\vec{q}$ . Für die konkrete Auswertung nehmen wir eine einfache parabolische Form für die Bandenergie annehmen ( $\epsilon_{\vec{k}} = \hbar^2 \vec{k}^2 / 2m^*$ ) und eine schwache Magnetisierung  $n_{\uparrow} - n_{\downarrow} \ll n_0$ :

$$\hbar\omega_{\vec{q}} = \frac{\hbar^2 q^2}{2m^*} \frac{1}{\Delta} \left\{ U n_0 - \frac{4\epsilon_F}{3} \right\} = v q^2 \quad (6.57)$$

Beachte, dass  $v > 0$  da das Instabilitätskriterium für diesen Fall:  $U_c = 4\epsilon_F / 3n_0$ :

$$\hbar\omega_{\vec{q}} = \frac{\hbar^2 q^2}{2m^*} \frac{n_0}{3\sqrt{3}} \left( \frac{U_c}{U} - 1 \right)^{1/2} \geq 0 \quad (6.58)$$

Diese kollektive Anregung hat eine  $q^2$ -Abhängigkeit und geht für  $\vec{q} \rightarrow 0$  zu Null. Letzteres ist eine Konsequenz der Tatsache, dass der Ferromagnetische Zustand eine kontinuierliche Symmetrie bricht, nämlich die Rotationssymmetrie, durch die Wahl einer bestimmten Richtung der

Magnetisierung. Jede Richtung ist gleichwertig und daher energetisch entartet. Eine uniforme Rotation der Magnetisierung kostet daher keine Energie. Eine solche infinitesimale Rotation wird durch unsere Anregung bei  $\vec{q} = 0$  induziert (globale Spinrotation):

$$\sum_{\vec{k}} \hat{c}_{\vec{k}\downarrow}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}\uparrow} = \hat{S}_{tot}^- \quad (6.59)$$

Die elementaren Anregungen besitzen daher einen Elektron-Loch-Anteil, der bei kleinen  $\vec{q}$  eine Energielücke  $\approx \Delta$  hat. Daher sind in diesem Bereich die kollektive Anregungen wohldefinierte Quasiteilchen, die wir *Magnonen* nennen. Wenn diese Anregung ins Elektron-Loch-Kontinuum eintritt, werden sie gedämpft analog zu den Plasmonen. Magnonen sind als eine Form des gebundenen Zustandes zwischen einem Elektron und einem Loch analog zu den Exzitationen bosonische Quasiteilchen.

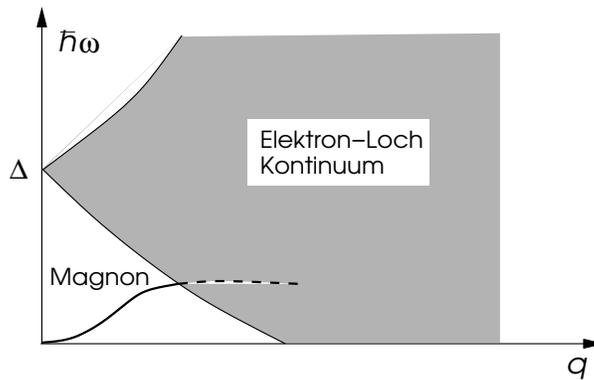


Abb. 6.7

# Kapitel 7

## Mott-Isolatoren und Magnetismus lokalisierter Momente

Bisher hatten wir uns meist auf den Standpunkt gestellt, dass die Wechselwirkung zwischen den Elektronen eher eine sekundäre Rolle spielt. Dies war gewissermassen die Botschaft der Fermiflüssigkeitstheorie, dem Standard-Modell der Festkörperphysik. Natürlich renormieren die Wechselwirkungen die Eigenschaften eines Metalls. Aber zu deren Beschreibung ist immer noch eine Sprache der nahezu unabhängigen fermionischen Quasiteilchen mit einigen Modifikationen zulässig. Natürlich hatte sich die Wechselwirkung auch im Zusammenhang mit dem Magnetismus beweglicher Elektronen als entscheidend herausgestellt. Nichtsdestoweniger war der Startpunkt derjenige nahezu unabhängiger Elektronen, die sich in der Basis ausgedehnter Blochzustände am besten beschreiben lassen. Es zeigt sich, dass viele Eigenschaften durch die Bandstruktur der Elektronen im Kristallgitter bestimmt, d.h. die Elektronen werden mit Vorteil im  $k$ -Raum beschrieben.

Im gegenwärtigen Kapitel werden wir uns jedoch mit einer Situation beschäftigen, in der nicht klar ist, ob wir die Elektronen im Impulsraum oder eher im Ortsraum darstellen sollten. Die Problematik wird sofort im folgenden Gedankenexperiment klar. – Wir betrachten ein reguläres Gitter von H-Atomen. Die Gitterkonstante sei so gross, dass diese vorerst als unabhängig betrachtet werden können. Im Grundzustand besitzt jedes H-Atom genau ein Elektron im  $1s$ -Zustand, auf den wir uns nun beschränken wollen. Würden wir ein Elektron von einem Atom auf ein anderes transferieren, würde dies eine relativ hohe Energie kosten:  $E(H^+) + E(H^-) - 2E(H) \sim 15\text{eV}$ . Die Beschreibung dieser Elektronenzustände orientiert sich offensichtlich am Ortsraum. Wenn wir die Gitterkonstante verkleinern, werden sich allmählich die Elektronenwellenfunktionen benachbarter H-Atome überlappen. Analog zum  $\text{H}_2$ -Moleküle können die Elektronen sich auf die benachbarten Atome ausdehnen, aber immer mit der Energie-Strafe für die "Ionisierung" der Atome. Damit sind Transferprozesse, die zu Ionisierung führen, bestenfalls virtuell möglich. Es gibt noch keine beweglichen Elektronen im Sinne eines Metalls.

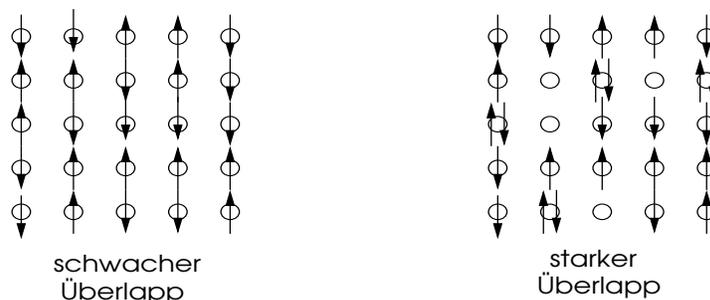


Abb. 7.1

Andererseits kennen wir das Beispiel der Alkali-Metalle, die ihr äusserstes  $ns$ -Elektron in ausgedehnte Blochzustände entlassen und so ein metallisches (halbgefülltes) Band bilden. Genau

dies wird eigentlich auch für die H-Atome gelten, wenn die Gitterkonstante genügend klein geworden ist.<sup>1</sup> Offensichtlich muss zwischen den beiden Grenzbereichen ein Übergang stattgefunden haben, ein sogenannter *Mott-Übergang* (Metall-Isolator-Übergang). Dies geschieht, wenn kinetischer Energiegewinn und Energiekosten für den Ladungstransfer sich die Waage halten. Während im guten metallischen Zustand das Bandbild zuverlässig ist und durch früher diskutierte Methoden hinreichend gut angenähert werden kann, ist diese Betrachtungsweise obsolet, wenn wir in die Nähe des Metall-Isolator-Übergangs oder sogar in die isolierende Phase (Mott-Isolator) kommen. Gemäss der Bandtheorie müsste ein halbgefülltes Band ein gutes Metall ergeben, was hier nicht mehr haltbar ist. Unglücklicherweise gibt sich hier keine gute systematische Näherung, da keine geeigneten kleinen Parameter für Störungstheorie verfügbar sind. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Tatsache, dass für den Standard-Mott-Isolator jedes Atom eine ungerade Anzahl Elektronen enthält und somit einen lokalisierten Spin  $s = 1/2$  Freiheitsgrad besitzt, während die Ladungsfreiheitsgrade (Elektronbewegung) bei niedrigen Energien eingefroren bleiben. Viele interessante Magnetismusphänomene werden dadurch verursacht, dass diese Spins untereinander gekoppelt sind. Es gibt aber auch allgemeinere Formen des Mott-Isolators, die komplexere Formen der lokalisierten Freiheitsgrade miteinbeziehen, z.B. mittels partiell besetzte orbitale Zustände.

## 7.1 Mott-Übergang

Als erstes betrachten wir den Metall-Isolator-Übergang. Seine Beschreibung ist schwierig, da es sich nicht um einen Übergang zwischen einem geordneten und ungeordneten Übergang im üblichen Sinne handelt. Wir werden hier jedoch einige einfache Betrachtungen anstellen, die uns einen gewissen Einblick in das Verhalten solcher Systeme ermöglichen.

### 7.1.1 Hubbard-Modell

Wir führen ein Modell ein, das auf der Näherung der starken Bindungen beruht, das wir in Kapitel 1 eingeführt hatten. Es wird hier unabdingbar wieder auf eine Beschreibung, die auf einem Gitter basiert, zurückzugehen und die Kontinuumsbeschreibungen aufzugeben. Das Modell soll die Bewegung der Elektronen beschreiben, wenn die Wellenfunktionen benachbarter Gitterpunkte sich nur schwach überlappen. Ferner soll auch die Coulombabstossung mitgenommen werden, die zu einer Energieerhöhung führt, wenn zwei Elektronen denselben Gitterplatz einnehmen. Dies tun wir mittels des Gitteranaloges der Kontaktwechselwirkung. Das Modell hat folgende Form und wird *Hubbard-Modell* genannt:

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\langle i,j \rangle, s} (\hat{c}_{is}^\dagger \hat{c}_{js} + h.c.) + U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} \quad (7.1)$$

wobei wir nur "Hüpfen" zwischen nächsten Nachbar mit dem Matrixelement  $-t$  berücksichtigen. Beachte, dass  $\hat{c}_{is}^{(\dagger)}$  Ortsraum-Feldoperatoren auf dem Gitter sind und  $\hat{n}_{is} = \hat{c}_{is}^\dagger \hat{c}_{is}$  der Dichte-Operator. Wir beschränken uns hier auf halbe Füllung,  $n = 1$ , ein Elektron pro Gitterpunkt im Mittel.

Es gibt die zwei offensichtlichen Grenzfälle:

*Isolierender atomischer Limes:* Wir setzen  $t = 0$ . Der Grundzustand besitzt auf jedem Gitterpunkt genau ein Elektron. Dieser Zustand ist hoch entartet, nämlich  $2^N$  mit  $N$  als Zahl der Gitterpunkte, denn jedes Elektron besitzt einen Spin  $1/2$ .

$$|\Phi_{A0}\{s_i\}\rangle = \prod_i \hat{c}_{i,s_i}^\dagger |0\rangle \quad (7.2)$$

<sup>1</sup>Dies kann in der Natur nur durch enormen Druck erreicht werden. Metallischer Wasserstoff existiert im Inneren der grossen Gasplaneten, Jupiter und Saturn, als eine Konsequenz des Gravitationsdruckes.

wobei  $s_i$  beliebig gewählt sind. Wir werden uns später über die Aufhebung dieser Entartung unterhalten. Die ersten angeregten Zustände besitzen einen Gitterpunkt ohne Elektron und einen doppelt besetzten Gitterpunkt. Dieser Zustand liegt um die Energie  $U$  höher als der Grundzustand und seine Entartung ist noch höher:  $2^{N-2}N(N-1)$ . Die höheren angeregten Zustände entsprechen mehr leere und doppelt besetzte Gitterpunkte. Dieses System ist ein Isolator mit einer Zustandsdichte gegeben in Abb. 7.2.

Metallischer Band-Limes: Wir setzen  $U = 0$ . Die Elektronen sind unabhängig und mittels Hüpfprozess frei beweglich. Die Bandenergie ergibt sich durch Fourier-Transformation des Hüpf-Hamilton-Operators:

$$\hat{c}_{is} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} \hat{c}_{\vec{k}s} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \quad \Rightarrow \quad -t \sum_{\langle i,j \rangle, s} (\hat{c}_{is}^\dagger \hat{c}_{js} + h.c.) = \sum_{\vec{k}, s} \epsilon_{\vec{k}} \hat{c}_{\vec{k}s}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}s} \quad (7.3)$$

mit

$$\epsilon_{\vec{k}} = -t \sum_{\vec{a}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}} = -2t \{ \cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a \} \quad (7.4)$$

wobei die Summe über alle Verbindungsvektoren  $\vec{a}$  zu nächsten Nachbarn geht. Die Zustandsdichte ist gegeben in Abb. 7.2. Dieses System ist offensichtlich metallisch mit einem eindeutigen Grundzustand

$$|\Phi_{B0}\rangle = \prod_{\vec{k}} \Theta(-\epsilon_{\vec{k}}) \hat{c}_{\vec{k}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}\downarrow}^\dagger |0\rangle. \quad (7.5)$$

Beachte, dass bei halber Füllung  $\epsilon_F = 0$ , während die Bandbreite  $2D = 12t$ .

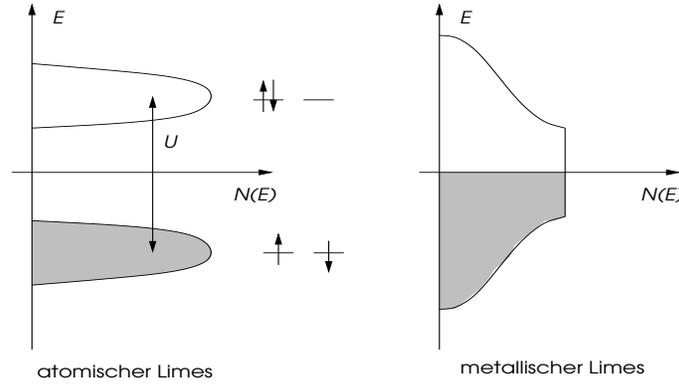


Abb. 7.2

### 7.1.2 Isolierender Zustand

Wir betrachten nun die beiden niedrigsten Energiesektoren für den Fall  $t \ll U$ . Der Grundzustandssektor  $\alpha$  wurde bereits definiert: jeder Gitterpunkt besitzt ein Elektron. Die niedrigsten angeregten Zustände bilden den Sektor  $\beta$  mit einem leeren und einem doppelt besetzten Gitterpunkt. Mit dem endlichen Hüpfmatrixelement werden der leere und der doppelt besetzte Gitterpunkt "mobil". Damit wird ein Teil der Entartung ( $2^{N-2}N(N-1)$ ) aufgehoben und die Energie erhält eine Impulsabhängigkeit:

$$E_{\vec{k}, \vec{k}'} = U + \epsilon_{\vec{k}} + \epsilon_{\vec{k}'} > U - 6t. \quad (7.6)$$

Die Tatsache, dass wir hier die Spinkonfigurationen ignorieren, ist eine sehr grobe störungsmässige Näherung. Mit wachsendem  $t$  kommen sich die beiden Energiesektoren immer näher, bis es zum Überlapp kommt. Der Überlapp zeigt einen Übergang an, jenseits dessen die Störungsbetrachtung definitiv nicht mehr anwendbar ist. Dies ist in der Tat der Metall-Isolator- oder Mott-Übergang.



Betrachte den Prozess, bei dem ein Elektron von einem einfach besetzten auf einen leeren Gitterpunkt hüpfert ( $i \rightarrow j$ ). Wir vergleichen die Wahrscheinlichkeit einer entsprechenden Anfangskonfiguration für den korrelierten ( $P$ ) und den unkorrelierten ( $P_0$ ) Fall:

$$P(\uparrow 0) + P(\downarrow 0) = g_t \{P_0(\uparrow 0) + P_0(\downarrow 0)\} \quad (7.12)$$

Der Faktor  $g_t$  stellt eine Renormierungsgrösse für die effektive kinetische Energie des Systems durch die Korrelation dar. Wir bestimmen die beiden Seiten statistisch

$$P(\uparrow 0) + P(\downarrow 0) = sd = d(1 - 2d) \quad (7.13)$$

$$P_0(\uparrow 0) = n_{i\uparrow}(1 - n_{i\downarrow})(1 - n_{j\uparrow})(1 - n_{j\downarrow}) = \frac{1}{16}$$

Die erste Zeile beschreibt die Wahrscheinlichkeit die Konfiguration eines leeren zusammen mit einem einfach besetzten Gitterpunkt im korrelierten Fall für fixiertes  $d$  zu finden. Die zweite Zeile tut dasselbe für den unkorrelierten Fall (unfixiertes  $d$ ) für den Spin  $\uparrow$ . Der Spin  $\downarrow$  ergibt analog  $1/16$ . Beachte  $n_{is} = 1/2$  im Mittel. Dabei betrachteten wir nur Hüpfprozesse, die die Zahl der doppelt besetzten Gitterpunkte nicht verändern. Daher kann die gleiche Rechnung auch für den Hüpfprozess  $(\uparrow\downarrow, \uparrow) \rightarrow (\uparrow, \uparrow\downarrow)$  mit dem gleichen Resultat durchgeführt werden. Prozesse der Art  $(\uparrow\downarrow, 0) \rightarrow (\uparrow, \downarrow)$  verlassen den Sektor mit fixiertem  $d$  und werden vermieden.<sup>2</sup>

Damit finden wir

$$g_t = 8d(1 - 2d) \quad (7.14)$$

als Renormierungsfaktor für die kinetische Energie, d.h.  $t \rightarrow g_t t$ . Wir tragen den Korrelationseffekten Rechnung, indem wir die unabhängigen Elektronen betrachten aber mit dem renormierten Matrixelement  $g_t t$ . Die Grundzustandsenergie ist nun

$$E(d) = g_t \epsilon_{kin} + Ud = 8d(1 - 2d)\epsilon_{kin} + Ud \quad \text{mit} \quad \epsilon_{kin} = \frac{1}{N} \int_{-D}^0 d\epsilon N(\epsilon)\epsilon \quad (7.15)$$

was nach  $d$  minimiert ergibt, dass

$$d = \frac{1}{4} \left(1 - \frac{U}{U_c}\right) \quad \text{und} \quad g_t = 1 - \left(\frac{U}{U_c}\right)^2 \quad (7.16)$$

mit dem kritischen Wert:

$$U_c = 8|\epsilon_{kin}| \approx 25t \sim 4D \quad (7.17)$$

Für  $U \geq U_c$  wird die Doppeltbesetzung und das Hüpfen vollständig unterdrückt, d.h. die Elektronen werden lokalisiert. Diese Betrachtung von Brinkman und Rice (Phys. Rev. B2, 4302 (1970)) gibt eine qualitative Beschreibung des Mott-Überganges, nimmt dabei aber nur lokale Korrelationen mit, während Korrelationen zwischen verschiedenen Gitterpunkten nicht berücksichtigt werden. Insbesondere werden die Korrelationen zwischen den Spin-Freiheitsgraden vollkommen vernachlässigt.

Die Ladungsanregungen enthalten zwei Beiträge verschiedener Energieskalen: (1) einen metallischen Teil, der nun durch den renormierten effektiven Hamilton-Operator beschrieben wird

$$\mathcal{H}_{ren} = \sum_{\vec{k}, s} g_t \epsilon_{\vec{k}} \hat{c}_{\vec{k}s}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}s} + Ud. \quad (7.18)$$

und (2) einen Anteil höherer Energie, der Ladungsanregungen der Energieskala  $U$  entspricht. Dieser zweite Teil entspricht denjenigen Anregungen, die die Zahl der doppeltbesetzten Gitterplätze um eins erhöht. Unter Verwendung von (7.9) können wir den Beitrag des metallischen Teils zur Leitfähigkeit abschätzen. Wenn wir berücksichtigen, dass der Stromoperator das

<sup>2</sup>Diese Formulierung basiert auf plausiblen Argumenten. Eine strengere Herleitung kann in der Literatur gefunden werden, z.B. in D. Vollhardt, Rev. Mod. Phys. 56, 99 (1984); T. Ogawa et al. Prog. Theor. Phys. 53, 614 (1975), S. Huber, *Gutzwiller-Approximation to the Hubbard-Model* (Proseminar SS02, <http://www.itp.phys.ethz.ch/proseminar/condmat02>).

Hüpfmatrizelement enthält und daher derselben Renormierung unterworfen ist wie die kinetische Energie, erhalten wir

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\omega_p^{*2}}{4} \delta(\omega) + \sigma_1^{\text{Hochenergie}}(\omega) \quad (7.19)$$

wobei wir auf (5.7) zurückgreifen. Die Plasmafrequenz wird renormiert  $\omega_p^* = g_t \omega_p$  so dass die  $f$ -Summenregel von (5.8) ergibt

$$I = \int_0^\infty d\omega \sigma_1(\omega) = \frac{\omega_p^2}{8} g_t^2 + I_{\text{Hochenergie}} = \frac{\omega_p^2}{8} \quad (7.20)$$

Für  $U \rightarrow U_c$  wird der metallische Anteil immer schwächer,

$$\frac{\omega_p^2}{8} g_t^2 = \left\{ 1 - \left( \frac{U}{U_c} \right)^2 \right\}^2 \frac{\omega_p^2}{8}. \quad (7.21)$$

Das verlorene Gewicht muss gemäss der  $f$ -Summenregel allmählich in den "Hochenergie"-Bereich übergehen.

#### 7.1.4 Fermiflüssigkeitseigenschaften des metallischen Zustandes

Die soeben diskutierte Näherung lässt sich auch verwenden um einige Fermiflüssigkeitseigenschaften des metallischen Zustandes in der Nähe des Mott-Übergangs zu diskutieren. Betrachten wir zunächst die Impuls-Verteilungsfunktion. Es gilt nach unserer obigen Definition:

$$\epsilon_{kin} = \sum_{\vec{k} \in FS} \epsilon_{\vec{k}} \quad (7.22)$$

wobei die Summe über alle  $\vec{k}$  im Fermisee ( $FS$ ) geht. Man kann zeigen, dass für endliches  $U$  innerhalb obiger Näherung die Verteilungsfunktion innerhalb und ausserhalb der Fermifläche eine Konstante ist,  $n_{in}$  bzw.  $n_{out}$ , so dass für  $\vec{k}$  in der ersten Brillouin-Zone gilt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k} \in FS} n_{in} + \frac{1}{N} \sum_{\vec{k} \notin FS} n_{out} = \frac{1}{2} (n_{in} + n_{out}) \\ gt\epsilon_{kin} &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k} \in FS} n_{in} \epsilon_{\vec{k}} + \frac{1}{N} \sum_{\vec{k} \notin FS} n_{out} \epsilon_{\vec{k}} \end{aligned} \quad (7.23)$$

Wenn wir zusätzlich Teilchen-Loch-Symmetrie zu Hilfe nehmen, dass nämlich

$$\sum_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}} = \sum_{\vec{k} \in FS} \epsilon_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k} \notin FS} \epsilon_{\vec{k}} = 0, \quad (7.24)$$

dann können wir  $n_{in}$  und  $n_{out}$  bestimmen.

$$\left. \begin{aligned} n_{in} + n_{out} &= 1 \\ n_{in} - n_{out} &= g_t \end{aligned} \right\} \Rightarrow n_{in} = \frac{1}{2}(1 + g_t), \quad n_{out} = \frac{1}{2}(1 - g_t). \quad (7.25)$$

Damit ist der Sprung der Verteilungsfunktion an der Fermienergie gleich  $g_t$ , was wie früher erwähnt, dem Quasiteilchengewicht entspricht. Dieses geht also kontinuierlich gegen Null für  $U \rightarrow U_c$ , d.h. es gibt keine Quasiteilchen mehr, wenn  $U = U_c$ .

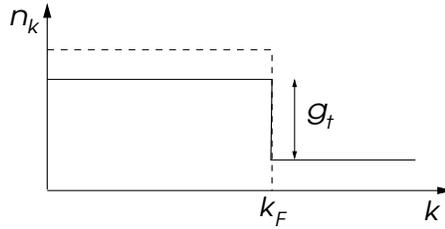


Abb. 7.4

Wir wollen hier noch einige Fermiflüssigkeitsparameter angeben, ohne jedoch auf die Rechnungen einzugehen. Es ist sehr einfach zu sehen, dass

$$\frac{m}{m^*} = g_t \quad \Rightarrow \quad F_1^s = 3(g_t^{-1} - 1) = \frac{3U^2}{U_c^2 - U^2} \quad (7.26)$$

wobei gilt  $t = 1/2m$  und die Zustandsdichte  $N(\epsilon_F)^* = N(\epsilon_F)g_t^{-1}$ . Ferner findet man

$$F_0^a = -\frac{UN(\epsilon_F)}{4} \frac{2U_c + U}{(U + U_c)^2} \quad \Rightarrow \quad \chi = \frac{\mu_B^2 N(\epsilon_F)^*}{1 + F_0^a} \quad (7.27)$$

$$F_0^s = \frac{UN(\epsilon_F)}{4} \frac{2U_c - U}{(U - U_c)^2} \quad \Rightarrow \quad \kappa = \frac{N(\epsilon_F)^*}{n^2(1 + F_0^s)}$$

Es zeigt sich, dass die Kompressibilität  $\kappa$  für  $U \rightarrow U_c$  verschwindet, wie man erwarten könnte, da es immer schwieriger wird die Elektronen zu komprimieren bzw, weitere Elektronen hinzuzufügen. Der Isolator ist natürlich inkompressible. Die Spinsuszeptibilität divergiert wegen der divergierenden Zustandsdichte  $N(\epsilon_F)^*$ . Dies zeigt an, dass sich lokale Spins formieren, die bei  $U = U_c$  als völlig unabhängige lokale Freiheitsgrade existieren. Nur die antiferromagnetische Korrelation zwischen den Spins würde zu einer Renormierung führen, die  $\chi$  endlich macht. Diese Korrelation ist jedoch, wie oben erwähnt in der Gutzwiller-Näherung vernachlässigt. Die effektive Masse divergiert und zeigt damit an, dass die Quasiteilchen in der Nähe des Mott-Übergangs immer schwieriger zu bewegen sind, den die Besetzung der einzelnen Gitterpunkt wird immer stärker auf den Wert 1 fixiert ( $\langle n_j \rangle = 1 - 2d$ ).

Interessanterweise stellt sich heraus, dass diese Gutzwiller-Näherung die stark korrelierte Fermiflüssigkeit  ${}^3\text{He}$  gut beschreiben kann (siehe z.B.: D. Vollhardt, Rev. Mod. Phys. 56, 99 (1984)).

## 7.2 Mott-Isolator als Quanten-Spin-System

Einer der wichtigsten Charakteristika des Mott-Isolators ist die Präsenz von Spin-Freiheitsgraden, nachdem die Ladung eingefroren ist. In unserer einfachen Diskussion haben wir oben gesehen, dass der atomische Limes des Mott-Isolator uns einen hochentarteten Grundzustand liefert, wo eine freier Spin-1/2 Freiheitsgrad pro Gitterpunkt vorhanden ist. Wir heben nun diese Entartung auf indem die Hüpfprozesse des kinetischen Energieterms  $\mathcal{H}_{kin}$  als Störung mitberücksichtigen ( $t \ll U$ ). Damit tritt hier neue Physik auf einer niedrigen Energieskala auf, die durch einen Spin-Hamilton-Operator beschrieben werden.

Prominente Beispiele für solche Spinsysteme sind Übergangsmetall-Oxide, wie die Kuprate,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  oder Vanadate  $\text{CaV}_4\text{O}_9$ ,  $\text{NaV}_2\text{O}_5$ .

### 7.2.1 Effektive Hamilton-Operator

Es genügt die Spins zweier benachbarter Gitterpunkte zu betrachten um unsere störungstheoretischen Überlegungen durchzuführen. Hier ist das Ortsraumbild eben vorteilhaft. Es gibt hier vier Konfigurationen  $\{|\uparrow, \uparrow\rangle, |\uparrow, \downarrow\rangle, |\downarrow, \uparrow\rangle, |\downarrow, \downarrow\rangle\}$ . Die Anwendung von  $\mathcal{H}_{kin}$  liefert:

$$\mathcal{H}_{kin}|\uparrow, \uparrow\rangle = 0, \quad \mathcal{H}_{kin}|\downarrow, \downarrow\rangle \quad (7.28)$$

und

$$\mathcal{H}_{kin}|\uparrow, \downarrow\rangle = -\mathcal{H}_{kin}|\downarrow, \uparrow\rangle = -t|\uparrow\downarrow, 0\rangle - t|0, \uparrow\downarrow\rangle \quad (7.29)$$

wobei in den letzten beiden Fällen die erzeugten Zustände um die Energie  $U$  höher und daher ausserhalb des Grundzustandssektors liegen. Damit wird klar, dass wir zu zweiter Ordnung übergehen müssen, wobei diese höheren Zustände nur virtuell ins Spiel kommen. Daraus ergeben sich die Matrixelemente

$$M_{s_1, s_2; s'_1, s'_2} = - \sum_n \langle s_1, s_2 | \mathcal{H}_{kin} | n \rangle \frac{1}{\langle n | \mathcal{H}_{Coul} | n \rangle} \langle n | \mathcal{H}_{kin} | s'_1, s'_2 \rangle \quad (7.30)$$

wobei  $|n\rangle = |\uparrow\downarrow, 0\rangle$  oder  $|0, \uparrow\downarrow\rangle$ , so dass der Nenner immer  $U$  ist. Wir finden

$$M_{\uparrow\downarrow; \uparrow\downarrow} = M_{\downarrow\uparrow; \downarrow\uparrow} = -M_{\uparrow\downarrow; \downarrow\uparrow} = -M_{\downarrow\uparrow; \uparrow\downarrow} = -\frac{2t^2}{U} \quad (7.31)$$

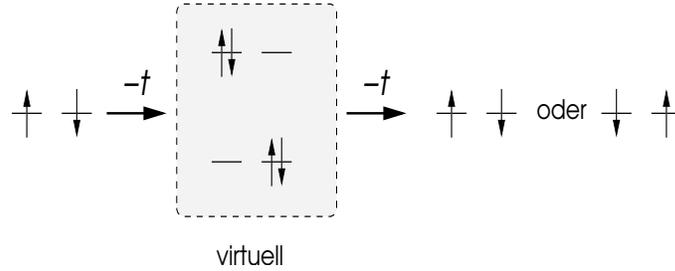


Abb. 7.5

Wir finden damit im Unterraum  $\{|\uparrow, \downarrow\rangle, |\downarrow, \uparrow\rangle\}$  die Eigenzustände der entsprechenden Säkulargleichung:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow, \downarrow\rangle + |\downarrow, \uparrow\rangle) \quad E = 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow, \downarrow\rangle - |\downarrow, \uparrow\rangle) \quad E = -\frac{4t^2}{U} \end{aligned} \quad (7.32)$$

Da auch die Zustände  $|\uparrow, \uparrow\rangle$  und  $|\downarrow, \downarrow\rangle$  die Energie  $E = 0$ , ist der Gesamtspin  $S = 1$ -Sektor entartet (Spin-Triplett). Der entsprechende Hamilton-Operator kann auch mit Hilfe der Spin-Operatoren  $\widehat{S}_1$  und  $\widehat{S}_2$  auf den beiden Gitterpunkten ausgedrückt werden:

$$\mathcal{H}_{eff} = J \left( \widehat{S}_1 \cdot \widehat{S}_2 - \frac{\hbar^2}{4} \right) \quad \text{mit} \quad J = \frac{4t^2}{U\hbar^2} > 0 \quad (7.33)$$

Dieser Mechanismus der Spin-Spin-Kopplung wird *Superexchange* genannt und geht auf P.W. Anderson (Phys. Rev. 79, 350 (1950)) zurück.

Da diese Beziehung zwischen allen benachbarten Gitterpunkten gilt, können wir den vollständigen Hamilton-Operator schreiben als

$$\mathcal{H}_H = J \sum_{\langle i, j \rangle} \widehat{S}_i \cdot \widehat{S}_j + \text{Konst.} \quad (7.34)$$

Dieses auf die Spins reduzierte Modell wird *Heisenberg-Modell* genannt. Der Hamilton-Operator ist invariant unter einer globalen  $SU(2)$ -Spinrotation.

$$U_s(\vec{\theta}) = e^{-i \widehat{S} \cdot \vec{\theta}} \quad \text{mit} \quad \widehat{S} = \sum_j \widehat{S}_j \quad (7.35)$$

Daher ist der Gesamtspin eine gute Quantenzahl, wie wir schon im Zwei-Spin-Fall gesehen haben. Die Kopplungskonstante ist positiv und favorisiert so die antiparallele Ausrichtung benachbarter Spins. Der Grundzustand ist daher nicht ein Ferromagnet.

## 7.2.2 Molekularfeld-Näherung des Antiferromagneten

Es gibt zwar einige exakte Resultate für das Heisenberg-Modell, aber nicht einmal der Grundzustand kann exakt angegeben werden ausser im Fall der eindimensionalen Spinkette, die mit Bethe-Ansatz gelöst werden kann. Die Schwierigkeit liegt vorallem bei der Behandlung der Quantenfluktuationen, d.h. Nullpunktsbewegungen der gekoppelten Spins. Am einfachsten kann schon bei zwei Spins gesehen werden, wo der Grundzustand ein Singulett und maximal verschränkt (entangled) ist. Der Grundzustand des antiferromagnetischen Spin-Systems ist für alle endliche Systeme ein Spin-Singulett. Im sogenannten thermodynamischen Limes ( $N \rightarrow \infty$ ) gibt es für Dimensionen  $D \geq 2$  langreichweitige antiferromagnetische Ordnung. Im Gegensatz dazu ist der vollständig polarisierte ferromagnetische Zustand (Grundzustand für ein Modell mit  $J < 0$ ) exakt bekannt und hat Zustand mit der maximalen Spinquantenzahl keine Quantenfluktuationen. Um dennoch den geordneten antiferromagnetischen Zustand beschreiben zu können, greifen wir wie früher zur Molekularfeld-Näherung. Den Gleichgewichtszustand des klassischen Heisenberg-Modells (Spins als einfache Vektoren ohne Quanteneigenschaften) können wir charakterisieren, indem wir das Gitter in zwei Untergitter  $A$  und  $B$  aufteilen. Dabei hat jedes  $A$ -Punkt nur  $B$ -Nachbarn und umgekehrt.<sup>3</sup> Auf dem  $A$ -( $B$ -)Gitter zeigen die Spins nach oben (unten). Dies ist bis auf die globale Spinrotations eindeutig. Beachte, dass diese Spinkonfiguration die Einheitszelle verdoppelt.

Wir führen nun für unseren Heisenberg-Modell das entsprechende Molekularfeld ein:

$$\widehat{S}_i^z = \begin{cases} m + (\widehat{S}_i^z - m) & i \in A \\ -m + (\widehat{S}_i^z + m) & i \in B \end{cases} \quad (7.36)$$

Dies führt auf folgenden Molekularfeld-Hamilton-Operator:

$$\mathcal{H}_{mf} = \mathcal{H}_A + \mathcal{H}_B = -Jzm \sum_{i \in A} \widehat{S}_i^z + Jzm \sum_{i \in B} \widehat{S}_i^z + Jz \frac{m^2}{2} N + \dots \quad (7.37)$$

wobei  $z$  die Koordinationszahl, die Zahl der Nachbarn ( $z = 6$ ). Es ist einfach die Zustandssumme dieses Hamilton-Operators zu bilden:

$$Z = Tr \left\{ e^{-\beta \mathcal{H}_{mf}} \right\} = \left[ \left\{ e^{\beta Jzm\hbar/2} + e^{-\beta Jzm\hbar/2} \right\} e^{-\beta Jzm^2/2} \right]^N \quad (7.38)$$

Die freie Energie pro Spin ist folglich

$$F(m, T) = -\frac{1}{N} k_B T \ln Z = Jz \frac{m^2}{2} - k_B T \ln (2 \cosh(\beta Jzm\hbar/2)) \quad (7.39)$$

Wir minimieren nun die freien Energie bei fixierter Temperatur nach  $m$  um den thermischen Gleichgewichtszustand zu bestimmen:<sup>4</sup>

$$0 = \frac{\partial F}{\partial m} \quad \Rightarrow \quad m = \frac{\hbar}{2} \tanh \left( \frac{Jzm\hbar}{2k_B T} \right) \quad (7.40)$$

Dies ist die Selbstkonsistenzgleichung der Molekularfeld-Theorie. Es gibt eine kritische Temperatur  $T_N$  (Néel-Temperatur), unterhalb derer das Moment  $m$  endlich ist. Bei  $T \rightarrow T_{N-}$  geht  $m$  kontinuierlich gegen 0. Damit lässt sich aus der "linearisierten" Selbstkonsistenzgleichung  $T_N$  bestimmen:

$$m = \frac{Jzm\hbar^2}{4k_B T} \Big|_{T=T_N} \quad \Rightarrow \quad T_N = \frac{Jz\hbar^2}{4k_B} \quad (7.41)$$

<sup>3</sup>Gitter, die diese Aufteilung erlauben, nennt man *bipartit*. Es gibt aber auch Gitter, die das nicht zulassen, z.B. triangulär oder kubisch flächenzentrierte Gitter. Hier treten dann Phänomene der Frustration auf, eine weitere Komplikation mit den antiferromagnetisch gekoppelten Spins.

<sup>4</sup>Eigentlich wäre noch ein magnetisches Feld, das auf den beiden Untergittern in entgegengesetzter Richtung weist, eine weitere Gleichgewichtsvariable zusammen mit der Temperatur. Wir setzen diese hier einfach null.

Dies bedeutet, dass  $T_N$  mit der Kopplungskonstante und  $z$  skaliert. Je grösser  $J$  ist und je mehr Nachbar von vorhanden sind, desto stabiler wird der geordnete Zustand.<sup>5</sup> Wir können die freie Energie in  $m$  entwickeln, wenn  $T$  nahe bei  $T_N$  liegt.

$$F(m, T) = F_0 + \frac{Jz}{2} \left[ \left(1 - \frac{T_N}{T}\right) m^2 + \frac{2}{3\hbar^2} \left(\frac{T_N}{T}\right)^3 m^4 \dots \right] \quad (7.42)$$

Dies ist eine sogenannte Landau-Theorie für einen Phasenübergang zweiter Ordnung, wobei eine Symmetrie spontane gebrochen wird. Diese Symmetriebrechung (von der "hochsymmetrischen" Hochtemperatur- zum "niedersymmetrischen" Tieftemperatur-Phase) wird durch den Ordnungsparameter  $m$  beschrieben. Minimierung von  $F$  bezüglich  $m$  ergibt dann

$$m(T) = \begin{cases} 0 & T > T_N \\ \frac{\hbar}{2} \sqrt{3(T_N/T - 1)} & T \leq T_N \end{cases} \quad (7.43)$$

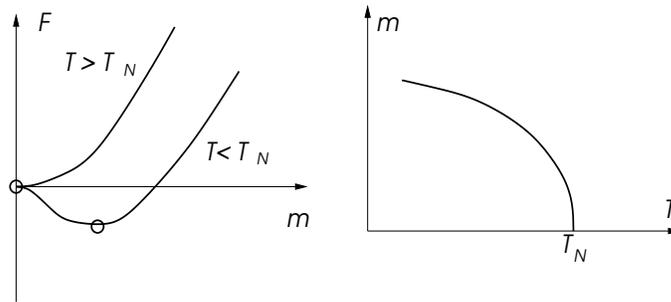


Abb. 7.6

### 7.3 Kollektive Spinanregungen - Spinwellen des Antiferromagneten

Die Molekularfeld-Näherung hat neben seinen guten Eigenschaften auch eine Zahl von Unzulänglichkeiten. Die Quantenfluktuationen werden gänzlich vernachlässigt und wir können auch nicht viel über die Tiefenergieanregungen im geordneten Zustand aussagen. Es gibt hier nämlich, wie beim Ferromagneten, kollektive Anregungen. Um diese zu untersuchen, schreiben wir das Heisenberg-Modell in seinen Spin-Komponenten auf:

$$\mathcal{H}_H = J \sum_{\langle i,j \rangle} \left\{ \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z + \frac{1}{2} \left( \hat{S}_i^+ \hat{S}_j^- + \hat{S}_i^- \hat{S}_j^+ \right) \right\} \quad (7.44)$$

Im geordneten Zustand seien die Momente entlang der  $z$ -Achse orientiert. Nun betrachten wir die Dynamik eines umgekippten Spins, d.h. wir wenden den Operator  $\hat{S}_l^-$  auf den Grundzustand  $|\Phi_0\rangle$  an, und bestimmen das Energiespektrum.

$$(\mathcal{H}_H - E_0) \hat{S}_l^- |\Phi_0\rangle = [\mathcal{H}_H, \hat{S}_l^-] |\Phi_0\rangle = \hbar\omega \hat{S}_l^- |\Phi_0\rangle \quad (7.45)$$

wobei  $E_0$  die Grundzustandenergie ist. Die Anwendung der Spin-Kommutationsrelationen

$$[\hat{S}_i^+, \hat{S}_j^-] = 2\hat{S}_i^z \delta_{ij} \quad \text{und} \quad [\hat{S}_i^z, \hat{S}_j^\pm] = \pm \hat{S}_i^\pm \delta_{ij} \quad (7.46)$$

ergibt dann die Gleichung

$$\left[ -J \sum_j' \hat{S}_j^z \hat{S}_l^- + J \sum_j' \hat{S}_j^- \hat{S}_l^z - \hbar\omega \hat{S}_l^- \right] |\Phi_0\rangle = 0 \quad (7.47)$$

<sup>5</sup>Bei unendlicher Koordinationszahl wird auch die Molekularfeld-Näherung exakt.

wobei die Summen  $\sum'_j$  über alle Nachbarn der Gitterpunktes  $l$  geht. Wir entkoppeln nun dieses komplizierte Problem, indem wir die Operatoren  $\hat{S}^z$  durch die jeweiligen Molekularfelder ersetzen. Daher müssen wir nun zwischen  $A$ - und  $B$ -Untergitter unterscheiden, so dass wir am Ende zwei Gleichungen erhalten, für  $l \in A$  und  $l' \in B$ :

$$\left\{ Jmz \hat{S}_l^- - Jm \sum_{\vec{a}} \hat{S}_{l+\vec{a}}^- - \hbar\omega \hat{S}_l^- \right\} |\Phi_0\rangle = 0 \quad l \in A \quad (7.48)$$

$$\left\{ -Jmz \hat{S}_{l'}^- + Jm \sum_{\vec{a}} \hat{S}_{l'+\vec{a}}^- - \hbar\omega \hat{S}_{l'}^- \right\} |\Phi_0\rangle = 0 \quad l' \in B$$

Wir führen neue Operatoren ein:

$$\hat{a}_{\vec{q}}^\dagger = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_{l \in A} \hat{S}_l^- e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_l} \quad \text{und} \quad \hat{b}_{\vec{q}}^\dagger = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_{l' \in B} \hat{S}_{l'}^- e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_{l'}} \quad (7.49)$$

und setzen sie in obige Gleichung ein:

$$\left\{ (Jmz - \hbar\omega) \sum_{l \in A} \hat{S}_l^- e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_l} - Jm \sum_{\vec{a}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{a}} \sum_{l' \in B} \hat{S}_{l'}^- e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_{l'}} \right\} |\Phi_0\rangle = 0 \quad (7.50)$$

$$\left\{ (-Jmz - \hbar\omega) \sum_{l' \in B} \hat{S}_{l'}^- e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_{l'}} + Jm \sum_{\vec{a}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{a}} \sum_{l \in A} \hat{S}_l^- e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_l} \right\} |\Phi_0\rangle = 0$$

ergibt dies

$$\left\{ (Jmz - \hbar\omega) \hat{a}_{\vec{q}}^\dagger - Jm\gamma_{\vec{q}} \hat{b}_{\vec{q}}^\dagger \right\} |\Phi_0\rangle = 0 \quad (7.51)$$

$$\left\{ (-Jmz - \hbar\omega) \hat{b}_{\vec{q}}^\dagger + Jm\gamma_{\vec{q}} \hat{a}_{\vec{q}}^\dagger \right\} |\Phi_0\rangle = 0$$

mit  $\gamma_{\vec{q}} = \sum_{\vec{a}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{a}} = \cos q_x a + \cos q_y a + \cos q_z a$ . Diese Eigenwertgleichung kann einfach gelöst werden und entspricht Spinwellen des Antiferromagneten. Das Energiespektrum ist

$$\hbar\omega_{\vec{q}} = Jm\sqrt{z^2 - \gamma_{\vec{q}}^2} \quad (7.52)$$

Beachte, dass nur die positiven Energien Sinn machen. Interessant ist der Grenzfall kleiner  $\vec{q}$ :

$$z^2 - \gamma_{\vec{q}}^2 \rightarrow z^2 \vec{q}^2 + O(q^4) \quad \Rightarrow \quad \hbar\omega_{\vec{q}} = Jmz|\vec{q}| + \dots \quad (7.53)$$

Das bedeutet, dass anders als beim Ferromagneten die Spinwellen des Antiferromagneten ein lineares Niederenergie-Spektrum besitzen. Dasselbe gilt hier auch, wenn wir das Spektrum um  $\vec{Q} = (1, 1, 1)\pi/a$  entwickeln (Faltung der Brillouin-Zone wegen der Einheitszellen-Verdopplung).

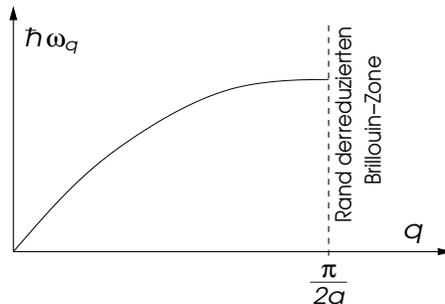


Abb. 7.7

Nach geeigneter Normierung sind die Operatoren  $\hat{a}_{\vec{q}}$  und  $\hat{b}_{\vec{q}}$  bosonischer Natur, denn wegen der Molekularfeld Näherung sind auch  $\hat{S}_l^\pm$  bosonisch:

$$[\hat{S}_l^+, \hat{S}_j^-] = 2\hat{S}_l^z \delta_{lj} \approx \pm 2m\delta_{lj} \quad (7.54)$$

wobei das Vorzeichen vom Untergitter abhängt. Die Nullpunktsbewegung dieser Bosonen ergeben Quantenfluktuationen, die das Moment  $m$  von seinem Molekularfeldwert reduzieren. In einer eindimensionalen Spinkette sind diese Fluktuation so stark, dass selbst im Grundzustand kein antiferromagnetisch geordneter Zustand möglich ist.

Die Tatsache, dass das Spektrum bei Null beginnt, hat auch wieder mit der unendlichen Entartung des geordneten Grundzustandes zutun. Die geordneten Momente können global in jede Richtung gedreht werden. Diese Eigenschaft ist als *Goldstone-Theorem* bekannt, welches besagt, dass der geordnete Zustand, der eine kontinuierliche Symmetrie bricht, kollektive Anregungen beliebig kleiner (positiver) Energien hat. Das lineare Spektrum ist für kollektive Anregungen dieser Art die Regel, das quadratische Spektrum des Ferromagneten hängt damit zusammen, dass der geordnete Zustand die Zeitumkehr-Symmetrie bricht.

# Kapitel 8

## Supraleitung

Supraleitung ist das wohl ausserordentlichste Phänomen, das man bisher in Metallen gefunden hat. Die Supraleitung wurde 1911 durch Kamerling Onnes entdeckt, als er Hg unterhalb von 4 K abkühlen konnte und einen plötzlichen Abfall des elektrischen Widerstandes auf Null feststellte. Das erwartete Verhalten des Widerstandes ist

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^2 + BT^5 + \dots \quad (8.1)$$

mit  $\rho_0$  als defektbedingter Restwiderstand. Der Supraleiter ist jedoch mehr als nur ein perfekter Leiter. Im Jahre 1933 zeigten Meissner und Ochsenfeld, dass der Supraleiter ein perfekter Diamagnet ist, d.h. das magnetische Feld wird aus dem Innern des Materials verdrängt. Zudem zeigte sich, dass es bei jeder Temperatur ein kritisches Feld  $H_c(T)$  gibt, oberhalb dessen der supraleitende Zustand verloren geht.

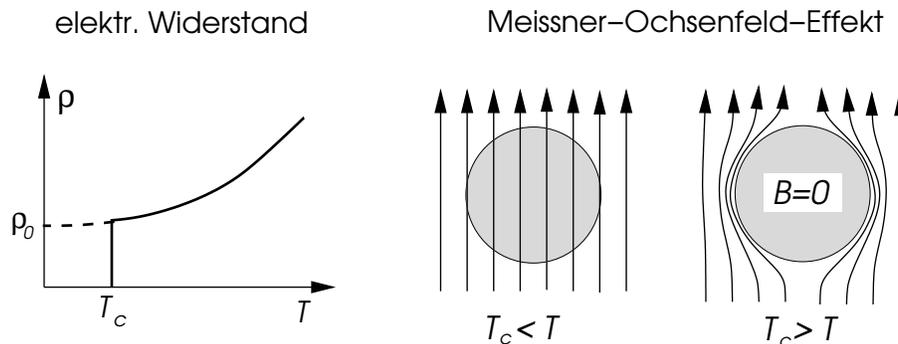


Abb.8.1

Diese Eigenschaft zeigte, dass es sich bei der Supraleitung um eine thermodynamische Phase handelt. Es ist nämlich möglich die freie Enthalpie  $G$  zu definieren:

$$dG = -S dT - \frac{1}{4\pi} B dH \quad \Rightarrow \quad G(T, H) - G(T, 0) = -\frac{1}{4\pi} \int_0^H B(H') dH' \quad (8.2)$$

Für die magnetische Induktion gilt innerhalb des Supraleiters:

$$B(H) = \begin{cases} H & \text{normal leitend} \\ 0 & \text{supraleitend} \end{cases} \quad (8.3)$$

so dass für den Supraleiter und das normale Metall:

$$G_s(T, H) - G_s(T, 0) = 0 \quad \text{bzw.} \quad G_n(T, H) - G(T, 0) = -\frac{H^2}{8\pi} \quad (8.4)$$

Die Phasengrenze zwischen Metall und Supraleiter ist definiert durch  $G_s(T, H_c) = G_n(T, H_c)$  woraus folgt,

$$G_s(T, H) - G_n(T, H) = \frac{1}{8\pi}[H^2 - H_c^2(T)] \quad \text{und} \quad G_s(T, 0) - G_n(T, 0) = -\frac{1}{8\pi}H_c^2(T) \quad (8.5)$$

d.h. der supraleitende Zustand besitzt eine Kondensationsenergie, die durch das (thermodynamische) kritische Feld  $H_c(T)$  ausgedrückt werden kann. Die Temperaturabhängigkeit von  $H_c(T)$  ist näherungsweise

$$H_c(T) = H_c(0) \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right) \quad (8.6)$$

Es gelten gewisse Beziehungen mit thermodynamischen Messgrößen:

$$\left. \begin{array}{l} S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_H \\ C = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_H \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} S_s(T, H) - S_n(T, H) = \frac{1}{4\pi} H_c(T) \frac{dH_c(T)}{dT} \\ C_s(T, H) - C_n(T, H) = \frac{1}{4\pi} T \left[ \left( \frac{dH_c}{dT} \right)^2 + H_c \frac{d^2 H_c}{dT^2} \right] \end{array} \right. \quad (8.7)$$

Daraus lesen wir ab, dass der Phasenübergang ist zweiter Ordnung bei  $T = T_c$  und  $T_0$  wo es keine latente Wärme gibt ( $S_s = S_n$ ). Dazwischen ist der Übergang am kritischen Feld von erster Ordnung. Der Sprung der spezifischen Wärme bei  $T_c$  ist

$$C_s(T_c) - C_n(T_c) = \frac{1}{4\pi} T_c \left( \frac{dH_c}{dT} \right)_{T=T_c}^2 = \frac{H_c^2(0)}{\pi T_c} \quad (8.8)$$

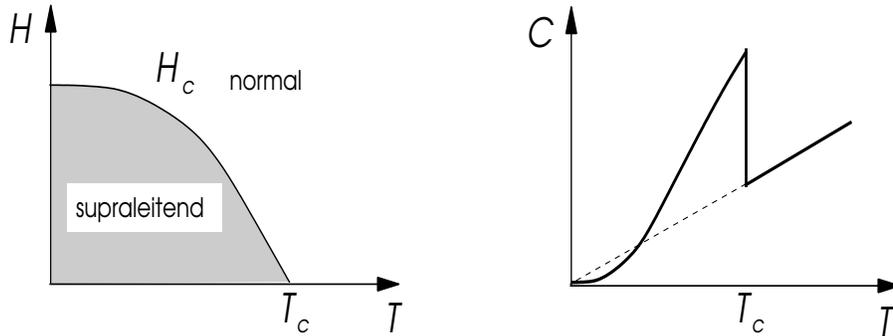


Abb.8.2

## 8.1 London-Theorie

Londons Theorie (1935) ist eine phänomenologische Beschreibung des Meissner-Ochsenfeld-Effektes. Sie basiert auf folgenden Voraussetzungen:

1. Es gibt im Supraleiter normaleitende und supraleitende Elektronen, deren Dichten  $n$  bzw.  $n_s$  zusammen die Gesamtdichte der Elektronen ergibt:  $n_0 = n + n_s$
2. Die supraleitenden Elektronen bilden eine ideale inkompressible Flüssigkeit mit einem Geschwindigkeitsfeld  $\vec{v}(\vec{r}, t)$  und  $\vec{\nabla} \cdot \vec{v}(\vec{r}, t) = 0$ . Der dissipationsfreie Suprastrom ist folglich definiert als

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = n_s e \vec{v}(\vec{r}, t) \quad (8.9)$$

3. Wir führen die Vektorvariable  $\vec{w}(\vec{r}, t)$  ein:<sup>1</sup>

$$\vec{w}(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \times \vec{v}(\vec{r}, t) + \frac{e}{mc} \vec{B}(\vec{r}, t) \quad (8.14)$$

und verlangen als Bedingung, dass  $\vec{w}(\vec{r}, t) = 0$  zu allen Zeiten und überall im Supraleiter.

Hier entspricht  $\vec{w}(\vec{r}, t)$  dem Wirbelfeld, das wir in der Hydrodynamik idealer inkompressibler Fluida finden. Damit wollen wir nun einige Konsequenzen für den Supraleitungszustand herleiten.

### 8.1.1 Abschirmung - London-Gleichung

Wir kombinieren nun (8.14) und die Maxwell-Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} \vec{B} &= -\frac{mc}{e} \vec{\nabla} \times \vec{v} \\ \vec{\nabla} \times \vec{B} &= \frac{4\pi}{c} \vec{j} = \frac{4\pi en_s}{c} \vec{v} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{B}) = -\vec{\nabla}^2 \vec{B} = \frac{4\pi en_s}{c} \vec{\nabla} \times \vec{v} = -\frac{4\pi e^2 n_s}{mc^2} \vec{B} \quad (8.15)$$

Dies ergibt die berühmte London-Gleichung

$$\vec{\nabla}^2 \vec{B} = \lambda^{-2} \vec{B} \quad \text{mit} \quad \lambda^{-2} = \frac{4\pi e^2 n_s}{mc^2} = \frac{\omega_p^2 n_s}{c^2 n_0}. \quad (8.16)$$

Diese Gleichung beschreibt den Abschirmeffekt des Supraleiters für ein homogenes magnetisches Feld. Betrachte als Beispiel eines supraleitenden Halbraums ( $x > 0$ ). Ein äusseres magnetisches Feld wird entlang der  $z$ -Achse angelegt:  $\vec{B} = (0, 0, B_0)$ . Dann reduziert sich obige Gleichung im Supraleiter zu

$$\frac{d^2 B_z}{dx^2} - \Theta(x) \lambda^{-2} B_z = 0 \quad \Rightarrow \quad B_z(x) = \begin{cases} B_0 & x < 0 \\ B_0 e^{-x/\lambda} & x > 0 \end{cases} \quad (8.17)$$

<sup>1</sup>Um ein Verständnis von  $\vec{w}$  zu erhalten, betrachte die Bewegungsgleichung des Geschwindigkeitsfeld

$$\begin{aligned} \frac{D\vec{v}}{Dt} &= \frac{e}{m} \left[ \vec{E} + \frac{1}{c} \{ \vec{v} \times \vec{B} \} \right] \\ &= \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \vec{v} = \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{\nabla} \frac{\vec{v}^2}{2} - \vec{v} \times (\vec{\nabla} \times \vec{v}) \end{aligned} \quad (8.10)$$

Daraus folgt nach einfacher Umformung:

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{\nabla} \frac{\vec{v}^2}{2} = \frac{e}{m} \vec{E} + \vec{v} \times \left[ \vec{\nabla} \times \vec{v} + \frac{e}{mc} \vec{B} \right] = \frac{e}{m} \vec{E} + \vec{v} \times \vec{w} \quad (8.11)$$

Unter Verwendung der Maxwell-Gleichung  $\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$  erhalten wir

$$\frac{\partial \vec{w}}{\partial t} = \vec{\nabla} \times \{ \vec{v} \times \vec{w} \} \quad (8.12)$$

was der Helmholtz'schen Wirbelgleichung entspricht. Während bei Helmholtz  $\vec{w} = \vec{\nabla} \times \vec{v}$ , kommt hier noch das Magnetfeld hinzu. Falls  $\vec{w} = 0$ , dann bleibt dies für alle Zeiten so. Beim Supraleiter geht London davon aus, dass "unter allen Umständen"  $\vec{w} = 0$  erfüllt ist (Postulat ähnlich wie Bohrs Postulate). Beachte, dass auch gilt

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{\nabla} \frac{\vec{v}^2}{2} = \frac{e}{m} \vec{E} \quad (8.13)$$

was der Bernoulli-Gleichung der Hydrodynamik idealer inkompressibler Fluida entspricht.

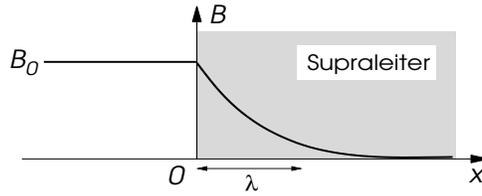


Abb.8.3

### 8.1.2 Persistente Ströme

Eine andere Konsequenz des London'schen Postulats ist die Erhaltung des magnetischen Flusses in einem mehrfach zusammenhängenden Supraleiter.

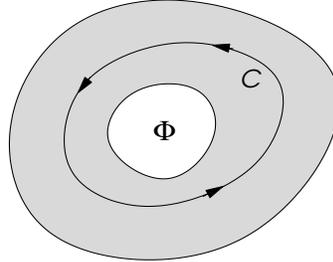


Abb.8.4

Wir betrachten einen nicht kontrahierbaren Pfad  $C$  im Supraleiters, der eine Fläche  $F$  definiert. Das Integral von  $\vec{w}$  über diese Fläche ergibt:

$$\int_F d\vec{S} \cdot \vec{w} = \int_F d\vec{S} \cdot \left\{ \vec{B} + \frac{mc}{e} \vec{\nabla} \times \vec{v} \right\} = \oint_C d\vec{s} \cdot \left\{ \vec{A} + \frac{mc}{e} \vec{v} \right\}. \quad (8.18)$$

Man beachte, dass ausserhalb des supraleitenden Bereiches  $\vec{w}$  nicht verschwindet, wenn ein magnetisches Feld vorhanden ist. Betrachten wir einen Pfad  $C$  tief innerhalb des Supraleiters, wo kein Magnetfeld vorhanden ist, d.h.  $\vec{v} = 0$  entlang von  $C$ , dann folgt, dass

$$\int_F d\vec{S} \cdot \vec{w} == \oint_C d\vec{s} \cdot \vec{A} = \Phi \quad (8.19)$$

der eingeschlossene magnetische Fluss ist, der sich nicht in der Zeit nicht ändert. Da  $\vec{w}$  erhalten ist, ist der magnetische Fluss, der durch einen Supraleiter eingeschlossen wird, auch erhalten. Die Konsequenz ist ein persistenter Strom, d.h. um den Fluss aufrecht zu erhalten, muss permanent ein Strom um das Loch fließen. Offensichtlich kann ein solcher Strom nicht dissipativ sein.<sup>2</sup> Die Voraussetzung 1, dass es normal- und supraleitende Elektronen gibt, geht auf das Zweiflüssigkeiten-Modell von Casimir und Gorter (1934) zurück, in deren Theorie

$$n_s(T) = n_0 \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^4 \right] \quad (8.23)$$

<sup>2</sup>Eine weitere Eigenschaft, die nicht direkt aus der London'schen Formulierung folgt, ist die Quantisierung des eingeschlossenen Stromes. Man könnte in folgender Weise argumentieren:

$$\Phi = \frac{c}{e} \oint_C d\vec{s} \cdot \left\{ m\vec{v} + \frac{e}{c} \vec{A} \right\} = \frac{c}{e} \oint_C d\vec{s} \cdot \vec{p} \quad (8.20)$$

wobei  $\vec{p}$  der kanonische Impuls darstellt. Wenn wir nun Bohr-Sommer-Quantisierung für diese supraleitenden Elektronen annehmen, dann ergibt sich

$$\Phi = \frac{c}{e} hn \quad \text{mit} \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (8.21)$$

Dies ist nicht ganz richtig, denn es gilt wie wir später sehen werden

$$\Phi = \frac{hc}{2e} n = \Phi_0 n \quad \text{wobei} \quad \Phi_0 = 2 \times 10^{-7} \text{Gauss cm}^2. \quad (8.22)$$

Damit besitzen wir eine wenigstens qualitativ gute Beschreibung für das Verhalten als Funktion der Temperatur. Was jedoch immer noch offen bleibt, ist die Frage, was das inkompressible ideale Fluidum ist, das die Supraleitung ausmacht.

## 8.2 Ginzburg-Landau-Theorie

Die Ginzburg-Landau-Theorie (1950) ist eine weitere phänomenologische Beschreibung der Supraleitung und basiert auf der Landau'schen Theorie der Phasenübergänge zweiter Ordnung, wie wir sie schon beim Magnetismus diskutiert hatten. Der wichtige Punkt liegt in der Identifikation eines geeigneten Ordnungsparameters, der die Symmetriebrechung beim Phasenübergang beschreibt, und in der "geordneten Phase unterhalb der kritischen Temperatur kontinuierlich von null anwächst.

### 8.2.1 Ordnungsparameter

Supraleitung ist eine geordnete Phase, die spontane eine Symmetrie bricht. Während beim Magnetismus die geordneten magnetischen Momente sich unmittelbar als Ordnungsparameter anbieten, ist bei der Supraleitung die Sache nicht offensichtlich. Daher beginnen wir mit einem weiteren Postulat: Der Ordnungsparameter der Supraleitung ist eine komplexe makroskopische Wellenfunktion  $\Psi(\vec{r})$ , die den supraleitenden Zustand an jedem Punkt eindeutig beschreibt. Eine einfache Interpretation ist, dass das Betragsquadrat der lokalen Dichte der supraleitenden Elektronen entspricht:

$$|\Psi(\vec{r})|^2 = \gamma n_s(\vec{r}), \quad (8.24)$$

wobei  $\gamma$  ein Proportionalitätsfaktor ist, der sich aus dem mikroskopischen Verständnis ergibt. Die Beschreibung des Gleichgewichtszustandes des Supraleiters wird durch das Ginzburg-Landau-Funktional der freien Energie gegeben. Wir beschränken uns auf den Bereich in der unmittelbaren Nähe des Phasenübergangs. Dann lässt sich die freie Energie entwickeln als

$$F[\Psi, \vec{A}; T] = F_n(T) + \int dV \left[ a(T)|\Psi(\vec{r})|^2 + \frac{b}{2}|\Psi(\vec{r})|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left\{ \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e^*}{c} \vec{A}(\vec{r}) \right\} \Psi(\vec{r}) \right|^2 + \frac{\left\{ \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}) \right\}^2}{8\pi} \right], \quad (8.25)$$

wobei  $a(T) = a'(T - T_c)$  und  $a', b, m^*, e^* > 0$  reelle Parameter sind. Dieses Funktional ist ein Skalar unter allen Symmetrie-Eigenschaften, Rotationen, Zeitumkehr und insbesondere  $U(1)$ -Eichtransformationen. Letztere ergeben, dass

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}) &\longrightarrow \Psi(\vec{r})' = \Psi(\vec{r}) e^{i\chi(\vec{r})} \\ \vec{A}(\vec{r}) &\longrightarrow \vec{A}(\vec{r})' = \vec{A}(\vec{r}) + \frac{\hbar c}{e^*} \vec{\nabla} \chi(\vec{r}) \end{aligned} \quad (8.26)$$

Damit sind nur gerade Potenzen von  $\Psi$  möglich und der Gradiententerm, der Effekte räumlicher Abhängigkeit beschreiben soll, muss auch eichinvariant formuliert werden, d.h. es gibt eine minimale Kopplung zwischen  $\Psi$  und  $\vec{A}$ . Der letzte Term beschreibt die magnetische Feldenergie.

## 8.2.2 Ginzburg-Landau-Gleichungen

Der Gleichgewichtszustand für gegebene Temperatur und gegebenes äusseres Magnetfeld wird durch variationelle Ableitung der freien Energie erhalten:

$$\frac{1}{2m^*} \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e^*}{c} \vec{A} \right)^2 \Psi + a\Psi + b|\Psi|^2\Psi = 0 \quad (8.27)$$

$$\frac{c}{4\pi} \vec{\nabla} \times \vec{B} = \frac{e^* \hbar}{2m^* i} \left\{ \Psi^* \vec{\nabla} \Psi - \Psi \vec{\nabla} \Psi^* \right\} - \frac{e^{*2}}{m^* c} |\Psi|^2 \vec{A}$$

mit  $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$ . Die Randbedingungen sind

$$\vec{n} \cdot \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e^*}{c} \vec{A} \right) \Psi \Big|_{Rand} = 0 \quad (8.28)$$

$$\vec{n} \times (\vec{B} - \vec{H}) \Big|_{Rand} = 0$$

wobei  $\vec{H}$  das äussere Feld und  $\vec{n}$  der Randnormalvektor ist. Wir betrachten nun einige einfache Situationen:

1) Uniforme Supraleitung ohne Magnetfeld:

$$|\Psi(\vec{r}, T)|^2 = \begin{cases} 0 & T > T_c \\ -\frac{a(T)}{b} & T < T_c \end{cases} \quad (8.29)$$

Das bedeutet, dass  $\Psi$  nur unterhalb von  $T_c$  endlich ist. Die freie Energie des homogenen Supraleiters kann nun mit dem thermodynamischen kritischen Feld in Verbindung gebracht werden. Durch Einsetzen der obigen Lösung erhalten wir nämlich

$$F(T, 0) = F_n(T, 0) - \frac{1}{8\pi} H_c(T)^2 = F_n(T, 0) - \frac{a(T)^2}{2b} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{8\pi} H_c(T)^2 = \frac{a(T)^2}{2b} \quad (8.30)$$

Wir sehen für beide

$$n_s(T), \quad H_c(T) \propto T_c - T \quad (8.31)$$

in der Nähe von  $T_c$ , was mit den Näherungen des vorhergehenden Abschnittes übereinstimmt.

2) Räumlich veränderlicher Ordnungsparameter ohne Magnetfeld: Der Ordnungsparameter sei bei  $\Psi(x=0) = 0$  und bei  $\Psi(x \rightarrow \infty) = \Psi(x \rightarrow \infty)^* = \sqrt{-a(T)/b}$ . Die Gleichung, die dies beschreibt ist

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) + a\Psi(x) + b\Psi(x)^3 = 0 \quad (8.32)$$

mit

$$f(x) = \sqrt{\frac{b}{-a}} \Psi(x) \quad \Rightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{2m^* a} f''(x) - f(x) + f^3(x) = 0 \quad (8.33)$$

Dies ist Differentialgleichung der dimensionslosen Funktion  $f(x)$ , wobei der Vorfaktor der zweifachen Ableitung eine charakteristische Länge  $\xi$  definiert:

$$\xi(T) = \frac{\hbar}{\sqrt{2m^* a'(T_c - T)}} \quad (8.34)$$

ist die sogenannte Kohärenzlänge. Mit den Randbedingungen bei  $x=0$  und  $x \rightarrow \infty$ , finden wir die Lösung

$$f(x) = \tanh \left( \frac{x}{\xi \sqrt{2}} \right) \quad (8.35)$$

woraus wir schliessen, dass  $\xi$  die Längenskala ist, auf der Ordnungsparameter variiert.

3) Uniformes äusseres Magnetfeld und konstanter Ordnungsparameter: Aus der zweiten Ginzburg-Landau-Gleichung lässt sich mittels der Maxwell-Gleichungen der Suprastrom definieren:

$$\vec{j}(\vec{r}) = \frac{e^* \hbar}{2m^* i} \left\{ \Psi^* \vec{\nabla} \Psi - \Psi \vec{\nabla} \Psi^* \right\} - \frac{e^{*2}}{m^* c} |\Psi|^2 \vec{A} \quad (8.36)$$

Dieser hat dieselbe Form, wie der Wahrscheinlichkeitsstrom in der Quantenmechanik, wenn wir  $\Psi$  als Einteilchenwellenfunktion auffassen. Nun ist  $\Psi(\vec{r}) = \sqrt{-a/b}$  konstant, so dass der erste Term wegfällt. Aus der zweiten Maxwell-Gleichung ergibt sich nach Anwendung von  $\vec{\nabla} \times$  die London-Gleichung

$$\vec{\nabla}^2 \vec{B} = \frac{4\pi e^{*2}}{m^* c^2} |\Psi(\vec{r})|^2 \vec{B} = \lambda^{-2} \vec{B} \quad (8.37)$$

woraus mit (8.24) folgt, dass

$$\frac{4\pi e^{*2}}{m^* c^2} \gamma n_s = \frac{4\pi e^2}{m c^2} n_s \quad (8.38)$$

Es wird sich in der mikroskopischen Theorie zeigen, dass

$$\gamma e^* = e \quad \text{und} \quad \gamma m^* = m \quad \text{mit} \quad \gamma = 1/2 \quad (8.39)$$

d.h. die makroskopische Wellenfunktion beschreibt ein Kondensat von Elektronpaaren.<sup>3</sup>

### 8.2.3 Flussquantisierung

Wir untersuchen nun noch einmal die Erhaltung des magnetischen Flusses in einem mehrfach zusammenhängenden Gebiet (siehe Abb. 8.4). Dazu schreiben wir den Ordnungsparameter als

$$\Psi(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})| e^{i\phi(\vec{r})}. \quad (8.40)$$

Beachte, dass der Ordnungsparameter einwertig ist. Wir erhalten für den Strom

$$\vec{j}(\vec{r}) = \frac{e\hbar}{m} |\Psi(\vec{r})|^2 \vec{\nabla} \phi(\vec{r}) - \frac{2e^2}{m c} |\Psi(\vec{r})|^2 \vec{A}(\vec{r}) \quad (8.41)$$

Daraus leiten wir nun auf dem Pfad  $C$  folgendes Integral her

$$\oint_C d\vec{s} \cdot \vec{A} + \frac{m c}{2e^2} \oint_C d\vec{s} \cdot \frac{\vec{j}}{|\Psi|^2} = \frac{\hbar c}{2e} \oint_C d\vec{s} \cdot \vec{\nabla} \phi \quad (8.42)$$

Falls  $C$  tief im Innern des Supraleiters liegt, können wir davon ausgehen, dass  $\vec{j} = 0$  und es folgt

$$\Phi = \frac{\Phi_0}{2\pi} \oint_C d\vec{s} \cdot \vec{\nabla} \phi = \Phi_0 n \quad \text{mit} \quad \Phi_0 = \frac{\hbar c}{2e} \quad (8.43)$$

Dies bedeutet, dass der eingeschlossene Fluss quantisiert ist (innerhalb eines Pfades, auf dem der Strom verschwindet). Damit ist der zirkuläre Strom, der den Fluss erzeugt persistent - dissipationsfrei. Beachte, dass die Energie eines solchen Flusses gegeben ist durch

$$E = \frac{\Phi^2}{2L} = \frac{\Phi_0^2}{2L} n^2 \quad (8.44)$$

wobei  $L$  die Selbstinduktivität des Supraleiters ist (geometrische Grösse). Somit sind alle Zustände endlichen Flusses metastabil. Diese Zustände können im Prinzip zerfallen, aber die Energiebarrieren zwischen den Zuständen können so hoch sein, dass ein Zerfall nur auf sehr langer Zeitskala zustande kommt. Solche Zerfälle werden "phase slips" genannt, d.h. die Phase verliert abrupt an Windungszahl. Solche Prozesse können in sehr dünnen supraleitenden Drähten beobachtet werden.

<sup>3</sup>Beachte, dass der Mechanismus, der zum Meissner-Ochsenfeld-Effekt und zur London'schen Abschirmung führt, dem Anderson-Higgs-Mechanismus entspricht, den man auch aus der Hochenergie-Physik kennt. Die Kondensation eines Bosonischen Feldes, dass an ein Eichfeld koppelt, erzeugt für das betreffende Eichfeld eine Masse. Dies bedeutet eine endliche Reichweite für die Wechselwirkung, die durch das Feld mediiert wird.

## 8.3 Zwei Typen von Supraleitern - die gemischte Phase

### 8.3.1 Oberes kritisches Feld

Wir haben anfangs gesehen, dass der Meissner-Ochsenfeld-Effekt die Existenz eines kritischen Felds impliziert. Der Wechsel zwischen supraleitendem und normalem Zustand findet mittels eines Phasenübergangs erster Ordnung statt. Dies bedeutet innerhalb der Ginzburg-Landau-Beschreibung, dass der Ordnungsparameter abrupt von Null auf einen endlichen Wert springt. Wir untersuchen nun die Bedingung für das kontinuierliche Auftreten des Ordnungsparameters in einem uniformen magnetischen Feld. Ein solcher Übergang kann als Instabilität des Normalleiters gegen das Erscheinen eines kleinen Ordnungsparameters betrachtet werden. Damit ist die Instabilitätsbedingung gegeben durch die Ginzburg-Landau-Gleichungen, ohne höhere Potenzen des Ordnungsparameters:

$$\frac{1}{2m^*} \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e^*}{c} \vec{A} \right) \Psi(\vec{r})^2 + a \Psi(\vec{r}) = 0 \quad (8.45)$$

Dies Gleichung hat die Form der stationären Schrödinger-Gleichung für ein geladenes Teilchen im uniformen Magnetfeld ( $\vec{\nabla} \times \vec{B} = 0$ ), wobei wir annehmen, dass  $\vec{B} = (0, 0, H)$ . Dabei spielt  $-a$  die Rolle der Energie. Die Instabilität wird nun durch die Lösung dieser Eigenwertgleichung bestimmt und der Eigenwert, der die höchste Übergangstemperatur ergibt, entspricht der physikalischen Instabilität des Normalleiters. Die Lösung dieser Gleichung hatten wir im Abschnitt 3.4 schon betrachtet und wir finden für die Energieeigenwerte bei einem Feld parallel zur  $z$ -Achse,

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} + \frac{e^* H}{m^* c} \left( n + \frac{1}{2} \right) = -a'(T - T_c) \quad (8.46)$$

Offensichtlich ist das höchste  $T_c(H)$  bei gegebenem Feld oder umgekehrt das höchste Magnetfeld  $H_{c2}(T)$  bei gegebener Temperatur durch den "Grundzustand" bestimmt:

$$a'(T - T_c) = -\frac{e^* H}{2m^* c} \quad \Rightarrow \quad H_{c2}(T) = \frac{2m^* c}{e^*} a'(T_c - T) \quad (8.47)$$

Wir verwenden nun einige bekannt Grössen, um  $H_{c2}$  auszudrücken:

$$H_c(T) = \sqrt{\frac{4\pi}{b}} a'(T_c - T), \quad \xi(T) = \frac{\hbar}{\sqrt{2m^* a'(T_c - T)}}, \quad \lambda(T) = \sqrt{\frac{m^* c^2}{4\pi e^{*2} a'(T_c - T)}} \quad (8.48)$$

Daraus kombinieren wir

$$H_{c2}(T) = \kappa \sqrt{2} H_c(T) \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{\lambda}{\xi} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{m^* c}{e^* \hbar} \quad (8.49)$$

$\kappa$  ist das Verhältnis der beiden Längenskalen, die wir kennengelernt hatten und heisst Ginzburg-Landau-Parameter.

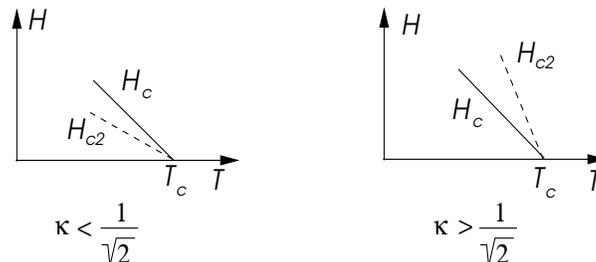


Abb.8.5

Dieses Resultat zeigt, dass abhängig von  $\kappa$  verschiedene Instabilität auftreten. Falls  $H_c > H_{c2}$  wird der Phasenübergang erster Ordnung sein in einen uniformen supraleitenden Zustand. Für  $H_c < H_{c2}$  ist der Übergang kontinuierlich mit einem räumlich modulierten Ordnungsparameter. Den ersteren nennt man Typ-I- und den letzteren Typ-II-Supraleiter.

$$\begin{aligned} \kappa < \frac{1}{\sqrt{2}} & \text{ Typ I} \\ \kappa > \frac{1}{\sqrt{2}} & \text{ Typ II} \end{aligned} \tag{8.50}$$

Im Typ-I-Supraleiter wird das magnetische Feld beim Eintritt in die supraleitende Phase vollständig (bis auf die Oberflächeneindringtiefe) ausgestossen. Für den Typ-II-Supraleiter hingegen bleibt das magnetische Feld im Supraleiter in Form von sogenannten Flussschläuchen. Dies sind Supraströmwirbel, die ein Gitter bilden und je ein Flussquantum  $\Phi_0$  einschliessen.

### 8.3.2 Der Wirbel und das untere kritische Feld

Die Wirbel, die in Typ-II-Supraleitern die magnetischen Flusslinien erzeugen, sind linienförmige Singularitäten des Ordnungsparameters, um die herum die Phase des Ordnungsparameters windet. Nehmen wir eine einzelne gerade Flusslinie durch den Ursprung parallel zur  $z$ -Achse an, dann können wir den Ordnungsparameter ansetzen als

$$\psi(\vec{r}) = \sqrt{\frac{-a}{b}} f(r) e^{in\theta} \tag{8.51}$$

wobei  $r$  den Radius in Zylinderkoordinaten und  $\theta$  den entsprechenden Winkel bezeichnet, während keine  $z$ -Abhängigkeit vorliegt. Die Funktion  $f$  ist reell, und  $n$  nennen wir Windungszahl, da die Phase des Ordnungsparameter bei einem Umlauf um die  $z$ -Achse um  $2\pi n$  ändert. Der Ordnungsparameter ist also einwertig. Da bei  $r = 0$  jedoch der Ordnungsparameter nicht mehr eindeutig festgelegt werden kann, wenn  $n \neq 0$ , muss  $f(0) = 0$  sein. Für  $n = 1$ , dem energetisch stabilsten Wirbel, ist  $f$  näherungsweise durch

$$f(r) = \tanh(r/\xi) \tag{8.52}$$

gegeben. Wir können damit den Strom ausrechnen. Es ist leicht zu sehen, dass es hier nur eine azimutale Komponente gibt:

$$j_\theta(r) = \frac{e\hbar}{2mcr} \{ \psi * \partial_\theta \psi - \psi \partial_\theta \psi^* \} - \frac{2e^2}{mc} |\psi|^2 A_\theta = \frac{e\hbar}{mcr} |\psi(r)|^2 - \frac{2e^2}{mc} |\psi(r)|^2 A_\theta(r) \tag{8.53}$$

Zunächst betrachten wir den Limit  $r \rightarrow \infty$ , wo der Suprastrom verschwinden sollte. Damit ergibt sich asymptotisch, dass

$$A_\theta(r) = \frac{\hbar c}{2e r} \quad \Rightarrow \quad \Phi = \oint d\vec{s} \cdot \vec{A} = \int_0^{2\pi} d\theta A_\theta(r) r = \frac{\hbar c}{2e} = \Phi_0 \tag{8.54}$$

wobei wir den Fluss in einem konzentrischen Kreis um die  $z$ -Achse bei beliebigem, aber grossem  $r$  betrachten. Der Fluss, der in diesem Wirbel eingeschlossen wird, ist gerade ein Flussquantum. Nun betrachten wir die Maxwell-Gleichung  $\vec{\nabla} \times \vec{B} = \frac{4\pi}{c} \vec{j}$ :

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{B}) = \frac{4\pi}{c} \hat{z} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right\} j_\theta = -\lambda^{-2} \vec{B} + \frac{4\pi e\hbar}{mc} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} |\psi(r)|^2 \tag{8.55}$$

Der zweite Term auf der rechten Seite bezeichnet die Wirbeldichte, die im Wesentlichen auf den Radius  $\xi$  konzentriert ist. Im Grenzfall  $\xi \ll \lambda$  lässt sich folgende Näherung durchführen:

$$\left[ -\lambda^2 \vec{\nabla}^2 + 1 \right] \vec{B} = \hat{z} \Phi_0 \delta^{(2)}(r) \tag{8.56}$$

d.h. die Wirbeldichte funktioniert als gut konzentrierter Quellenterm für die London-Gleichung. Wir nähern sie hier durch eine Deltafunktion. Das Magnetfeld zeigt aus Symmetrie-Gründen in die  $z$ -Richtung. Die Lösung ist gegeben durch die MacDonaldis-Funktion:

$$B_z(r) = \frac{\Phi_0}{2\pi\lambda^2} K_0\left(\frac{r}{\lambda}\right) = \frac{\Phi_0}{2\pi\lambda^2} \times \begin{cases} \sqrt{\frac{\pi\lambda}{2r}} e^{-r/\lambda} & r \gg \lambda \\ \ln\left(\frac{\lambda}{r}\right) & r \ll \lambda \end{cases} \quad (8.57)$$

Die logarithmische Divergenz des Feldes bei kleinen  $r$  ist ein Artefakt der Deltafunktion. Für  $r < \xi$  gilt unsere Näherung nicht mehr. Das Feld wird für  $r < \xi$  mehr oder weniger konstant sein:

$$B_z(0) \approx \frac{\Phi_0}{2\pi\lambda^2} \ln\kappa \quad (8.58)$$

Wir können nun die Energie dieser Flusslinie berechnen. Für  $\kappa \gg 1$  kommt der überwiegende Beitrag vom Feld. Die Unterdrückung des Ordnungsparameters bei  $r = 0$  gibt eine sogenannte "core-Energie", die nicht ins Gewicht fällt. Die Linienenergie pro Längeneinheit bestimmt sich durch die freie Energie des Feldes im Supraleiter:

$$\epsilon_l = \frac{1}{8\pi} \int d^2r [\vec{B}^2 + \lambda^2(\vec{\nabla} \times \vec{B})^2] = \frac{1}{8\pi} \int d^2r \vec{B} \underbrace{[\vec{B} - \lambda^2 \vec{\nabla}^2 \vec{B}]}_{\hat{z}\Phi_0\delta^{(2)}(r)} = \frac{\Phi_0^2}{(4\pi\lambda)^2} \ln\kappa \quad (8.59)$$

Dies ist die Energie pro Längeneinheit (entlang der  $z$ -Achse), die man aufwenden muss, um eine solche Wirbellinie zu erzeugen. Der Energieaufwand kann durch ein äusseres Feld kompensiert werden. Wir betrachten daher die freie Enthalpie pro Längeneinheit einer einzelnen Wirbellinie:

$$G_W(T, H) - G_{MO}(T, H) = F_W(T, H) - F_{MO}(T, H) - \int d^2r \frac{\vec{H} \cdot \vec{B}}{4\pi} = \epsilon_l - \frac{\Phi_0}{4\pi} H_z \quad (8.60)$$

wobei die Indizes  $W$  für Wirbel und  $MO$  für Meissner-Ochsenfeld-Phase (keine Feld im Innern) steht. Der Gleichgewichtszustand zwischen der Phase mit und ohne einem Wirbel definiert das untere kritische Feld  $H_{c1}(T)$ :

$$G_W(T, H_{c1}(T)) = G_{MO}(T, H_{c1}(T)) \quad \Rightarrow \quad H_{c1}(T) = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda^2} \ln\kappa. \quad (8.61)$$

Für äussere Felder  $H < H_{c1}$  ist der Supraleiter in der Lage das Magnetfeld abzuschirmen - wir sprechen von einer *Meissner-Ochsenfeld-Phase*. Übersteigt das Feld  $H_{c1}$  dringt magnetischer Fluss in Form von Flusslinien in den Supraleiter ein - dies ist die *gemischte Phase*. Die Flusslinien stossen sich gegenseitig ab und ordnen sich in einem regulären Gitter an. Das Gitter hat im Normalfall trianguläre Struktur.<sup>4</sup> Die Phasendiagramme der Typ-I- und Typ-II-Supraleiter sind im einfachsten Fall wie in Abb. 8.6 gegeben.

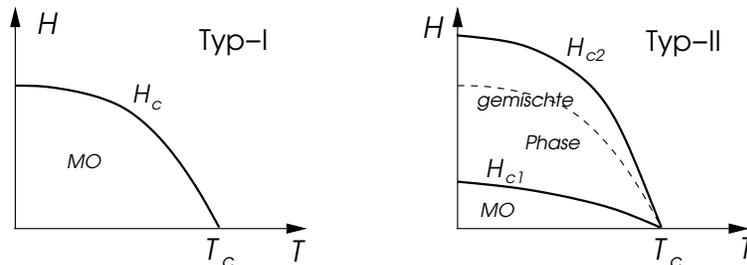


Abb. 8.6

<sup>4</sup>Die Situation kann jedoch sehr komplex werden, da die Wirbellinien sich wie elastische Fäden verhalten. Daher kann man von "Vortex Matter" sprechen, die sehr komplexes Verhalten aufweisen kann. Insbesondere spielt hier auch das Haften der Wirbellinien an Defekten des Materials eine wichtige Rolle. Einen sehr detaillierten Überblick gibt der Review-Artikel von G. Blatter et al, Rev. Mod. Phys. 66, 1125 (1994).

Auch die Magnetisierungskurve für gegebene Temperatur und steigendem Feld ist sehr unterschiedlich in den beiden Fällen. Beim Typ-I-Supraleiter ist der Supraleiter perfekt diamagnetisch und geht abrupt in den Normalzustand homogenem Feld im Innern über. Der Typ-II-Supraleiter lässt bei  $H_{c1}$  magnetischen Fluss ins Innere treten, und der Prozess des vollständigen Eindringens geschieht allmählich mit einer kontinuierlichen Unterdrückung der Supraleitung. Wenn die Wirbellinien im Gitter den Abstand von ungefähr einer Kohärenzlänge besitzen, gibt es im Wesentlichen nur die Wirbelzentren mit unterdrücktem Ordnungsparameter und die Supraleitung verschwindet.

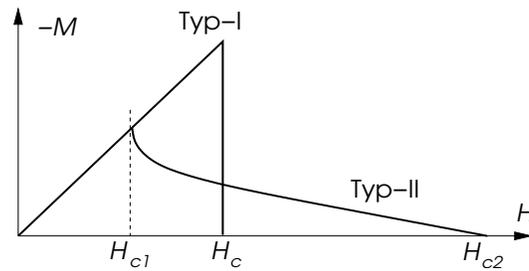


Abb.8.7