Physik der Kondensierten Materie 2

Rudolf Gross SS 2021 Teil 12 Vorlesungsstunde: 27.04.2021-2



Zusammenfassung: Teil 11a, 27.04.2021/1

• erzwungenen Schwingungen von Ionenkristallen, optisches Verhalten ($E_{ext} \neq 0$)

langwelliger Grenzfall: $\mathbf{q} \rightarrow 0$

$$\epsilon(\omega) \simeq \epsilon_{\text{stat}} \frac{\omega_L^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega}$$

optische Eigenschaften: $\tilde{n} = n + i\kappa = \sqrt{\tilde{\epsilon}}$ $n^2 - \kappa^2 = \epsilon_r$, $2n\kappa = \epsilon_i$

$$\epsilon_r < 0$$
 für $\omega_T < \omega < \omega_L$

$$\implies R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2} = 1$$

• Polaritonen

transversale em-Wellen können transversale optische Phononen anregen, falls q und ω passen

→ Gekoppelte Ausbreitung von Photon und Phonon
→ Polariton

$$q^{2} = \frac{\epsilon(\omega, q = 0)}{c^{2}} \omega^{2} = \frac{\epsilon_{\text{stat}}}{c^{2}} \frac{\omega_{L}^{2} - \omega^{2}}{\omega_{T}^{2} - \omega^{2}} \omega^{2}$$





Zusammenfassung: Teil 11b, 27.04.2021/1

Orientierungspolarisation

- partielle Ausrichtung von vorhandenen Dipolen durch ${f E}_{
 m ext}$
- $\quad {\rm für} \ p_{\rm dip} E_{\rm ext} \ll k_{\rm B} T \ {\rm gilt} \ E_{\rm lok} \simeq E_{\rm ext}$

(i) statisch:

$$\chi_{\rm dip}(0) = \frac{C}{T} \quad {\rm mit} \ C = \frac{n_v p_{\rm dip}^2}{3\epsilon_0 k_B}$$

Curie-Gesetz
$$(p_{dip}E_{ext} \ll k_BT)$$

(ii) dynamisch:









Kapitel 11

Dielektrische Eigenschaften

11.6 Dielektrische Eigenschaften von Metallen

- bisher: nur elektronische Polarisation von Isolatoren behandelt
 - voll gefüllte Bänder
 - ightarrow nur *Interbandübergänge* möglich
 - \rightarrow keine *Intrabandübergänge:* keine Umverlagerung von Elektronen innerhalb von Band
 - > gesamte Polarisation setzt sich aus elektronischer, ionischer und Orientierungspolarisation zusammen

- jetzt: zusätzlicher Beitrag zur elektronischen Polarisation durch freie Ladungsträger in Metallen und Halbleitern
 - > wichtig: freie Elektronen erfahren bei Auslenkung durch elektrisches Feld *keine Rückstellkraft*
 - > Wechselwirkung der Elektronen mit periodischem Gitter wird in effektive Masse gesteckt
 - \rightarrow freie Bandelektronen mit effektiver Masse m^{\star}



- Welchen zusätzlichen Beitrag zur dielektrischen Polarisation erhalten wir durch freie Leitungselektronen?
 - Annahmen:
 - wir betrachten wiederum Grenzfall q = 0, da Wellenvektor von em-Wellen sehr klein ist
 - wir betrachten Reaktion auf $\mathbf{E}_{\text{ext}}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$
 - Bewegungsgleichung:

$$m^{\star}\frac{d^{2}x}{dt^{2}} + \frac{m^{\star}}{\tau}\frac{dx}{dt} = (-e)E_{0}e^{-i\omega t}$$

(es fehlt Rückstellkraft $kx = m^* \omega_0^2 x$, die zu charakteristischer Frequenz ω_0 führt)

– Lösung:

$$x(t) = \frac{e}{m^{\star}} \frac{1}{\omega \left(\omega + \frac{i}{\tau}\right)} E_0 e^{-i\omega t}$$

resultierende Polarisation:

$$P_L(t) = n(-e)x(t) = -\frac{ne^2}{m^*} \frac{1}{\omega \left(\omega + \frac{i}{\tau}\right)} E_0 e^{-i\omega t} \quad (n = \text{Dichte der Leitungselektronen})$$

$$P_L(t) = \epsilon_0 \chi_L E_{\text{ext}}(t) \Rightarrow \chi_L = P_L / \epsilon_0 E_0 e^{-i\omega t}$$



Dielektrische Suszeptibilität der freien Leitungselektronen

$$\chi_L(\omega) = -\frac{ne^2}{\epsilon_0 m^*} \frac{1}{\omega \left(\omega + \frac{i}{\tau}\right)}$$

- gesamte Suszeptibilität eines Metalls = Summe der Beiträge von gebundenen (χ_{el}) und freien Elektronen (χ_L)

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi_{el}(\omega) + \chi_L(\omega) = \epsilon_{el}(\omega) + +\chi_L(\omega) \implies \epsilon(\omega) = \epsilon_{el}(\omega) \left[1 - \frac{ne^2}{\epsilon_0 \epsilon_{el}(\omega) m^*} \frac{1}{\omega \left(\omega + \frac{i}{\tau}\right)} \right]$$

$$\Rightarrow \epsilon(\omega) = \epsilon_{el}(\omega) \left[1 - \omega_p^2 \tau^2 \frac{1 - i/\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] \quad \text{mit Plasmafrequenz} \quad \omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 \epsilon_{el}(\omega) m^*}} = \sqrt{\frac{\sigma(0)}{\epsilon_0 \epsilon_{el}(\omega) \tau}}$$

$$\text{Drude-Leitfähigkeit } \sigma(0) = ne^2 \tau/m^*$$

- charakteristische Größenordnungen:
 - $\begin{array}{ll} & {\rm Metalle:} & n > 10^{22} \ {\rm cm}^{-3} \ \Rightarrow & \omega_p \ {\rm oberhalb} \ {\rm des} \ {\rm sichtbaren} \ {\rm Bereichs}, \ \tau \sim 10^{-14} {\rm s} \\ & {\rm Halbleiter:} & n \simeq 10^{18} \ {\rm cm}^{-3} \ \Rightarrow & \omega_p \simeq 5 \times 10^{13} \ {\rm s}^{-1} \end{array}$



Dielektrische Funktion von freiem Elektronengas: Real- und Imaginärteil

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_{\rm el}(\omega) \left[1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] = \epsilon_{\rm el}(\omega) \left[1 - \frac{\sigma(0)}{\epsilon_0 \epsilon_{\rm el}(\omega)\omega} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right]$$

$$\epsilon_i(\omega) = \epsilon_{\rm el}(\omega) \left[\frac{\omega_p^2}{\omega^2} \ \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right] = \epsilon_{\rm el}(\omega) \left[\frac{\sigma(0)}{\epsilon_0\epsilon_{\rm el}(\omega)\omega} \ \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} \right]$$

- Diskussion von interessanten Grenzfällen:
 - i. Niederfrequenter Bereich: $\omega \tau \ll 1$, $\sigma(0)/\epsilon_0 \epsilon_{\rm el}(\omega) \omega \gg 1$

 $\Rightarrow \epsilon_r \ll \epsilon_i \qquad \text{es gilt: } \tilde{n}^2 = n^2 + 2in\kappa - \kappa^2 = \epsilon_r + i\epsilon_i \quad \Rightarrow \quad n^2 - \kappa^2 = \epsilon_r \quad \text{und} \quad 2n\kappa = \epsilon_i \\ \text{da } \epsilon_r \text{ vernachlässigbar, } n^2 \simeq \kappa^2 \text{ und damit } 2n\kappa \simeq 2\kappa^2 \text{ bzw. } \kappa = \sqrt{\epsilon_i/2} \\ \Rightarrow n \simeq \kappa \simeq \sqrt{\frac{\sigma(0)}{2\epsilon_0 \omega}} \gg 1 \qquad R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2} \simeq \frac{2n^2 - 2n + 1}{2n^2 + 2n + 1} \simeq 1 - \frac{4n}{2n^2 + 2n + 1} \simeq 1 - \frac{2}{n} \\ \Rightarrow R \simeq 1 - 2\sqrt{\frac{2\epsilon_0 \omega}{\sigma(0)}} \qquad \text{Hagen-Rubens-Relation} \\ \text{Reflexionskoeffizient nahe bei 100\%} \end{cases}$



Dielektrische Funktion von freiem Elektronengas: Real- und Imaginärteil

$$\epsilon_{r}(\omega) = \epsilon_{\rm el}(\omega) \left[1 - \frac{\omega_{p}^{2}}{\omega^{2}} \frac{\omega^{2} \tau^{2}}{1 + \omega^{2} \tau^{2}} \right] = \epsilon_{\rm el}(\omega) \left[1 - \frac{\sigma(0)}{\epsilon_{0} \epsilon_{\rm el}(\omega) \omega} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^{2} \tau^{2}} \right] \qquad \epsilon_{i}(\omega) = \epsilon_{\rm el}(\omega) \left[\frac{\omega_{p}^{2}}{\omega^{2}} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^{2} \tau^{2}} \right] = \epsilon_{\rm el}(\omega) \left[\frac{\sigma(0)}{\epsilon_{0} \epsilon_{\rm el}(\omega) \omega} \frac{1}{1 + \omega^{2} \tau^{2}} \right]$$

- Diskussion von interessanten Grenzfällen:
 - ii. Relaxationsbereich: $\frac{1}{\tau} \ll \omega \ll \omega_p$

$$\begin{split} \epsilon_r(\omega) &\simeq \epsilon_{\rm el}(\omega) \left[1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right] \simeq -\epsilon_{\rm el}(\omega) \frac{\omega_p^2}{\omega^2} < 0 \\ \epsilon_i(\omega) &\simeq \epsilon_{\rm el}(\omega) \frac{\omega_p^2}{\omega^3 \tau}, \qquad |\epsilon_r| \gg \epsilon_i \end{split}$$

iii. Hochfrequenzbereich: $\omega \gg \omega_p$

$$\begin{split} \epsilon_r(\omega) &\simeq \epsilon_{\rm el}(\omega) \left[1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right] \simeq \epsilon_{\rm el}(\omega) > 0 \\ \epsilon_i(\omega) &\simeq \epsilon_{\rm el}(\omega) \frac{\omega_p^2}{\omega^3 \tau} \to 0 \end{split} \right] \end{split}$$

$$\tilde{n} = n + i\kappa \simeq i \sqrt{\epsilon_{\rm el}(\omega)} \,\omega_p \omega^{-1} \simeq i \sqrt{\sigma(0)/\epsilon_0 \tau} \,\omega^{-1}$$

 κ nimmt $\propto \omega^{-1}$ mit zunehmeder Frequenz ab und ist $\propto \sigma(0)$

$$n \propto \sqrt{\epsilon_{
m el}(\omega)} \to 1$$
 und damit $R \to 0$
 $\kappa \propto \epsilon_i(\omega) \to 0$

Metall wird transparent mit kleinem Absorptionskoeffizienten $K = \frac{\epsilon_i \omega}{nc} \propto \frac{\omega_p^2}{\omega^2 \tau c} \ll 1/\lambda$, der mit zunehmender Frequenz abnimmt



• Vereinfachter Verlauf der dielektrischen Funktion von freiem Elektronengas

für ω < ω_p ist ε_r < 0:
→ Metalle reflektieren stark, glänzen
→ κ nimmt mit zunehmeder Frequenz ab
für ω > ω_p ist ε_r > 0:
→ Metalle werden transparent
→ und haben kleinem Absorptionskoeffizienten



Experimentell gemessener Verlauf der dielektrischen Funktion von Metallen



- die Plasmakante $\omega = \omega_p$ vieler Metalle liegt oberhalb des sichtbaren Bereichs
 - ➔ Metalle reflektieren sichtbares Licht und erscheinen deshalb glänzend
- Detailstruktur kommt durch
 Überlagerung von Intra- mit
 Interband-Übergängen zustande



• Anwendung der starken Änderung des Reflexionsvermögens von Metallen und Halbleitern an der Plasmakante

Plasmafrequenz $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 \epsilon_{el}(\omega) m^*}}$ kann durch Variation der Ladungsträgerdichte eingestellt werden

- Kaltlichtlampe:
 - > Plasmafrequenz ω_p wird knapp unter den sichtbaren Bereich geschoben
 - → sichtbares Licht wird durchgelassen
 - → infrarotes Licht (Wärmestrahlung) wird reflektiert (z.B. bei Projektorlampen)
- Wärmedämmung bei Fensterglas:
 - > Fensterglas wird mit Metall beschichtet, dessen Plasmafrequenz ω_p unterhalb des sichtbaren Bereichs liegt
 - → sichtbares Licht/Tageslicht wird durchgelassen
 - → Wärmestrahlung (infrarotes Licht) wird reflektiert und kann deshalb nicht nach Außen entweichen
- Transparente, elektrisch leitende Metalle:
 - > Ladungsträgerdichte von Metall wird so weit abgesenkt, dass ω_p unterhalb des sichtbaren Bereichs liegt \rightarrow transparent
 - → Anwendung sind transparente Metallschichten in LCD-Displays
- Wichtiges Materialsystem:
 - > ITO: $(In_2O_3)_{0.9} \cdot (SnO_2)_{0.1}$ (teuer wegen hohem In-Anteil)



11.6.2 Longitudinale Plasmaschwingungen: Plasmonen

- Longitudinale Plasmaschwingungen sind longitudinale Eigenschwingungen des Elektronengases, Quanten dieser Eigenschwingung heißen Plasmonen
 - bereits diskutiert: Longitudinale Eigenschwingungen treten für $\epsilon(\omega) = 0$ auf
 - für Elektronengas erhalten wir longitudinale Eigenschwingungen deshalb für $\omega = \omega_p$
 - Anregung der longitudinalen Eigenschwingungen kann nicht durch transversale em-Wellen erfolgen
 Anregung durch Beschuss mit Elektronen

Intuitive Erklärung dafür, dass ω_p die Eigenfrequenz einer longitudinalen Plasmaschwingung ist:

- − freie Elektronen können gegen Metallionen schwingen:
 Schwingung um s nach oben → Oberflächenladung $ρ_A = n_V e s$
- resultierendes elektrisches Feld: $E = n_V es/\epsilon\epsilon_0$

(wir benutzen
$$\rho_A = \frac{Q}{A} = \frac{CU}{A} = \frac{\epsilon_{\rm el}\epsilon_0 A/d}{A} Ed = \epsilon_{\rm el}\epsilon_0 E$$
)

- rücktreibende Kraft: $F = (-e)E = -n_V e^2 s / \epsilon \epsilon_0$

- Bewegungsgleichung:
$$m^* \frac{d^2s}{dt^2} + \frac{n_V e^2}{\epsilon_{el}\epsilon_0} s = 0$$

harmonischer Oszillator mit Eigenfrequenz $\omega_p = \sqrt{n_V e^2/\epsilon_0 \epsilon_{\rm el} m^{\star}}$





11.6.2 Longitudinale Plasmaschwingungen: Plasmonen

- Energieverlust von Elektronen beim Durchgang durch dünne Metallfolie:
 - **→** Energieverlust durch Anregung von Plasmonen



Volumenplasmon-Energie und Plasmafrequenz einiger Metalle

Material	Li	Na	K	Mg	Cu	Ag	Zn	Al	Si	Ge
$\hbar\omega_{\rm p}~({\rm eV})$	7.12	5.71	3.72	10.6	7.5	3.9	10.1	15.3	16.6	16.2
$\omega_{\rm p}~(10^{15}~{ m 1/s})$	10.86	8.71	5.67	16.17	11.44	5.95	15.41	23.34	25.33	24.71

11.6.3 Transversale Plasmaschwingungen

- Anregung transversaler Plasmaschwingungen in Elektronengas durch elektromagnetische Wellen für $\omega > \omega_p$
 - für $\omega > \omega_p$ kann sich elektromagnetische Welle in Metall ausbreiten
 - falls Wellenzahl und Frequenz von em-Welle und transversaler Plasmaschwingung übereinstimmen, kommt es zu gekoppelter Ausbreitung (Hybridisierung)
 - → neue quantisierte Anregung: *Plasmon-Polariton*

Dispersionrelation in der Nähe von q = 0

- Verwenden der allgemeiner Dispersionsrelation für em-Wellen

$$q^{2} = \frac{1}{\overline{c}^{2}} \omega^{2} = \frac{\epsilon(\omega)}{c^{2}} \omega^{2}$$

$$q^{2} = \epsilon_{el}(\omega) \left[1 - \frac{\omega_{p}^{2}}{\omega^{2}}\right]$$

$$\varphi^{2} = \epsilon_{el}(\omega) \left[1 - \frac{\omega_{p}^{2}}{\omega^{2}}\right]$$

$$\omega(q) = \sqrt{\omega_{p}^{2} + \frac{c^{2}}{\epsilon_{el}}} q^{2}$$

Dispersionsrelation von em-Wellen in Metall

11.6.3 Transversale Plasmaschwingungen

• Dispersionsrelation von Plasmon-Polaritonen





11.6.4 Interbandübergänge

- - es resultiert komplexes Verhalten
 - wichtig:
 - indirekte Übergänge sind im Vergleich zu direkten Übergängen unwahrscheinlich (es wird Phonon benötigt)
 - > direkte Übergänge verlaufen quasi vertikal, da Impuls von Photon gering
 - Wahrscheinlichkeit von direkten Übergängen wird durch Matrixelemente und Zustandsdichten der Anfangs- und Endzustände bestimmt

kombinierte Zustandsdichte:

$$D_{if}(\hbar\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\hbar\omega = E_f - E_i} \frac{dS_{\hbar\omega}}{\left| \nabla_{\mathbf{k}} \left[E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k}) \right] \right|}$$

 $\rightarrow D_{if}(\hbar\omega)$ immer dort groß, wo die beteiligten Bänder parallel verlaufen



11.6.5 Exzitonen

- In Halbleitern führt die Wechselwirkung von Elektronen und Löchern zu gebundenen Paaren: Exzitonen
 - Berechnung der Bindungsenergie von Exzitonen mit Wasserstoff-Modell
 - > Coulomb-Wechselwirkung: $V(|\mathbf{r}_e \mathbf{r}_h|) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon|\mathbf{r}_e \mathbf{r}_h|}$
 - > Energieeigenwerte:

$$E_{n,K} = E_g - \frac{1}{2} \frac{\mu^* e^4}{(4\pi\epsilon_0 \epsilon)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e^* + m_h^*)}$$

entspricht Rydberg-Energie mit reduzierter Masse $\mu = \left(m_e^{\star^{-1}} + m_h^{\star^{-1}}\right)^{-1}$ Schwerpunktsbewegung des Exzitons mit Wellenvektor K





Zusammenfassung: Teil 12a, 27.04.2021/2

(ii) dynamisch: $\chi^r_{\rm dip}(\omega)$

(i) statisch:

Orientierungspolarisation

partielle Ausrichtung von vorhandenen Dipolen durch
$$\mathbf{E}_{ext}$$

(i) statisch: $\chi_{dip}(0) = \frac{C}{T}$ mit $C = n_v \frac{p_{dip}^2}{3\epsilon_0 k_B}$ *Curie-Gesetz*

$$\chi_{\rm dip}(0) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \qquad \chi_{\rm dip}^r(\omega) = \chi_{\rm dip}(0) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

1.0 $\chi_{dip}^{r}/\chi_{dip}(0)$ (0)^{dip} $\chi/^{0}$ $\chi^{i}_{din}/\chi_{din}(0)$. ₩ 0.2 0.01 0.1 10 1 100 ωτ

dielektrische Funktion von Metallen

 $\chi_{\rm dip}$



 $(p_{\rm dip}E\ll k_{\rm B}T)$

Debvesche

Formeln



Zusammenfassung: Teil 12b, 27.04.2021/2

Iongitudinale Plasmaschwingungen



- Anregung durch Beschuss mit geladenen Teilchen
- Plasmonen: Quanten der Plasmaschwingungen in Metallen

• transversale Plasmaschwingungen

- Anregung durch elektromagnetische Wellen
- **Plasmon-Polariton**: gekoppelte Plasma-Schwingung und elektromagnetische Welle

Dispersion von em-Welle:

$$e^2 = \frac{\epsilon_r(\omega)}{c^2} \omega^2$$

mit
$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_{\rm el}(\omega) \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right) \implies \omega^2 = \omega_p^2 + \frac{c^2}{\epsilon_r(\omega)} q^2$$

q

Beispiel: q = 0 **Mode** $\mathbf{E} = \frac{n_V e}{\epsilon \epsilon_0} \mathbf{s} \rightarrow \mathbf{r}$ ücktreibende Kraft: $\mathbf{F} = -e\mathbf{E} = -\frac{n_V e^2}{\epsilon \epsilon_0} \mathbf{s}$ DGL bei Vernachlässigung von Reibung: $m \frac{d^2 s}{dt^2} + \frac{n_V e^2}{\epsilon \epsilon_0} s = 0$ harmonischer Oszillator mit Eigenfrequenz: $\omega_p = \sqrt{\frac{n_V e^2}{\epsilon \epsilon_0 m}}$



Interbandübergänge

in Metallen und Halbleitern Überlagerung der Anregung von LT durch Intra- und Interbandübergänge → komplexes Verhalten (Beispiel: gebundene Elektron-Loch-Paare (Exzitonen) in Halbleitern)