

11 Dielektrische Eigenschaften

Wir haben bereits in Kapitel 9 das Verhalten von Kristallelektronen unter dem Einfluss äußerer Kräfte diskutiert. Dort haben wir uns im Wesentlichen auf die Beschreibung der Bewegung von einzelnen Kristallelektronen in Metallen unter der Wirkung einer äußeren Kraft beschränkt. In diesem Kapitel wollen wir unsere Diskussion auf die Beschreibung der Reaktion eines Festkörpers als Ganzem auf ein von außen wirkendes elektrisches Feld ausdehnen. Dadurch erhalten wir zum Beispiel eine Beschreibung der optischen Eigenschaften von Festkörpern, das heißt, wir werden verstehen, wieso ein Festkörper Licht absorbiert, reflektiert oder durchlässt.

Je nach Bedarf wird die Wechselwirkung eines Festkörpers mit einem elektromagnetischen Feld entweder *mikroskopisch* oder *makroskopisch* beschrieben. In einem mikroskopischen Bild sprechen wir zum Beispiel von der Absorption eines Photons und der damit verbundenen Anregung des Kristallgitters (z. B. Erzeugung von Phononen) oder des Elektronensystems (z. B. Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren). Im Rahmen einer makroskopischen Beschreibung auf der Basis der Maxwell-Gleichungen charakterisieren wir dagegen einen Festkörper mit einer Materialkonstante, ohne dass wir uns für die mikroskopischen Prozesse interessieren. Selbstverständlich besteht ein Zusammenhang zwischen mikroskopischer und makroskopischer Beschreibung. Eine Zielsetzung dieses Kapitels wird gerade sein, diesen Zusammenhang zwischen mikroskopischer und makroskopischer Beschreibung herzustellen.

Wir werden uns in diesem Kapitel nur mit der linearen Antwort von Festkörpern auf von außen wirkende elektromagnetische Felder beschränken. Es soll hier aber darauf hingewiesen werden, dass der Bereich der nicht-linearen Optik^{1,2} durch die Entwicklung leistungsfähiger Laser in den letzten Jahrzehnten stark an Bedeutung gewonnen hat. Die Diskussion nicht-linearer Effekte würde aber den Rahmen dieser Einführung in die Festkörperphysik sprengen.

Die Art und Weise, wie ein Festkörper auf den Einfluss eines elektrischen Feldes reagiert, hängt davon ab, wie frei sich Ladungen im Festkörper bewegen können. So liegen bei Metallen quasi freie Ladungen vor, die elektrische Felder auf einer sehr kurzen Längenskala abschirmen können. In Isolatoren sind die Ladungsträger dagegen gebunden und können nur über kleine Längenskalen gegenüber den Atomrümpfen verschoben werden. Dadurch baut sich eine elektrische Polarisation auf und elektrische Felder können selbst über große Längenskalen nicht abgeschirmt werden. Das Abschirmverhalten ändert sich natürlich mit der Frequenz des elektrischen Feldes. Aufgrund der Trägheit der Ladungsträger können diese

¹ Robert W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 3. Auflage, Academic Press, New York (2008).

² Shen, Yuen-Ron, *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley-Interscience (2002).

schnellen Feldänderungen nicht mehr folgen. Deshalb können selbst in Metallen hochfrequente Felder nicht mehr abgeschirmt werden. Wir sehen also, dass die Reaktion eines Festkörpers auf den Einfluss eines elektrischen Feldes sehr komplex sein kann und stark von den mit den spezifischen Materialeigenschaften verbundenen charakteristischen Längen- und Zeitskalen abhängen wird.

11.1 Makroskopische Elektrodynamik

11.1.1 Die dielektrische Funktion

11.1.1.1 Isolatoren

Wir betrachten zunächst einen Isolator. Hier erfahren Ladungen aufgrund der Wirkung eines elektrischen Feldes nur eine Verschiebung, die in einer endlichen Polarisation des Festkörpers resultiert, nicht aber in einer kontinuierlichen Bewegung, die sich in einer endlichen Leitfähigkeit ausdrücken würde. In einem isolierenden Medium induziert also eine elektromagnetische Welle mit elektrischem Feldvektor

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega) e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \quad (11.1.1)$$

eine Polarisation \mathbf{P} , die mit dem anregenden Feld durch einen symmetrischen Tensor 2. Stufe verknüpft ist:

$$P_i(\mathbf{r}', t') = \epsilon_0 \sum_j \int \chi_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') E_j(\mathbf{r}, t) d^3 r dt. \quad (11.1.2)$$

Hierbei ist χ_{ij} der Tensor der *elektrischen Suszeptibilität*, $P_i(\mathbf{r}', t')$ die i -te Komponente des Polarisationsvektors, der aus dem im Festkörper induzierten Dipolmoment resultiert, und $\epsilon_0 = 8.854\,187\,817 \times 10^{-12} \text{ As/Vm}$ die elektrische Feldkonstante. Die *Polarisation* \mathbf{P} ist definiert als das *elektrische Dipolmoment* \mathbf{p}_{el} pro Volumen, d. h.

$$\mathbf{P} \equiv \frac{\mathbf{p}_{\text{el}}}{V}, \quad (11.1.3)$$

wobei das elektrische Dipolmoment \mathbf{p}_{el} allgemein gegeben ist durch

$$\mathbf{p}_{\text{el}} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i, \quad (11.1.4)$$

also durch das Produkt aus Ladung q_i und Ortsvektor \mathbf{r}_i dieser Ladung.

Falls Raum und Zeit homogen sind,³ hängt die Suszeptibilität nur von $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ und $|t - t'|$ ab und (11.1.2) vereinfacht sich zu

$$P_i(\mathbf{r}', t') = \epsilon_0 \sum_j \int \chi_{ij}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, t - t') E_j(\mathbf{r}, t) d^3 r dt. \quad (11.1.5)$$

³ Um den Raum als homogen anzunehmen, müssen alle mikroskopischen Größen über die Einheitszelle gemittelt werden, um Komplikationen mit lokalen Feldern zu vermeiden. Auf einer atomaren Skala oszillieren die Ladungsdichte ρ_{mikro} und das elektrostatische Potenzial ϕ_{mikro} bzw. $\mathbf{E}_{\text{mikro}} = -\nabla\phi_{\text{mikro}}$ schnell. Auf einer makroskopischen Skala ist dagegen $\rho_{\text{makro}} = 0$ und $\mathbf{E}_{\text{makro}} = 0$.

Wir können nun den Faltungssatz verwenden und (11.1.5) durch die Fourier-Transformierten von \mathbf{P} , χ und \mathbf{E} auszudrücken. Wir erhalten⁴

$$P_i(\mathbf{q}, \omega) = \epsilon_0 \sum_j \chi_{ij}(\mathbf{q}, \omega) E_j(\mathbf{q}, \omega). \quad (11.1.6)$$

Im Prinzip sind alle linearen dielektrischen Eigenschaften eines Festkörpers durch den komplexen elektrischen Suszeptibilitätstensor bestimmt.⁵ Falls $\chi_{ij}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, t - t')$ reell ist, impliziert dies $\chi_{ij}(\mathbf{q}, \omega) = \chi_{ij}^*(-\mathbf{q}, -\omega)$. Gehen wir über den Bereich der linearen Antwort hinaus, so müssen wir in (11.1.6) Terme höherer Ordnung berücksichtigen und erhalten

$$P_i = \epsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j + \epsilon_0 \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \epsilon_0 \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \quad (11.1.7)$$

Hierbei sind $\chi^{(m)}$ Tensoren $(m + 1)$ -ter Stufe. Während $\chi^{(1)}$ die lineare Suszeptibilität beschreibt, ist $\chi^{(2)}$ für den *Pockels-Effekt* und $\chi^{(3)}$ für den *Kerr-Effekt* verantwortlich. Auf diese Effekte werden wir hier aber nicht eingehen.

Für den Vergleich mit Experimenten führt man einen weiteren, komplexen Tensor 2. Stufe ein, nämlich den *Dielektrizitätstensor*. Dieser Tensor ist definiert durch

$$D_i(\mathbf{q}, \omega) = \sum_j \epsilon_0 \epsilon_{ij}(\mathbf{q}, \omega) E_j(\mathbf{q}, \omega), \quad (11.1.8)$$

wobei $D_i(\mathbf{q}, \omega)$ die Fourier-Transformierte der *dielektrischen Verschiebung* oder *elektrischen Flussdichte* ist, die definiert ist durch:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}(\mathbf{r}, t). \quad (11.1.9)$$

Aufgrund der Definitionen (11.1.6) und (11.1.8) sind $\chi_{ij}(\mathbf{q}, \omega)$ und $\epsilon_{ij}(\mathbf{q}, \omega)$ verknüpft durch

$$\epsilon_{ij}(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \chi_{ij}(\mathbf{q}, \omega). \quad (11.1.10)$$

Wir werden im Folgenden den Real- und Imaginärteil des Dielektrizitätstensors mit $\epsilon_r(\mathbf{q}, \omega)$ und $\epsilon_i(\mathbf{q}, \omega)$ bezeichnen. In Fällen, wo die Tensoreigenschaften nicht relevant sind, werden wir $\epsilon_{ij}(\mathbf{q}, \omega)$ durch die skalare Funktion $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$ ersetzen. Diese Funktion wird als *dielektrische Funktion* bezeichnet.

Ohne Angabe eines Beweises wollen wir folgende Zusammenhänge festhalten:⁶

$$\epsilon(-\mathbf{q}, -\omega) = \epsilon^*(\mathbf{q}, \omega) \quad (11.1.11)$$

$$\epsilon_{ij}(\mathbf{q}, \omega) = \epsilon_{ji}(-\mathbf{q}, \omega). \quad (11.1.12)$$

⁴ Das Integral in (11.1.5) stellt ein Faltungsintegral dar und der Faltungssatz besagt, dass die Fourier-Transformierte der Faltung zweier Funktionen gleich dem Produkt der Fourier-Transformierten der beiden Originalfunktionen ist.

⁵ Hinweis: Selbst wenn $\mathbf{P}_i(\mathbf{r}', t')$, $\chi_{ij}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, t - t')$ und $E_j(\mathbf{r}, t)$ alle reell sind, können ihre Fourier-Transformierten komplex sein.

⁶ L. D. Landau, I. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Addison-Wesley, Reading, MA (1980).

Gleichung (11.1.11) folgt aus der Tatsache, dass $\epsilon(\mathbf{r}, t)$ eine reelle Funktion von Ort und Zeit sein muss, und (11.1.12) folgt aus den *Onsager-Beziehungen*,⁷ die aus der Zeitumkehrsymmetrie der zugrunde liegenden mikroskopischen Prozesse folgen.

In den meisten Problemen, die wir behandeln werden, wird die Wellenlänge der elektromagnetischen Welle wesentlich größer als der Gitterabstand oder andere relevante Längenskalen sein. In diesem Fall können wir den Wellenvektor $q \simeq 0$ setzen und wir werden die dielektrische Funktion mit $\epsilon(\omega)$ abkürzen. Dies gilt für Licht bis weit in den UV-Bereich, nicht aber für den Röntgenbereich. Wenn wir annehmen, dass $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$ unabhängig von \mathbf{q} ist, ist die \mathbf{q} -Abhängigkeit durch eine konstante Funktion gegeben, deren Fourier-Transformierte eine δ -Funktion ist. Das heißt, $\epsilon(\mathbf{r}, \omega)$ ist proportional zu einer δ -Funktion und damit die Reaktion des Festkörpers auf die äußere Störung *lokal*. Die dielektrische Verschiebung $\mathbf{D}(\mathbf{r})$ hängt dann nur von dem lokal am Ort \mathbf{r} wirkenden elektrischen Feld ab. Falls allerdings ϵ eine gewisse \mathbf{q} -Abhängigkeit besitzt, bedeutet dies, dass seine Fourier-Transformierte von $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ abhängt und die Antwort deshalb *nichtlokal* ist. Die $\epsilon(\mathbf{q})$ -Abhängigkeit wird räumliche Dispersion genannt.

11.1.1.2 Elektrische Leiter

Wir erweitern unsere Diskussion jetzt auf elektrisch leitende Materialien. In solchen Festkörpern ist ein wesentlicher Aspekt der Wechselwirkung mit einem elektrischen Feld die Erzeugung einer elektrischen Stromdichte. Diese Situation wurde bereits in Kapitel 9 und 10 für Metalle und Halbleiter behandelt und hat uns zu einer materialspezifischen elektrischen Leitfähigkeit σ geführt. Genauso wie wir die Phänomene, die mit σ verbunden sind, als *elektrische Transporteigenschaften* bezeichnet haben, bezeichnen wir Phänomene, die mit ϵ verbunden sind, als *dielektrische Eigenschaften*. Während in einem Isolator also die Wirkung des elektrischen Feldes in einer räumlichen Verschiebung von lokalen Ladungen und damit in der Erzeugung einer endlichen Polarisierung besteht, müssen wir in elektrisch leitenden Materialien zusätzlich die Erzeugung von elektrischen Strömen berücksichtigen. Bei den Prozessen wird in den makroskopischen Maxwell-Gleichungen durch die beiden Terme Rechnung getragen, die zu einem endlichen Wert von $\nabla \times \mathbf{H}$ führen:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (11.1.13)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} . \quad (11.1.14)$$

Innerhalb des Gültigkeitsbereichs des Ohmschen Gesetzes können wir

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} \quad (11.1.15)$$

schreiben. Gehen wir nun wiederum zu den Fourier-Komponenten über und benutzen die Beziehung $\mathbf{D}(\omega) = \epsilon_0 \epsilon(\omega) \mathbf{E}(\omega)$, so können wir damit die Maxwell-Gleichung (11.1.14) schreiben als

$$\nabla \times \mathbf{H} = \sigma \mathbf{E} - i\omega \epsilon_0 \epsilon(\omega) \mathbf{E}(\omega) . \quad (11.1.16)$$

⁷ Lars Onsager, *Reciprocal relations in irreversible processes I*, Phys. Rev. 37, 405 (1931); *Reciprocal relations in irreversible processes II*, Phys. Rev. 38, 2265 (1931).

Wir können nun formal eine frequenzabhängige verallgemeinerte Leitfähigkeit

$$\tilde{\sigma} \equiv \sigma - i\omega\epsilon_0\epsilon(\omega) \quad (11.1.17)$$

definieren, die zusätzlich die dielektrischen Effekte berücksichtigt. Gleichung (11.1.14) kann somit als

$$\nabla \times \mathbf{H} = \tilde{\sigma}(\omega) \mathbf{E}(\omega) \quad (11.1.18)$$

geschrieben werden. Andererseits können wir auch eine verallgemeinerte Dielektrizitätskonstante $\tilde{\epsilon}(\omega)$ benutzen und (11.1.14) schreiben als

$$\nabla \times \mathbf{H} = -i\omega\epsilon_0\tilde{\epsilon}(\omega) \mathbf{E}(\omega) = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (11.1.19)$$

worin die verallgemeinerte Dielektrizitätskonstante gegeben ist durch

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon(\omega) + \frac{i\sigma}{\epsilon_0\omega}. \quad (11.1.20)$$

In diesem Ausdruck werden Leitfähigkeits- und dielektrischen Phänomenen jeweils durch σ und ϵ Rechnung getragen. Wir werden später konkrete Fälle, wie z. B. ein System freier Elektronen diskutieren.⁸

11.1.2 Kramers-Kronig-Relationen

Setzen wir voraus, dass die Feldstärke des elektrischen Feldes klein genug ist, so dass die resultierende Polarisation eines Festkörpers linear von der elektrischen Feldstärke abhängt (linear response), so beschreiben die Funktionen $\chi(\omega)$ und $\epsilon(\omega)$ *lineare Antwortfunktionen* eines Festkörpers auf ein externes elektrisches Feld. Es kann gezeigt werden, dass lineare Antwortfunktionen wie $\chi(\omega)$ oder $\epsilon(\omega)$ die *Kramers-Kronig-Relationen*^{9,10} erfüllen:

$$\epsilon_r(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_i(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (11.1.21)$$

$$\epsilon_i(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\epsilon_r(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (11.1.22)$$

⁸ Es ist wichtig, sich klar zu machen, dass eine klare Unterscheidung zwischen freien und gebundenen Ladungsträgern in zeitlich oszillierenden Feldern verwaschen wird. In beiden Fällen haben wir es mit periodischen Verschiebungen von Ladungen zu tun. Nur für $\omega = 0$ können wir das Verhalten von freien und gebundenen Ladungen klar unterscheiden und eine Trennung von Phänomenen, die σ bzw. ϵ zugeordnet werden können, ist evident. Für zeitlich und räumlich variierende Felder ist dies dagegen nicht mehr möglich.

⁹ R. de L. Kronig, *On the theory of the dispersion of X-rays*, J. Opt. Soc. Am. **12**, 547556 (1926).

¹⁰ H. A. Kramers, *La diffusion de la lumière par les atomes*, Atti Cong. Intern. Fisica, Como, Bd. 2, S. 545–557 (1927).

Hierbei ist \mathcal{P} der so genannte Hauptwert des Integrals. Die Kramers-Kronig-Relationen stellen eine Beziehung zwischen dem Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion her. Sie können dazu benutzt werden, den einen Teil der dielektrischen Funktion zu berechnen, wenn der andere Teil über einen weiten Spektralbereich gemessen wurde. Der Beweis der Kramers-Kronig-Relationen basiert auf dem grundlegenden Prinzip der Kausalität, das besagt, dass die Antwort eines Systems auf eine Störung zeitlich immer erst nach der Störung erfolgen kann.

11.1.3 Absorption, Transmission und Reflexion von elektromagnetischer Strahlung

Wir wollen in diesem Abschnitt kurz die Absorption, Transmission und Reflexion von elektromagnetischen Wellen durch ein isolierendes Medium diskutieren und dabei eine Verbindung zwischen den dielektrischen Eigenschaften eines Festkörpers und optischen Parametern wie der *Absorptionskonstanten* oder dem *Reflexions-* und *Transmissionskoeffizienten* herstellen.

In einem ungeladenen Festkörper ist $\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho = 0$. Wir erhalten damit aus den Maxwell-Gleichungen die Wellengleichung

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \mu_0 \epsilon_0 \tilde{\epsilon} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{v_{\text{ph}}^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2}, \quad (11.1.23)$$

wobei μ_0 die *magnetische Feldkonstante* ist und wir $\mu = 1$ (nicht-magnetisches Material) angenommen haben. Für die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle gilt

$$v_{\text{ph}} = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0 \tilde{\epsilon}}} = \frac{c}{\sqrt{\tilde{\epsilon}}} = \frac{c}{\tilde{n}}. \quad (11.1.24)$$

Hierbei ist \tilde{n} der komplexe Brechungsindex

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega) = \sqrt{\tilde{\epsilon}} \quad (11.1.25)$$

und wir bezeichnen n als *Brechungsindex* und κ als *Extinktionskoeffizienten*. Es gilt weiter¹¹

$$n^2 - \kappa^2 = \epsilon_r \quad (11.1.26)$$

$$2n\kappa = \epsilon_i. \quad (11.1.27)$$

Mit $\tilde{n} = n + i\kappa$ und der Dispersionsrelation $\omega = (c/\tilde{n})\tilde{k}$ erhalten wir den komplexen Wellenvektor

$$\tilde{k} = \tilde{n} \frac{\omega}{c} = n \frac{\omega}{c} + i\kappa \frac{\omega}{c} = k_r + k_i \quad (11.1.28)$$

¹¹ Das Vorzeichen von $i\kappa$ in (11.1.25) hängt davon ab, ob wir beim Ansatz der ebenen Welle eine in $+\mathbf{r}$ - oder $-\mathbf{r}$ -Richtung abnehmende Wellenamplitude ansetzen. Beide Ansätze, $n + i\kappa$ und $n - i\kappa$ sind gebräuchlich.

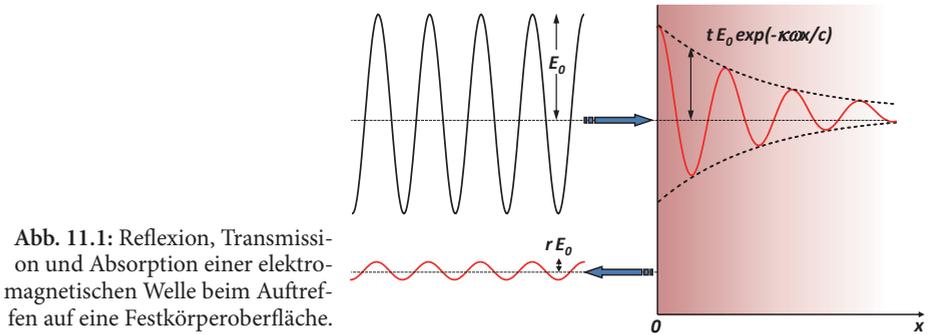


Abb. 11.1: Reflexion, Transmission und Absorption einer elektromagnetischen Welle beim Auftreffen auf eine Festkörperoberfläche.

und damit als Lösung von (11.1.23) eine gedämpfte Welle (die Ausbreitungsgeschwindigkeit wird in x -Richtung angenommen, siehe Abb. 11.1)

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp \left[i \left(n \frac{\omega}{c} x - \omega t \right) \right] \exp \left(-\kappa \frac{\omega}{c} x \right). \quad (11.1.29)$$

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle ist also im Medium auf c/n reduziert und ihre Amplitude längs der Ausbreitungsrichtung um einen Faktor $\exp(-2\pi\kappa/n)$ pro Wellenlänge $\lambda = 2\pi/k = 2\pi c/n\omega$ gedämpft.

Um die Absorption elektromagnetischer Energie im betrachteten Medium zu berechnen, benutzen wir die Maxwell-Gleichungen. Mit $\nabla \times \mathbf{H} = \tilde{\sigma}(\omega)\mathbf{E}(\omega) = \mathbf{J}(\omega)$ erhalten wir mit der verallgemeinerten Leitfähigkeit (11.1.17)

$$\begin{aligned} \mathbf{J}(\omega) &= (\sigma - i\omega \epsilon_0 \epsilon) \mathbf{E}(\omega) = -i\omega \epsilon_0 \left(\frac{i\sigma}{\omega \epsilon_0} + \epsilon \right) \mathbf{E}(\omega) = -i\omega \epsilon_0 \tilde{\epsilon} \mathbf{E}(\omega) \\ &= -i\omega \epsilon_0 \tilde{n}^2 \mathbf{E}(\omega). \end{aligned} \quad (11.1.30)$$

Die dissipierte Leistung ist durch den Realteil von $\mathbf{J} \cdot \mathbf{E}$,

$$\Re(\mathbf{J} \cdot \mathbf{E}) = \Re(-i\omega \epsilon_0 \tilde{n}^2 \mathbf{E}^2) = 2\kappa n \omega \epsilon_0 E_0^2 \exp \left(-2\kappa \frac{\omega}{c} x \right) \quad (11.1.31)$$

gegeben. Wir können nun den *Absorptionskoeffizienten* K als den Bruchteil der Energie definieren, der beim Durchlaufen einer Materialschicht der Dicke 1 absorbiert wird. Er ist gegeben durch

$$K(\omega) = \frac{2\kappa(\omega) \omega}{c} = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} = 2\kappa k = \frac{\epsilon_i(\omega) \omega}{c}. \quad (11.1.32)$$

Diese Gleichung stellt einen besonders einfachen Zusammenhang zwischen einer experimentell gemessenen Größe (der absorbierten Intensität) und den dielektrischen Eigenschaften eines Materials dar.

Üblicherweise wird die absorbierte Energie dadurch gemessen, dass man die durch ein Material einer bestimmten Dicke transmittierte Intensität bestimmt. Abb. 11.2 zeigt als Beispiel die Transmissionsspektren von OH-Radikalen, dem Spurengas SO_2 , von Formaldehyd (HCHO) und von Naphthalin (C_{10}H_8) im UV-Bereich um 308 nm. Solche Spektren

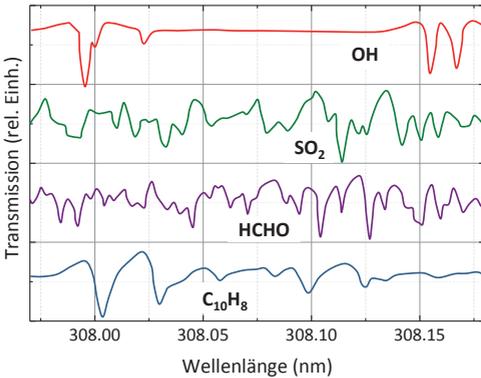


Abb. 11.2: Transmissionsspektren von OH-Radikalen, dem Spurengas SO₂, Formaldehyd (HCHO) und Naphthalin (C₁₀H₈) im UV-Bereich um 308 nm (Quelle: Forschungszentrum Jülich).

werden z. B. zum Nachweis von Verunreinigungen in der Atmosphäre verwendet. Die Absorptionsmaxima (Minima in der Transmission) entsprechen Maxima in $\epsilon_i(\omega)$. Messen wir $\epsilon_i(\omega)$ über einen weiten Frequenzbereich, so können wir mit Hilfe der Kramers-Kronig-Relationen $n(\omega)$ berechnen.

Im Prinzip können wir auch durch die Messung der Reflektivität eines Festkörpers die dielektrische Funktion bestimmen. Allerdings besteht hierbei das Problem, dass in die Reflektivität sowohl ϵ_r als auch ϵ_i eingehen. Eine Berechnung von ϵ_r und ϵ_i aus der gemessenen Reflektivität alleine ist deshalb nur dann möglich, wenn wir diese über einen sehr weiten Frequenzbereich messen und dadurch die Kramers-Kronig-Beziehungen benutzen können. Im Allgemeinen ist die Reflexion und Transmission einer elektromagnetischen Welle an der Oberfläche eines Festkörpers ein kompliziertes Problem der Optik.¹² Die Reflexions- und Transmissionsamplituden werden durch die Fresnelschen Gleichungen gegeben. Für den einfachen Fall senkrechter Inzidenz gilt für die Transmissions- und Reflexionsamplituden (siehe Abb. 11.1):

$$r = \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1}, \quad t = 1 - r = \frac{2}{\tilde{n} + 1}. \tag{11.1.33}$$

Der Anteil der reflektierten Intensität ist durch den *Reflexionskoeffizienten*

$$R = \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2} \tag{11.1.34}$$

gegeben.

11.1.4 Das lokale elektrische Feld

Nur für den Fall eines einzelnen Atoms entspricht das von außen angelegte *externe Feld* auch dem am Ort des Atoms wirkenden *lokalen Feld*. Gehen wir zu einem Festkörper mit einer großen Zahl von Atomen über, so ist dies nicht mehr der Fall. Wir wollen hier kurz den

¹² E. Hecht, *Optik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München (2009).

Zusammenhang zwischen lokalem Feld und externem Feld diskutieren. Ähnliche Überlegungen werden wir in Abschnitt 12.1.2 bei der Diskussion der magnetischen Eigenschaften von Festkörpern machen.

In einem Festkörper ergibt sich das lokale elektrische Feld aus dem von außen angelegten Feld und der Summe aller Dipolfelder¹³ der einzelnen Atome im Festkörper. Falls alle Dipole in z -Richtung zeigen und den Betrag $p_{i,el}$ pro Einheitszelle des betrachteten Festkörpers haben, so ergibt sich die z -Komponente des Feldes aufgrund der Wirkung aller Dipole zu

$$E_{z,lok} = E_{z,ext} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i p_{i,el} \frac{3z_i^2 - r_i^2}{r_i^5}. \quad (11.1.35)$$

Hierbei läuft die Summe über alle Nachbarzellen. Die Summe lässt sich einfach für einen kugelförmigen Festkörper mit homogener Polarisation ($p_{i,el} = p_{el}$) auswerten. Legen wir den Ursprung in den Mittelpunkt der Kugel, so erhalten wir für die z -Komponente des Feldes

$$E_{z,dip} = p_{el} \sum_i \frac{3z_i^2 - r_i^2}{4\pi\epsilon_0 r_i^5} = p_{el} \sum_i \frac{2z_i^2 - x_i^2 - y_i^2}{4\pi\epsilon_0 r_i^5}. \quad (11.1.36)$$

Benutzen wir

$$p_{el} \sum_i \frac{x_i^2}{r_i^5} = p_{el} \sum_i \frac{y_i^2}{r_i^5} = p_{el} \sum_i \frac{z_i^2}{r_i^5} = \frac{1}{3} p_{el} \sum_i \frac{r_i^2}{r_i^5} \quad (11.1.37)$$

und setzen dies in (11.1.36) ein, so sehen wir, dass in diesem Fall die Summe verschwindet und das lokale Feld im Zentrum der Kugel gleich dem makroskopischen Feld ist.

Leider liegt dieser einfache Fall im Experiment nicht vor. Die Annahme einer homogenen Polarisation ist nämlich nur für Kugeln erfüllt, deren Durchmesser kleiner als die Wellenlänge des elektromagnetischen Feldes ist. Wir können dieses einfache Beispiel aber trotzdem verwenden. Wir können uns eine Kugel vorstellen, die aus dem betrachteten Festkörper herausgeschnitten ist und in der die Polarisation homogen ist. Diese Kugel enthält immer noch viele Einheitszellen des Festkörpers, ist aber kleiner als die Wellenlänge. Diese Anforderung ist für sichtbares Licht leicht zu erfüllen. Der Beitrag der gedachten Kugel zum lokalen Feld im Zentrum der Kugel ist gemäß der obigen Überlegung null.¹⁴ Wir müssen dann nur noch den Beitrag des verbleibenden Festkörpers diskutieren. Für den Bereich außerhalb der gedachten Kugel ist aber der Abstand zum Zentrum der Kugel genügend groß, so dass wir eine kontinuierliche Verteilung der Dipole annehmen können und deshalb mit der makroskopischen Polarisation \mathbf{P} arbeiten können. Das Feld aufgrund dieser Polarisation können wir mit induzierten Ladungen auf der Oberfläche der Kugel beschreiben (siehe Abb. 11.3a), deren Ladungsdichte durch

$$\rho_P = -P_{\perp} = \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{P} = -P \cos \theta \quad (11.1.38)$$

¹³ Der Ausdruck für das elektrische Dipolfeld lautet:

$$\mathbf{E}_{dip} = \frac{3(\mathbf{p}_{el} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r} - r^2 \mathbf{p}_{el}}{4\pi\epsilon_0 r^5}.$$

¹⁴ Hinweis: Dies gilt streng nur für Festkörper mit kubischer Umgebung. Allerdings kompensieren sich auch für andere Kristallsymmetrien die Beiträge der benachbarten Atome weitgehend, so dass der resultierende Feldbeitrag fast immer vernachlässigbar klein ist.

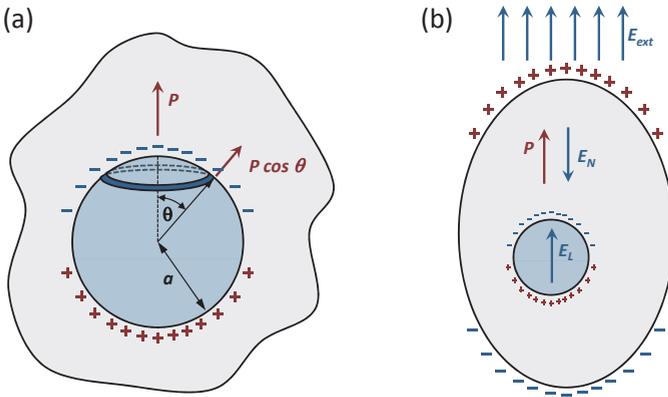


Abb. 11.3: Zur Ursache des Lorentz-Feldes E_L (a) und des Depolarisationsfeldes E_N (b).

gegeben ist, das heißt, durch die Normalkomponente der Polarisation. Dies entspricht dem allgemeinen Theorem der Elektrodynamik, dass das elektrische Feld eines homogen polarisierten Festkörpers dem Vakuumfeld einer effektiven Flächenladungsdichte $\rho_P = \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{P}$ auf der Oberfläche entspricht.¹⁵

Die Ladung dq , die in einem ringförmigen Oberflächenelement beim Winkel θ enthalten ist (siehe Abb. 11.3a), ist gegeben durch

$$dq = -P \cos \theta \cdot 2\pi a \sin \theta \cdot a \, d\theta. \tag{11.1.39}$$

Ihr Beitrag zum elektrischen Feld im Zentrum der fiktiven Kugel ist

$$dE_L = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{dq}{a^2} \cos \theta. \tag{11.1.40}$$

Um das gesamte so genannte *Lorentz-Feld* zu erhalten, müssen wir noch aufintegrieren:

$$\mathbf{E}_L = \frac{\mathbf{P}}{2\epsilon_0} \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta \, d\theta = \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P} \tag{11.1.41}$$

Das Lorentz-Feld resultiert also aus dem Feld der Polarisationsladungen auf der Innenseite eines fiktiven kugelförmigen Hohlraums, in dessen Mittelpunkt sich das Bezugsatom befindet. Wir erhalten damit für das lokale elektrische Feld die *Lorentz-Beziehung*

$$\mathbf{E}_{\text{lok}} = \mathbf{E}_{\text{ext}} + \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0}. \tag{11.1.42}$$

11.1.4.1 Depolarisationsfeld

Die Lorentz-Beziehung gilt nur für Probengeometrien, für die kein *Entelektrisierungsfeld* oder *Depolarisationsfeld* \mathbf{E}_N auftritt. Um zu geometrieunabhängigen Beziehungen zu kom-

¹⁵ Haben wir z. B. einen quaderförmigen Körper mit homogener Polarisation vorliegen, so können wir uns das resultierende elektrische Feld durch eine positive und negative Flächenladung auf gegenüberliegenden Quaderseiten zustande gekommen denken.

men, müssen wir zusätzlich zum Lorentz-Feld E_L noch das Depolarisationsfeld E_N berücksichtigen (siehe Abb. 11.3b), das durch die Ladungsdichte $\widehat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{P}$ auf der Oberfläche des betrachteten Festkörpers zustande kommt. Bei der in Abb. 11.3b dargestellten Situation ist die Probe homogen polarisiert und für das Entelektrisierungsfeld gilt

$$\mathbf{E}_N = -\frac{1}{\epsilon_0} N \mathbf{P}. \quad (11.1.43)$$

Hierbei ist N der aus der Elektrizitätslehre bekannte *Depolarisations-* oder *Entelektrisierungsfaktor*. Für eine kugelförmige Probe ist $N = \frac{1}{3}$, so dass sich E_L und E_N gerade kompensieren. Für eine dünne Scheibe senkrecht bzw. parallel zum elektrischen Feld ist $N = 1$ bzw. $N = 0$. Üblicherweise wird die Summe aus angelegtem elektrischem Feld E_{ext} und dem Depolarisationsfeld E_N als *makroskopisches Feld* bezeichnet:

$$\mathbf{E}_{\text{mak}} = \mathbf{E}_{\text{ext}} + \mathbf{E}_N = \mathbf{E}_{\text{ext}} - \frac{1}{\epsilon_0} N \mathbf{P}. \quad (11.1.44)$$

Damit erhalten wir das lokale elektrische Feld zu

$$\mathbf{E}_{\text{lok}} = \mathbf{E}_{\text{ext}} + \mathbf{E}_N + \mathbf{E}_L = \mathbf{E}_{\text{mak}} + \mathbf{E}_L = \mathbf{E}_{\text{ext}} - \frac{1}{\epsilon_0} N \mathbf{P} + \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P}. \quad (11.1.45)$$

11.2 Mikroskopische Theorie der dielektrischen Funktion

Bei der Entwicklung einer mikroskopischen Beschreibung müssen wir die Wechselwirkung eines externen elektromagnetischen Feldes mit dem Festkörper auf einer mikroskopischen Ebene betrachten. Qualitativ können wir dabei folgende Unterscheidung vornehmen (siehe hierzu Abb. 11.4):¹⁶

■ *dielektrische Festkörper:*

Die Polarisation beruht hier einerseits darauf, dass die Elektronwolken der Gitteratome in einem angelegten elektrischen Feld gegenüber den positiven Atomkernen eine Auslenkung aus ihrer Gleichgewichtslage erfahren und dadurch elektrische Dipole entstehen (siehe Abb. 11.4a). Die daraus resultierende Polarisation nennen wir auch *elektronische Polarisation*. Andererseits werden in Ionenkristallen in einem angelegten elektrischen Feld die positiven und negativen Ionen relativ zueinander verschoben (siehe Abb. 11.4b). Die daraus resultierende Polarisation nennen wir *ionische Polarisation*. In beiden Fällen ist mit der Auslenkung eine Rückstellkraft verbunden, die zu einer charakteristischen

¹⁶ Eine analoge Klassifizierung werden wir in Kapitel 12 für magnetischen Substanzen vornehmen, wo wir zwischen diamagnetischen, paramagnetischen und ferro- bzw. antiferromagnetischen Substanzen unterscheiden werden.

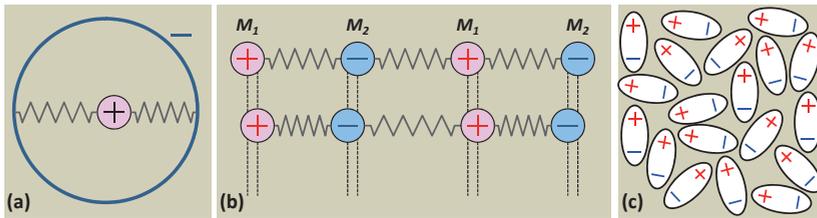


Abb. 11.4: Zur Veranschaulichung der elektronischen, ionischen und Orientierungspolarisation.

Eigenfrequenz führt. Im einfachsten Fall kann die Situation mit dem Lorentz'schen Oszillatormodell beschrieben werden, in dem man einen gedämpften Oszillator mit harmonischem Antrieb (äußeres Feld) betrachtet. Aufgrund der kleinen Masse und hohen Rückstellkräfte durch die atomaren elektrischen Felder spielt die elektronische Polarisation bis zu Frequenzen oberhalb des Bereichs des sichtbaren Lichts eine Rolle. Die ionische Polarisation verschwindet dagegen wegen der viel größeren Masse der Ionen im Bereich des Infraroten.

Einen Spezialfall stellen Metalle dar, da wir hier zusätzlich zu den an die Atome gebundenen lokalisierten Elektronen die frei beweglichen, delokalisierten Ladungsträger berücksichtigen müssen. Letztere erfahren nach einer Auslenkung durch ein elektrisches Feld keine Rückstellkraft und die damit verbundene charakteristische Frequenz ist somit null. Die dielektrischen Eigenschaften von Metallen werden wir deshalb getrennt in Abschnitt 11.6 diskutieren.

■ **paraelektrische Festkörper:**

Paraelektrische Substanzen enthalten bereits ohne anliegendes elektrisches Feld permanente elektrische Dipole, die durch das äußere Feld nur noch ausgerichtet werden (siehe Abb. 11.4c). Wir sprechen hier von einer **Orientierungspolarisation**, die mit abnehmender Temperatur und zunehmender elektrischer Feldstärke zunimmt. Eine Orientierungspolarisation lässt sich nur für Festkörper beobachten, die aus asymmetrischen Molekülen aufgebaut sind. Beispiele hierfür sind Eismoleküle und Cyanidionen. Da die Orientierungsvorgänge generell langsam sind, verschwindet die Orientierungspolarisation üblicherweise bereits im Mikrowellenbereich.

■ **ferro- und antiferroelektrischen Festkörper:**

In diesen Materialien tritt unterhalb einer materialspezifischen Temperatur eine spontane Polarisation auch ohne äußeres Feld auf. Ferroelektrizität werden wir später in Abschnitt 11.8 diskutieren.

Die Gesamtpolarisation eines Festkörpers wird aus der Summe der verschiedenen Polarisationsbeiträge gebildet, deren physikalische Grundlagen wir in den folgenden Abschnitten einzeln diskutieren werden. Wir werden in den Abschnitten 11.3 und 11.4 zunächst die elektronische und ionische Polarisation von Isolatoren diskutieren. Anschließend werden wir in Abschnitt 11.5 kurz auf die Orientierungspolarisation eingehen und damit eine allgemeine Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Funktion von Isolatoren angeben können. Wir werden dann unsere Diskussion in Abschnitt 11.6 und 11.7 auf Metalle erweitern, wo wir es zusätzlich mit frei beweglichen Ladungsträgern zu tun haben. Im abschließenden Abschnitt 11.8 gehen wir auf ferroelektrische Festkörper ein.

11.3 Elektronische Polarisierung

Durch die Wechselwirkung eines Festkörpers mit einem elektromagnetischen Feld können Kristallelektronen angeregt werden. Dabei sind bei genügend hohen Frequenzen nicht nur *Intraband*- sondern auch *Interband-Übergänge* möglich (siehe hierzu auch Abschnitt 11.6.4). Bei Isolatoren liegen immer vollständig gefüllte Bänder vor, weshalb hier nur Übergänge zwischen verschiedenen Bändern, also Interband-Übergänge möglich sind. Bei Metallen oder Halbleitern sind dagegen auch Übergänge zwischen besetzten und unbesetzten Niveaus eines einzelnen Bandes, also Intraband-Übergänge möglich. Entsprechend der diskreten Natur von erlaubten und verbotenen Energiebändern erwarten wir eine mehr oder weniger diskrete Energieabhängigkeit der erlaubten Übergänge und damit der dielektrischen Funktion. Innerhalb der Tight-Binding-Näherung entsprechen dabei Interband-Übergänge gerade Übergängen zwischen diskreten Energieniveaus einzelner Atome, die durch den Überlapp der Wellenfunktionen im Festkörper zu Bändern verbreitert sind. Die Aufgabe ist es nun, einen Zusammenhang zwischen der makroskopischen dielektrischen Funktion $\epsilon(\omega)$ und dem Anregungsspektrum der Kristallelektronen herzustellen. Wir werden dies hier zunächst für Isolatoren, bei denen nur Interband-Übergänge auftreten, tun. Metalle und Halbleiter, bei denen auch Intraband-Übergänge möglich sind, werden wir später in Abschnitt 11.6 diskutieren.

Wir werden unsere Betrachtung in Abschnitt 11.3.1 zunächst mit einem einfachen klassischen Oszillatormodell beginnen, mit dem es **Hendrik Antoon Lorentz**¹⁷ bereits 1907 gelang, die elektronische Polarisierung von Isolatoren qualitativ zu beschreiben. In Abschnitt 11.3.2 werden wir dann mit Hilfe von zeitabhängiger Störungstheorie eine quantenmechanische Beschreibung vornehmen, wobei wir die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen verschiedenen Zuständen unter der Wirkung eines elektrischen Wechselfeldes betrachten. Wir werden sowohl bei der klassischen als auch der quantenmechanischen Betrachtung nur die Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Funktion diskutieren und die \mathbf{q} -Abhängigkeit außer Acht lassen. Wie oben bereits diskutiert wurde, kann die \mathbf{q} -Abhängigkeit in der Tat bis in den UV-Bereich vernachlässigt werden, da die Wellenlänge groß gegenüber den typischen Atomabständen ist. Wir werden später bei der Diskussion der statischen Abschirmung in einem Elektronengas nochmals auf die \mathbf{q} -Abhängigkeit zurückkommen.

11.3.1 Lorentzsches Oszillator-Modell

Im Lorentzsches Oszillatormodell werden die Elektronen als negative Ladungswolke beschrieben, die durch Wechselwirkung mit einem zeitabhängigen elektrischen Feld

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (11.3.1)$$

¹⁷ **Hendrik Antoon Lorentz**, geboren am 18. Juli 1853 in Arnheim, gestorben am 4. Februar 1928 in Haarlem, Niederlande. Lorentz erhielt im Jahr 1902 zusammen mit Pieter Zeeman den Nobelpreis für Physik für die Entdeckung und theoretische Erklärung des Zeeman-Effekts.

zu harmonischen Schwingungen angeregt wird. Nehmen wir an, dass ein aus seiner Ruhelage in x -Richtung ausgelenktes Elektron mit Masse m und Ladung $-e$ eine zu seiner Auslenkung proportionale Rückstellkraft erfährt (vergleiche hierzu Abb. 11.4a), so können wir die Dynamik der Elektronen mit der Bewegungsgleichung eines getriebenen harmonischen Oszillators beschreiben:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\Gamma \frac{dx}{dt} + m\omega_0^2 x = -eE_0 e^{-i\omega t}. \quad (11.3.2)$$

Hierbei ist ω_0 die Resonanzfrequenz des ungedämpften harmonischen Oszillators. Wir haben ferner einen Dämpfungsterm mit Dämpfungskonstante Γ eingeführt, da die Schwingung des Elektrons durch Energieabstrahlung gedämpft wird. Die stationäre Lösung dieser Differentialgleichung lautet

$$x(t) = \frac{-e}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} E_0 e^{-i\omega t}. \quad (11.3.3)$$

Da mit der Auslenkung x das elektrische Dipolmoment $p_{\text{el}} = -ex$ verbunden ist und ferner für das Dipolmoment allgemein

$$\mathbf{p}_{\text{el}} = \epsilon_0 \alpha \mathbf{E} \quad (11.3.4)$$

gilt, können wir eine frequenzabhängige *Polarisierbarkeit* $\alpha(\omega)$ wie folgt definieren:

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega}. \quad (11.3.5)$$

Wenn wir nun $n_V = N/V$ unabhängige Atome pro Volumeneinheit haben, resultiert die elektrische Polarisation

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 n_V \alpha \mathbf{E}. \quad (11.3.6)$$

Da zwischen \mathbf{P} und \mathbf{E} gleichzeitig die Beziehung $\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}$ besteht, folgt

$$\chi(\omega) = n_V \alpha(\omega) \quad (11.3.7)$$

und

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega) = 1 + n_V \alpha(\omega). \quad (11.3.8)$$

Setzen wir den Ausdruck (11.3.5) ein, so ergibt sich für die dielektrische Funktion der Zusammenhang

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{n_V e^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega}. \quad (11.3.9)$$

Wir können diesen Ausdruck in Real- und Imaginärteil zerlegen und erhalten damit für $\epsilon = \epsilon_r + i\epsilon_i$

$$\epsilon_r(\omega) = 1 + \frac{n_V e^2}{\epsilon_0 m} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\Gamma\omega)^2} \quad (11.3.10)$$

$$\epsilon_i(\omega) = \frac{n_V e^2}{\epsilon_0 m} \frac{\Gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\Gamma\omega)^2}. \quad (11.3.11)$$

Dieses Ergebnis ist in Abb. 11.6 dargestellt. Es entspricht dem Ausdruck (11.3.45), den wir unten quantenmechanisch herleiten werden. Charakteristisch ist der Vorzeichenwechsel des Realteils und das Maximum mit Halbwertsbreite 2Γ des Imaginärteils der dielektrischen Funktion bei der Resonanzfrequenz ω_0 .

In realen Festkörpern treten natürlich immer mehrere Resonanzfrequenzen ω_{ik} auf, die charakteristischen Übergängen zwischen elektronischen Zuständen $|i\rangle$ und $|k\rangle$ entsprechen. Die detailliertere Diskussion in Abschnitt 11.3.2 zeigt, dass wir die dielektrische Funktion eines Festkörpers erhalten können, indem wir über alle auftretenden Oszillatoren mit charakteristischen Frequenzen ω_{ik} aufsummieren, wobei wir noch die so genannte Oszillatorstärke f_{ik} berücksichtigen müssen [vergleiche (11.3.45)]. Diese gibt an, wie wahrscheinlich Übergänge zwischen den Zuständen $|i\rangle$ und $|k\rangle$ sind.

Abschließend wollen wir noch darauf hinweisen, dass in der gerade durchgeführten Analyse angenommen wurde, dass auf jedes Atom das von außen angelegte elektrische Feld wirkt. Wir werden in Abschnitt 11.1.4 sehen, dass dies nicht ganz richtig ist, da sich in einem Festkörper das auf ein Atom wirkende elektrische Feld aus der Summe des äußeren Feldes und den Dipolfeldern der Nachbaratome ergibt. Diese Tatsache führt zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz.

11.3.1.1 Klassische Abschätzung der elektronischen Polarisierbarkeit

Um die Größenordnung der elektronischen Polarisierbarkeit und der charakteristischen Frequenzen abzuschätzen, können wir das Lorentzsche Oszillator-Modell verwenden. Hierzu betrachten wir die in Abb. 11.4 gezeigte Situation einer homogen geladenen Kugelschale mit Ladung $-Ze$ und Masse Zm (m = Elektronenmasse, Z = Ladungszahl). Die Bewegungsgleichung für die gegenseitige Verschiebung der beiden Ladungsschwerpunkte lautet in diesem Fall bei Vernachlässigung der Dämpfung [vergleiche hierzu (11.3.2)]

$$Zm\ddot{r} + kr = -ZeE_0 e^{-i\omega t} . \quad (11.3.12)$$

Hierbei ist E_0 die lokal am Ort des Atomes wirkende elektrische Feldstärke. In harmonischer Näherung können wir die Federkonstante durch $k = Zm\omega_0^2$ ausdrücken. Die obige Differentialgleichung hat dann die Lösung

$$r = -\frac{eE_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} e^{-i\omega t} = r_0 e^{-i\omega t} . \quad (11.3.13)$$

Mit $p_{el} = -Zer$ folgt

$$p_{el} = \frac{Ze^2 E_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} e^{-i\omega t} = p_0 e^{-i\omega t} . \quad (11.3.14)$$

Wir sehen, dass p_0 proportional zur lokal wirkenden Amplitude des elektrischen Feldes ist. Da für das elektrische Dipolmoment allgemein $p_{el} = \epsilon_0 \alpha E_0$ gilt, erhalten wir

$$\alpha(\omega) = \frac{Ze^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} . \quad (11.3.15)$$

Dieser Ausdruck entspricht Gleichung (11.3.5), die wir mit dem Lorentzschens Oszillatormodell abgeleitet haben. Wir sehen also, dass unsere einfache Überlegung auch die richtige Frequenzabhängigkeit der Polarisierbarkeit ergibt.

Um E_0 abzuschätzen, können wir das Modell von **Mosotti** benutzen, der ein Atom als geladene Kugel mit $\sigma = \infty$ und Radius a angenommen hat. Da in diesem Fall $E_{\text{lok}} = 0$ gelten muss, erhalten wir

$$E_0 = -E_L = -\frac{P}{3\epsilon_0} = -\frac{p_{\text{el}}n_V}{3\epsilon_0} = -\frac{p_{\text{el}}}{3\epsilon_0} \frac{1}{\frac{4}{3}\pi a^3} \tag{11.3.16}$$

und damit $p_{\text{el}} \sim \epsilon_0 E_0 \cdot a^3$. Mit $p_{\text{el}} = \epsilon_0 \alpha E_0$ folgt schließlich $\alpha \propto a^3$. In der Tat werden Werte für α gemessen, die in der Größenordnung von 10^{-24} cm^3 liegen, wie sie für $a \approx 10^{-8} \text{ cm}$ erwartet werden (siehe Tabelle 11.1). Lösen wir (11.3.15) nach ω_0 auf, so erhalten wir

$$\hbar\omega_0 = \sqrt{\frac{Z}{\alpha[10^{-24} \text{ cm}^3]}} \times 10.5 \text{ eV} . \tag{11.3.17}$$

Damit liegt $\hbar\omega_0$ bei einigen eV, was Frequenzen im UV-Bereich entspricht.

Atom/Ion	F ⁻	Cl ⁻	He	Ar	Xe	Na ⁺	K ⁺
$\alpha (10^{24} \text{ cm}^3)$	1.2	3	0.2	1.6	4.0	0.2	0.9

Tabelle 11.1: Polarisierbarkeit von Atomen und Ionen.

11.3.1.2 Clausius-Mossotti Gleichung

Wie bereits diskutiert wurde, entspricht nur für den Fall eines einzelnen Atoms das von außen angelegte externe Feld auch dem am Ort des Atoms wirkenden lokalen Feld. Wir müssen deshalb in der vorangegangenen Betrachtung anstelle des makroskopischen Feldes das lokale Feld verwenden. Setzen wir $E_{\text{lok}} = E_{\text{mak}} + E_L$ in (11.3.6) ein, so erhalten wir

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 n_V \alpha E_{\text{lok}} = \epsilon_0 n_V \alpha (\mathbf{E}_{\text{mak}} + \mathbf{E}_L) = \epsilon_0 n_V \alpha \left(\mathbf{E}_{\text{mak}} + \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P} \right) . \tag{11.3.18}$$

Auflösen nach \mathbf{P} ergibt

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \frac{n_V \alpha}{1 - \frac{1}{3} n_V \alpha} \mathbf{E}_{\text{mak}} . \tag{11.3.19}$$

Vergleichen wir dies mit der Beziehung $\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}_{\text{mak}}$, so erhalten wir die elektrische Suszeptibilität

$$\chi = \frac{n_V \alpha}{1 - \frac{1}{3} n_V \alpha} \tag{11.3.20}$$

und die dielektrische Funktion

$$\epsilon = 1 + \chi = 1 + \frac{n_V \alpha}{1 - \frac{1}{3} n_V \alpha} . \tag{11.3.21}$$

Vergleichen wir dies mit dem oben abgeleiteten Ausdruck (11.3.8), $\epsilon = 1 + n_V \alpha$, so sehen wir, dass (11.3.21) dem Ergebnis (11.3.8) entspricht, wenn $\frac{1}{3} n_V \alpha \ll 1$. Dies trifft zwar für

ein verdünntes Gas zu, für das n_V sehr klein ist, nicht aber für einen Festkörper. Lösen wir (11.3.21) nach α auf, so erhalten wir die *Clausius-Mossotti Beziehung*^{18,19}

$$\frac{1}{3} n_V \alpha = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}. \quad (11.3.22)$$

Diese Beziehung kann dazu verwendet werden, aus der gemessenen dielektrischen Funktion eine Aussage über die Polarisierbarkeit der Gitteratome zu gewinnen. Ferner kann dann bei bekanntem äußeren Feld das lokale elektrische Feld berechnet werden.



11.3.2 Vertiefungsthema: Quantenmechanische Beschreibung der elektronischen Polarisation

Wir werden zur Beschreibung der elektronischen Polarisation und der damit verbundenen dielektrischen Funktion nun eine allgemeine quantenmechanische Betrachtung machen, bei der wir die Wechselwirkung der Kristallelektronen mit dem angelegten elektrischen Feld mit Hilfe von zeitabhängiger Störungstheorie betrachten. Leider ist es dabei nicht möglich, die Absorption mit einzubeziehen, da hier die Störung, d. h. das elektrische Feld, Energie verliert. Wie in Kapitel 9 werden wir eine semiklassische Beschreibung verwenden, in der das äußere Feld klassisch und die Kristallelektronen quantenmechanisch behandelt werden.

Wir gehen vom ungestörten Hamilton-Operator

$$\mathcal{H}_0 = \frac{\widehat{\mathbf{P}}^2}{2m^*} + V(\mathbf{r}) \quad (11.3.23)$$

für ein einzelnes Elektron im Festkörper aus. Hierbei ist $\widehat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i} \nabla$ der Impulsoperator. Gehen wir zur Beschreibung der Bewegung der Ladung $q = -e$ in einem elektromagnetischen Feld über, so müssen wir den Impuls-Operator durch den Operator des kanonischen Impulses ersetzen und erhalten (siehe hierzu Anhang D)

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m^*} [\widehat{\mathbf{p}} + e\mathbf{A}]^2 + V(\mathbf{r}). \quad (11.3.24)$$

Hierbei haben wir die Coulomb-Eichung $\phi = 0$ und $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ verwendet. In dieser Eichung ist $\mathbf{E} = -\partial\mathbf{A}/\partial t$ und $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$. Mit²⁰

$$\frac{1}{2m^*} [\widehat{\mathbf{p}} + e\mathbf{A}]^2 = \frac{1}{2m^*} \widehat{\mathbf{p}}^2 + \frac{e}{2m^*} \mathbf{A} \cdot \widehat{\mathbf{p}} + \frac{e}{2m^*} \widehat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A} + \frac{e^2}{2m^*} A^2 \quad (11.3.25)$$

erhalten wir unter Benutzung von $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ und Vernachlässigung des Terms in A^2 (es wird nur die lineare Antwort diskutiert)

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \frac{e}{m^*} \mathbf{A} \cdot \widehat{\mathbf{p}}. \quad (11.3.26)$$

¹⁸ Rudolf Clausius, geboren am 2. Januar 1822 in Köslin, gestorben am 24. August 1888 in Bonn.

¹⁹ Ottaviano Fabrizio Mossotti, geboren am 18. April 1791 in Novara, gestorben am 20. März 1863 in Pisa, italienischer Physiker.

²⁰ Es gilt $(\mathbf{p} \cdot \mathbf{A})f(r) = \mathbf{A} \cdot \frac{\hbar}{i} \nabla f + (\frac{\hbar}{i} \nabla \cdot \mathbf{A})f = \mathbf{A} \cdot \frac{\hbar}{i} \nabla f = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p})f(r)$, da $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$.

Der zusätzliche Term

$$\mathcal{H}_r = \frac{e}{m^*} \mathbf{A} \cdot \widehat{\mathbf{p}} \quad (11.3.27)$$

beschreibt die Wechselwirkung zwischen der elektromagnetischen Strahlung und einem Kristallelektron. Für die Wechselwirkung der Kristallelektronen mit dem elektrischen Feld verwenden wir die Dipolnäherung (siehe Anhang E), in der der Wechselwirkungsoperator (11.3.27) durch

$$\mathcal{H}_r = -e \mathbf{r} \cdot \mathbf{E} \quad (11.3.28)$$

ausgedrückt werden kann. Es ist ferner zweckmäßig, für das elektrische Feld \mathbf{E} einen Fourier-Ansatz der Form

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) = 2\mathbf{E}_0 \cos \omega t \quad (11.3.29)$$

zu verwenden, wobei wir die Ortsabhängigkeit vernachlässigen. Dies führt zum Störoperator $\mathcal{H}_r = -e \widehat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{E}_0 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$ und somit zur zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) - e \widehat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{E}_0 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \right] \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}. \quad (11.3.30)$$

Für die Lösungen machen wir den Ansatz

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_k c_k(t) \phi_k(\mathbf{r}) e^{-i\epsilon_k t/\hbar} \quad (11.3.31)$$

mit den zeitabhängigen Koeffizienten $c_k(t)$. Wir können nun die Zeitableitung von $\Psi(\mathbf{r}, t)$ durchführen und zusammen mit dem Ansatz (11.3.31) in die Schrödinger-Gleichung einsetzen. Betrachten wir einen beliebigen Zustand $\phi_i^*(\mathbf{r}) e^{+i\epsilon_i t/\hbar}$, so können wir ein Matrixelement mit der gesamten Schrödinger-Gleichung bilden, indem wir Gleichung (11.3.30) von links mit $\phi_i^*(\mathbf{r}) e^{+i\epsilon_i t/\hbar}$ multiplizieren und über den gesamten Raum aufintegrieren. Dabei nutzen wir die Orthonormalität der ungestörten Zustände $\phi_k(\mathbf{r})$ aus ($\int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}) dV = \delta_{ik}$) und erhalten

$$i\hbar \frac{dc_k}{dt} = \int \phi_i^* (-e) \mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(t) \phi_k d^3r c_k(t) e^{i(\epsilon_i - \epsilon_k)t/\hbar}. \quad (11.3.32)$$

Wir nehmen an, dass zum Zeitpunkt $t = 0$ das System im Zustand k sein soll und deshalb $c_k(t = 0) = 1$ und alle anderen Koeffizienten null sind. Die Lösung lautet dann

$$\begin{aligned} c_k(t) &= \frac{1}{i\hbar} (-e) E_0 r_{ik} \int_0^t (e^{i\omega t'} + e^{-i\omega t'}) e^{i(\epsilon_i - \epsilon_k)t'/\hbar} dt' \\ &= (-e) E_0 r_{ik} \left\{ \frac{1 - e^{i(\omega_{ik} - \omega)t}}{\omega_{ik} - \omega} - \frac{1 - e^{i(\omega_{ik} + \omega)t}}{\omega_{ik} + \omega} \right\}. \end{aligned} \quad (11.3.33)$$

Hierbei haben wir $\omega_{ik} = (\epsilon_i - \epsilon_k)/\hbar$ benutzt. Die Größe

$$-e r_{ik} = \int \phi_i^* (-e\mathbf{r}) \phi_k d^3r \quad (11.3.34)$$

ist das Matrixelement des Operators $\widehat{\mathbf{p}}_{el} = -e\widehat{\mathbf{r}}$ des elektrischen Dipolmoments in der Richtung des elektrischen Feldes \mathbf{E}_0 zwischen den Zuständen ϕ_k und ϕ_i .

Mit diesen Ausdrücken für die zeitabhängigen Entwicklungskoeffizienten können wir die Erwartungswerte des elektrischen Dipolmoments für den gestörten Zustand berechnen. Vernachlässigen wir dabei quadratische Terme in den Koeffizienten $c_k(t)$, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \langle -e\mathbf{r}(t) \rangle &= \int \Psi^*(\mathbf{r}, t) (-e)\mathbf{r}(t) \Psi(\mathbf{r}, t) d^3r \\ &= -er_{ii} + \sum_k \left\{ (-e)r_{ik} c_k(t) e^{-i\omega_{ik}t} + (-e)r_{ik}^* c_k^*(t) e^{i\omega_{ik}t} \right\} \\ &= -er_{ii} + \frac{e^2}{\hbar} \sum_k |r_{ik}|^2 \left\{ \frac{1}{\omega_{ik} - \omega} + \frac{1}{\omega_{ik} + \omega} \right\} \\ &\quad \times \mathbf{E}_0 \left(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t} + e^{i\omega_{ik}t} + e^{-i\omega_{ik}t} \right). \end{aligned} \quad (11.3.35)$$

Der erste Term in dieser Gleichung, $-er_{ii}$, beschreibt den feldunabhängigen Beitrag zum Dipolmoment, der allerdings für Systeme mit Inversionssymmetrie verschwindet (dieser Term ist für ferroelektrische Materialien von Bedeutung). Der zweite Term ist linear im Feld und enthält eine Komponente, die mit der gleichen Frequenz wie das angelegte Feld oszilliert. Dieser Term beschreibt die Polarisierbarkeit des Festkörpers. Die weitere lineare Komponente, die mit der Übergangsfrequenz ω_{ik} oszilliert, kann in einem Experiment nicht beobachtet werden, da im Experiment üblicherweise über viele Oszillationsperioden von ω_{ik} gemittelt wird.

Wir sehen, dass der Erwartungswert für das elektrische Dipolmoment proportional zum angelegten Feld ist. Da für das Dipolmoment allgemein $\mathbf{p}_{el} = \epsilon_0 \alpha \mathbf{E}$ gilt, können wir eine frequenzabhängige *Polarisierbarkeit* $\alpha(\omega)$ wie folgt definieren:

$$\alpha(\omega) = \sum_k \frac{e^2 |r_{ik}|^2}{\epsilon_0 \hbar} \frac{2\omega_{ik}}{\omega_{ik}^2 - \omega^2}. \quad (11.3.36)$$

Vergleichen wir diesen Ausdruck mit (11.3.5), so sehen wir, dass für eine bestimmte Frequenz ω_{ik} das Atom nur einen Bruchteil f_{ik} des Absorptionsvermögens eines klassischen Oszillators hat. Es ist üblich, die Größe

$$f_{ik} = \frac{2m^*}{\hbar^2} \hbar \omega_{ik} |r_{ik}|^2 \quad (11.3.37)$$

als die *Oszillatorstärke* des atomaren Übergangs zwischen Zustand $|i\rangle$ und $|k\rangle$ zu definieren. Summieren wir die Absorptionswahrscheinlichkeiten über alle möglichen Übergänge des Atoms auf, so muss gerade das Absorptionsvermögen eines klassischen Oszillators herauskommen. Das heißt, es muss $\sum_{ik} f_{ik} = 1$ gelten.²¹ Damit ergibt sich

$$\alpha(\omega) = \sum_k \frac{e^2}{\epsilon_0 m^*} \frac{f_{ik}}{\omega_{ik}^2 - \omega^2}. \quad (11.3.38)$$

²¹ Summenregel von Thomas, Reiche und Kuhn, siehe z. B. H. Friedrich, *Theoretische Atomphysik*, Springer, Berlin, Heidelberg (1994).

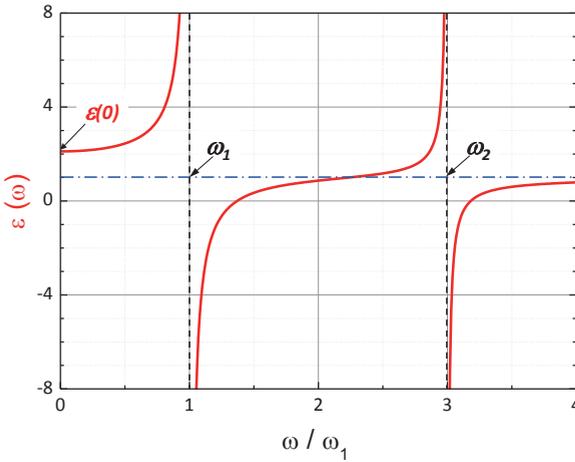


Abb. 11.5: Dielektrische Funktion aufgrund der elektronischen Polarisierbarkeit eines Isolators ($\omega_2 = 3\omega_1$).

und damit

$$\epsilon(\omega) = 1 + n_V \alpha(\omega) = 1 + \frac{n_V e^2}{\epsilon_0 m^*} \sum_k \frac{f_{ik}}{\omega_{ik}^2 - \omega^2} . \tag{11.3.39}$$

Dieses Ergebnis für die dielektrische Funktion ist in Abb. 11.5 grafisch dargestellt. Wir sehen, dass in der Nachbarschaft jeder Übergangsfrequenz ω_{ik} ein Gebiet anomaler Dispersion vorliegt. Insbesondere wird hier $\epsilon(\omega)$ negativ und damit nach (11.1.20) der Brechungsindex \tilde{n} rein imaginär, das heißt

$$n = 0, \quad \kappa = \sqrt{\epsilon} . \tag{11.3.40}$$

Nach (11.1.34) bedeutet dies, dass der Reflexionskoeffizient $R = 1$ wird, also Totalreflexion auftritt.

Im Prinzip würde der Kristall bis $\omega = \omega_{ik}$ durchsichtig bleiben, dann plötzlich undurchsichtig und vollständig reflektierend werden und anschließend bei höheren Frequenzen wieder durchsichtig werden. Dieses Verhalten wäre aber nicht mit dem in Abschnitt 11.1 aus einer makroskopischen Betrachtung abgeleiteten Verhalten konsistent. Es muss vielmehr auch eine gewisse Absorption auftreten. Dies ist ein Aspekt der durch die zeitabhängige Störungsrechnung nicht berücksichtigt wird. Der aus der Störungsrechnung abgeleitete Ausdruck (11.3.39) stellt nur den Realteil der dielektrischen Funktion dar. Um den Imaginärteil der dielektrischen Funktion abzuleiten, der die Absorption beschreibt, benutzen wir die analytischen Eigenschaften der komplexen dielektrischen Funktion. Wir können nämlich, wenn wir den Realteil $\epsilon_r(\omega)$ kennen, den Imaginärteil $\epsilon_i(\omega)$ über die Kramers-Kronig-Relationen ableiten. Um die Dispersionsrelation (11.1.21) zu erfüllen, und die richtigen Dispersionssterme in (11.3.39) zu erhalten, müssen wir

$$2\omega n(\omega) \kappa(\omega) = \frac{\pi}{2} \frac{n_V e^2}{\epsilon_0 m^*} \sum_k f_{ik} \delta(\omega - \omega_{ik}) \tag{11.3.41}$$

setzen. Dies muss gerade der Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstante sein, die dann insgesamt die Form

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{n_V e^2}{\epsilon_0 m^*} \sum_k f_{ik} \left\{ \frac{1}{\omega_{ik}^2 - \omega^2} + i\pi \delta(\omega^2 - \omega_{ik}^2) \right\} \quad (11.3.42)$$

hat. In der Praxis treten aber nie unendlich scharfe, wie durch (11.3.42) vorhergesagte Linien auf, sondern es liegt vielmehr immer eine endliche Linienbreite aufgrund von Verunreinigungen oder einfach aufgrund der natürlichen Relaxation der Niveaus vor. Diese Effekte können phänomenologisch in unsere Analyse einbezogen werden, indem wir in (11.3.33) einen Zerfallsterm $\exp(-\Gamma t/2)$ einführen, dem eine Zerfallszeit (des Amplitudenquadrats, also der Intensität) der Größe $1/\Gamma$ entspricht.²² In den Ausdrücken (11.3.35) und (11.3.38) führt das zu einem zusätzlichen Term von $i\Gamma/2$, den wir zur Übergangsfrequenz addieren müssen. Wenn wir Γ^2 gegenüber ω_{ik}^2 vernachlässigen (dies ist möglich, wenn die Breite der Niveaus klein gegenüber deren Abstand ist), erhalten wir für den Realteil der Polarisierbarkeit und somit für den Realteil der dielektrischen Funktion Terme der Form

$$f_{ik} \frac{\omega_{ik}^2 - \omega^2}{(\omega_{ik}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2} \quad (11.3.43)$$

anstelle von $f_{ik}/(\omega_{ik}^2 - \omega^2)$. Dies resultiert in der Beseitigung der Singularität in n bzw. ϵ_r und einem Ausschmieren der Dispersionsfunktion über den Frequenzbereich der Breite $\sim 2\Gamma$ (siehe Abb. 11.6).

Es ist bekannt, dass die Wirkung der Relaxation auf die Absorptionslinie selbst in einer Verbreiterung der δ -Funktion auf eine endliche Funktion der Form

$$\frac{\Gamma/2\pi}{(\omega_{ik}^2 - \omega^2)^2 + (\Gamma/2)^2} \simeq \frac{2\Gamma\omega^2/\pi}{(\omega_{ik}^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} \quad (11.3.44)$$

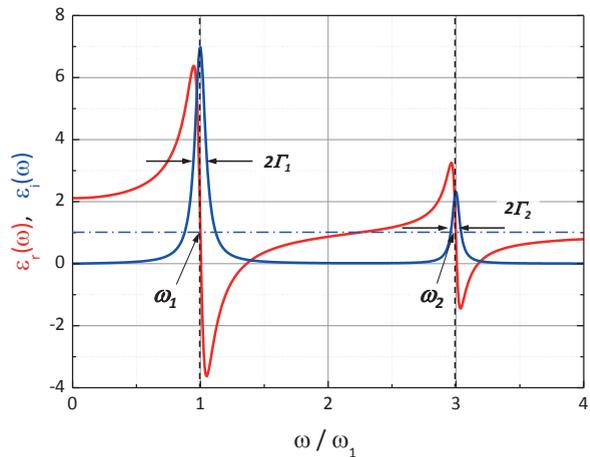


Abb. 11.6: Real- und Imaginärteil der dielektrische Funktion bei endlicher Linienbreite ($\omega_2 = 3\omega_1$, $\Gamma_1/\omega_1 = 0.01$, $\Gamma_2/\omega_2 = 0.0016$).

²² Dies folgt einfach aus der Unschärfe-Relation $\Delta E \cdot \Delta t \simeq \hbar$. Eine endliche Linienbreite ΔE führt zu $\Delta t = 1/\Gamma \simeq \hbar/\Delta E$.

in der Nachbarschaft von $\omega = \omega_{ik}$ resultiert. Berücksichtigen wir dies, so erhalten wir den (11.3.42) entsprechenden Ausdruck zu

$$\begin{aligned}\epsilon(\omega) &= 1 + \frac{n_V e^2}{\epsilon_0 m^*} \sum_k f_{ik} \left\{ \frac{\omega_{ik}^2 - \omega^2}{(\omega_{ik}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_{ik}^2} + i \frac{\Gamma_{ik} \omega}{(\omega_{ik}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_{ik}^2} \right\} \\ &= 1 + \frac{n_V e^2}{\epsilon_0 m} \sum_k f_{ik} \frac{1}{(\omega_{ik}^2 - \omega^2) - i \omega \Gamma_{ik}}.\end{aligned}\quad (11.3.45)$$

Diese Funktion ist in Abb. 11.6 dargestellt. Sie entspricht Abb. 11.5, beinhaltet aber die Effekte einer endlichen Linienbreite. Gleichung (11.3.45) liefert einen phänomenologischen Ausdruck der dielektrischen Funktion für solche Systeme, deren Absorptionsspektren aus einer Serie von diskreten Linien besteht (vergleiche Abb. 11.2).

Im Allgemeinen ist die Berechnung des Absorptionsspektrums von Festkörpern schwierig, da die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Übergangs nicht nur von dessen Oszillatorstärke, sondern auch von der Zustandsdichte der beteiligten Anfangs- und Endzustände bestimmt wird. Die gemessenen Absorptionsspektren spiegeln deshalb die so genannte *kombinierte Zustandsdichte* wider (vergleiche hierzu z. B. die optische Eigenschaften von Halbleitern in Abschnitt 10.1.2). Weiter muss berücksichtigt werden, dass nicht nur direkte Übergänge zwischen elektronischen Zuständen stattfinden, sondern auch Übergänge unter Beteiligung von anderen Festkörperanregungen wie z. B. Phononen.

11.4 Ionische Polarisation

Bei der Diskussion der ionischen Polarisation müssen wir überlegen, wie die negativ und positiv geladenen Ionen in einem Ionenkristall gegeneinander schwingen. Solche Schwingungen haben wir in Kapitel 5 ausführlich analysiert, als wir die optischen Phononen in einem Kristallgittern mit einer zweiatomigen Basis diskutiert haben. Akustische Phononen führen zu keiner Polarisation, da hier die unterschiedlich geladenen Ionen in Phase schwingen. In einem mikroskopischen Modell können wir die Wechselwirkung eines hochfrequenten elektrischen Feldes mit den Ionen des Kristallgitters als Stoß zwischen Photonen und optischen Phononen betrachten. Da bei einem solchen Stoßprozess die Impulserhaltung für den Kristallimpuls gelten muss und der Impuls der Photonen sehr klein ist, können nur optische Phononen mit $q \approx 0$ teilnehmen. Da die Dispersionskurve für optische Phononen für $q \approx 0$ fast horizontal verläuft, haben diese Phononen alle etwa die gleiche Frequenz.

Wir wiederholen zuerst kurz einige bereits in Kapitel 5 ausführlich diskutierten Eigenschaften der optischen Phononen für ein Gitter mit zweiatomiger Basis. Bei den dort gemachten Überlegungen haben wir noch nicht berücksichtigt, dass die schwingenden Atome geladen sein können und zu einer Polarisation führen. Für den langwelligen Grenzfall $q = 0$ erhielten wir die Eigenfrequenz [vergleiche (5.2.36)]

$$\omega_{\text{op}}(q=0) = \sqrt{2f \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} \quad (\text{optisch}). \quad (11.4.1)$$

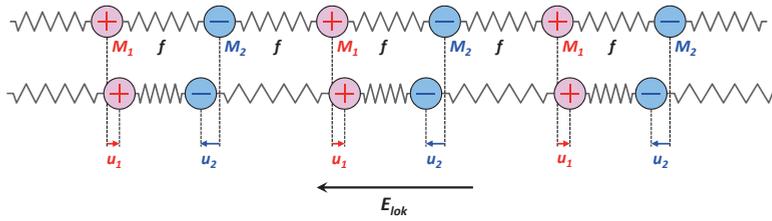


Abb. 11.7: Zur Entstehung der ionischen Polarisation. Für $q = 0$ erhalten wir eine gleichmäßige Verschiebung der positiven Ionen nach rechts und der negativen Ionen nach links. Dies führt zu einem lokalen Feld, das von rechts nach links gerichtet ist und zu einer Kraft qE_{lok} auf die positiven Ionen und zu einer Kraft $-qE_{\text{lok}}$ auf die negativen Ionen resultiert.

Bei Ionenkristallen wie z. B. NaCl wird nun am Ort eines jeden Atoms durch die Verrückung der Nachbaratome während der Gitterschwingung ein elektrisches Feld \mathbf{E}_{lok} erzeugt, welches zu einer zusätzlichen Kraft führt (siehe Abb. 11.7). Ist die Wellenzahl der Gitterschwingung $q \simeq 0$ (langwelliger Grenzfall), das heißt, schwingen die kompletten Untergitter mit positiven und negativen Ionen der Ladung q und der Massen M_1 und M_2 gegeneinander, so erhalten wir anstelle der Bewegungsgleichungen (5.2.27) und (5.2.28) für die Auslenkungen \mathbf{u}_1 und \mathbf{u}_2 der Untergitter die Bewegungsgleichungen

$$M_1 \frac{\partial^2 \mathbf{u}_1}{\partial t^2} + 2f(\mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_1) - q\mathbf{E}_{\text{lok}} = 0 \quad (11.4.2)$$

$$M_2 \frac{\partial^2 \mathbf{u}_2}{\partial t^2} + 2f(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) + q\mathbf{E}_{\text{lok}} = 0. \quad (11.4.3)$$

Dividieren wir (11.4.2) durch M_1 und (11.4.3) durch M_2 und subtrahieren wir anschließend die zweite Gleichung von der ersten, so erhalten wir für die relative Verschiebung $\mathbf{u} = \mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_1$ der beiden Untergitter die Differentialgleichung

$$\mu \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} + \mu \omega_0^2 \mathbf{u} = q\mathbf{E}_{\text{lok}}. \quad (11.4.4)$$

Hierbei ist $\mu = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$ die reduzierte Masse eines Ionenpaares und ω_0 ist die Grenzfrequenz der optischen Schwingung für $q = 0$, wie sie aus (11.4.1) für neutrale Atome erhalten wird.

Gleichung (11.4.4) entspricht der Differentialgleichung eines getriebenen harmonischen Oszillators. Fügen wir noch einen Dämpfungsterm hinzu, der die endliche Lebensdauer der optischen Phononen berücksichtigt, so erhalten wir die Gleichung

$$\mu \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} + \mu \Gamma \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mu \omega_0^2 \mathbf{u} = q\mathbf{E}_{\text{lok}}, \quad (11.4.5)$$

die für das lokale Feld $\mathbf{E}_{\text{lok}}(t) = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t}$ die stationäre Lösung

$$u(t) = \frac{q}{\mu} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} E_0 e^{-i\omega t} \quad (11.4.6)$$

besitzt, die mit (11.3.3) übereinstimmt. Wir werden im Folgenden einige Lösungen dieser Gleichung diskutieren.

11.4.1 Eigenschwingungen von Ionenkristallen

Wir betrachten zunächst den Fall freier Schwingungen, d. h. $\mathbf{E}_{\text{ext}} = 0$. Hierbei interessiert uns vor allem, wie sich die Frequenz von longitudinalen und transversalen optischen Gitterschwingungen ändert, wenn wir berücksichtigen, dass die schwingenden Atome nicht neutral sondern geladen sind.

Die Gesamtpolarisation eines Ionenkristalls mit einer zweiatomigen Basis ergibt sich aus der elektronischen Polarisation der beiden Ionensorten mit elektronischer Polarisierbarkeit α_{el}^+ und α_{el}^- :

$$\mathbf{P}_{\text{el}} = \epsilon_0 n_V (\alpha_{\text{el}}^+ + \alpha_{\text{el}}^-) \mathbf{E}_{\text{lok}} = \epsilon_0 n_V \alpha_{\text{el}} \mathbf{E}_{\text{lok}} . \tag{11.4.7}$$

Hierbei ist n_V die Dichte der Ionenpaare. Da jedes einzelne Ionenpaar mit einem elektrischen Dipolmoment $\mathbf{p}_{\text{ion}} = q\mathbf{u}_2 - q\mathbf{u}_1 = q\mathbf{u}$ zur Polarisation beiträgt, erhalten wir für die ionische Polarisation

$$\mathbf{P}_{\text{ion}} = n_V q \mathbf{u} . \tag{11.4.8}$$

Damit ergibt sich die Gesamtpolarisation des Ionenkristalls zu

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 n_V \alpha_{\text{el}} \mathbf{E}_{\text{lok}} + n_V q \mathbf{u} . \tag{11.4.9}$$

Wir müssen jetzt noch einen Ausdruck für das lokale elektrische Feld finden. Hierzu betrachten wir Abb. 11.8, in der die Richtung der Polarisation \mathbf{P} schematisch für eine longitudinale und eine transversale optische Gitterschwingung dargestellt ist. In einer im Vergleich zur Wellenlänge dünnen Schicht parallel zur Wellenfront können wir die Polarisation als homogen betrachten. Bei einer longitudinalen Welle verläuft dabei die Polarisation senkrecht zu der fiktiven Scheibe. Da der Depolarisationsfaktor hier $N = 1$ ist, erhalten wir das lokale Feld zu

$$\mathbf{E}_{\text{lok}} = \mathbf{E}_N + \mathbf{E}_L = -\frac{1}{\epsilon_0} \mathbf{P} + \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P} = -\frac{2}{3\epsilon_0} \mathbf{P} . \tag{11.4.10}$$

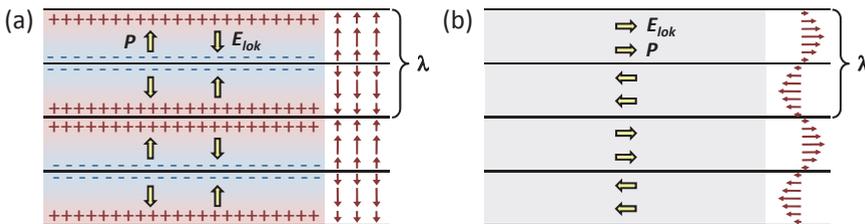


Abb. 11.8: Zur Herleitung des lokalen elektrischen Feldes bei transversalen (TO) und longitudinalen (LO) Eigenschwingungen von Ionenkristallen. Gezeigt ist der langwellige Grenzfall, bei dem jede Schicht der Dicke $\lambda/2$ eine große Zahl von Atomlagen enthält. In (a) ist aufgrund des Depolarisationsfeldes das lokale elektrische Feld antiparallel zur Polarisation. Zum Beispiel schwingen in der obersten Schicht die positiven Ionen nach oben und die negativen nach unten, was zu einer Polarisation $\mathbf{P} \propto q\mathbf{u}$ führt, die nach oben gerichtet ist. Aufgrund des Depolarisationsfeldes ist aber das lokale Feld von oben nach unten gerichtet, also antiparallel zur Polarisation. In (b) ist das Depolarisationsfeld null und das lokale elektrische Feld ist parallel zur Polarisation. Rechts ist jeweils die Auslenkung der positiven Ionen gezeigt.

Im Gegensatz dazu ist für die transversale Welle die Polarisation parallel zu der fiktiven Scheibe und deshalb $N = 0$. Wir erhalten damit

$$\mathbf{E}_{\text{lok}} = \mathbf{E}_N + \mathbf{E}_L = + \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P}. \quad (11.4.11)$$

11.4.1.1 Longitudinale Eigenschwingungen

Für die longitudinale Eigenschwingung erhalten wir durch Einsetzen von (11.4.10) in (11.4.9)

$$\mathbf{E}_{\text{lok}} = -\frac{2}{3} n_V \alpha_{\text{el}} \mathbf{E}_{\text{lok}} - \frac{2}{3\epsilon_0} n_V q \mathbf{u}. \quad (11.4.12)$$

Mit $\mathbf{p} = \epsilon_0 \alpha \mathbf{E}_{\text{lok}}$ und $\mathbf{p}_{\text{ion}} = q\mathbf{u}$ erhalten wir die ionische Polarisierbarkeit zu $\alpha_{\text{ion}} = qu/\epsilon_0 E_{\text{lok}}$. Im statischen Grenzfall ergibt sich ferner aus (11.4.4) $u = qE_{\text{lok}}/\mu\omega_0^2$ und damit für den statischen Wert von α_{ion}

$$\alpha_{\text{ion}}(0) = \frac{q^2}{\epsilon_0 \omega_0^2 \mu}. \quad (11.4.13)$$

Führen wir diesen Ausdruck in (11.4.12) ein und lösen nach \mathbf{E}_{lok} auf, so erhalten wir

$$\mathbf{E}_{\text{lok}} = -\frac{1}{q} \mu \omega_0^2 \frac{\frac{2}{3} n_V \alpha_{\text{ion}}(0)}{1 + \frac{2}{3} n_V \alpha_{\text{el}}} \mathbf{u}. \quad (11.4.14)$$

Wir können nun diesen Ausdruck für das lokale elektrische Feld in die Differentialgleichung (11.4.4) einsetzen und erhalten dadurch die Differentialgleichung einer freien Schwingung mit der Eigenfrequenz

$$\omega_L = \omega_0 \sqrt{1 + \frac{\frac{2}{3} n_V \alpha_{\text{ion}}(0)}{1 + \frac{2}{3} n_V \alpha_{\text{el}}(0)}} \quad (11.4.15)$$

für die longitudinale Schwingung. Hierbei haben wir α_{el} durch $\alpha_{\text{el}}(0)$ ersetzt, da die typische Frequenz ω_0 von optischen Phononen im Bereich von 10^{14} Hz liegt. In diesem infraroten Spektralbereich hat die elektronische Polarisation bereits ihren statischen Grenzwert erreicht.

11.4.1.2 Transversale Eigenschwingungen

Für die transversale optische Schwingung erhalten wir völlig analog mit $\mathbf{E}_{\text{lok}} = \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P}$ die Eigenfrequenz

$$\omega_T = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{\frac{1}{3} n_V \alpha_{\text{ion}}(0)}{1 + \frac{1}{3} n_V \alpha_{\text{el}}(0)}}. \quad (11.4.16)$$

Wir sehen, dass bei Ionenkristallen die Eigenfrequenz einer longitudinalen optischen Gitterschwingung höher und diejenige einer transversalen optischen Gitterschwingung niedriger ist als die Eigenfrequenz ω_0 einer optischen Gitterschwingung neutraler Atome. Dies ist

sofort einsichtig. Bei der longitudinalen Schwingung ist das lokale elektrische Feld der Auslenkung entgegengesetzt, wodurch dieses die rücktreibende Kraft verstärkt und somit das Gitter „härter“ macht, was einer höheren Eigenfrequenz entspricht. Bei der transversalen Schwingung ist dies genau umgekehrt.

11.4.1.3 Lyddane-Sachs-Teller-Relation

Wir können nun noch das Verhältnis von ω_L^2 und ω_T^2 betrachten. Wir erhalten dann den als *Lyddane-Sachs-Teller-Relation* bekannten Ausdruck

$$\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = \frac{\epsilon(0)}{\epsilon_{\text{stat}}}, \quad (11.4.17)$$

der das Verhältnis der Eigenfrequenzen der longitudinalen und transversalen optischen Schwingungen bei $q = 0$ angibt. Hierbei sind

$$\epsilon(0) = 1 + \frac{n_V [\alpha_{\text{el}}(0) + \alpha_{\text{ion}}(0)]}{1 - \frac{1}{3} n_V [\alpha_{\text{el}}(0) + \alpha_{\text{ion}}(0)]} \quad (11.4.18)$$

die statische Dielektrizitätskonstante und

$$\epsilon_{\text{stat}} = 1 + \frac{n_V \alpha_{\text{el}}(0)}{1 - \frac{1}{3} n_V \alpha_{\text{el}}(0)} \quad (11.4.19)$$

die Dielektrizitätskonstante für Frequenzen $\omega \gg \omega_0$ (z. B. im sichtbaren Bereich), bei der wir die ionische Polarisierbarkeit null setzen können, wir aber immer noch $\alpha_{\text{el}}(0)$, also den statischen Grenzwert der elektronischen Polarisierbarkeit verwenden können, da die typischen Eigenfrequenzen der elektronischen Prozesse im UV-Bereich liegen.

Eine interessante Konsequenz der LST-Relation ist die Tatsache, dass $\epsilon(0)$ sehr groß wird, wenn die Eigenfrequenz der transversalen optischen Gitterschwingung sehr klein wird. Wir sprechen dann von *weichen optischen Phononen*. Diese sind für Ferroelektrika, die wir später diskutieren werden, von großer Bedeutung.

11.4.2 Erzwungene Schwingungen von Ionenkristallen

Wir diskutieren nun durch äußere elektrische Felder erzwungene Gitterschwingungen in Ionenkristallen. Aus dieser Betrachtung werden wir die optischen Eigenschaften von Ionenkristallen ableiten und das Verhalten von gekoppelten transversalen elektrischen und Gitterschwingungen kennen lernen. Bevor wir erzwungene Schwingungen in Ionenkristallen im Detail diskutieren, wollen wir eine allgemeine Betrachtung von longitudinalen und transversalen Moden der Polarisierung in einem dielektrischen Festkörper machen. Nehmen wir an, dass die Atome eine Auslenkung \mathbf{u} in x -Richtung erfahren, so stellt

$$P_L = P_{x0} e^{i(qx - \omega t)} \quad (11.4.20)$$

eine longitudinale Polarisationswelle und

$$P_T = P_{y0} e^{i(qx - \omega t)} \quad (11.4.21)$$

eine transversale Welle dar. Die longitudinale Welle muss die Bedingung

$$\nabla \times \mathbf{P}_L = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{P}_L \neq 0 \quad (11.4.22)$$

erfüllen, während die transversale Welle der Bedingung

$$\nabla \times \mathbf{P}_T \neq 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{P}_T = 0 \quad (11.4.23)$$

genügen muss.

In einem dielektrischen Medium ohne Ladungsträger und sonstige Quellen einer Raumladungsdichte ρ muss die Divergenz der dielektrischen Verschiebung verschwinden:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho = \epsilon_0 \epsilon(\omega) \nabla \cdot \mathbf{E} = \epsilon(\omega) \frac{\nabla \cdot \mathbf{P}}{\epsilon(\omega) - 1} = 0. \quad (11.4.24)$$

Da für eine longitudinale Welle aber $\nabla \cdot \mathbf{P}_L \neq 0$ gelten muss, kann (11.4.24) nur für

$$\epsilon(\omega_L) = 0 \quad (11.4.25)$$

erfüllt werden. Das heißt, *eine longitudinale Schwingungsmode kann nur für eine Eigenfrequenz ω_L existieren, für die die dielektrische Funktion verschwindet*. Ferner ist das lokale elektrische Feld antiparallel zur Polarisation gerichtet (siehe Abb. 11.8), d. h. der Feld- und Polarisationsvektor sind genau um 180° phasenverschoben. Solche longitudinalen Moden können nicht mit transversalen elektromagnetischen Wellen wechselwirken und deshalb nicht mit elektromagnetischer Strahlung angeregt werden. Eine Anregung der longitudinalen Moden kann z. B. durch Beschuss mit hochenergetischen Elektronen erfolgen (siehe hierzu Abschnitt 11.6.2).

Da die transversalen Moden an elektromagnetische Wellen koppeln, müssen wir bei ihrer Diskussion von der Wellengleichung

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \mu_0 \epsilon_0 \epsilon(\omega) \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (11.4.26)$$

ausgehen. Da die Polarisation in diesem Fall proportional zum lokalen Feld ist, erhalten wir als Lösungen ebene Wellen der Form

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (11.4.27)$$

mit der Dispersionsrelation

$$\omega^2 = \frac{c^2}{\epsilon(\omega)} q^2 = \tilde{c}^2 q^2. \quad (11.4.28)$$

11.4.2.1 Optisches Verhalten von Ionenkristallen

Wir haben im vorangegangenen Abschnitt gesehen, dass elektromagnetische Strahlung mit den transversalen Polarisationsmoden eines Festkörpers, also seinen transversalen optischen

Gitterschwingungen wechselwirken kann. Dies ist aber nur dann möglich, wenn neben der Frequenz (typischerweise 10^{13} Hz) die Wellenvektoren übereinstimmen, wenn also

$$\mathbf{q}_{\text{Phonon}} = \mathbf{k}_{\text{Photon}} \quad (11.4.29)$$

gilt. Für Frequenzen im infraroten Spektralbereich (10^{13} Hz) liegt der Wellenvektor von Photonen im Bereich von 10^3 cm^{-1} , wogegen sich die Wellenzahl der Phononen bis etwa 10^8 cm^{-1} erstreckt. Es können deshalb nur solche Gitterschwingungen angeregt werden, die unmittelbar im Zentrum der ersten Brillouin-Zone liegen (vergleiche hierzu die Diskussion in Abschnitt 5.5). Wir werden deshalb zunächst nur den Fall $\mathbf{q} = 0$ betrachten.

Für die erzwungene Schwingung müssen wir in der Differentialgleichung (11.4.4) das lokale elektrische Feld jetzt

$$\mathbf{E}_{\text{lok}} = \mathbf{E}_{\text{ext}} + \mathbf{E}_L = \mathbf{E}_{\text{ext}} + \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P} \quad (11.4.30)$$

anstelle von (11.4.11) verwenden. Setzen wir in diese Gleichung $\mathbf{P} = \epsilon_0 n_V \alpha_{\text{el}} \mathbf{E}_{\text{lok}} + n_V q \mathbf{u}$ ein und verwenden ferner $\alpha_{\text{ion}}(0) = \frac{q}{\epsilon_0 \omega_0^2 \mu}$, so erhalten wir

$$\mathbf{E}_{\text{lok}} = \frac{1}{1 - \frac{1}{3} n_V \alpha_{\text{el}}} \mathbf{E}_{\text{ext}} + \frac{1}{q} \mu \omega_0^2 \frac{\frac{1}{3} n_V \alpha_{\text{ion}}(0)}{1 - \frac{1}{3} n_V \alpha_{\text{el}}} \mathbf{u}. \quad (11.4.31)$$

Setzen wir dieses lokale Feld wiederum in die Differentialgleichung (11.4.4) ein und verwenden den Ausdruck (11.4.16) für ω_T , so ergibt sich

$$\mu \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} + \mu \omega_T^2 \mathbf{u} = \frac{q}{1 - \frac{1}{3} n_V \alpha_{\text{el}}(0)} \mathbf{E}_{\text{ext}}. \quad (11.4.32)$$

Hierbei haben wir außerdem bereits den statischen Wert für die elektronische Polarisierbarkeit benutzt. Für ein harmonisches externes elektrisches Feld der Frequenz ω erhalten wir die Lösung

$$\mathbf{u} = \frac{q}{\mu} \frac{1}{1 - \frac{1}{3} n_V \alpha_{\text{el}}(0)} \frac{1}{\omega_T^2 - \omega^2} \mathbf{E}_{\text{ext}}. \quad (11.4.33)$$

Mit $\mathbf{P}_{\text{ion}} = n_V q \mathbf{u}$ und dem allgemeinen Zusammenhang $\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}$ erhalten wir für den Beitrag der Ionen zur Suszeptibilität

$$\chi_{\text{ion}} = \frac{n_V q}{\epsilon_0} \frac{|\mathbf{u}|}{|\mathbf{E}_{\text{lok}}|} = \frac{n_V q^2}{\epsilon_0 \mu} \frac{1}{1 - \frac{1}{3} n_V \alpha_{\text{el}}(0)} \frac{1}{\omega_T^2 - \omega^2}. \quad (11.4.34)$$

Führen wir den statischen Wert

$$\chi_{\text{ion}}(0) = \frac{n_V q^2}{\epsilon_0 \mu} \frac{1}{1 - \frac{1}{3} n_V \alpha_{\text{el}}(0)} \frac{1}{\omega_T^2} \quad (11.4.35)$$

ein, so erhalten wir

$$\chi_{\text{ion}} = \chi_{\text{ion}}(0) \frac{\omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2}. \quad (11.4.36)$$

Für die gesamte dielektrische Funktion gilt

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi_{\text{el}}(\omega) + \chi_{\text{ion}}(\omega), \quad (11.4.37)$$

wobei $\chi_{\text{el}}(\omega)$ der elektronische Beitrag ist. Für den statischen Wert können wir

$$\epsilon(0) = 1 + \chi_{\text{el}}(0) + \chi_{\text{ion}}(0) = \epsilon_{\text{stat}} + \chi_{\text{ion}}(0) \quad (11.4.38)$$

schreiben, wobei wir (11.4.19) verwendet haben. Wir können nun $\chi_{\text{ion}}(0)$ durch $\epsilon(0)$ und ϵ_{stat} ersetzen und erhalten

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi_{\text{el}}(\omega) + \frac{[\epsilon(0) - \epsilon_{\text{stat}}] \omega_{\text{T}}^2}{\omega_{\text{T}}^2 - \omega^2}. \quad (11.4.39)$$

Wir können uns nun nach oben auf den Frequenzbereich des sichtbaren Lichts beschränken und deshalb $1 + \chi_{\text{el}}(\omega)$ durch ϵ_{stat} ersetzen. Damit ergibt sich²³

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\text{stat}} + \frac{[\epsilon(0) - \epsilon_{\text{stat}}] \omega_{\text{T}}^2}{\omega_{\text{T}}^2 - \omega^2} \quad (11.4.40)$$

und unter Benutzung der LST-Relation (11.4.17) schließlich

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\text{stat}} \frac{\omega_{\text{L}}^2 - \omega^2}{\omega_{\text{T}}^2 - \omega^2}. \quad (11.4.41)$$

Diese Funktion (siehe hierzu Abb. 11.9) besitzt eine Singularität bei $\omega = \omega_{\text{T}}$ und eine Nullstelle bei $\omega = \omega_{\text{L}}$. Letzteres stimmt mit unserer allgemeinen Überlegung überein, dass eine longitudinale Eigenmode nur für $\epsilon(\omega) = 0$ auftreten kann. Für den Frequenzbereich $\omega_{\text{T}} < \omega < \omega_{\text{L}}$ ist die dielektrische Funktion negativ. Nach unserer Diskussion in Abschnitt 11.1.3 bedeutet dies, dass $n = 0$ und $\kappa = \sqrt{|\epsilon|}$. Der Reflexionskoeffizient ist nach (11.1.34) somit $R = 1$. Wir erhalten also gemäß (11.1.29)

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} e^{-\sqrt{|\epsilon|} \frac{\omega}{c} x}. \quad (11.4.42)$$

²³ Für eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment ist es notwendig, einen Dämpfungsterm einzuführen. Damit erhalten wir den Ausdruck

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\text{stat}} + \frac{[\epsilon(0) - \epsilon_{\text{stat}}] \omega_{\text{T}}^2}{(\omega_{\text{T}}^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega},$$

womit wir für den Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion unter Benutzung der LST-Relation

$$\epsilon_{\text{r}}(\omega) = \epsilon_{\text{stat}} \frac{\left(\frac{\omega}{\omega_{\text{T}}}\right)^4 - \left(\frac{\omega}{\omega_{\text{T}}}\right)^2 \left[1 + \left(\frac{\omega_{\text{L}}}{\omega_{\text{T}}}\right)^2 + \left(\frac{\Gamma}{\omega_{\text{T}}}\right)^2\right]}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_{\text{T}}}\right)^4 - 2\left(\frac{\omega}{\omega_{\text{T}}}\right)^2 + \left(\frac{\Gamma}{\omega_{\text{T}}}\right)^2}$$

$$\epsilon_{\text{i}}(\omega) = \epsilon_{\text{stat}} \frac{\left(\frac{\omega}{\omega_{\text{T}}}\right)\left(\frac{\omega_{\text{L}}}{\omega_{\text{T}}}\right)^2\left(\frac{\Gamma}{\omega_{\text{T}}}\right) - \left(\frac{\omega}{\omega_{\text{T}}}\right)\left(\frac{\Gamma}{\omega_{\text{T}}}\right)}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_{\text{T}}}\right)^4 - 2\left(\frac{\omega}{\omega_{\text{T}}}\right)^2 + \left(\frac{\Gamma}{\omega_{\text{T}}}\right)^2}$$

erhalten.

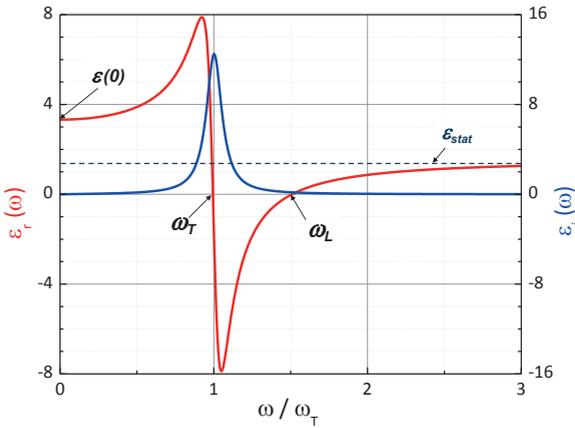


Abb. 11.9: Dielektrische Funktion eines Ionenkristalls berechnet nach Gleichung (11.4.41) für $\omega_L = 1.5 \omega_T$ und $\epsilon_{stat} = 1.5$ und einer endlichen Dämpfung $\Gamma/\omega_T = 0.1$, welche die Singularität bei $\omega/\omega_T = 1$ beseitigt.

Die elektromagnetische Welle kann nicht in den Festkörper eindringen, sondern wird totalreflektiert.²⁴ Außerhalb des Frequenzbereichs $\omega_T < \omega < \omega_L$ ist $n = \sqrt{\epsilon}$ und $\kappa \approx 0$, der Reflexionskoeffizient ist also kleiner als eins. Das aus Abb. 11.9 bei Vernachlässigung der Dämpfung erhaltene Reflexionsvermögen ist in Abb. 11.10 gezeigt.

Die dielektrische Funktion (11.4.41) beschreibt die experimentell gemessene Funktion noch nicht ganz richtig, da wir bei unserer Analyse dissipative Effekte vernachlässigt haben (siehe hierzu Fußnote auf S. 604). Dies können wir korrigieren, indem wir in der Differentialgleichung (11.4.4) einen Dämpfungsterm hinzufügen. Dadurch erhält die dielektrische Funktion einen Imaginäranteil, der in der Nähe von ω_T zu einer starken Strahlungsabsorption und außerdem dazu führt, dass der Reflexionskoeffizient nicht mehr den maximalen Wert

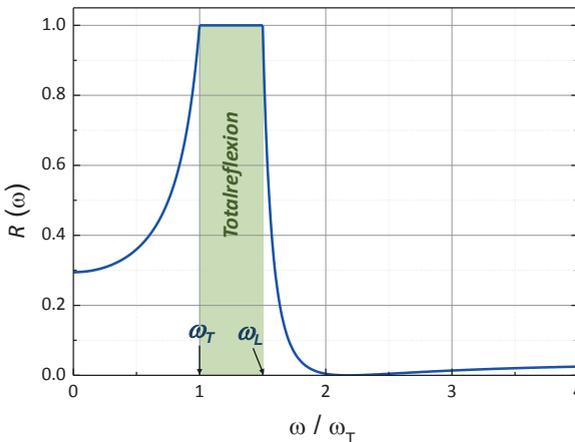


Abb. 11.10: Reflexionsvermögen eines Ionenkristalls berechnet nach Gleichung (11.4.41) und (11.1.34) für $\omega_L = 1.5 \omega_T$ und $\epsilon_{stat} = 1.5$.

²⁴ Lassen wir breitbandige elektromagnetische Strahlung zwischen zwei dielektrischen Festkörpern mehrmals hin- und herlaufen, so bleibt nur Strahlung aus dem Bereich $\omega_T < \omega < \omega_L$ übrig. Man spricht deshalb von Reststrahlen.

Tabelle 11.2: Dielektrizitätskonstanten $\epsilon(0)$ und ϵ_{stat} sowie Frequenzen der longitudinalen und transversalen optischen Phononen bei 300 K für einige dielektrische Festkörper.

Material	$\epsilon(0)$	ϵ_{stat}	ω_T (10^{13} Hz)	ω_L (10^{13} Hz)
LiF	8.9	1.9	5.8	12
NaF	5.1	1.7	4.5	7.8
KF	5.5	1.5	3.6	6.1
LiCl	12.0	2.7	3.6	7.5
NaCl	5.9	2.25	3.1	5.0
KCl	4.85	2.1	2.7	4.0
LiBr	13.2	3.2	3.0	6.1
NaBr	6.4	2.6	2.5	3.9
KI	5.1	2.7	1.9	2.6
MgO	9.8	2.95	7.5	14
GaAs	12.9	10.9	5.1	5.5
InAs	14.9	12.3	4.1	4.5
GaP	10.7	8.5	6.9	7.6
InP	12.4	9.6	5.7	6.5
C	5.5	5.5	25.1	25.1
Si	11.7	11.7	9.9	9.9
Ge	15.8	15.8	5.7	5.7

eins erreicht. In Abb. 11.9 haben wir die endliche Dämpfung bereits berücksichtigt, wodurch bei ω/ω_T keine Singularität auftritt.

In Tabelle 11.2 sind die experimentell ermittelten Zahlenwerte für ω_T , ω_L , $\epsilon(0)$ und ϵ_{stat} für einige Materialien angegeben. Dabei wurde ω_T aus den gemessenen Absorptionsspektren bestimmt und ω_L wurde mit Hilfe der LST-Relation aus ω_T , $\epsilon(0)$ und ϵ_{stat} ermittelt. Die Dielektrizitätskonstante $\epsilon(0)$ kann einfach mit Hilfe eines Plattenkondensators gemessen werden, während ϵ_{stat} üblicherweise durch Messung des Brechungsindex bestimmt wird. Die mit Hilfe der LST-Relation bestimmten Werte von ω_L stimmen sehr gut mit den durch inelastische Neutronenbeugung direkt erhaltenen Werten von ω_L überein. Die Abweichungen liegen meist nur im Prozentbereich.

11.4.2.2 Polaritonen

Wir haben im vorangegangenen Abschnitt gesehen, dass transversale elektromagnetische Wellen transversale optische Gitterschwingungen anregen können, wenn Frequenz und Wellenvektor übereinstimmen. Wir haben aber unsere Diskussion dann auf $q \approx 0$ beschränkt. Wir erweitern nun unsere Betrachtung auf $q > 0$. Dies können wir dadurch tun, dass wir die in (11.4.41) angegebene dielektrische Funktion in die allgemeine Dispersionsrelation (11.4.28) einsetzen. Wir erhalten dann

$$q^2 = \frac{\epsilon_{\text{stat}}}{c^2} \frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \omega^2. \quad (11.4.43)$$

In Abb. 11.11 ist die sich daraus ergebende Dispersionsrelation $\omega(q)$ dargestellt. Ebenfalls eingezeichnet sind die Dispersionsrelationen von Photonen und optischen Phononen. Da die Dispersion von Photonen sehr steil verläuft und wir uns deshalb nahe am Zentrum

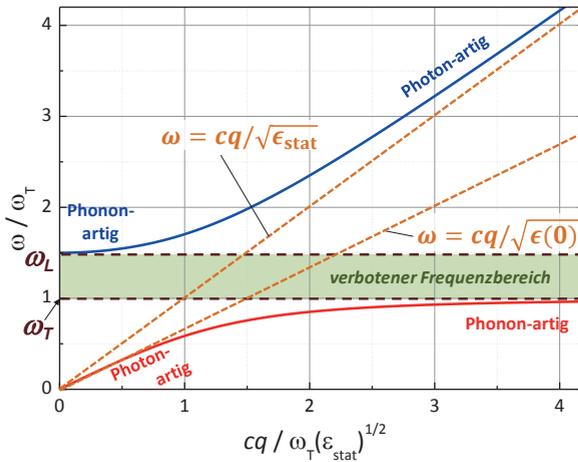


Abb. 11.11: Dispersionsrelation von Polaritonen berechnet nach (11.4.43) für $\omega_L = 1.5 \omega_T$. Gestrichelt eingezeichnet sind die Dispersionskurven für die optischen Phononen, die in dem gezeigten kleinen Bereich nahe $q = 0$ etwa horizontal verlaufen. Die gepunkteten Geraden zeigen die Dispersion für die Photonen mit unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeiten im Bereich $\omega \ll \omega_T$ und $\omega \gg \omega_L$.

der Brillouin-Zone befinden, wurde für die optischen Phononen $\omega(q) = \text{const}$ angenommen. Wir erhalten aus (11.4.43) zwei Dispersionszweige, die durch eine Frequenzlücke zwischen ω_T und ω_L voneinander getrennt sind. In diesem Frequenzbereich erlaubt (11.4.43) keine Lösung mit reellen Werten für ω und q . Im Bereich, in dem Frequenz und Wellenvektor von Photonen und Phononen gut übereinstimmen, liegt eine starke Kopplung von Photon und Phonon vor und wir erhalten eine neue, aus Photon und Phonon zusammengesetzte Anregung, die **Polariton** genannt wird. Entfernen wir uns von diesem Bereich, liegen wieder getrennte Anregungen (Photonen und Phononen) mit ihren jeweiligen Dispersionsrelationen vor. Für die untere Dispersionskurve folgt für $\omega \ll \omega_T$

$$q^2 = \frac{\epsilon_{\text{stat}}}{c^2} \frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} \omega^2 . \tag{11.4.44}$$

Verwenden wir die LST-Relation, so ergibt sich

$$\omega = \frac{c}{\sqrt{\epsilon(0)}} q . \tag{11.4.45}$$

Dies entspricht der Dispersionsrelation von Photonen mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit $c/\sqrt{\epsilon(0)}$. Die Kopplung an ein transversales optisches Phonon ist hier nicht möglich, da bei gleicher Wellenzahl die Frequenz des Photons zu klein ist.

Für die obere Dispersionskurve folgt für $\omega \gg \omega_L$

$$\omega = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_{\text{stat}}}} q . \tag{11.4.46}$$

Dies entspricht der Dispersionsrelation von Photonen mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit $c/\sqrt{\epsilon_{\text{stat}}}$.

11.5 Orientierungspolarisation

11.5.1 Statische Polarisation

In paraelektrischen Substanzen liegen auch ohne elektrisches Feld elektrische Dipole vor. Diese sind ohne äußeres Feld völlig ungeordnet und werden durch Anlegen eines externen Felds ausgerichtet. In einem Gas wirkt der Ausrichtung vorhandener Dipole nur die Temperaturbewegung entgegen. Bei einem Festkörper ist dies komplizierter, da hier auch Gitterkräfte der Umorientierung von Dipolen entgegenwirken können. Ein Dipol kann zum Beispiel aufgrund eines Kristallfeldes für verschiedenen Orientierungen unterschiedliche potenzielle Energie besitzen. Der Einfluss der Gitterkräfte ist üblicherweise in verschiedenen Festkörpern unterschiedlich stark und kann nicht allgemein angegeben werden. Nur wenn die thermische Energie $k_B T$ größer ist als die durch das Kristallfeld bewirkten Unterschiede der Dipolenergie, kann ein einfacher Zusammenhang zwischen der statischen elektrischen Suszeptibilität eines paraelektrischen Festkörpers und seiner Temperatur angegeben werden. Dieser Zusammenhang kann ganz analog zum Langevinschen Paramagnetismus abgeleitet werden. Die potenzielle Energie eines elektrischen Dipolmoments in einem statischen elektrischen Feld ist gegeben durch

$$E_{\text{pot}} = -\mathbf{p}_{\text{dip}} \cdot \mathbf{E} = -p_{\text{dip}} E \cos \theta, \quad (11.5.1)$$

wobei θ der Winkel zwischen Dipolmoment und elektrischem Feld ist. Für $p_{\text{dip}} E \ll k_B T$ können die Dipole nur partiell ausgerichtet werden. Sind sie frei beweglich, so lässt sich der Mittelwert der Kosinusfunktion wie beim Paramagnetismus (vergleiche hierzu Abschnitt 12.3.5) zu $\langle \cos \theta \rangle = p_{\text{dip}} E / 3k_B T$ berechnen. Damit erhalten wir die *Langevin-Debye-Beziehung*

$$\mathbf{P}_{\text{dip}} = \epsilon_0 \chi_{\text{dip}} \mathbf{E} \simeq n_V p_{\text{dip}} \langle \cos \theta \rangle \hat{\mathbf{E}} \quad (11.5.2)$$

und damit

$$\chi_{\text{dip}} = \frac{C}{T} \quad \text{mit} \quad C = n_V \frac{p_{\text{dip}}^2}{3\epsilon_0 k_B}. \quad (11.5.3)$$

Hierbei ist $\hat{\mathbf{E}}$ der Einheitsvektor in Feldrichtung. Der Zusammenhang (11.5.3) entspricht dem Curieschen Gesetz für die magnetische Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen (vergleiche Abschnitt 12.3.5).

In Festkörpern können die elektrischen Dipolmomente üblicherweise nicht frei rotieren. Sie nehmen vielmehr bevorzugte Orientierungen ein. Nehmen wir an, dass nur zwei bevorzugte Orientierungen vorliegen, so erhalten wir für die Polarisation einen zur Magnetisierung eines Spin-1/2-Systems äquivalenten Ausdruck (vergleiche hierzu Abschnitt 12.3.5):

$$P_{\text{dip}} = n_V p_{\text{dip}} \tanh \frac{p_{\text{dip}} E}{k_B T} \simeq \frac{n_V p_{\text{dip}}^2 E}{k_B T}. \quad (11.5.4)$$

Hierbei gilt die Näherung nur für $p_{\text{dip}}E \ll k_B T$, da wir in diesem Fall die tanh-Funktion durch ihr Argument nähern können. Für die Suszeptibilität ergibt sich daraus

$$\chi_{\text{dip}} \simeq \frac{C}{T} \quad \text{mit} \quad C = n_V \frac{p_{\text{dip}}^2}{\epsilon_0 k_B}. \quad (11.5.5)$$

Wir sehen, dass dieses Ergebnis bis auf den Faktor 1/3 mit dem Ausdruck für frei rotierbare Dipole übereinstimmt.

11.5.2 Frequenzabhängige Polarisation

Wir diskutieren im Folgenden die Orientierungspolarisation in einem Wechselfeld. Hier bestimmt die Dynamik der Orientierungsprozesse die frequenzabhängige Suszeptibilität $\chi_{\text{dip}}(\omega)$. Da die permanenten Dipole nicht beliebig schnell umorientiert werden können, erwarten wir, dass $\chi_{\text{dip}}(\omega)$ mit zunehmender Frequenz abnimmt. Um der Trägheit der Dipolmomente Rechnung zu tragen, führen wir eine charakteristische Zeit τ ein, innerhalb derer sich ein Dipol nach Abschalten eines äußeren Feldes wieder umorientiert. Diesen Relaxationsprozess beschreiben wir durch die Differentialgleichung

$$\frac{d\mathbf{P}_{\text{dip}}}{dt} = \frac{\mathbf{P}_{\text{dip}}(0) e^{-i\omega t} - \mathbf{P}_{\text{dip}}(\omega)}{\tau}. \quad (11.5.6)$$

Hierbei ist $\mathbf{P}_{\text{dip}}(0)$ die statische Orientierungspolarisation, die wir für $\omega \rightarrow 0$ erhalten, und $\mathbf{P}_{\text{dip}}(0) e^{-i\omega t}$ derjenige Wert, den \mathbf{P}_{dip} bei verschwindend kleiner Relaxationszeit τ in einem Wechselfeld annehmen würde. Gleichung (11.5.6) besagt, dass die zeitliche Änderung $d\mathbf{P}_{\text{dip}}/dt$ umso größer ist, je größer die Abweichung des tatsächlichen Werts $\mathbf{P}_{\text{dip}}(\omega)$ vom idealen Wert $\mathbf{P}_{\text{dip}}(0) e^{-i\omega t}$ bei verschwindend kleiner Relaxationszeit und je kleiner die Relaxationszeit τ ist. Würden wir zum Beispiel zur Zeit $t = 0$ sprunghaft ein elektrisches Feld anlegen, so würde die Polarisation gemäß $\mathbf{P}(t) = \mathbf{P}_{\text{dip}}[1 - \exp(-t/\tau)]$ exponentiell ansteigen, bis der dem angelegten Feld entsprechende neue Gleichgewichtswert \mathbf{P}_{dip} erreicht ist.

Mit dem Ansatz

$$\mathbf{P}_{\text{dip}}(\omega) = \epsilon_0 [\chi_{\text{dip}}^r(\omega) + i\chi_{\text{dip}}^i(\omega)] \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (11.5.7)$$

und der statischen Polarisation

$$\mathbf{P}_{\text{dip}}(0) = \epsilon_0 \chi_{\text{dip}}(0) \mathbf{E}_0 \quad (11.5.8)$$

erhalten wir durch Einsetzen in (11.5.6)

$$-i\omega [\chi_{\text{dip}}^r(\omega) + i\chi_{\text{dip}}^i(\omega)] = \frac{\chi_{\text{dip}}(0) - [\chi_{\text{dip}}^r(\omega) + i\chi_{\text{dip}}^i(\omega)]}{\tau}. \quad (11.5.9)$$

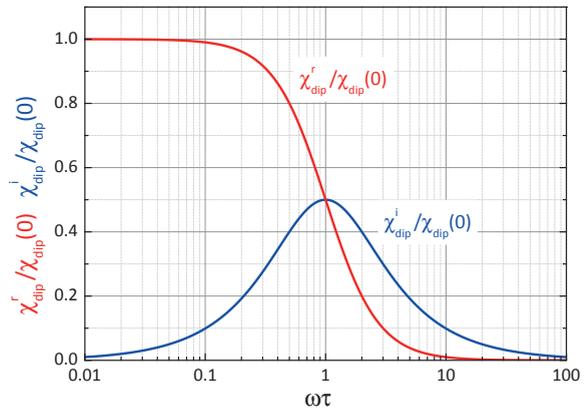


Abb. 11.12: Real- und Imaginärteil der elektrischen Suszeptibilität durch Orientierungspolarisation.

Für den Real- und Imaginärteil von $\chi_{\text{dip}}(\omega)$ ergeben sich daraus die so genannten *Debye-schen Formeln*

$$\chi_{\text{dip}}^r(\omega) = \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \chi_{\text{dip}}(0) \quad (11.5.10)$$

$$\chi_{\text{dip}}^i(\omega) = \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \chi_{\text{dip}}(0). \quad (11.5.11)$$

In Abb. 11.12 sind diese Abhängigkeiten auf einer logarithmischen Frequenzskala aufgetragen. Für $\omega \tau \ll 1$ können die elektrischen Dipole dem angelegten elektrischen Feld instantan ohne Phasenverzögerung folgen und wir erhalten $\chi_{\text{dip}}^r(\omega) = \chi_{\text{dip}}(0)$. Ferner ist $\chi_{\text{dip}}^i(\omega) = 0$, d. h. die dielektrischen Verluste sind verschwindend klein. Mit steigender Frequenz nimmt dann $\chi_{\text{dip}}^r(\omega)$ kontinuierlich ab und $\chi_{\text{dip}}^i(\omega)$ gleichzeitig zu. Bei $\omega \tau = 1$ ist $\chi_{\text{dip}}^r(\omega)$ auf $1/2$ abgefallen und $\chi_{\text{dip}}^i(\omega)$ hat ein Maximum, d. h. die dielektrischen Verluste sind hier maximal. Für $\omega \tau \gg 1$ gehen sowohl $\chi_{\text{dip}}^r(\omega)$ als auch $\chi_{\text{dip}}^i(\omega)$ gegen null. Hier können die Permanentdipole der schnellen Änderung des elektrischen Feldes nicht folgen und werden deshalb überhaupt nicht mehr ausgerichtet.

Wir haben oben bereits festgestellt, dass ein elektrischer Dipol zum Beispiel aufgrund eines Kristallfeldes für verschiedene Orientierungen unterschiedliche potenzielle Energie besitzen kann. Stellen wir uns die Abhängigkeit der potenziellen Energie vom Orientierungswinkel in einfachster Näherung als Kosinus-Funktion mit Amplitude $E_A/2$ vor, so müssen wir bei einer Umorientierung eines elektrischen Dipolmoments eine Potenzialbarriere der Höhe E_A überwinden. Die zugehörige Rate können wir ausdrücken durch

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} e^{-E_A/k_B T}. \quad (11.5.12)$$

Sie nimmt exponentiell mit höher werdender Potenzialbarriere ab. Für die charakteristische Versuchsfrequenz $1/\tau_0$ können wir die Debye-Frequenz verwenden, da die Moleküle bzw. Atome in den Potenzialmulden mit dieser Frequenz schwingen. Verwenden wir für die Debye-Frequenz den typischen Wert von 10^{14} s^{-1} , so erhalten wir für eine Potenzialbarriere von etwa 300 mV die Relaxationsrate $1/\tau = 10^9 \text{ s}^{-1}$.

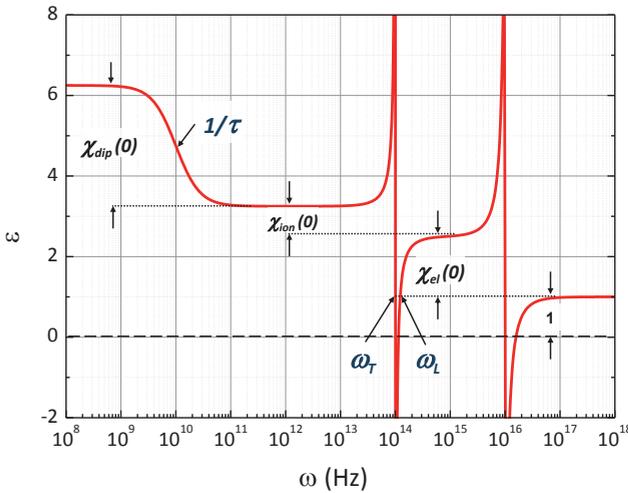


Abb. 11.13: Schematischer Verlauf der Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Funktion für einen paraelektrischen Ionenkristall mit $1/\tau = 10^{10}$ Hz, $\omega_T = 10^{14}$ Hz, $\omega_L = 1.5 \times 10^{14}$ Hz, $\omega_{ik} = 10^{16}$ Hz, $\chi_{dip}(0) = 3$ und $\epsilon_{stat} = 1.5$.

Aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit von der Temperatur und der Höhe der Potenzialbarriere kann die Relaxationsrate $1/\tau$ der Orientierungspolarisation Werte über einen weiten Bereich annehmen. Typische Werte liegen im Bereich zwischen 10^8 bis 10^{10} Hz und damit üblicherweise weit unterhalb der charakteristischen Frequenzen ω_T und ω_L der optischen Phononen ($\sim 10^{13} - 10^{14}$ Hz). Diese liegen wiederum weit unterhalb der charakteristischen Frequenzen ω_{ik} der elektronischen Polarisation ($\sim 10^{16}$ Hz). Die gesamte dielektrische Funktion eines paraelektrischen Ionenkristalls, in dem alle drei Polarisationsprozesse zum Tragen kommen, erhalten wir dadurch, dass wir die drei Beiträge einfach aufsummieren. Wir erhalten dann insgesamt den in Abb. 11.13 gezeigten charakteristischen Verlauf der dielektrischen Funktion.

11.6 Dielektrische Eigenschaften von Metallen und Halbleitern

Wir haben bei den einleitenden Bemerkungen in Abschnitt 11.3 bereits darauf hingewiesen, dass bei Metallen und Halbleitern im Gegensatz zu Isolatoren durch die Wirkung eines elektromagnetischen Feldes nicht nur Interband-, sondern auch Intra-band-Übergänge, also Übergänge zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen desselben Bandes auftreten. Klassisch kann ein Intra-band-Übergang als Beschleunigung eines Ladungsträgers durch das elektrische Wechselfeld der einfallenden Strahlung aufgefasst werden. Ein wichtiger Unterschied bei der Wechselwirkung eines elektromagnetischen Feldes mit Elektronen in Metallen und Isolatoren ist, dass für die Leitungselektronen in Metallen keine Rückstellkräfte auftreten, da wir es mit quasi-freien Elektronen zu tun haben. Die durch das periodische Kristallpotential bedingten Kräfte werden durch eine effektive Elektronenmasse m^* berücksichtigt. Natürlich sind nicht alle Elektronen in Metallen frei. Für die an die Ionenrümpfe gebundenen Elektronen können wir eine völlig analoge Betrachtung wie in Abschnitt 11.3 machen.

Wir müssen hier jetzt noch den Beitrag der freien Elektronen zur dielektrischen Funktion diskutieren.

11.6.1 Dielektrische Funktion eines freien Elektronengases

Wir betrachten zuerst ein freies Elektronengas unter der Wirkung eines elektrischen Wechselfeldes im Grenzfall großer Wellenlängen ($q \rightarrow 0$). Die Bewegung der Leitungselektronen können wir durch folgende einfache Bewegungsgleichung beschreiben:

$$m^* \frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{m^*}{\tau} \frac{dx}{dt} = -e E_0 e^{-i\omega t}. \quad (11.6.1)$$

Hierbei ist x die homogene Auslenkung der Elektronen in x -Richtung gegenüber den positiven Ionenrümpfen. Der Term auf der rechten Seite beschreibt die antreibende Kraft, der erste Term auf der linken Seite den Trägheitsterm und der zweite einen Reibungs- bzw. Dämpfungsterm. Dieser kommt durch die Stoßprozesse der Elektronen mit der mittleren Stoßzeit τ zustande. Da wir es mit vollkommen freien Elektronen zu tun haben, fehlt die Rückstellkraft $kx = m^* \omega_0^2 x$, die zu einer charakteristischen Schwingungsfrequenz ω_0 führen würde.

Gleichung (11.6.1) hat die Lösung

$$x(t) = \frac{e}{m^*} \frac{1}{\omega \left(\omega + i \frac{1}{\tau} \right)} E_0 e^{-i\omega t}. \quad (11.6.2)$$

Die sich aus der Verschiebung $x(t)$ der Leitungselektronen relativ zu den positiven Ionenrümpfen ergebende Polarisation ist

$$P_L(t) = -e n_V x(t) = -\frac{n_V e^2}{m^*} \frac{1}{\omega \left(\omega + i \frac{1}{\tau} \right)} E_0 e^{-i\omega t}. \quad (11.6.3)$$

Hierbei ist n_V die Dichte der Leitungselektronen. Für den Beitrag der Leitungselektronen zur elektrischen Suszeptibilität erhalten wir damit

$$\chi_L(\omega) = \frac{P_L}{\epsilon_0 E} = -\frac{n_V e^2}{\epsilon_0 m^*} \frac{1}{\omega \left(\omega + i \frac{1}{\tau} \right)}. \quad (11.6.4)$$

Die gesamte dielektrische Funktion eines Metalls erhalten wir als Summe aus dem Beitrag der gebundenen und vollkommen freien Elektronen zu

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi_{el}(\omega) + \chi_L(\omega) = \epsilon_{el}(\omega) + \chi_L(\omega). \quad (11.6.5)$$

Hierbei ist ϵ_{el} der Beitrag der an die Ionenrümpfe gebundenen Elektronen, der durch (11.3.45) gegeben ist. Setzen wir (11.6.4) in (11.6.5) ein, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \epsilon(\omega) &= \epsilon_{el}(\omega) \left[1 - \frac{n_V e^2}{\epsilon_0 \epsilon_{el}(\omega) m^*} \frac{1}{\omega \left(\omega + i \frac{1}{\tau} \right)} \right] \\ &= \epsilon_{el}(\omega) \left[1 - \omega_p^2 \tau^2 \frac{1 - \frac{i}{\omega \tau}}{1 + \omega^2 \tau^2} \right]. \end{aligned} \quad (11.6.6)$$

Hierbei ist

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_V e^2}{\epsilon_0 \epsilon_{el} m^*}} = \sqrt{\frac{\sigma(0)}{\epsilon_0 \epsilon_{el} \tau}} \quad (11.6.7)$$

die **Plasmafrequenz**, wobei wir den Ausdruck $\sigma(0) = n_V e^2 \tau / m^*$ für die statische elektrische Leitfähigkeit benutzt haben. Wir werden weiter unten sehen, dass die charakteristische Frequenz ω_p , für die im Fall schwacher Dämpfung ($\omega \tau \gg 1$) nach (11.6.6) $\epsilon(\omega_p) = 0$ gilt, gerade der Eigenfrequenz longitudinaler Plasmaschwingungen des Elektronengases entspricht. Für Metalle mit Ladungsträgerdichten im Bereich von 10^{22} cm^{-3} liegt die Plasmafrequenz im UV-Bereich ($\omega_p \approx 10^{15} - 10^{16} \text{ Hz}$), für Halbleiter, die weit geringere Ladungsträgerdichten besitzen, ist die Plasmafrequenz entsprechend niedriger. Für $n_V = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ist $\omega_p \approx 5 \times 10^{13} \text{ Hz}$, für $n_V = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ nur etwa $5 \times 10^9 \text{ Hz}$.

Teilen wir (11.6.6) in Realteil und Imaginärteil auf, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \epsilon_r(\omega) &= \epsilon_{el}(\omega) \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) = \epsilon_{el}(\omega) \left(1 - \frac{\sigma(0)}{\epsilon_0 \epsilon_{el}(\omega) \omega} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \\ \epsilon_i(\omega) &= \epsilon_{el}(\omega) \left(\frac{\omega_p^2}{\omega^2} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) = \epsilon_{el}(\omega) \left(\frac{\sigma(0)}{\epsilon_0 \epsilon_{el}(\omega) \omega} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \right). \end{aligned} \quad (11.6.8)$$

Diese Ausdrücke entsprechen den mit dem Lorentzischen Oszillator-Modell abgeleiteten Ausdrücken [vergleiche (11.3.10) und (11.3.11)] für $\omega_0 \rightarrow 0$ und $\Gamma = 1/\tau$. Dies ist einfach verständlich. Da wir für freie Elektronen keine Rückstellkräfte haben, geht die charakteristische Schwingungsfrequenz gegen null. Die Linienbreite Γ wird durch Streuprozesse mit der Rate $1/\tau$ verursacht. Die Streuzeit τ liegt bei Metallen typischerweise im Bereich von 10^{-13} bis 10^{-14} s . Wir können drei Frequenzbereiche unterscheiden:

1. $\omega \tau \ll 1$:

In diesem niederfrequenten Bereich gilt neben $\omega \tau \ll 1$ auch $\sigma(0)/\epsilon_0 \epsilon_{el} \omega \gg 1$. Der Imaginärteil der dielektrischen Funktion ist wesentlich größer als der Realteil und wir erhalten deshalb aus $\tilde{n}^2 = n^2 + 2i n \kappa - \kappa^2 = \epsilon_r(\omega) + i \epsilon_i(\omega)$ näherungsweise $n^2 \approx \kappa^2$ und $2n\kappa \approx 2\kappa^2 \approx \frac{\sigma(0)}{\epsilon_0 \omega}$, also

$$n \approx \kappa \approx \sqrt{\frac{\sigma(0)}{2\epsilon_0 \omega}}. \quad (11.6.9)$$

Den Reflexionskoeffizienten (11.1.34) schreiben wir in der Form $R = 1 - (4n/[(n+1)^2 + \kappa^2])$, was sich für $n \approx \kappa \gg 1$ durch $R \approx 1 - 2/n$ annähern lässt. Wir erhalten dann die so genannte **Hagen-Rubens-Relation**

$$R \approx 1 - 2\sqrt{\frac{2\epsilon_0 \omega}{\sigma(0)}}. \quad (11.6.10)$$

Wir sehen, dass die Abweichung vom idealen Reflexionsvermögen $R = 1$ umso geringer ist, je höher die Leitfähigkeit eines Metalls ist. Für Silber mit einer Leitfähigkeit

von $6.25 \times 10^7 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ erhalten wir im Infraroten bei einer Frequenz von 10^{13} s^{-1} nach (11.6.10) ein Reflexionsvermögen von $R = 0.997$, also einen Wert sehr nahe bei eins. Selbst im sichtbaren Bereich ist $R > 0.96$.

Nach (11.1.29) ist die elektromagnetische Welle im Metall nach der Strecke $\delta = c/\omega\kappa$ auf $1/e$ -tel des Anfangswerts abgefallen. Wir nennen diese Strecke die *Skin-Eindringtiefe*. Sie ist gegeben durch

$$\delta \simeq \sqrt{\frac{2}{\sigma(0)\mu_0\omega}}, \quad (11.6.11)$$

wobei wir $1/c^2 = \epsilon_0\mu_0$ verwendet haben.

2. $1/\tau \ll \omega \ll \omega_p$:

Dies ist der so genannte *Relaxationsbereich*, in dem der Term $\omega^2\tau^2$ im Nenner von (11.6.8) das Übergewicht bekommt. Der Imaginärteil der dielektrischen Funktion wird kleiner als der Realteil. Letzterer ist aber immer noch negativ. Wir erhalten

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_{el}(\omega) \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) \quad (11.6.12)$$

$$\epsilon_i(\omega) = \epsilon_{el}(\omega) \left(\frac{\omega_p^2}{\omega^3\tau} \right). \quad (11.6.13)$$

Wir können in diesem Frequenzbereich gut die Näherung $\epsilon(\omega) \simeq -\epsilon_{el}(\omega)\omega_p^2/\omega^2 = -\sigma(0)/\epsilon_0\omega^2\tau$ benutzen und erhalten $\tilde{n} = n + i\kappa \simeq i\sqrt{\epsilon_{el}(\omega)}\omega_p/\omega \simeq i\sqrt{\sigma(0)/\epsilon_0\tau} \cdot 1/\omega$. Der Absorptionsindex κ nimmt deshalb proportional zu $1/\omega$ ab und ist erstaunlicherweise proportional zur Leitfähigkeit.

3. $\omega \gg \omega_p$:

In diesem Frequenzbereich wird der Realteil der dielektrischen Funktion positiv. Wir erhalten

$$\tilde{n} \simeq \sqrt{\epsilon_{el}(\omega)} \quad (11.6.14)$$

und das Reflexionsvermögen sinkt auf null ab, da für sehr hohe Frequenzen $\epsilon_{r,el}(\omega) \rightarrow 1$ und $\epsilon_{i,el}(\omega) \rightarrow 0$. Das heißt, das Metall wird mehr oder weniger transparent mit einem Absorptionskoeffizienten

$$K = \frac{\epsilon_i\omega}{c} \simeq \frac{\omega_p^2}{\omega^2\tau c} \ll 1. \quad (11.6.15)$$

Der Verlauf von $\epsilon(\omega)$ und das daraus resultierende Reflexionsvermögen $R(\omega)$ von Metallen ist in Abb. 11.14 dargestellt. Für $\omega < \omega_p$ wird eine auf ein Metall auftreffende elektromagnetische Welle totalreflektiert. Da für Metalle ω_p im UV-Bereich liegt, wird sichtbares Licht von Metallen üblicherweise gut reflektiert, weshalb Metalle glänzend erscheinen.²⁵

²⁵ Das gleiche Phänomen wird beim Kurzwellenfunk ausgenutzt. Da unsere Ionosphäre ein Plasma darstellt, wird diese unterhalb eines bestimmten Frequenzbereichs totalreflektierend. Langwellige Radiowellen werden deshalb an der Ionosphäre totalreflektiert.

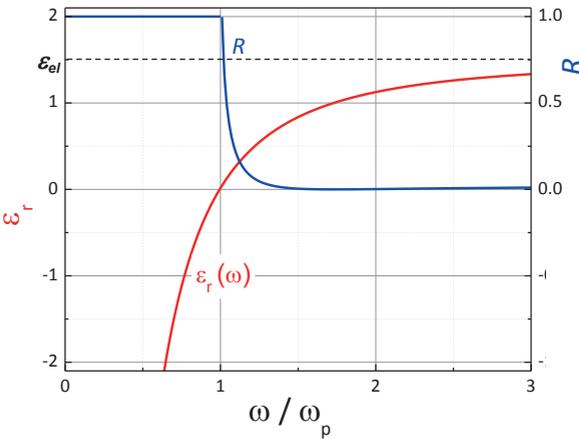


Abb. 11.14: Realteil der dielektrischen Funktion und Reflexionsvermögen R eines Metalls bzw. eines Halbleiters.

Für $\omega > \omega_p$ ist dagegen $\epsilon(\omega)$ positiv und das Metall wird, da, gleichzeitig der Absorptionskoeffizient $\kappa \approx 0$ ist, für elektromagnetische Strahlung durchlässig. Dies trifft z. B. für Alkali-Metalle im UV-Bereich zu. Der in Abb. 11.14 gezeigte Verlauf von ϵ_r und R wird experimentell für Metalle und Halbleiter meistens nicht beobachtet, da sich der Antwort des Elektronensystems durch Intraband-Übergänge auch immer noch Beiträge durch Interbandübergänge überlagern (siehe hierzu Abschnitt 11.6.4). Experimentelle Daten zum Reflexionsvermögen R von Metallen sind in Abb. 11.15 gezeigt.

Da in Halbleitermaterialien die Ladungsträgerdichte über die Dotierung in weiten Grenzen variiert werden kann, kann die Plasmafrequenz auf einen gewünschten Wert eingestellt

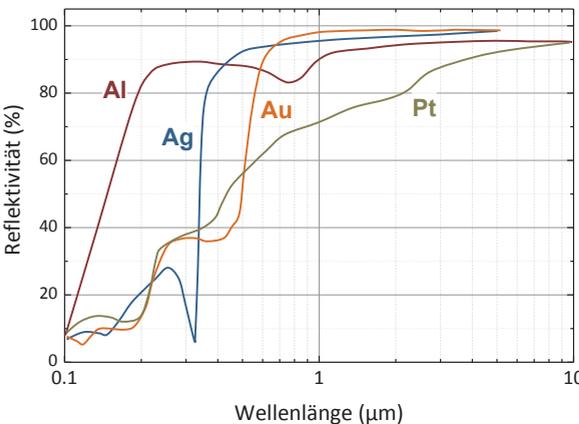


Abb. 11.15: Reflexivität von verschiedenen Metallen als Funktion der Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung. Aus dem steilen Abfall der Reflexivität unterhalb einer bestimmten Grenzwellenlänge λ_p kann die Plasmafrequenz des Metalls zu $\omega_p = 2\pi c/\lambda_p$ abgeschätzt werden.

Die Ionosphäre erstreckt sich in einer Höhe zwischen etwa 50 und mehr als 1500 km über der Erdoberfläche. Die Elektronenkonzentration in den Schichten der Ionosphäre reagiert sehr sensibel auf die solare Aktivität. Tagsüber sind die D-Schicht in 50 bis 90 km Höhe und die E-Schicht in etwa 85 bis 140 km Höhe präsent. In der nachts vorhandenen F-Schicht ist die Elektronenkonzentration am größten in Höhen zwischen 200 und 600 km. Tagsüber bilden sich oft zwei Maxima aus, dabei ist die F1-Schicht die schwächer ausgebildete und der Erde näher als die F2-Schicht.

werden. Dies wird technisch ausgenutzt. So können Materialien hergestellt werden, die im sichtbaren Bereich durchlässig sind, im infraroten Bereich aber bereits reflektieren. Dies kann zum Beispiel dazu benutzt werden, die Wärmedämmung von Fensterglas zu optimieren oder die Wärmeisolation von Na-Dampflampen zu vergrößern. Hierzu werden auf Glas dünne Schichten von zum Beispiel Sb dotiertem SiO_2 oder Sn dotiertem In_2O_3 (ITO: Indium Tin Oxide) mit Ladungsträgerdichten im Bereich von typischerweise 10^{20} bis 10^{21} cm^{-3} aufgebracht. Weitere Anwendungsgebiete sind optisch transparente aber elektrisch leitende Schichten auf Solarzellen oder LCD-Displays.

11.6.2 Longitudinale Plasmaschwingungen: Plasmonen

Für isolierende Ionenkristalle erhielten wir in Abschnitt 11.4 für den Frequenzbereich $\omega_T < \omega < \omega_L$ einen Bereich mit negativer Dielektrizitätskonstante und damit Totalreflexion. Für Metalle erhalten wir nun ebenfalls einen Bereich mit negativer Dielektrizitätskonstante für $0 < \omega < \omega_p$. Es liegt also nahe, der Transversalschwingung des Elektronengases den Frequenzwert null zuzuordnen und die Plasmafrequenz ω_p mit der Eigenfrequenz der longitudinalen Eigenschwingung des Elektronengases zu identifizieren. Zunächst können wir festhalten, dass sich in einem freien Elektronengas genauso wie in einem normalen Gas keine transversalen Eigenschwingungen ausbilden können, da die entsprechenden Rückstellkräfte fehlen. Wir können deshalb den Leitungselektronen tatsächlich die transversale Eigenfrequenz $\omega_T = 0$ zuordnen.

Wir wollen nun noch zeigen, dass ω_p in der Tat die Eigenfrequenz der Longitudinalschwingung eines Elektronengases ist. Dazu gehen wir von einem Metall aus, in dem die Elektronen frei beweglich sind und die positiven Ionen einen starren Ladungshintergrund bilden. Im Gleichgewichtszustand ist das resultierende Plasma feldfrei und elektrisch neutral. Sobald die Elektronen durch ein externes Feld aus ihren Gleichgewichtspositionen ausgelenkt werden, wird die Ladungsneutralität aufgehoben und es treten rücktreibende Kräfte auf. Diese führen zu Plasmaschwingungen.

Wir betrachten zunächst den langwelligen Grenzfall $q = 0$, das heißt, den Fall einer gleichförmigen Auslenkung aller Leitungselektronen. In der in Abb. 11.16 gezeigten Anordnung führt die gleichförmige Auslenkung s der Elektronen in einer dünnen Metallplatte zu einer Flächenladungsdichte $\rho_A = -n_V e s$ auf der oberen und $\rho_A = +n_V e s$ auf der unteren Seite der Metallplatte.²⁶ Es entsteht dadurch ein elektrisches Feld $E = n_V e s / \epsilon_0$, welches auf jedes Elektron die rücktreibende Kraft

$$F = -eE = -\frac{n_V e^2}{\epsilon_0} s \quad (11.6.16)$$

²⁶ Wir können uns dies leicht dadurch erklären, dass wir die Elektronen gegenüber den ortsfesten Ionenrümpfen des Kristallgitters geringfügig nach oben verschieben. Fast überall innerhalb der Metallplatte herrscht dann nach wie vor Ladungsneutralität. Nur an der Oberseite wird die Ladung der verschobenen Elektronen nicht durch die Ionenrümpfe kompensiert, wodurch eine negative Flächenladung resultiert. An der Unterseite bleiben die positiven Ionen zurück und resultieren in einer gleich großen positiven Flächenladung.

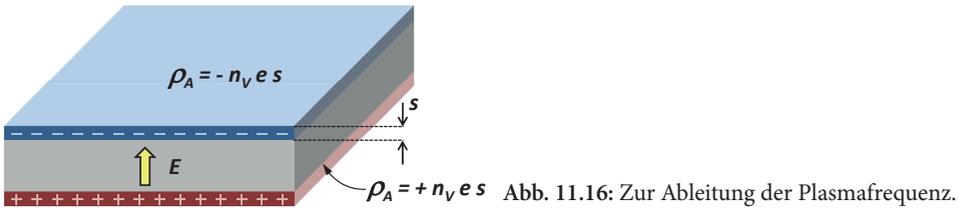


Abb. 11.16: Zur Ableitung der Plasmafrequenz.

erzeugt. Vernachlässigen wir Reibungsterme, so lautet die entsprechende Bewegungsgleichung

$$m^* \frac{d^2 s}{dt^2} + \frac{n_V e^2}{\epsilon_0} s = 0. \tag{11.6.17}$$

Dies ist die Bewegungsgleichung eines harmonischen Oszillators mit der Eigenfrequenz

$$\tilde{\omega}_p = \sqrt{\frac{n_V e^2}{\epsilon_0 m^*}}. \tag{11.6.18}$$

Diese Frequenz stimmt mit der Frequenz ω_p aus (11.6.7) bis auf die durch die elektronische Polarisation der Gitteratome bedingte Größe ϵ_{el} überein.

Bei einer Plasmaschwingung handelt es sich um eine kollektive Anregung der Leitungselektronen. Die Quanten dieser Anregung nennen wir **Plasmonen**. Da ihre Energie für Metalle im Bereich von 10 eV liegt (siehe Tabelle 11.3), können Plasmonen nicht thermisch angeregt werden. Eine Anregung mit transversalen elektromagnetischen Wellen ist auch nicht möglich. Ihre Anregung erfolgt üblicherweise durch Wechselwirkung des Elektronengases mit schnellen elektrisch geladenen Teilchen.²⁷ So lassen sich Plasmonen durch Messung des Energieverlusts von schnellen Elektronen (einige keV) beim Durchgang durch dünne Metallfolien nachweisen. Ein typisches experimentelles Ergebnis ist in Abb. 11.17 gezeigt. Die Plasmonenenergie manifestiert sich dabei im Energieverlustspektrum der transmittierten Elektronen durch charakteristische Strukturen bei der Energie $\hbar\omega_p$ und ganzzahligen Vielfachen dieser Energie.

Neben den hier diskutierten **Volumenplasmonen** werden in Experimenten meist immer auch **Oberflächenplasmonen** beobachtet. Bei Letzteren ist die kollektive Elektronenbewegung an der Oberfläche lokalisiert. Da das damit verbundene elektrische Feld teilweise im Vakuum verläuft, besitzen die Oberflächenplasmonen eine niedrigere Energie und wechselwirken stark mit elektromagnetischen Wellen.²⁸ Oberflächenplasmonen spielen eine wichtige Rolle in der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie und der Erklärung von Anomalien

Tabelle 11.3: Volumenplasmonenenergie und Plasmonenfrequenz einiger Metalle und Halbleiter.

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

²⁷ R. H. Ritchie, *Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films*, Phys. Rev. **106**, 874–881 (1957).

²⁸ S. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer Verlag, Berlin (2007).

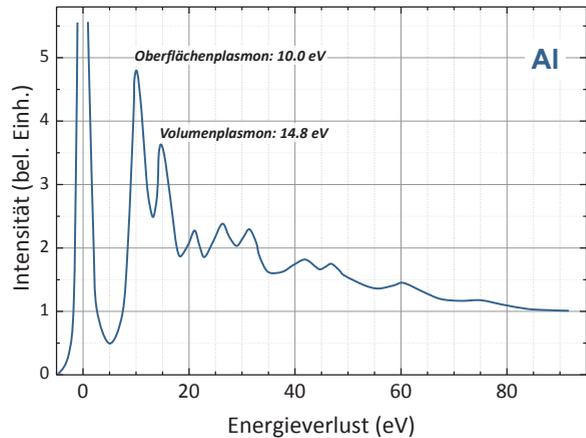


Abb. 11.17: Energieverlust von schnellen Elektronen beim Durchgang durch Al. Es werden Maxima in der Intensität für Energieverluste beobachtet, die der Anregung von Oberflächen- und Volumenplasmonen entsprechen. Die Maxima bei höheren Energieverlusten entsprechen Mehrfachanregungen (nach C. J. Powell, Phys. Rev. 175, 972–982 (1968)).

in der Beugung von Metallgittern (Wood Anomalien²⁹). In jüngster Vergangenheit wurden Oberflächenplasmonen dazu verwendet, die Farbe von Materialien zu kontrollieren.³⁰ Dies ist möglich, da die Größe und Form von Nanopartikeln die Art der Oberflächenplasmonen bestimmt, die an sie koppeln und durch sie propagieren können, was wiederum die Wechselwirkung von Licht mit der Oberfläche bestimmt. Dieser Effekt ist von den farbigen Gläsern in mittelalterlichen Kirchen bekannt, bei denen die Farbe durch Nanopartikel bestimmter Größe festgelegt wird.

Wir haben bisher nur die longitudinalen Plasmaschwingungen für den langwelligen Grenzfall $q \rightarrow 0$ diskutiert. Für zunehmende Wellenzahl q nimmt die Eigenfrequenz der Plasmaschwingungen zu. Es lässt sich zeigen, dass für kleine Werte von q die Plasmonen die Dispersionsrelation

$$\omega = \omega_p \left(1 + \frac{3v_F^2}{10\omega_p^2} q^2 + \dots \right) \quad (11.6.19)$$

besitzen. Hierbei ist v_F die Fermi-Geschwindigkeit des Metalls oder Halbleiters. Die Plasmaschwingungen können also bei verschiedenen Wellenlängen auftreten. Die Dispersionsrelation zeigt allerdings, dass die Frequenz nicht stark von q abhängt. Plasmonen neigen dazu, lokalisierte Schwingungen zu bleiben, die sich nur langsam durch den Festkörper fortbewegen.

11.6.3 Erzwungene transversale Plasmaschwingungen: Plasmon-Polaritonen

Wie bei der Diskussion des optischen Verhaltens von Ionenkristallen können wir die Dispersion erzwungener transversaler Wellen beschreiben, indem wir in der allgemeinen Dispersionsrelation (11.4.28) elektromagnetischer Wellen näherungsweise den Ausdruck (11.6.12)

²⁹ R. W. Wood, *On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum*, Phil. Mag. 4, 396–402 (1902).

³⁰ H. Atwater, *The Promise of Plasmonics*, Scientific American 296, 56–63 (2007).

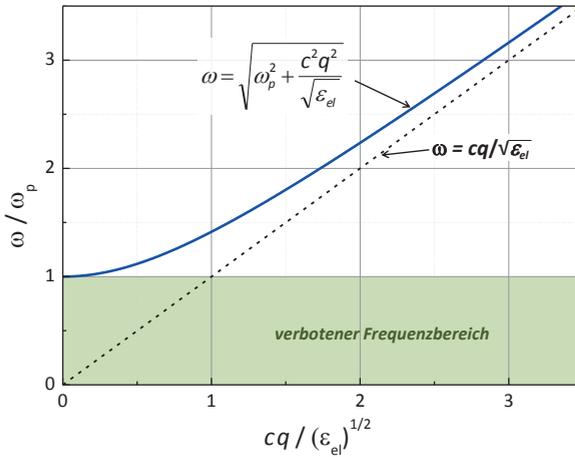


Abb. 11.18: Dispersionsrelation von Plasmon-Polaritonen in einem freien Elektronengas für $\epsilon_{el} = 1.5$. Für $\omega/\omega_p < 1$ tritt ein verbotener Frequenzbereich auf, in dem sich elektromagnetische Wellen nicht in dem Elektronengas ausbreiten können.

für die dielektrische Funktion einsetzen. Damit erhalten wir eine gute Beschreibung der optischen Eigenschaften von Metallen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass im infraroten Bereich der volle Ausdruck (11.6.8) verwendet werden muss und damit das Verhalten etwas komplizierter wird.

Mit (11.6.12) erhalten wir

$$q^2 = \frac{\epsilon(\omega)}{c^2} \omega^2 = \epsilon_{el}(\omega) \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right) \frac{\omega^2}{c^2} \tag{11.6.20}$$

und damit

$$\omega^2 = \omega_p^2 + \frac{c^2}{\epsilon_{el}} q^2 . \tag{11.6.21}$$

Für $\omega < \omega_p$ muss $q^2 < 0$ sein, so dass q rein imaginär ist. Wir erhalten in diesem Frequenzbereich Lösungen der Form $e^{-|q|x}$. Wellen in diesem Frequenzbereich können sich also, wie oben bereits diskutiert, im Medium nicht ausbreiten und werden totalreflektiert. Für $\omega > \omega_p$ ist dagegen die dielektrische Funktion positiv und reell und (11.6.21) beschreibt die Dispersion transversaler elektromagnetischer Wellen in einem Plasma. Wir bezeichnen diese Wellen als *Plasmon-Polaritonen*. Der Verlauf der Dispersionskurve ist in Abb. 11.18 gezeigt.

11.6.4 Interband-Übergänge

Bei den meisten Metallen und Halbleitern überlagern Interband-Übergänge die Anregung von Leitungselektronen durch Intrabandübergänge. Dies hat zur Folge, dass die dielektrische Funktion von Metallen und Halbleitern teilweise erheblich von der in Abb. 11.14 gezeigten einfachen Form abweicht. Wir wollen in diesem und im nächsten Abschnitt insbesondere näher auf die optischen Eigenschaften von Halbleitern eingehen, die wir in Grundzügen bereits in Abschnitt 10.1.2 diskutiert haben.

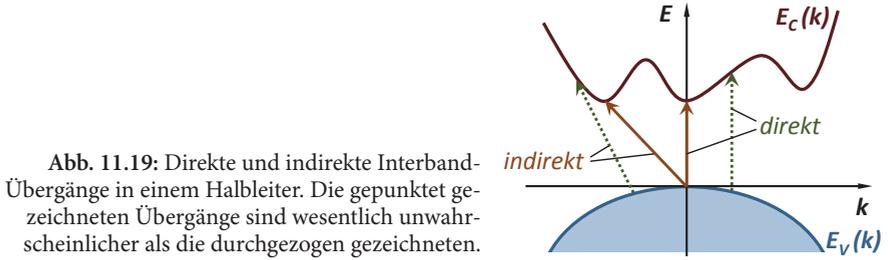


Abb. 11.19: Direkte und indirekte Interband-Übergänge in einem Halbleiter. Die gepunktet gezeichneten Übergänge sind wesentlich unwahrscheinlicher als die durchgezogen gezeichneten.

In Abb. 11.19 sind Interband-Übergänge zwischen Zuständen $E_V(\mathbf{k})$ des Valenzbandes und Zuständen $E_C(\mathbf{k}')$ des Leitungsbandes eines Halbleiters schematisch gezeigt. Wir unterscheiden generell zwischen zwei unterschiedlichen Typen von Übergängen, nämlich *direkten* und *indirekten Übergängen*.

Direkte Übergänge erfolgen durch Absorption von Lichtquanten der Energie $\hbar\omega$ ohne Beteiligung von Phononen. Für die Energie- und Impulserhaltung gilt hier also

$$E_C(\mathbf{k}') = E_V(\mathbf{k}) + \hbar\omega \quad (11.6.22)$$

und

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{k}_{\text{photon}}. \quad (11.6.23)$$

Da die Wellenzahl $\mathbf{k}_{\text{photon}}$ des absorbierten Photons in den meisten Fällen um mehrere Größenordnungen kleiner ist als diejenige der Kristallelektronen, finden direkte Übergänge nur zwischen Elektronenzuständen statt, deren Wellenzahl praktisch gleich ist. Die Übergänge verlaufen deshalb vertikal: $\mathbf{k}' = \mathbf{k}$.

Indirekte Übergänge erfolgen durch Absorption von Lichtquanten der Energie $\hbar\omega$ unter Erzeugung oder Vernichtung von Phononen mit Energie $\hbar\Omega$ und Wellenvektor \mathbf{q} . Es gilt dann

$$E_C(\mathbf{k}') = E_V(\mathbf{k}) + \hbar\omega \pm \hbar\Omega \quad (11.6.24)$$

und

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{k}_{\text{photon}} \pm \mathbf{q}. \quad (11.6.25)$$

Die Phononen-Energie $\hbar\Omega$ ist üblicherweise um mehrere Größenordnungen kleiner als die Photonen-Energie $\hbar\omega$ und kann deshalb in vielen Fällen vernachlässigt werden. Deshalb unterscheidet sich die Energiebilanz in einem direkten und indirekten Übergang nur geringfügig. Bei den Wellenvektoren können Phononen beliebige Werte innerhalb der 1. Brillouin-Zone besitzen. Deshalb sind im Prinzip beliebige Übergänge zwischen den Energiebändern möglich. Allerdings müssen wir berücksichtigen, dass die Übergangswahrscheinlichkeiten für solche Dreiteilchen-Wechselwirkungen viel geringer sind, so dass indirekte Übergänge nur dann in Absorptions- und Reflexionsspektren von Bedeutung sind, wenn sie nicht von direkten Übergängen überlagert werden.

Zur quantitativen Erklärung des Absorptionskoeffizienten müssen nach Fermis goldener Regel neben den Übergangsmatrixelementen auch die Zustandsdichten der Anfangs- und Endzustände bekannt sein. Variieren die Übergangsmatrixelemente nicht zu stark, haben offensichtlich nur solche Interband-Übergänge ein starkes Gewicht, für die sich Übergänge mit

nahezu gleicher Frequenz häufen. Dies ist z. B. für Übergänge zwischen einem Maximum im Valenzband und einem Minimum im Leitungsband der Fall. Es geht hier die so genannte *kombinierte Zustandsdichte* (vergleiche Abschnitt 10.1.2.2)

$$D_{if}(\hbar\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\hbar\omega=E_f-E_i} \frac{dS_{\hbar\omega}}{|\text{grad}_{\mathbf{k}}[E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k})]|} \quad (11.6.26)$$

ein, die immer dort maximal ist, wo die Bänder i und f parallel zueinander mit Abstand $\hbar\omega$ verlaufen.

11.6.5 Exzitonen

Für Halbleiter erwarten wir bei tiefen Temperaturen, dass eine Absorption elektromagnetischer Strahlung nur dann einsetzt, wenn die Energie der Photonen größer als die Bandlücke E_g des Halbleiters ist, da nur dann Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband angeregt werden können. Experimentell wird dies aber nicht beobachtet. Man beobachtet vielmehr einen stark strukturierten Einsatz der optischen Absorption bereits bei $\hbar\omega < E_g$. Diese Beobachtung wird durch *Exzitonen* verursacht. Ein Exziton ist ein gebundener Zustand zwischen dem ins Leitungsband angeregten Elektron und dem im Valenzband zurückbleibenden Loch. Da wir dem Loch eine positive Ladung zuordnen können, ist einsichtig, dass sich Elektron und Loch gegenseitig anziehen und einen gebundenen Zustand eingehen. Die Absorption in einem Halbleiter setzt somit nicht bei $\hbar\omega = E_g$, sondern bereits bei $\hbar\omega = E_g - E_{\text{ex}}$ ein. Hierbei ist E_{ex} die Bindungsenergie des Exzitons. Wir weisen darauf hin, dass wir bei unserer Diskussion in Kapitel 10 immer angenommen haben, dass bei der Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband ins Leitungsband das Elektron im Leitungsband und das Loch im Valenzband nicht wechselwirken.

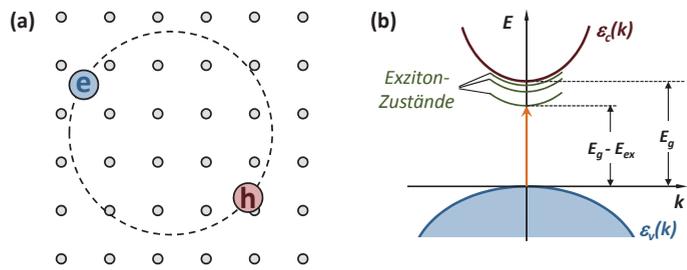
Man unterscheidet zwischen so genannten *Mott-Wannier-Exzitonen* und *Frenkel-Exzitonen*. Erstere sind nach Sir Nevill Francis Mott³¹ und Gregory Wannier³², letztere nach Yakov Frenkel³³ benannt. Bei Mott-Wannier-Exzitonen ist der Abstand zwischen Elektron und Loch groß gegenüber dem Gitterabstand (siehe Abb. 11.20a). Sie werden beobachtet, wenn die Elektronen nur schwach an die Gitteratome gebunden sind. Dies ist z. B. bei Halbleitern der Fall. Die typischen Bindungsenergien betragen hier einige meV und der Elektron-Loch-Abstand einige nm. Bei Molekül- oder Ionenkristallen beobachtet man dagegen Frenkel-Exzitonen. Aufgrund der starken Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch betragen die Bindungsenergien hier etwa 1 eV. Der Elektron-Loch-Abstand ist so klein, dass das Elektron-Loch-Paar am gleichen Gitteratom lokalisiert ist. Aufgrund der Kopplung benachbarter Gitteratome kann sich allerdings ein Frenkel-Exziton genauso wie ein Mott-Wannier-

³¹ Sir Nevill Francis Mott, geboren am 30. September 1905 in Leeds, gestorben am 8. August 1996 in Milton Keynes. Er erhielt 1977 zusammen mit Philip W. Anderson und J. H. Van Vleck den Nobelpreis für Physik für seine Arbeiten zu den elektronischen und magnetischen Eigenschaften von ungeordneten Systemen.

³² Gregory Hugh Wannier, schweizer Physiker, geboren 1911 in Basel, Schweiz, gestorben am 21. Oktober 1983 in Portland, USA.

³³ Yakov Il'ich Frenkel, russischer Physiker, geboren am 10. Februar 1894 in Rostov-on-Don, gestorben am 23. Januar 1952 in St. Petersburg.

Abb. 11.20: (a) Mott-Wannier-Exziton als ein über mehrere Gitterabstände ausgedehntes gebundenes Elektron-Loch-Paar. (b) Exziton-Zustände für eine einfache Bandstruktur mit dem Minimum des Leitungsbandes und dem Maximum des Valenzbandes bei $\mathbf{k} = 0$.



Exziton durch den Kristall bewegen. Fällt das Elektron in das Loch im Valenzband zurück (Rekombination), wird die Bindungsenergie des Exzitons wieder frei.

Wir wollen uns im Folgenden nur mit Mott-Wannier-Exzitonen beschäftigen. Wir können deren Bindungsenergie abschätzen, indem wir das gebundene Elektron-Loch-Paar als wasserstoffähnliches System auffassen, bei dem das Elektron und das Loch um den gemeinsamen Schwerpunkt kreisen (siehe Abb. 11.20a). Die Coulomb-Energie der Wechselwirkung lautet

$$V(|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|}. \quad (11.6.27)$$

Hierbei sind \mathbf{r}_e und \mathbf{r}_h die Koordinaten des Elektrons bzw. des Lochs und ϵ ist die Dielektrizitätskonstante des Festkörpers. Die zugehörige Schrödinger-Gleichung erlaubt eine Separation nach Relativ- und Schwerpunktkoordinaten und liefert die Energieeigenwerte

$$E_{n,\mathbf{k}} = E_g - \frac{1}{2} \frac{\mu^* e^4}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e^* + m_h^*)}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (11.6.28)$$

Hierbei erscheint die Energielücke E_g als additive Konstante, da üblicherweise der Energienullpunkt in die Oberkante des Valenzbandes gelegt wird. Der zweite Term entspricht den gebundenen Zuständen eines Wasserstoffatoms, wobei die effektive reduzierte Masse $1/\mu^* = 1/m_e^* + 1/m_h^*$ und die Dielektrizitätskonstante des Festkörpers eingehen. Letztere trägt der Abschirmung des Coulomb-Potenzials durch das umgebende Medium Rechnung. Der dritte Term resultiert aus der Schwerpunktsbewegung des Exzitons mit Wellenvektor \mathbf{K} .

Da für Halbleiter $\epsilon \sim 10$, liegt die experimentell gemessene Bindungsenergie im Bereich von 1–10 meV (siehe Tabelle 11.4, vergleiche hierzu auch die Diskussion in Abschnitt 10.1.3) und der Bohrsche Radius im nm-Bereich. Dies rechtfertigt unsere einfache Annahme eines Wasserstoff-Modells mit einer makroskopischen Dielektrizitätskonstante.

Tabelle 11.4:
Experimentelle
Werte für die Bin-
dungsenergie von
Exzitonen in meV.

Material	Si	Ge	GaAs	GaP	InP	CdS	ZnS	CdSe
E_{ex} (meV)	14.7	2.8	4.20	3.05	4.00	29	29	15
Material	BaO	ZnO	KI	KCl	KBr	RbCl	AgBr	AgCl
E_{ex} (meV)	56.0	59	480	400	400	440	20	30

In einem optischen Absorptionsexperiment werden wegen des verschwindend kleinen Impulses der Photonen nur Übergänge zwischen Zuständen mit etwa gleichem Wellenvektor

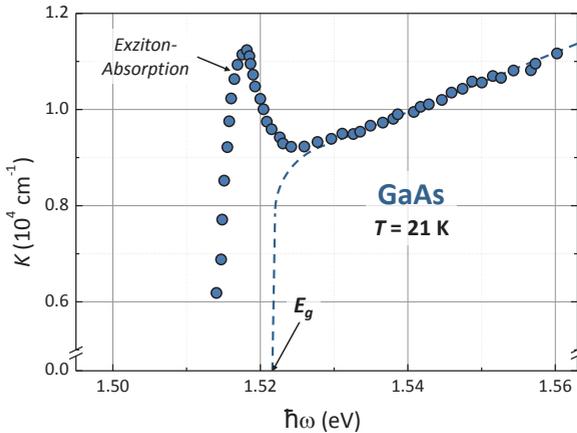


Abb. 11.21: Absorptionskonstante K von GaAs gemessen bei 21 K in der Nähe der Energielücke. Die gestrichelte Kurve deutet das Ergebnis an, das wir ohne die Exziton-Zustände erwarten würden (nach M. D. Sturge, Phys. Rev. 127, 758 (1962)).

induziert. Das heißt, es können nur Zustände mit $\mathbf{K} = 0$ angeregt werden und der dritte Term in (11.6.28) fällt deshalb weg. Liegen das Valenzbandmaximum und das Leitungsbandminimum beim gleichen \mathbf{k} -Wert, so liegen die durch (11.6.28) gegebenen Zustände innerhalb der Energielücke und zwar um E_{ex} unterhalb des Leitungsbandminimums. Dies führt zu einem Absorptionsmaximum, das innerhalb der Bandlücke liegt (siehe Abb. 11.21). Es sei darauf hingewiesen, dass die durch (11.6.28) gegebenen Energien Zweiteilchen-Energieniveaus sind und deshalb schlecht in ein Bandschema eingezeichnet werden können, in dem Einteilchenenergien dargestellt werden. Es ist allerdings möglich, durch Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband die Zustände $E_{n,\mathbf{K}}$ zu erreichen, die gerade unterhalb der Bandkante liegen (siehe Abb. 11.20b).

11.7 Elektron-Elektron-Wechselwirkung und Abschirmung in Metallen

Bisher haben wir im Wesentlichen nur die Frequenzabhängigkeit $\epsilon(\omega)$ der dielektrischen Funktion diskutiert. Wir wollen nun in diesem Abschnitt auf die \mathbf{q} -Abhängigkeit der dielektrischen Funktion $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$ von Metallen eingehen. Betrachten wir zum Beispiel eine positive Ladung, die wir in ein Gas freier Elektronen einbringen. Das elektrische Feld dieser Ladung fällt schneller als mit $1/r$ ab, da die positive Ladung eine Wolke negativer Ladungen um sich herum ansammelt und dadurch abgeschirmt wird. Diese statische Abschirmung können wir mit einer statischen dielektrischen Funktion $\epsilon(\mathbf{q}, 0)$ beschreiben.

Einen weiteren Aspekt, den wir in diesem Abschnitt ansprechen wollen, ist die Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Bei der Diskussion der Bandstruktur von Festkörpern sind wir immer von einem Eielektronenmodell ausgegangen, bei dem sich ein einzelnes, unabhängiges Teilchen in einem wohldefinierten Potenzial bewegt. Eine Wechselwirkung der Elektronen untereinander haben wir nicht berücksichtigt, obwohl wir wissen, dass die zwischen den Ladungen wirkenden Coulomb-Kräfte langreichweitig sind.

11.7.1 Statische Abschirmung

Eine intuitiv verständliche Manifestation der Elektron-Elektron-Wechselwirkung ist die Abschirmung von Ladungen. Wir untersuchen hier zunächst den einfachsten Fall der Abschirmung einer statischen Ladung ($\omega = 0$) in einem freien Elektronengas. Hierzu betrachten wir eine positive Testladung, die wir an eine räumliche feste Position in ein Elektronengas einbringen. Die Ladung zieht negativ geladene Elektronen aus seiner Umgebung an, die dadurch ihr Feld reduzieren – sie schirmen die Ladung ab. Zur mathematischen Behandlung des Problems ist es nützlich, zwei getrennte Potenziale einzuführen. Das erste wird durch die externe positive Ladung verursacht und erfüllt somit die Poisson-Gleichung

$$-\nabla^2 \phi^{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \frac{\rho^{\text{ext}}(\mathbf{r})}{\epsilon_0}. \quad (11.7.1)$$

Hierbei ist $\rho^{\text{ext}}(\mathbf{r})$ die Ladungsdichte der eingebrachten Testladung. Durch die angezogenen Elektronen erhalten wir eine induzierte Ladungsdichte $\rho^{\text{ind}}(\mathbf{r})$, die zusammen mit $\rho^{\text{ext}}(\mathbf{r})$ die gesamte Ladungsdichte

$$\rho^{\text{ges}}(\mathbf{r}) = \rho^{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \rho^{\text{ind}}(\mathbf{r}) \quad (11.7.2)$$

bildet. Diese ist wiederum mit dem Gesamtpotenzial ϕ^{ges} über die Poisson-Gleichung verbunden:

$$-\nabla^2 \phi^{\text{ges}}(\mathbf{r}) = \frac{\rho^{\text{ges}}(\mathbf{r})}{\epsilon_0}. \quad (11.7.3)$$

Um eine Beziehung zwischen $\phi^{\text{ges}}(\mathbf{r})$ und $\phi^{\text{ext}}(\mathbf{r})$ herzustellen, kommen wir auf die allgemeine Einführung der dielektrischen Funktion in Abschnitt 11.1.1 zurück. Wir machen uns nochmals klar, dass die Quellen der dielektrischen Verschiebung \mathbf{D} die freien Ladungen außerhalb des Mediums sind. Im Gegensatz dazu resultiert das elektrische Feld \mathbf{E} aus der gesamten Ladungsverteilung, die sowohl die freien Ladungen als auch die gebundenen, im Medium induzierten Ladungen einschließt. Diese Tatsache ist in Abb. 11.22 veranschaulicht, wo wir eine homogene, zweidimensionale Ladungsverteilung in eine Metallplatte einbringen. Diese externen Ladungen³⁴ resultieren in einer Polarisation \mathbf{P} und damit dielektri-

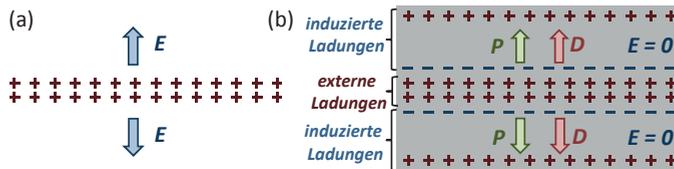


Abb. 11.22: Schematische Darstellung der Abschirmung von Ladungen in Metallen zur Veranschaulichung der Äquivalenz von dielektrischer Verschiebung und $\phi^{\text{ext}}(\mathbf{r})$ sowie elektrischem Feld und $\phi^{\text{ges}}(\mathbf{r})$. (a) Feldverteilung durch eine unendlich ausgedehnte homogene zweidimensionale Ladungsverteilung. (b) Bei Einbringen der „externen“ Störladungen in ein Metall wird im Metall eine dielektrische Verschiebung \mathbf{D} erzeugt, deren Quellen die externen Ladungen sind. Das elektrische Feld, dessen Quellen sowohl die externen als auch die induzierten Ladungen sind, verschwindet.

³⁴ Wir weisen darauf hin, dass extern nicht bedeutet, dass die Ladungen sich außerhalb des Metalls befinden sollen, sondern als externe Störung in das Metall eingebracht werden.

schen Verschiebung \mathbf{D} in der Metallplatte, deren Quelle die externe Ladungsverteilung ist. Das elektrische Feld im Innern der Metallplatte ist $\mathbf{E} = (\mathbf{D} - \mathbf{P})/\epsilon_0$. Seine Quellen sind also sowohl die externen Ladungen als auch die im Metall induzierten Ladungen, wodurch das elektrische Feld nach Außen verschwindet. Diese Betrachtung zeigt uns, dass wir $\phi^{\text{ext}}(\mathbf{r})$ mit der dielektrischen Verschiebung, und $\phi^{\text{ges}}(\mathbf{r})$ mit dem elektrischen Feld assoziieren können. Wir können dann die allgemeine Definition der dielektrischen Funktion aus Abschnitt 11.1.1 übernehmen und erhalten für den Zusammenhang zwischen $\phi^{\text{ges}}(\mathbf{r})$ und $\phi^{\text{ext}}(\mathbf{r})$ in Analogie zu (11.1.8)

$$\phi^{\text{ext}}(\mathbf{q}) = \epsilon(\mathbf{q}) \phi^{\text{ges}}(\mathbf{q}) . \quad (11.7.4)$$

Hierbei haben wir der Einfachheit halber ein räumlich isotropes Medium angenommen, so dass wir anstelle eines Dielektrizitätstensors eine skalare dielektrische Funktion $\epsilon(\mathbf{q})$ verwenden können. Es gilt ferner

$$\epsilon(\mathbf{q}) = \int d^3 r e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \epsilon(\mathbf{r}) \quad (11.7.5)$$

$$\epsilon(\mathbf{r}) = \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} e^{+i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \epsilon(\mathbf{q}) . \quad (11.7.6)$$

Gleichung (11.7.4) zeigt, dass jede Fourier-Komponente $\phi^{\text{ges}}(\mathbf{q})$ des Gesamtpotenzials der um den Faktor $1/\epsilon(\mathbf{q})$ abgeschwächten Fourier-Komponente $\phi^{\text{ext}}(\mathbf{q})$ des externen Potenzials entspricht.

Wir wollen nun die Ladungsdichte $\rho^{\text{ind}}(\mathbf{r})$ berechnen, die durch das Gesamtpotenzial $\phi^{\text{ges}}(\mathbf{r})$ im Elektronengas induziert wird. Wir nehmen dabei vereinfachend an, dass $\phi^{\text{ges}}(\mathbf{r})$ und $\rho^{\text{ind}}(\mathbf{r})$ in linearer Weise zusammenhängen. Diese Annahme ist immer dann gerechtfertigt, wenn $\phi^{\text{ges}}(\mathbf{r})$ genügend schwach ist. In diesem Fall können wir den Zusammenhang zwischen ihren Fourier-Komponenten allgemein als

$$\rho^{\text{ind}}(\mathbf{q}) = \chi(\mathbf{q}) \phi^{\text{ges}}(\mathbf{q}) \quad (11.7.7)$$

schreiben. Wir müssen jetzt noch den Zusammenhang zwischen $\chi(\mathbf{q})$ und $\epsilon(\mathbf{q})$ herstellen. Hierzu verwenden wir die Fourier-Transformierten der Poisson-Gleichungen (11.7.1) und (11.7.3), die wir wie folgt ausdrücken können:

$$q^2 \phi^{\text{ext}}(\mathbf{q}) = \frac{\rho^{\text{ext}}(\mathbf{q})}{\epsilon_0} \quad (11.7.8)$$

$$q^2 \phi^{\text{ges}}(\mathbf{q}) = \frac{\rho^{\text{ges}}(\mathbf{q})}{\epsilon_0} . \quad (11.7.9)$$

Ziehen wir diese beiden Gleichungen voneinander ab und verwenden $\rho^{\text{ind}}(\mathbf{q}) = \rho^{\text{ges}}(\mathbf{q}) - \rho^{\text{ext}}(\mathbf{q})$ sowie (11.7.7), so erhalten wir

$$\epsilon_0 q^2 [\phi^{\text{ges}}(\mathbf{q}) - \phi^{\text{ext}}(\mathbf{q})] = \rho^{\text{ind}}(\mathbf{q}) = \chi(\mathbf{q}) \phi^{\text{ges}}(\mathbf{q}) . \quad (11.7.10)$$

Lösen wir nach $\phi^{\text{ges}}(\mathbf{q})$ auf, so ergibt sich

$$\phi^{\text{ges}}(\mathbf{q}) = \frac{\phi^{\text{ext}}(\mathbf{q})}{1 - \frac{1}{\epsilon_0 q^2} \chi(\mathbf{q})} \quad (11.7.11)$$

und schließlich durch Vergleich mit (11.7.4)

$$\epsilon(\mathbf{q}) = 1 - \frac{1}{\epsilon_0 q^2} \chi(\mathbf{q}) = 1 - \frac{1}{\epsilon_0 q^2} \frac{\rho^{\text{ind}}(\mathbf{q})}{\phi^{\text{ges}}(\mathbf{q})}. \quad (11.7.12)$$

Aufgrund der gemachten Annahmen ist dieser Ausdruck für $\epsilon(\mathbf{q})$ nur dann richtig, wenn die äußere Störladung schwach genug ist, so dass das Elektronengas mit einer linearen Antwort reagieren kann. Bezüglich der theoretischen Behandlung besteht dann das Problem in der Berechnung von $\chi(\mathbf{q})$. Hierzu gibt es zahlreiche Ansätze. Bekannte Beispiele sind die *Thomas-Fermi-Methode*, bei der angenommen wird, dass die räumliche Variation des Störpotenzials langsam erfolgt und deshalb das Störpotenzial mit einer semiklassischen Näherung behandelt werden kann (vergleiche hierzu Abschnitt 9.1). Diese Methode hat den Vorteil, dass sie nicht auf den Bereich kleiner Störungen begrenzt ist. Die *Lindhard-Methode* benötigt dagegen keine semiklassische Näherung, setzt aber voraus, dass die induzierte Ladung nur in linearer Ordnung mit ϕ^{ges} zusammenhängt. Dann kann die Schrödinger-Gleichung für die Kristallelektronen unter der Wirkung des Störpotenzials störungstheoretisch gelöst werden.

11.7.1.1 Thomas-Fermi Abschirmung

Um die Ladungsdichte bei Vorhandensein des Gesamtpotenzials $\phi^{\text{ges}} = \phi^{\text{ext}} + \phi^{\text{ind}}$ zu erhalten, müssen wir die Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \Psi_k(\mathbf{r}) - e\phi^{\text{ges}}(\mathbf{r}) \Psi_k(\mathbf{r}) = E_k \Psi_k(\mathbf{r}) \quad (11.7.13)$$

lösen und können dann mit den ermittelten Wellenfunktionen die Ladungsdichte zu $\rho^{\text{ges}}(\mathbf{r}) = -e \sum_k |\Psi_k(\mathbf{r})|^2$ bestimmen.³⁵ In der Thomas-Fermi Näherung wird jetzt zur Vereinfachung angenommen, dass $\phi^{\text{ges}}(\mathbf{r})$ sehr langsam als Funktion von \mathbf{r} variiert. Dann können wir in guter Näherung für die lokale $E(\mathbf{k})$ Beziehung

$$E(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} - e\phi^{\text{ges}}(\mathbf{r}) \quad (11.7.14)$$

schreiben. Das heißt, die lokale Energie der Elektronen weicht von dem Wert für freie Elektronen gerade um das lokale Gesamtpotenzial ab. Für eine positive Störladung wird sie abgesenkt, für eine negative angehoben. Wir beschreiben dann die exakten Lösungen der Schrödinger-Gleichung näherungsweise mit einem System von Elektronen, das die einfache Energieverteilung (11.7.14) besitzt. Die Thomas-Fermi Näherung ist natürlich nur dann zulässig, wenn wir die freien Elektronen als Wellenpakete auffassen, deren räumliche Ausdehnung nach unserer Diskussion in Abschnitt 9.1 wesentlich größer als die Fermi-Wellenlänge sein muss. Das Potenzial muss deshalb langsam im Vergleich zu λ_F variieren. Für die Fourier-Koeffizienten von $\chi(\mathbf{q})$ bedeutet dies, dass wir uns auf $q \ll k_F$ beschränken müssen.

³⁵ Dies muss selbstkonsistent erfolgen, da das Gesamtpotenzial $\phi^{\text{ges}} = \phi^{\text{ext}} + \phi^{\text{ind}}$ von der Ladungsverteilung und damit den Lösungen der Schrödinger-Gleichung selbst abhängt.

Um die lokale Ladungsdichte zu erhalten, die mit einem Elektronensystem mit der Energieverteilung (11.7.14) zusammenhängt, müssen wir die lokale Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ berechnen. Diese ist durch das Integral der Zustandsdichte multipliziert mit der Besetzungswahrscheinlichkeit (Fermi-Funktion)

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi^3} \int \frac{1}{e^{[E(\mathbf{r},\mathbf{k})-\mu]/k_B T} + 1} d^3k \quad (11.7.15)$$

gegeben. Die lokal induzierte Ladungsdichte ist dann gerade durch die Differenz $-e[n(\mathbf{r}) - n_0]$ gegeben, wobei n_0 die homogene Ladungsdichte des ungestörten Systems ist. Da $n(\mathbf{r}) = n_0[\mu + e\phi^{\text{ges}}(\mathbf{r})]$ erhalten wir

$$\rho^{\text{ind}}(\mathbf{r}) = -e \{ n_0[\mu + e\phi^{\text{ges}}(\mathbf{r})] - n_0(\mu) \} . \quad (11.7.16)$$

Diese Beziehung zwischen $\rho^{\text{ind}}(\mathbf{r})$ und $\phi^{\text{ges}}(\mathbf{r})$ stellt das zentrale Ergebnis der nichtlinearen Thomas-Fermi Theorie dar.

Im Folgenden werden wir nur die lineare Näherung der Thomas-Fermi Theorie diskutieren. Für $e\phi^{\text{ges}} \ll \mu$ können wir die Näherung $n_0[\mu + e\phi^{\text{ges}}] - n_0(\mu) \simeq (\partial n_0/\partial \mu)_{\mu=E_F} \cdot e\phi^{\text{ges}}$ verwenden und erhalten

$$\rho^{\text{ind}}(\mathbf{r}) = -e^2 \left(\frac{\partial n_0}{\partial \mu} \right)_{\mu=E_F} \phi^{\text{ges}}(\mathbf{r}) = -e^2 \frac{D(E_F)}{V} \phi^{\text{ges}}(\mathbf{r}) , \quad (11.7.17)$$

also einen linearen Zusammenhang zwischen $\rho^{\text{ind}}(\mathbf{r})$ und $\phi^{\text{ges}}(\mathbf{r})$. Hierbei haben wir die Zustandsdichte $D(E_F)/V = (\partial n_0/\partial \mu)_{\mu=E_F}$ beim Fermi-Niveau verwendet. Vergleichen wir dieses Ergebnis mit (11.7.7), so folgt

$$\chi(\mathbf{q}) = -e^2 \frac{D(E_F)}{V} \quad (11.7.18)$$

und damit

$$\epsilon(\mathbf{q}) = 1 + \frac{e^2}{\epsilon_0 q^2} \frac{D(E_F)}{V} . \quad (11.7.19)$$

Benutzen wir den *Thomas-Fermi Wellenvektor*

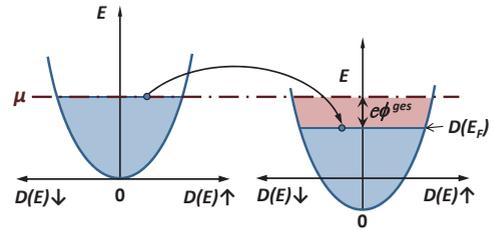
$$k_s = \sqrt{\frac{e^2}{\epsilon_0} \frac{D(E_F)}{V}} \quad (11.7.20)$$

so erhalten wir das einfache Ergebnis

$$\epsilon(\mathbf{q}) = 1 + \frac{k_s^2}{q^2} . \quad (11.7.21)$$

Wir sehen, dass für $\mathbf{q} \rightarrow 0$ (langwelliger Grenzfall) die dielektrische Funktion $\epsilon(\mathbf{q}, 0) \rightarrow \infty$. Aus Gleichung (11.7.4) folgt dann, dass für $\mathbf{q} \rightarrow 0$ bei fest vorgegebenem $\phi^{\text{ext}} \neq 0$ das Gesamtpotenzial $\phi^{\text{ges}} \rightarrow 0$. Das heißt, dass ein langwelliges äußeres Potenzial vollständig durch

Abb. 11.23: Zum Einfluss des Gesamtpotenzials ϕ^{ges} durch eine Störladung auf die Besetzung von Zuständen in einem dreidimensionalen freien Elektronengas. Durch das Absenken der Elektronenenergie um $-e\phi^{\text{ges}}$ an einem Ort \mathbf{r} fließen freie Elektronen aus der Umgebung an diesen Ort. Ihre Anzahl ergibt sich näherungsweise aus dem Produkt der Zustandsdichte $D(\mu = E_F)$ und der Energieverschiebung $e\phi^{\text{ges}}$.



Elektronenverschiebungen abgeschirmt wird. Die charakteristische Abschirmlänge $1/k_s$ bezeichnen wir als **Thomas-Fermi Abschirmlänge**. Für Kupfer mit einer Zustandsdichte $D(E_F)/V = 1.2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ ergibt sich $1/k_s = 0.55 \text{ \AA}$. Die Thomas-Fermi Abschirmlänge ist also für Metalle wegen ihrer hohen Zustandsdichte sehr klein. Für Halbleiter ergeben sich wesentlich größere Werte.

Wir können das Ergebnis (11.7.21) qualitativ auch durch eine ganz elementare Überlegung ableiten. Wir gehen von einem Gesamtpotenzial ϕ^{ges} am Ort \mathbf{r} aus. Dann wird die potenzielle Energie der freien Elektronen relativ zu der Verteilung an einem Ort, an dem $\phi^{\text{ges}} = 0$, um den Wert $-e\phi^{\text{ges}}$ abgesenkt. Das bedeutet aber, dass sich das chemische Potenzial μ ändern müsste, wenn nicht Elektronen in dieses Gebiet hineinfließen würden. Da aber im stationären Gleichgewichtszustand das chemische Potenzial im ganzen Volumen konstant sein muss, fließen in der Tat Elektronen in dieses Gebiet hinein. Nach Abb. 11.23 ist ihre Zahl für kleine ϕ^{ges} gerade

$$\delta n(\mathbf{r}) = \frac{D(E_F)}{V} e\phi^{\text{ges}}(\mathbf{r}). \quad (11.7.22)$$

Die Änderung der Elektronendichte entspricht einer Änderung der lokalen Ladungsdichte, was wiederum zu einem Potenzial $\phi^{\text{ind}}(\mathbf{r})$ führt. Dieses muss die Poisson-Gleichung

$$\nabla^2 \phi^{\text{ind}}(\mathbf{r}) = -\frac{\rho^{\text{ind}}(\mathbf{r})}{\epsilon_0} = -\frac{-e\delta n(\mathbf{r})}{\epsilon_0} = \frac{e^2 D(E_F) \phi^{\text{ges}}(\mathbf{r})}{\epsilon_0 V} = k_s^2 \phi^{\text{ges}}(\mathbf{r}) \quad (11.7.23)$$

erfüllen. Das heißt, wir erhalten wiederum das obige Ergebnis (11.7.17) und somit die gleichen Ausdrücke für k_s und $\epsilon(\mathbf{q})$.



11.7.1.2 Vertiefungsthema: Abschirmung in einem klassischem Gas

In einem klassischen Gas (z. B. Ladungsträger in einem Halbleiter mit $E_F < k_B T$) können wir in (11.7.15) an Stelle der der Fermi-Verteilung eine klassische Maxwell-Boltzmann Verteilung $f_{\text{MB}}(E) = A(T) \exp(-E/k_B T)$ mit $A(T) = (2m\pi k_B T)^{-3/2}$ verwenden und erhalten

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) - n_0 &= n_0 A(T) e^{-[E - e\phi^{\text{ges}}(\mathbf{r})]/k_B T} - n_0 A(T) e^{-E/k_B T} \\ &\simeq -\frac{n_0}{k_B T} e\phi^{\text{ges}}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (11.7.24)$$

Wir erhalten dann die *Debye-Hückel-Formel*^{36,37}

$$k_s^2 = \frac{e^2 n_0}{\epsilon_0 k_B T} . \quad (11.7.25)$$

Führen wir eine Fermi-Temperatur $T_F = E_F/k_B$ ein und schreiben die Zustandsdichte als [vergleiche hierzu (7.1.34)]

$$\frac{D(E_F)}{V} = \frac{3}{2} \frac{n_0}{k_B T_F} , \quad (11.7.26)$$

so sehen wir, dass unter der Annahme, dass die Elektronen eines freien Elektronengases eine sehr hohe Temperatur der Größenordnung T_F haben, das quantenmechanische Ergebnis (11.7.50) für die Abschirmlänge k_s der klassischen *Debye-Hückel-Formel* (11.7.25) äquivalent ist. Dieser Zusammenhang ist evident, da die Fermionen des freien Elektronengases wegen des Pauli-Verbots ja Zustände bis zu sehr hohen Energien $k_B T_F \gg k_B T$ besetzen müssen.

11.7.1.3 Abgeschirmtes Coulomb-Potenzial

Wir betrachten nun den Fall, dass wir in ein Metall oder einen Halbleiter ein Störatom mit einer anderen Elektronenzahl einbringen. Ersetzen wir z. B. in einem metallischen Gitter ein Cu-Ion durch ein Zn-Ion, dann bringen wir an dem Ort des Störatoms die Ladung $+2e$ anstelle von nur $+e$. Wir können dann das Störatom als eine Punktladung mit der effektiven Ladung $Q = +e$ in einem neutralen Untergrund behandeln.

Das Potenzial ϕ^{ext} der Punktladung ist durch [vergleiche hierzu (11.7.8)]

$$\phi^{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \frac{Q}{r} \quad \text{bzw.} \quad \phi^{\text{ext}}(\mathbf{q}) = \frac{Q}{\epsilon_0 q^2} \quad (11.7.27)$$

gegeben. Mit der allgemeinen Beziehung $\phi^{\text{ext}}(\mathbf{q}) = \epsilon(\mathbf{q}) \phi^{\text{ges}}(\mathbf{q})$ und dem Ausdruck (11.7.21) für $\epsilon(\mathbf{q})$ erhalten wir

$$\phi^{\text{ges}}(\mathbf{q}) = \frac{\phi^{\text{ext}}(\mathbf{q})}{\epsilon(\mathbf{q})} = \frac{Q}{\epsilon_0 (q^2 + k_s^2)} . \quad (11.7.28)$$

Um den Potenzialverlauf im Ortsraum abzuleiten, müssen wir noch eine Fourier-Transformation durchführen und erhalten

$$\phi^{\text{ges}}(\mathbf{r}) = \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \frac{Q}{\epsilon_0 (q^2 + k_s^2)} = \frac{Q}{\epsilon_0 r} e^{-k_s r} . \quad (11.7.29)$$

Dieses *abgeschirmte Coulomb-Potenzial*, das auch als *Yukawa-Potenzial* bezeichnet wird, ist in Abb. 11.24 gezeigt. In der Umgebung des Ursprungs verhält sich dieses Potenzial wie dasjenige einer Punktladung. Mit wachsendem Abstand fällt es aber nicht mit $1/r$, sondern wesentlich stärker mit $e^{-k_s r}$ ab. Die charakteristische Länge $1/k_s$ wird auch Abschirmradius genannt. Da $1/k_s$ für Metalle im Å-Bereich liegt, wird das Fremdatom von Elektronen außerhalb weniger Vielfacher dieses Radius, also außerhalb weniger Atomabstände nicht mehr gesehen.

³⁶ Petrus Josephus Wilhelmus Debye, siehe Kasten auf Seite 226.

³⁷ Erich Armand Arthur Joseph Hückel, geboren am 9. August 1896 in Berlin, gestorben am 16. Februar 1980 in Marburg, deutscher Chemiker und Physiker.

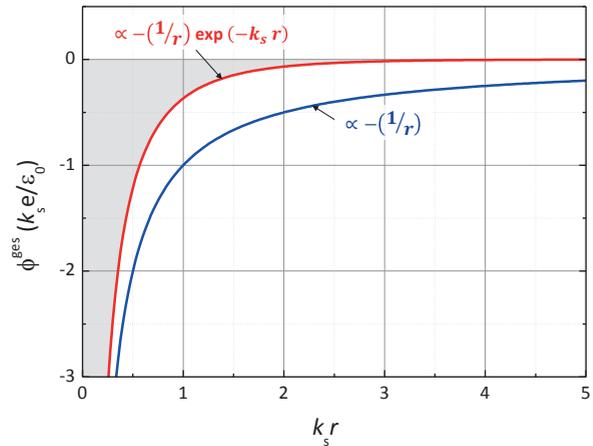


Abb. 11.24: Vergleich des abgeschirmten und nicht abgeschirmten Coulomb-Potenzials einer statischen positiven Ladung.

Eine Anwendung der abgeschirmten Wechselwirkung ist die Beschreibung des elektrischen Widerstands von gewissen Legierungen. Verunreinigen wir z. B. Cu mit Zn, Ga, Ge oder As, so besitzen diese Störatome eine zusätzliche Ladung von $+e$, $+2e$, $+3e$ und $+4e$ im Vergleich zu Cu. Die Störatome streuen dann die Leitungselektronen von Cu, wobei die Wechselwirkung durch das abgeschirmte Coulomb-Potenzial (11.7.29) gegeben ist (vergleiche hierzu (9.3.15) in Abschnitt 9.3.2).



11.7.2 Vertiefungsthema: Lindhard Theorie

Wir gehen von einem Gas freier Elektronen aus, das einer zeitabhängigen Störung unterliegt. Wir setzen ferner voraus, dass die induzierte Ladungsdichte nur in linearer Ordnung mit ϕ^{ges} zusammenhängt. Dann kann die Schrödinger-Gleichung (11.7.13) für die Kristallelektronen unter der Wirkung des Störpotenzials störungstheoretisch gelöst werden, ohne sich auf den semiklassischen Grenzfall (langsam variierendes Potenzial) beschränken zu müssen.^{38,39} Das Potenzial, das ein Elektron am Ort \mathbf{r} zur Zeit t sieht, soll durch

$$\phi^{\text{ges}}(\mathbf{r}, t) = \phi_0^{\text{ges}} e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} e^{-\beta t} \quad (11.7.30)$$

gegeben sein. Wir betrachten also eine zeitlich oszillierende Störung mit Wellenvektor \mathbf{q} , die mit einer Zeitkonstanten β mit der Zeit langsam abklingt.

Wirkt dieses Potenzial auf den Zustand $|\mathbf{k}\rangle = \exp\{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + E(\mathbf{k})t/\hbar)\}$, so wird dieser Zustand mit anderen Zuständen gemischt, so dass die Wellenfunktion in

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = |\mathbf{k}\rangle + c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) |\mathbf{k} + \mathbf{q}\rangle \quad (11.7.31)$$

³⁸ Jens Lindhard, geboren am 26. Februar 1922, gestorben am 17. Oktober 1997, dänischer theoretischer Physiker.

³⁹ J. Lindhard, *On the Properties of a Gas of Charged Particle*, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. **28**, No. 8 (1954).

übergeht. Die Koeffizienten $c_{k+q}(t)$ können wir störungstheoretisch in erster Ordnung berechnen zu

$$\begin{aligned} c_{k+q}(t) &= \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \phi^{\text{ges}} | \mathbf{k} \rangle}{E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar\omega + i\hbar\beta} \\ &= \frac{\phi_0^{\text{ges}} e^{-i\omega t} e^{-\beta t}}{E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar\omega + i\hbar\beta}. \end{aligned} \quad (11.7.32)$$

Dies folgt aus der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung für $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)$, in der der ungestörte Hamilton-Operator mit den Eigenenergien $E(\mathbf{k})$ durch die als klein angenommene Störung $\phi^{\text{ges}}(\mathbf{r}, t)$ erweitert wurde.

Wir betrachten jetzt die Änderung der Elektronendichte aufgrund der Störung. Dabei nehmen wir an, dass sich die Elektronen gegen einen gleichmäßig geladenen positiven Untergrund bewegen. Wir erhalten dann

$$\begin{aligned} \rho^{\text{ind}}(\mathbf{r}, t) &= e \sum_{\mathbf{k}} \{ |\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)|^2 - 1 \} \\ &= e \sum_{\mathbf{k}} \left[\left\{ e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + c_{k+q}^*(t) e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}} \right\} \left\{ e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + c_{k+q}(t) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}} \right\} - 1 \right] \\ &\simeq e \sum_{\mathbf{k}} \left[c_{k+q}(t) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} + c_{k+q}^*(t) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right]. \end{aligned} \quad (11.7.33)$$

Hierbei haben wir Terme in $|c|^2$ bereits vernachlässigt und die Summe läuft über alle besetzten Elektronenzustände.

Da $\rho^{\text{ind}}(\mathbf{r}, t)$ reell sein muss, ergibt die Störung (11.7.30) zwei unterschiedliche Ladungsstörungen, nämlich eine, die mit der Störung in Phase und eine die gegenphasig ist. Allerdings müssen wir auch berücksichtigen, dass die Störung reell ist. Wenn wir deshalb in (11.7.30) das konjugiert komplexe, $\phi^{\text{ges}*}(\mathbf{r}, t) = \phi_0^{\text{ges}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} e^{+i\omega t} e^{-\beta t}$, dazu addieren, so ergibt sich, dass die Dichteschwankungen der Störung in Phase folgen:

$$\begin{aligned} \rho^{\text{ind}}(\mathbf{r}, t) &= e \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \frac{\phi_0^{\text{ges}}}{E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar\omega + i\hbar\beta} + \frac{\phi_0^{\text{ges}}}{E(\mathbf{k} - \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) + \hbar\omega - i\hbar\beta} \right\} \\ &\quad \times e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\omega t} e^{-\beta t} + \text{c. c.} . \end{aligned} \quad (11.7.34)$$

Um dieses Ergebnis noch etwas zu verallgemeinern, wollen wir noch die Besetzungswahrscheinlichkeit $f_0(\mathbf{k})$ für den Zustand $|\mathbf{k}\rangle$ im ungestörten System einführen. Für ein Metall wäre dies z. B. die Fermi-Verteilungsfunktion. Nennen wir im zweiten Term von (11.7.34) den Summationsindex \mathbf{k} in $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ um, so lässt sich die Summe wie folgt schreiben:

$$\rho^{\text{ind}}(\mathbf{r}, t) = e\phi_0^{\text{ges}} \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \frac{f_0(\mathbf{k}) - f_0(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar\omega + i\hbar\beta} \right\} \times e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\omega t} e^{-\beta t} + \text{c. c.} . \quad (11.7.35)$$

Die Summe läuft dabei über alle Zustände $|\mathbf{k}\rangle$, also besetzte und unbesetzte Zustände.

Wir können nun diese Ladungsdichte dazu benutzen, um mit Hilfe der Poisson-Gleichung

$$\nabla^2 \phi^{\text{ind}}(\mathbf{r}, t) = -\frac{e\rho^{\text{ind}}(\mathbf{r}, t)}{\epsilon_0} \quad (11.7.36)$$

das zugehörige Potenzial $\phi^{\text{ind}}(\mathbf{r}, t)$ auszurechnen. Wir können annehmen, dass sich $\phi^{\text{ind}}(\mathbf{r}, t)$ zeitlich und räumlich wie $\rho^{\text{ind}}(\mathbf{r}, t)$ ändert, d. h.

$$\phi^{\text{ind}}(\mathbf{r}, t) = \phi_0^{\text{ind}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\omega t} e^{-\beta t} + \text{c. c.} \quad (11.7.37)$$

Setzen wir diesen Ausdruck zusammen mit (11.7.35) in die Poisson-Gleichung ein, so erhalten wir

$$-q^2 \phi_0^{\text{ind}} = -\frac{e^2 \phi_0^{\text{ges}}}{\epsilon_0} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_0(\mathbf{k}) - f_0(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar\omega + i\hbar\beta} \quad (11.7.38)$$

und damit das Potenzial, das die durch das ursprüngliche Störpotenzial ϕ^{ges} erzeugte Ladungsschwankung hervorruft, zu

$$\phi_0^{\text{ind}} = \left\{ \frac{e^2}{q^2 \epsilon_0} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_0(\mathbf{k}) - f_0(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar\omega + i\hbar\beta} \right\} \phi_0^{\text{ges}}. \quad (11.7.39)$$

Dieses neue Potenzial muss jetzt aber selbst wieder als Störung für die Elektronenverteilung mitgerechnet werden. Um unsere Rechnung selbstkonsistent zu machen, müsste die angenommene Störung ϕ^{ges} den Beitrag ϕ^{ind} schon enthalten haben, d. h. es muss

$$\phi^{\text{ges}}(\mathbf{r}, t) = \phi^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + \phi^{\text{ind}}(\mathbf{r}, t) \quad (11.7.40)$$

gelten, wobei $\phi^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ jetzt das tatsächliche äußere Potenzial ist, das wir in Gedanken angelegt haben. Nehmen wir für dieses wiederum die Form

$$\phi^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) = \phi_0^{\text{ext}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\omega t} e^{-\beta t} + \text{c. c.} \quad (11.7.41)$$

an, dann erhalten wir aus (11.7.41) und (11.7.40)

$$\phi_0^{\text{ges}} = \phi_0^{\text{ext}} + \left\{ \frac{e^2}{q^2 \epsilon_0} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_0(\mathbf{k}) - f_0(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar\omega + i\hbar\beta} \right\} \phi_0^{\text{ext}} \quad (11.7.42)$$

beziehungsweise

$$\phi_0^{\text{ges}} = \frac{\phi_0^{\text{ext}}}{\epsilon(\mathbf{q}, \omega)} \quad (11.7.43)$$

mit

$$\epsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \frac{e^2}{q^2 \epsilon_0} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_0(\mathbf{k}) - f_0(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar\omega + i\hbar\beta}. \quad (11.7.44)$$

Diese Ausdrücke entsprechen den oben für den statischen Fall ($\omega = 0$) erhaltenen Ergebnissen (11.7.11) und (11.7.12). Wir sehen, dass wiederum das effektive Potenzial, das auf die

Elektronen wirkt, nicht das angelegte externe Potenzial ϕ_0^{ext} ist, sondern vielmehr das angelegte Potenzial dividiert durch die dielektrische Funktion $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$, die von der Frequenz und vom Wellenvektor der angelegten Störung abhängt. Dieses Ergebnis haben wir zunächst nur für eine Fourier-Komponente abgeleitet. Da wir aber in den einzelnen Schritten die Gleichungen linearisiert haben, können wir die Wirkung verschiedener Fourier-Komponenten einfach aufsummieren. Stellen wir $\phi^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ als Fourier-Integral

$$\phi^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) = \iint \phi^{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega t} d^3 q d\omega \quad (11.7.45)$$

dar, dann können wir das effektive Potenzial, das ein Elektron spürt, angeben als

$$\phi^{\text{ges}}(\mathbf{r}, t) = \iint \frac{\phi^{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega)}{\epsilon(\mathbf{q}, \omega)} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega t} d^3 q d\omega. \quad (11.7.46)$$

Dieser Ausdruck ist als *Lindhardsche Näherung* für die dielektrische Funktion bekannt. Wir werden diese Näherung in den folgenden Abschnitten zur Beschreibung einiger physikalischer Phänomene benutzen.

11.7.2.1 Langwelliger, statischer Grenzfall

Wir erwarten, dass wir als langwelligen statischen Grenzfall der Lindhard-Theorie das Ergebnis der linearisierten Thomas-Fermi Abschirmung erhalten. Um dies zu zeigen, betrachten wir eine statische Störung ($\omega = 0$) und diskutieren zunächst die Form von $\epsilon(\mathbf{q}, 0)$ in der Nähe von $\mathbf{q} = 0$ (langwelliger Bereich). Wir können (11.7.44) näherungsweise auswerten, wenn wir

$$E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) \simeq \mathbf{q} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \quad (11.7.47)$$

schreiben und die Tatsache benutzen, dass $f_0(\mathbf{k})$ nur von $E(\mathbf{k})$ abhängt:

$$f_0(\mathbf{k}) - f_0(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \simeq -\mathbf{q} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}). \quad (11.7.48)$$

Die Summation über \mathbf{k} in (11.7.44) schreiben wir als Integral, wobei wir beachten müssen, dass wir sowohl über die besetzten als auch die unbesetzten Zustände aufintegrieren müssen. Für $\omega = 0$ und $\beta = 0$ erhalten wir

$$\begin{aligned} \epsilon(\mathbf{q}, 0) &= 1 + \frac{e^2}{q^2 \epsilon_0} \int d^3 k Z(\mathbf{k}) \frac{\mathbf{q} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})}{\mathbf{q} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \\ &= 1 + \frac{e^2}{q^2 \epsilon_0} \int dE \frac{D(E)}{V} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right). \end{aligned} \quad (11.7.49)$$

Da wir $\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) \simeq \delta(E - E_F)$ benutzen können, ergibt das Integral gerade die Zustandsdichte bei der Fermi-Energie und wir erhalten

$$\epsilon(\mathbf{q}, 0) = 1 + \frac{D(E_F) e^2}{\epsilon_0 V} \frac{1}{q^2} = 1 + \frac{k_s^2}{q^2} \quad \text{mit } k_s^2 = \frac{D(E_F) e^2}{\epsilon_0 V}. \quad (11.7.50)$$

Dieses Ergebnis entspricht gerade dem Ausdruck (11.7.21), den wir im Rahmen der linearisierten Thomas-Fermi Theorie abgeleitet haben. Die Lindhard-Beschreibung geht also im langwelligigen Grenzfall tatsächlich in die Thomas-Fermi-Beschreibung über.

Für $T = 0$ kann die Integration in

$$\epsilon(\mathbf{q}, 0) = 1 + \frac{e^2}{q^2 \epsilon_0} \int \frac{d^3 k}{4\pi^3} \frac{f_0(\mathbf{k}) - f_0(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{\mathbf{q} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})} \quad (11.7.51)$$

explizit ausgeführt werden und wir erhalten

$$\epsilon(\mathbf{q}, 0) = 1 + \frac{e^2 D(E_F)}{q^2 \epsilon_0 V} \left[\frac{1}{2} + \frac{1 - x^2}{4x} \ln \left| \frac{1 + x}{1 - x} \right| \right] \quad \text{mit } x = \frac{q}{2k_F}. \quad (11.7.52)$$

Der Ausdruck in Klammern, der für $x = 0$ gleich eins wird, stellt gerade die Lindhard-Korrektur zum Thomas-Fermi Ergebnis (11.7.21) dar.

11.7.2.2 Friedel- und Ruderman-Kittel-Oszillationen

Analysieren wir (11.7.52), so sehen wir, dass die dielektrische Funktion für $q = 2k_F$ nicht analytisch ist. Es kann gezeigt werden, dass als direkte Konsequenz daraus das abgeschirmte Coulomb-Potenzial einer Punktladung einen Term besitzt, der bei $T = 0$ die Ortsabhängigkeit

$$\phi^{\text{ges}}(\mathbf{r}) \propto \frac{1}{r^3} \cos 2k_F r \quad (11.7.53)$$

besitzt. Je nach Zusammenhang werden diese Oszillationen als *Friedel-Oszillationen* oder *Ruderman-Kittel-Oszillationen* bezeichnet.



11.7.3 Vertiefungsthema: Abschirmung von Phononen in Metallen

Wir wollen in diesem Abschnitt noch einige spezielle Aspekte der Abschirmung von Phononen in Metallen diskutieren. Dabei ist es interessant, die gesamte dielektrische Funktion ϵ in Beziehung zu setzen zu der dielektrischen Funktion ϵ_{el} der Elektronen, ϵ_{ion} der Ionen und ϵ_{d} der Ionen, die von einer Elektronenwolke abgeschirmt werden (dressed ions). Mit der Beziehung (11.7.43)

$$\phi^{\text{ges}} = \frac{\phi^{\text{ext}}}{\epsilon(\mathbf{q}, \omega)}$$

zwischen dem effektiv wirkenden Potenzial ϕ^{ges} und dem von außen angelegten Potenzial V können wir folgende Betrachtungsweisen machen:

1. Das Medium besteht nur aus Elektronen und die Ionen werden als externe Quellen betrachtet. In diesem Fall gilt

$$\epsilon_{\text{el}} \phi^{\text{ges}} = \phi^{\text{ext}} + \phi^{\text{ion}}. \quad (11.7.54)$$

Hierbei kann $\phi^{\text{ext}} + \phi^{\text{ion}}$ als effektives äußeres Potenzial betrachtet werden.

2. Das Medium besteht nur aus Ionen und die Elektronen werden als externe Quellen betrachtet. In diesem Fall gilt

$$\epsilon_{\text{ion}} \phi^{\text{ges}} = \phi^{\text{ext}} + \phi^{\text{el}}. \quad (11.7.55)$$

Addieren wir (11.7.54) und (11.7.55), so erhalten wir mit $\phi^{\text{ges}} = \phi^{\text{ext}}/\epsilon$ und unter Benutzung der Tatsache, dass $\phi^{\text{ext}} + \phi^{\text{ion}} + \phi^{\text{el}} = \phi^{\text{ges}}$, die Beziehung

$$\epsilon = \epsilon_{\text{el}} + \epsilon_{\text{ion}} - 1. \quad (11.7.56)$$

3. Das Medium besteht aus abgeschirmten Ionen, die nicht das äußere Potenzial sehen, sondern das durch die Elektronen abgeschirmte äußere Potenzial. Hier gilt

$$\epsilon_{\text{d}} \phi^{\text{ges}} = \frac{\phi^{\text{ext}}}{\epsilon_{\text{el}}}. \quad (11.7.57)$$

Das heißt, die Antwort eines Metalls auf ϕ^{ext} kann als die Antwort von abgeschirmten Ionen auf das Potenzial $\phi^{\text{ext}}/\epsilon_{\text{el}}$ betrachtet werden. Mit $\epsilon = \phi^{\text{ext}}/\phi^{\text{ges}}$ folgt

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon_{\text{d}}} \frac{1}{\epsilon_{\text{el}}}. \quad (11.7.58)$$

Da (11.7.56) und (11.7.58) natürlich äquivalent sein müssen, folgt

$$\epsilon_{\text{d}} = 1 + \frac{1}{\epsilon_{\text{el}}} (\epsilon_{\text{ion}} - 1). \quad (11.7.59)$$

Wir benutzen nun wiederum Näherungen, um für einige Grenzfälle Abschätzungen machen zu können. Als erstes berücksichtigen wir, dass in Metallen die Schallgeschwindigkeit v_s klein gegenüber der Fermi-Geschwindigkeit v_F ist und die Elektronen deshalb der Bewegung der Ionen quasi-instantan folgen können. Wir können deshalb für die Elektronen die statische dielektrische Funktion

$$\epsilon_{\text{el}}(\mathbf{q}, 0) = 1 + \frac{k_s^2}{q^2} \quad (11.7.60)$$

verwenden. Für die Ionen können wir, vorausgesetzt dass sie sich unabhängig voneinander bewegen, die Näherung

$$\epsilon_{\text{ion}}(0, \omega) = 1 - \frac{\Omega_p^2}{\omega^2} \quad \text{mit} \quad \Omega_p^2 = \frac{n(Ze)^2}{\epsilon_0 M} \quad (11.7.61)$$

benutzen, wobei die Plasmafrequenz jetzt durch die schwerere Ionenmasse M und die Ladungszahl Z der Ionen bestimmt wird. Wir erhalten somit für die gesamte dielektrische Funktion

$$\epsilon(\mathbf{q}, \omega) = \epsilon_{\text{el}}(\mathbf{q}, 0) + \epsilon_{\text{ion}}(0, \omega) - 1 = 1 - \frac{\Omega_p^2}{\omega^2} + \frac{k_s^2}{q^2} \quad (11.7.62)$$

und für die abgeschirmten Ionen

$$\epsilon_d(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \frac{\Omega_p^2 / (1 + \frac{k_s^2}{q^2})}{\omega^2} = 1 - \frac{\tilde{\Omega}_p^2}{\omega^2}. \quad (11.7.63)$$

Den Ausdruck $\tilde{\Omega}_p^2 = \Omega_p^2 / (1 + \frac{k_s^2}{q^2})$ können wir als eine \mathbf{q} -abhängige Plasmafrequenz der abgeschirmten Ionen auffassen. Setzen wir den Ausdruck (11.7.63) in (11.7.58) ein, so ergibt sich der zu (11.7.62) äquivalente Ausdruck

$$\frac{1}{\epsilon(\mathbf{q}, \omega)} = \left(\frac{1}{1 + \frac{k_s^2}{q^2}} \right) \left(\frac{\omega^2}{\omega^2 - \tilde{\Omega}_p^2(\mathbf{q})} \right). \quad (11.7.64)$$

11.7.3.1 Longitudinale akustische Phononen

Grenzfall niedriger Frequenzen: Longitudinale akustische Phononen stellen longitudinale Eigenschwingungen dar, für die $\epsilon = 0$ gelten muss. Für kleine \mathbf{q} und ω können wir ferner die eins in (11.7.62) vernachlässigen und wir erhalten (für $Z = 1$)⁴⁰

$$\omega^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 M k_s^2} q^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 M} \frac{2\epsilon_0 E_F}{2ne^2} q^2 = \frac{m}{3M} v_F^2 q^2 \quad (11.7.65)$$

oder

$$\omega = v_s q \quad \text{mit } v_s = \sqrt{\frac{m}{3M}} v_F. \quad (11.7.66)$$

Dieser als *Bohm-Staver-Beziehung*⁴¹ bekannte Zusammenhang beschreibt gerade die Dispersion von langwelligeren akustischen Phononen. Da $m/M \sim 10^{-4} - 10^{-5}$, erwarten wir eine Schallgeschwindigkeit, die etwa 100mal kleiner als die Fermi-Geschwindigkeit ist. In Alkali-Metallen stimmt dieses Ergebnis sehr gut mit der experimentell beobachteten Schallgeschwindigkeit überein. Für Kalium erhalten wir aus (11.7.66) die Schallgeschwindigkeit $v_s = 1.8 \times 10^3$ m/s. Die experimentell bei 4 K in [100]-Richtung beobachtete Schallgeschwindigkeit beträgt $v_s = 2.2 \times 10^3$ m/s.

Grenzfall hoher Frequenzen: Es gibt noch eine weitere Nullstelle der Funktion $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$ von positiven Ionen, die in einen Elektronensee eingebettet sind. Für hohe Frequenzen, die allerdings immer noch genügend weit unterhalb der Plasmafrequenz liegen, können wir den elektronischen Beitrag mit $\epsilon_{el}(\omega, 0) \simeq 1 - \omega_p^2/\omega^2$ annähern und wir erhalten

$$\epsilon(0, \omega) = 1 - \frac{\Omega_p^2}{\omega^2} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (11.7.67)$$

⁴⁰ Wir benutzen $k_s^2 = D(E_F)e^2/\epsilon_0 V$ und $D(E_F)/V = 3n/2E_F$ sowie $E_F = mv_F^2/2$.

⁴¹ D. Bohm, T. Staver, *Application of Collective Treatment of Electron and Ion Vibrations to Theories of Conductivity and Superconductivity*, Phys. Rev. B **84**, 836 (1950).

Dieser Ausdruck besitzt eine Nullstelle für

$$\omega^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0\mu} = \omega_p^{2*}, \quad (11.7.68)$$

wobei $1/\mu = 1/M + 1/m$ und ω_p^* die Plasmafrequenz des Elektronengases ist, allerdings mit der reduzierten Masse μ aufgrund der Mitbewegung der Ionen.

11.7.3.2 Effektive Elektron-Elektron-Wechselwirkung

Wir haben in Abschnitt 11.7.1.3 bereits gesehen, dass die Coulomb-Wechselwirkung in einem Metall stark abgeschirmt wird. Das abgeschirmte Coulomb-Potenzial ist dabei gegeben durch

$$\phi^{\text{ges}}(\mathbf{q}) = \frac{Q}{\epsilon_{\text{el}}\epsilon_0q^2} = \frac{Q}{\epsilon_0(k_s^2 + q^2)}. \quad (11.7.69)$$

Hier ist aber nur die Abschirmung der Elektronen enthalten. Wir berücksichtigen jetzt zusätzlich die Ionen, indem wir in (11.7.69) anstelle von ϵ_{el} den Ausdruck (11.7.64) benutzen, in dem die Ionen enthalten sind. Wir erhalten dann

$$\phi^{\text{ges}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{Q}{\epsilon(\mathbf{q}, \omega)\epsilon_0q^2} = \frac{Q}{\epsilon_0(k_s^2 + q^2)} \left(1 + \frac{\tilde{\Omega}_p^2(\mathbf{q})}{\omega^2 - \tilde{\Omega}_p^2(\mathbf{q})} \right). \quad (11.7.70)$$

Die Auswirkung der Ionen ist also durch den Korrekturterm $\tilde{\Omega}_p^2(\mathbf{q})/(\omega^2 - \tilde{\Omega}_p^2(\mathbf{q}))$ gegeben, der von der Frequenz und vom Wellenvektor abhängt. Die Frequenzabhängigkeit folgt dabei aus der langsamen Reaktion der trägen Ionen. Wir sprechen von einer *retardierten Wechselwirkung*. Wir können folgende Fälle unterscheiden:

1. Falls $\tilde{\Omega}_p(\mathbf{q}) < \Omega_D$ (Ω_D = Debye-Frequenz) und die Energiedifferenz $\hbar\omega = E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'}$ der wechselwirkenden Elektronen groß gegen $\hbar\Omega_D$ ist (d. h. $E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'} \gg \hbar\tilde{\Omega}_p(\mathbf{q})$), spielt der Korrekturterm keine Rolle. Wir sehen, dass nur Elektronen mit Energien im Bereich $\pm\hbar\Omega_D$ um die Fermi-Energie von den Gitterschwingungen beeinflusst werden.
2. Falls $\tilde{\Omega}_p(\mathbf{q}) < \Omega_D$ und die Energiedifferenz $\hbar\omega = E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'}$ der wechselwirkenden Elektronen kleiner als $\hbar\Omega_D$ ist (d. h. $E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'} < \hbar\tilde{\Omega}_p(\mathbf{q})$), hat der Korrekturterm durch die Ionen ein zum elektronischen Beitrag entgegengesetztes Vorzeichen. Wir sprechen von einem „Overscreening“, das zu einer effektiv anziehenden Wechselwirkung von Elektronen mit $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ und $\hbar\omega = E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'}$ führen kann. Diese Wechselwirkung ist für die Supraleitung von zentraler Bedeutung.

11.7.4 Polaronen

In vielen überwiegend kovalent gebundenen Materialien können Elektronen und Löcher in sehr guter Näherung dadurch beschrieben werden, dass sie sich durch einen Kristall bewegen, dessen Atome an einem festen Ort eingefroren sind. Natürlich streuen sie an Phononen, aber falls diese bei tiefen Temperaturen ausgefroren werden, wird üblicherweise jegliche Auslenkung der Ionenrümpfe vernachlässigt. Diese Beschreibung ist für ionische oder

stark polare Festkörper (z.B. II-VI-Halbleiter, Oxide, Alkali-Halogenide) unzureichend, bei denen die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Leitungselektronen und den Gitterionen zu einer starken Elektron-Phonon-Wechselwirkung führt. Diese führt dazu, dass selbst bei Abwesenheit von realen Phononen ein Elektron immer von einer lokalen strukturellen Verzerrung umgeben ist, die wir als Wolke virtueller Phononen auffassen können. Das heißt, Elektronen erzeugen bei ihrer Bewegung durch das Kristallgitter in ihrer Umgebung eine endliche elektrische Polarisierung und strukturelle Verzerrung. Benachbarte Elektronen werden wegen ihrer gleichnamigen Ladung abgestoßen, während die positiven Atomrümpfe angezogen werden. Die ein Elektron umgebende Polarisations- und Phononenwolke bewegt sich zusammen mit dem Elektron und führt damit zu einer Erhöhung dessen effektiver Masse. Das neue Quasiteilchen, das aus Elektron und der es umgebenden Polarisationswolke besteht, bezeichnen wir als *Polaron*. Streng genommen sollten wir von einem Ladungspolaron sprechen, da es auch Quasiteilchen gibt, bei denen ein Elektron von einer Spin-Polarisationswolke oder einer orbitalen Polarisationswolke umgeben ist. Wir sprechen dann von *Spin-Polaronen* oder *orbitalen Polaronen*. In manchen Fällen treten auch Mischungen dieser Polaronen auf. Wir weisen hier darauf hin, dass Polaronen fermionische Quasiteilchen sind und nicht mit Polaritonen verwechselt werden sollten. Letztere sind als hybridisierte Zustände von Photonen und optischen Phononen bosonische Quasiteilchen.

Das Konzept des Polarons wurde bereits 1933 von **Lev Landau** eingeführt,⁴² um die Bewegung eines Elektrons in einem dielektrischen Kristall zu beschreiben, in dem sich die Atomrümpfe aus ihren Gleichgewichtspositionen bewegen, um die Ladung des Elektrons abzuschirmen. Dieses Konzept wurde dann erweitert, um andere Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Ionen in Metallen zu beschreiben, die zu gebundenen Zuständen oder einer Absenkung der Energie im Vergleich zu einem nicht-wechselwirkenden System führen.^{43,44} Da Polaronen für das Verständnis zahlreicher Materialeigenschaften, wie z.B. der Ladungsträgerbeweglichkeit in Halbleitern oder der optischen Leitfähigkeit von polaren Materialien wichtig sind, stellen sie bis heute ein wichtiges Forschungsthema dar.⁴⁵ So genannte *Bipolaronen*, die aus zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin und einer gemeinsamen Phononenwolke bestehen, wurden als mögliche Kandidaten für die Erklärung der Supraleitung in den Kupratsupraleitern diskutiert.⁴⁶ Bipolaronen sind ähnlich zu Cooper-Paaren in der BCS-Theorie (vergleiche Kapitel 13) hinsichtlich der Tatsache, dass in beiden Fällen zwei Elektronen durch den Austausch virtueller Phononen einen Bindungszustand eingehen. In der BCS-Theorie findet diese Paarung allerdings im \mathbf{k} -Raum, bei den Bipolaronen dagegen im Ortsraum statt.

Bei der Klassifizierung von Polaronen unterscheiden wir zwischen kleinen und großen Polaronen. In Materialien, in denen der Radius eines Polarons wesentlich größer als die Git-

⁴² L. D. Landau, *Über die Bewegung der Elektronen im Kristallgitter*, Phys. Z. Sowjetunion 3, 644-645 (1933).

⁴³ H. Fröhlich, H. Pelzer, S. Zienau, *Properties of Slow Electrons in Polar Materials*, Phil. Mag. 41, 221-242 (1950).

⁴⁴ H. Fröhlich, *Electrons in Lattice Fields*, Adv. Phys. 3, 325 (1954).

⁴⁵ J. T. Devreese, A. S. Alexandrov, *Fröhlich Polaron and Bipolaron: Recent Developments*, Rep. Prog. Phys. 72, 066501 (2009).

⁴⁶ A. S. Alexandrov, N. Mott, *Polarons and Bipolarons*, World Scientific, Singapore (1996).

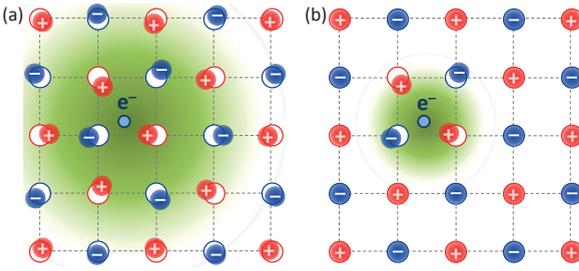


Abb. 11.25: Schematische Darstellung von (a) großen und (b) kleinen Polaronen.

terkonstante ist, sprechen wir von *großen Polaronen*. Sie werden häufig auch als *Fröhlich-Polaronen* bezeichnet. In einem Polaron sitzt das Elektron in einer Potenzialmulde, die durch die Verschiebung der es umgebenden Ionen gebildet wird. In einigen Materialien ist Form und Tiefe dieser Potenzialmulde so ausgebildet, dass das Elektron in einem sehr kleinen Volumen, das in etwa nur einer Gitterzelle entspricht, eingefangen ist. Wir sprechen in diesem Fall von *kleinen Polaronen*. Eine schematische Darstellung von großen und kleinen Polaronen ist in Abb. 11.25 gezeigt.

Zur Beschreibung von großen Polaronen wurde von *Fröhlich* folgender Hamilton-Operator vorgeschlagen:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} = & \underbrace{\sum_{\mathbf{k},\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma}}_{\mathcal{H}_{el}} + \underbrace{\sum_{\mathbf{q},r} \hbar\Omega_{\mathbf{q},r} b_{\mathbf{q},r}^\dagger b_{\mathbf{q},r}}_{\mathcal{H}_{ph}} \\
 & + \underbrace{\sum_{\mathbf{k},\sigma,\mathbf{q},r} \gamma(\alpha, \mathbf{k}, \mathbf{q}, r) \hbar\Omega_{\mathbf{q},r} \left(c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma} b_{\mathbf{q},r} + c_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma} b_{\mathbf{q},r}^\dagger \right)}_{\mathcal{H}_{el-ph}}. \quad (11.7.71)
 \end{aligned}$$

Dabei wird angenommen, dass die Elektronenwellenfunktion über viele Ionen ausgedehnt ist, welche alle leicht aus ihrer Gleichgewichtsposition ausgelenkt sind. Wir sehen, dass der Hamilton-Operator aus der kinetischen Energie der Elektronen besteht (die Operatoren $c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger$ bzw. $c_{\mathbf{k},\sigma}$ erzeugen bzw. vernichten ein Elektron mit Energie $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ und Spin σ , der Operator $c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma}$ ist der Teilchenzahloperator), der Energie des Phononensystems und einem Wechselwirkungsterm besteht. Die Energie des Phononensystems erhalten wir durch Aufsummieren über alle Wellenvektoren \mathbf{q} und Polarisationen r (die Operatoren $b_{\mathbf{q},r}^\dagger$ bzw. $b_{\mathbf{q},r}$ erzeugen bzw. vernichten ein Phonon mit Energie $\hbar\Omega_{\mathbf{q},r}$ und Polarisation r). Der Wechselwirkungsterm enthält Beiträge, bei denen ein Phonon mit Energie $\hbar\Omega_{\mathbf{q},r}$, Wellenvektor \mathbf{q} und Polarisation r erzeugt und ein Elektron vom Zustand \mathbf{k} in den Zustand $\mathbf{k} - \mathbf{q}$ gestreut wird ($\propto c_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma} b_{\mathbf{q},r}^\dagger$) bzw. bei denen ein Phonon mit Energie $\hbar\Omega_{\mathbf{q},r}$, Wellenvektor \mathbf{q} und Polarisation r vernichtet und ein Elektron vom Zustand $\mathbf{k} - \mathbf{q}$ in den Zustand \mathbf{k} gestreut wird ($\propto c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma} b_{\mathbf{q},r}$). Die exakte Form der Größe γ hängt vom Material und den beteiligten Phononen ab. Die Stärke der Elektron-Phonon-Wechselwirkung wird durch den von Fröhlich eingeführten dimensionslosen Parameter α beschrieben (siehe Tabelle 11.5). Er beträgt etwa zweimal die Zahl der Phononen in der ein Elektron umgebenden Phononenwolke. Wir erwarten deshalb, dass polaronische Effekte signifikant werden, wenn α in der Größenordnung von eins oder größer ist.

Tabelle 11.5: Elektron-Phonon-Kopplungskonstante α einiger Materialien (nach J. T. Devreese, *Polarons*, in R. G. Lerner, G. L. Trigg, *Encyclopedia of Physics* (3. Auflage), Wiley-VCH, Weinheim, S. 2004-2027 (2005)).

Material	InSb	InAs	GaAs	GaP	CdTe	CdS	AgCl	α -Al ₂ O ₃
α	0.023	0.652	0.008	0.20	0.29	0.53	1.84	2.40
Material	KI	TlBr	KBr	RbI	CdF ₂	KCl	CsI	Sr ₂ TiO ₃
α	2.50	2.55	3.05	3.10	3.20	3.44	3.67	3.77

Die effektive Masse eines Polarons ist größer als die Bandmasse m_b eines Elektrons, da das Elektron ja zusätzlich die Gitterverzerrung bzw. die es umgebende Phononenwolke mit-schleppen muss. Es gibt leider keine genauen Formeln für die Beschreibung des Massen-zuwachses. Nach einer von **Richard Feynman** entwickelten Näherung können wir die effektive Masse von großen Polaron schreiben als^{47,48}

$$m^* \simeq m_b \left(1 + \frac{\alpha}{6} + 0.025\alpha^2 \right) \quad \text{für } \alpha \ll 1 \quad (11.7.72)$$

$$m^* \simeq m_b (1 + 0.02\alpha^4) \quad \text{für } \alpha \gg 1 \quad (11.7.73)$$

Die theoretische Analyse von kleinen Polarons benötigt *ab initio* Rechnungen, welche die Bewegung jedes einzelnen Atoms in der unmittelbaren Umgebung des Elektrons berücksichtigen. Wir wollen darauf hier nicht näher eingehen. Die Bewegung von kleinen Polarons kann meist durch ein thermisch aktiviertes Verhalten mit einer Beweglichkeit

$$\mu(T) \propto \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{W_{\text{pol}}}{2k_B T}\right) \quad (11.7.74)$$

beschrieben werden, die einer Arrhenius-artigen Temperaturabhängigkeit folgt. Hierbei ist W_{pol} die Bindungsenergie des Polarons. Durch Energieaufnahme aus dem Wärmebad, einem äußeren Strahlungsfeld oder durch eine angeschlossene Spannungsquelle können die kleinen Polarons aus ihrer lokalen Potenzialmulde in eine benachbarte hüpfen. Aufeinanderfolgende Hüpfprozesse sind üblicherweise unkorreliert, d.h. der Transfer von kleinen Polarons zwischen Gitterplätzen ist inkohärent und folgt dem durch (11.7.74) beschriebenen aktivierten Verhalten. Prinzipiell ist bei sehr tiefen Temperaturen auch eine kohärente Bewegung von kleinen Polarons durch quantenmechanisches Tunneln möglich. Sie ist allerdings sehr langsam und aufgrund von Unordnungseffekten unterdrückt.



11.7.5 Vertiefungsthema: Metall-Isolator-Übergang

Wir betrachten einen Festkörper, der aus Atomen aufgebaut ist, die eine ungerade Anzahl von Elektronen besitzen (z. B. Wasserstoff oder Natrium). Wir haben in Kapitel 8 gelernt,

⁴⁷ R. P. Feynman, *Slow Electrons in a Polar Crystal*, Phys. Rev. **97**, 660-665 (1955).

⁴⁸ J. T. Devreese, *Polarons*, in *Digital Encyclopedia of Applied Physics*, edited by G. L. Trigg (Wiley, online, 2008).

dass sich bei einem Überlapp der Elektronenwellenfunktionen der Atome Bänder ausbilden und bei einer ungeraden Elektronenzahl das oberste gefüllte Band gerade halb gefüllt ist. Wir erhalten somit ein Metall und zwar anscheinend unabhängig davon, wie weit die Atome voneinander entfernt sind bzw. wie stark der Überlapp der Wellenfunktionen ist. Dies ist allerdings nicht ganz richtig, da wir bei unserer Betrachtung die Elektron-Elektron-Wechselwirkung völlig vernachlässigt haben.

Wir beginnen unsere Betrachtung mit einem metallischen Zustand, in dem ein Leitungselektron ein abgeschirmtes Coulomb-Potenzial

$$\phi^{\text{ges}}(r) = -\frac{Q}{\epsilon_0 r} e^{-k_s r} \quad (11.7.75)$$

von jedem, in unserem Beispiel einfach geladenen ($Q = e$) Ion sieht. Für die Thomas-Fermi Abschirmlänge können wir schreiben

$$k_s^2 = \frac{D(E_F)e^2}{\epsilon_0 V} = \frac{\frac{3}{2} \frac{n}{E_F} e^2}{\epsilon_0} = \frac{\frac{3}{2} \frac{n}{(\hbar^2/2m)(3\pi^2 n)^{2/3}} e^2}{\epsilon_0} = 3.939 \frac{n^{1/3}}{a_B}, \quad (11.7.76)$$

wobei wir die Fermi-Energie $E_F = \hbar^2(3\pi^2 n)^{2/3}/2m$ eines Elektronengases und den Bohrschen Radius $a_B = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/me^2$ verwendet haben.

Wir müssen nun noch überlegen, bis zu welchem Wert des Abschirmparameters k_s das Potenzial (11.7.75) gebundene Zustände besitzt. Es kann gezeigt werden,⁴⁹ dass dies genau dann der Fall ist, wenn $k_s < 1.19/a_B$. Drücken wir dies mit Hilfe der Elektronendichte aus, so erhalten wir

$$3.939 \frac{n^{1/3}}{a_B} < \frac{1.42}{a_B}. \quad (11.7.77)$$

Da für ein einfaches kubisches Gitter $n = 1/a^3$, erhalten wir hier einen kritischen Abstand $a_c = 2.78a_B$. Wird dieser Abstand überschritten, so werden die Leitungselektronen im abgeschirmten Coulomb-Potenzial gebunden und wir erhalten einen Isolator. Für $a < a_c$ sind dagegen gebundene Zustände nicht möglich. Die Elektronen sind delokalisiert und wir erhalten ein Metall. Das heißt, wir erhalten bei $a = a_c$ einen Metall-Isolator-Übergang.^{50,51}

Der Metall-Isolator-Übergang kann experimentell beobachtet werden, wenn ein Halbleiter immer stärker dotiert wird. Für mit P dotiertes Si wurde ein Metall-Isolator-Übergang bei einer kritischen Konzentration $n_c = 3.74 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ beobachtet.⁵² Nehmen wir für den

⁴⁹ F. J. Rogers, H. C. Graboske, D. J. Harwood, *Bound Eigenstates of the Static Screened Coulomb Potential*, Phys. Rev. A 1, 1577 (1970).

⁵⁰ Von N. F. Mott wurde bereits früh ein Metall-Isolator-Übergang für $a = 4.5 a_B$ vorhergesagt (N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London A 382, 1 (1980); siehe auch *Metal-Insulator Transitions*, Taylor & Francis, Bristol, 2. Auflage (1990)).

⁵¹ P. P. Edwards, C. N. R. Rao (Hrsg.), *Metal-Insulator Transitions Revised*, Taylor & Francis, Bristol (1995).

⁵² T. F. Rosenbaum, R. F. Milligan, M. A. Paalanen, G. A. Thomas, R. N. Bhatt, *Metal-insulator transition in a doped semiconductor*, Phys. Rev. B 27, 7509–7523 (1983).

Radius des Grundzustands des Donators in Si den Wert $a_B = 3.2 \times 10^{-7}$ cm an (vergleiche Abschnitt 10.1.3), so ergibt das Kriterium (11.7.77) den Wert $a_c = 1.44 \times 10^{-6}$ cm. Für ihre Dichte ergibt sich dann (wir nehmen der Einfachheit halber ein kubisches Gitter an) $n_c \approx 1/a_c^3 = 0.33 \times 10^{18}$ cm⁻³. Dieser Wert liegt zwar beträchtlich niedriger als der experimentell beobachtete Wert, unsere größenordnungsmäßige Abschätzung lässt aber eine bessere Übereinstimmung auch nicht erwarten.

11.7.6 Elektron-Elektron-Wechselwirkung und Theorie der Fermi-Flüssigkeit

Die oben gemachte Betrachtung zur Dielektrizitätskonstante eines Metalls ist nur eine grobe Näherung der realen Situation. Ein wesentlicher Schritt der in Abschnitt 11.7.2 gemachten Diskussion war die Annahme, dass die verschiedenen Fourier-Koeffizienten des Potentials alle unabhängig voneinander sind. Dieses Vorgehen wird auch als *Random Phase Approximation* bezeichnet, da zwischen den einzelnen Fourier-Komponenten keine Phasen-Korrelationen bestehen. Diese Grundannahme steckt meist auch in tiefergehenden Betrachtungen, auf die wir hier nicht eingehen wollen.

Unsere Überlegungen haben gezeigt, dass die langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Leitungselektronen in Metallen zu einer abgeschirmten Wechselwirkung abgeschwächt wird. Die Elektronen bilden aber nicht nur Ladungswolken um Fremdatome und schirmen deren Feld in großer Entfernung ab, sondern auch um sich selbst. Jedes Elektron führt sozusagen eine eigene Ladungswolke mit sich. Diese ist positiv, da ein Elektron effektiv andere Elektronen aus seiner unmittelbaren Umgebung wegedrängt (vergleiche hierzu Abschnitt 12.5.6.1, wo eine Diskussion unter Berücksichtigung des Spins geführt wird). Für die Beschreibung des Elektrons mit umgebender Lochwolke ist natürlich eine komplizierte Wellenfunktion notwendig. Allerdings zeigt sich, dass sich das Gesamtgebilde aus Elektron und Ladungswolke wie ein Teilchen mit Ladung e verhält und der Einfluss der mitgeführten Ladungswolke (also die Wechselwirkung mit allen anderen Elektronen) durch eine effektive Masse m^* berücksichtigt werden kann. Die Tatsache, dass das Elektron die positiv geladene Ladungswolke mitschleppen muss, führt zu einer Erhöhung der effektiven Masse eines Elektrons, die für Alkali-Metalle typischerweise etwa 25% beträgt. Die Auswirkungen der Elektron-Elektron-Wechselwirkung werden üblicherweise im Rahmen der *Landau-Theorie der Fermi-Flüssigkeiten*^{53,54,55} beschrieben. Das Ziel dieser Theorie ist, den Wechselwirkungen im Elektronensystem Rechnung zu tragen. Wir bezeichnen allgemein ein Gas nicht-wechselwirkender Fermionen als *Fermi-Gas* und ein System aus wechselwirkenden Fermionen als *Fermi-Flüssigkeit*.

Die Tatsache, dass wir ein System von wechselwirkenden Elektronen als ein System nicht-wechselwirkender Fermionen betrachten können, wurde von **Lev Landau**⁵⁶ im Wesentlichen mit zwei Argumenten begründet. Wir können diese verstehen, wenn wir überlegen,

⁵³ L. Landau, *Theory of Fermi-Liquids*, Sov. Phys. JETP 3, 920 (1957).

⁵⁴ L. Landau, *Oscillations in a Fermi-Liquid*, Sov. Phys. JETP 5, 101 (1957).

⁵⁵ L. Landau, *On the Theory of the Fermi-Liquid*, Sov. Phys. JETP 8, 70 (1959).

⁵⁶ **Lev Davidovich Landau**, siehe Kasten auf Seite 453.

was mit einem nichtwechselwirkenden Elektronensystem passiert, wenn wir die Wechselwirkung langsam einschalten:

1. Als Konsequenz der einsetzenden Wechselwirkung werden die Eielektronenenergien modifiziert. Wie oben bereits ausgeführt, können wir dies durch eine effektive Masse berücksichtigen, ansonsten aber beim Eielektronenbild bleiben.
2. Durch die einsetzende Wechselwirkung werden die Elektronen zwischen den Eielektronenzuständen gestreut. Ob diese Streuprozesse ein ernstes Problem für unser Eielektronenbild darstellen, hängt davon ab, wie häufig die Streuprozesse sind. Falls die Streurrate durch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung viel geringer ist als diejenige durch andere Prozesse, können wir diese ganz vernachlässigen und können das Eielektronenbild nach wie vor verwenden.

Bei einer naiven Herangehensweise würde man erwarten, dass die Elektron-Elektron-Streurate sehr hoch ist, da die Coulomb-Wechselwirkung, selbst wenn sie abgeschirmt ist, groß ist. Wir haben aber in Abschnitt 9.3.1 bereits gesehen, dass die Streurrate aufgrund des Pauli-Prinzips proportional zu $(T/T_F)^2$ ist somit für Metalle sehr klein wird. Deshalb stellt die Eielektronenbeschreibung zumindest für Elektronen in einem Bereich $k_B T$ und die Fermi-Energie eine gute Näherung dar.

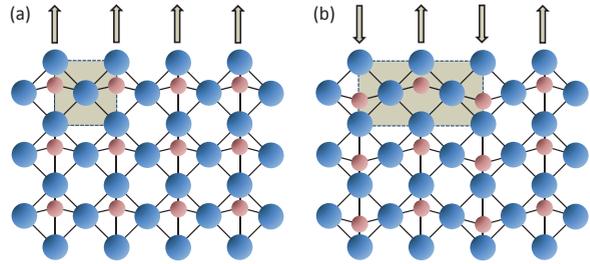
Ein Problem mit unserer bisherigen Argumentation ist, dass wir nicht wissen, was wir bei einer starken Elektron-Elektron-Wechselwirkung tun sollen, wenn die bisherigen Argumente nicht mehr anwendbar sind. Landau erweiterte deshalb die obige Argumentation um ein subtiles Argument. Er erkannte 1957, dass das Bild der völlig wechselwirkungsfreien Elektronen nicht der richtige Startpunkt ist. Ein adäquater Startpunkt müsste vielmehr ein System von nichtwechselwirkenden „Quasielektronen“ sein. Er argumentierte, dass wechselwirkende Fermionen durch Renormierung wie ein freies Elektronengas behandelt werden können: es gibt eine genaue Korrespondenz zwischen den Quasielektronen des korrelierten Elektronensystems und den Anregungen des nicht-wechselwirkenden Elektronengases.⁵⁷ Die Wechselwirkung wird bei der Renormierung mit einer effektiven Masse m^* beschrieben. Die Landau-Theorie beschreibt in der Tat sehr gut die tiefliegenden Einteilchenanregungen eines Systems wechselwirkender Elektronen. Diese Einteilchenanregungen bezeichnen wir als *Quasiteilchen*. Diese Quasiteilchen sind sehr stabil, wenn sie nahe der Fermi-Energie liegen. Sie laufen jedoch auseinander und sind gedämpft, wenn sie sich weit weg von der Fermi-Energie befinden.

11.8 Ferroelektrizität

Dielektrische und paraelektrische Substanzen besitzen ohne ein von außen wirkendes elektrisches Feld keine elektrische Polarisation. Es gibt aber auch eine Substanzklasse, bei der sich unterhalb einer bestimmten Temperatur T_C , die wir *Curie-Temperatur* nennen, ohne äußeres elektrisches Feld eine spontane elektrische Polarisation P_s einstellt. Oberhalb dieser Temperatur verhalten sich die Materialien paraelektrisch. Üblicherweise kann die Rich-

⁵⁷ D. Pines, P. Nozières, *Theory of Quantum Liquids*, Benjamin, New York (1966).

Abb. 11.26: Ferroelektrische (a) und antiferroelektrische Ordnung (b) in zwei Dimensionen anhand einer Perowskitstruktur. Die unterschiedlich farbigen Ionen sind positiv und negativ geladen, so dass ihre gegenseitige Verschiebung in einer Polarisierung resultiert. Die getönten Vierecke zeigen die jeweiligen Einheitszellen.



tung der spontanen Polarisierung mit einem angelegten elektrischen Feld umgepolt werden, ähnlich wie die Magnetisierung eines Ferromagneten mit einem äußeren Magnetfeld umgeschaltet werden kann. Wir nennen diese Materialien dann *ferroelektrisch*.⁵⁸ Allerdings gibt es, anders als bei magnetischen Materialien, auch Substanzen wie z. B. LiNbO_3 oder LiTaO_3 , bei denen das Schaltfeld höher als das elektrische Feld ist, das zu einem elektrischen Durchbruch führt. Diese Materialien bezeichnen wir als *pyroelektrisch*,⁵⁹ da wir ihre Polarisierung nur durch Erhöhen der Temperatur ändern können. Sie besitzen zwar eine spontane Polarisierung wie ferroelektrische Materialien, werden aber wegen der fehlenden Umschaltbarkeit mit elektrischen Feldern nicht zu der Materialklasse der Ferroelektrika gezählt. In Analogie zu magnetischen Materialien gibt es auch *ferrielektrische* und *antiferroelektrische* Substanzen (siehe Abb. 11.26). Die antiferroelektrische Ordnung zeichnet sich durch die Überlagerung mehrerer Teilgitter von geordneten elektrischen Dipolen aus, die eine gleich starke, aber entgegengesetzte elektrische Polarisierung aufweisen, so dass die makroskopische Gesamtpolarisation P_s null ist. Jedes Antiferroelektrikum besitzt eine Curie-Temperatur T_C , oberhalb derer beide Teilgitter unpolarisiert und völlig gleichwertig sind. Beispiele sind Ammoniumdihydrogenphosphat (ADP) oder einige Perowskite wie Bleizirkonat (PbZrO_3), Natriumnioobat oder Bleihafnat. Wenn sich die antiparallelen Dipolmomente der Teilgitter nicht völlig aufheben, so resultiert eine endliche Polarisierung. In diesem Fall sprechen wir von Ferrielektrizität.

Eine spontane Polarisierung kann nur dann auftreten, wenn die Kristallstruktur eine *polare Achse* besitzt. Voraussetzung für die Existenz einer polaren Achse ist das Fehlen einer strukturellen Inversionssymmetrie der zugrundeliegenden Kristallstruktur. Als polare Achse bezeichnen wir eine Achse, deren beide Enden nicht vertauschbar sind. Das bedeutet, dass sich die Kristallstruktur durch eine 180° -Drehung des Kristallkörpers um irgendeine zur polaren Achse senkrechte Achse nicht mit sich selbst zur Deckung bringen lässt. Bei dem in Abb. 11.27 gezeigten BaTiO_3 verläuft die polare Achse in c -Achsenrichtung parallel zu der Verschiebung der Ionen. Insgesamt gibt es 20 Kristallklassen, die mindestens eine polare Achse besitzen.

Ein anschauliches Beispiel für ein System mit drei um 120° gegeneinander gedrehten polaren Achsen ist in Abb. 11.28 gezeigt. In Systemen mit mehr als einer polaren Achse tritt keine spontane Polarisierung auf. Wir erkennen aber sofort, dass bei einer Kraftereinwirkung

⁵⁸ M. Lines, A. Glass, *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*, Clarendon Press, Oxford (1979).

⁵⁹ J. C. Joshi, A. L. Dawar, *Pyroelectric Materials, Their Properties and Applications*, phys. stat. sol. (a) **70**, 353 (1982).

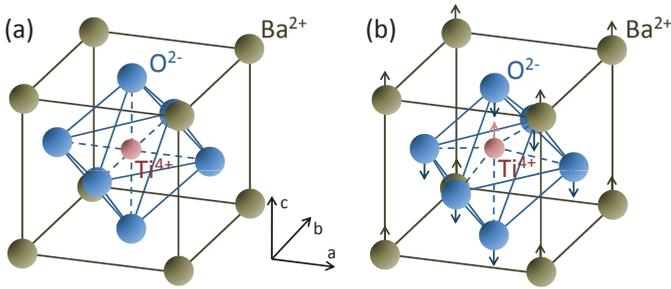


Abb. 11.27: Kristallstruktur von Bariumtitanat: (a) Oberhalb der Curie-Temperatur von etwa 120° C liegt BaTiO₃ in einer kubischen Kristallstruktur vor. Das Kristallgitter besitzt Inversionssymmetrie und der positive und negative Ladungsschwerpunkt fallen zusammen. (b) Unterhalb der Curie-Temperatur liegt eine tetragonale Kristallstruktur mit einer leicht elongierten *c*-Achse vor. Die positiv geladenen Ba²⁺ und Ti⁴⁺ Ionen sind leicht nach oben, die negativ geladenen O²⁻ Ionen leicht nach unten verschoben, so dass eine spontane Polarisation in *c*-Achsenrichtung entsteht. Die verzerrte Struktur besitzt keine Inversionssymmetrie mehr.

entlang einer polaren Achse die Schwerpunkte der negativen und positiven Ladungen gegeneinander verschoben werden und damit eine endliche Polarisation induziert wird. Wir bezeichnen Materialien, die keine spontane Polarisation besitzen, in denen eine solche aber durch eine mechanische Verformung erzeugt werden kann, als *piezoelektrisch*⁶⁰ (von griechisch πιεζειν: drücken, pressen). Das heißt, besitzt eine Substanz mehrere polare Achsen, so ist sie nicht ferroelektrisch, sondern lediglich piezoelektrisch (siehe Abb. 11.28). Wir weisen darauf hin, dass natürlich alle ferroelektrischen Materialien auch piezoelektrisch sind, umgekehrt gilt das aber nicht.

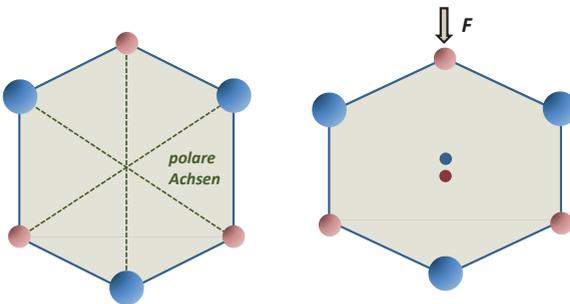


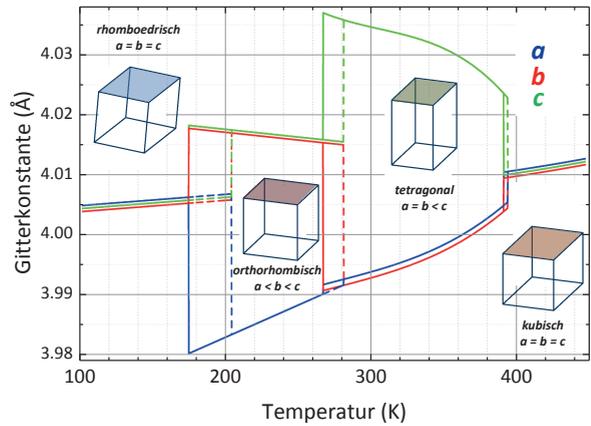
Abb. 11.28: Gitter ohne Inversionssymmetrie mit drei polaren Achsen. Druck entlang einer polaren Achse führt zu einer gegenseitigen Verschiebung des positiven und negativen Ladungsschwerpunkts und damit zu einer endlichen Polarisation.

Wie Abb. 11.27 zeigt, kommt bei BaTiO₃ die gebrochene Inversionssymmetrie durch einen Phasenübergang von einer kubischen in eine tetragonale Kristallstruktur bei etwa 120° C zustande. Die positiv geladenen Ba²⁺ und Ti⁴⁺ Ionen sind gegen die negativ geladenen O²⁻ Ionen um etwa 0.1 Å verschoben, wodurch eine spontane Polarisation $P_s \approx 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ in *c*-Achsenrichtung entsteht.

Aufgrund der Namensgebung (dielektrisch, paraelektrisch, ferroelektrisch) ist man geneigt, eine große phänomenologische Ähnlichkeit zwischen ferromagnetischen und ferroelektrischen Materialien zu vermuten. In diesem Fall könnte die Beschreibung von Ferroelektri-

⁶⁰ D. Damjanovic, *Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics*, Rep. Prog. Phys. **61**, 1267–1324 (1998).

Abb. 11.29: Gitterkonstanten von Bariumtitanat als Funktion der Temperatur (nach H. F. Key, P. Vonsden, Phil. Mag. 40 1019 (1949)). Der Übergang von der paraelektrischen in die ferroelektrische Phase tritt bei 393 K auf, er ist mit einem strukturellen Phasenübergang von der kubischen in die tetragonale Phase verbunden. Bei tieferen Temperaturen folgen strukturelle Phasenübergänge in eine orthorhombische (bei 278 K) und schließlich rhomboedrische Phase (bei 183 K).



ka auf diejenige von Ferromagnetika und umgekehrt zurückgeführt werden. Wir müssten nur die permanenten magnetischen durch elektrische Dipole sowie die Größen Magnetisierung und Magnetfeld durch Polarisation und elektrisches Feld ersetzen. Leider kann diese Analogie nicht zu weit getrieben werden, da den Phänomenen Ferroelektrizität und Ferromagnetismus letztendlich doch sehr unterschiedliche physikalische Mechanismen zugrunde liegen. Insbesondere zeigt der Phasenübergang von der paraelektrischen in die ferroelektrische Phase ein weitaus reichhaltigeres Verhalten. Während der Übergang in die ferromagnetische Phase ein Phasenübergang 2. Ordnung ist, kann der Übergang in die ferroelektrische Phase sowohl 1. als auch 2. Ordnung sein. Ferner sind die Phasenübergänge in die ferroelektrische Phase meist mit strukturellen Phasenübergängen verbunden. Als Beispiel dafür ist in Abb. 11.29 wiederum BaTiO_3 gezeigt. Der Übergang von der paraelektrischen in die ferroelektrische Phase bei 393 K ist mit einem strukturellen Phasenübergang von der kubischen in die tetragonale Phase verbunden, bei dem die a - und b -Achse kürzer und die c -Achse länger wird. Dabei handelt es sich um einen Phasenübergang 1. Ordnung, bei dem die Polarisation an der Übergangstemperatur von null auf einen endlichen Wert springt. Ferner tritt beim Durchfahren des Phasenübergangs in unterschiedliche Temperaturrichtungen Hysterese auf. Bei tieferen Temperaturen werden weitere Phasenübergänge in eine orthorhombische und schließlich rhomboedrische Phase beobachtet. Diese sind mit Richtungsänderungen der polaren Achse verbunden. Die Curie-Temperaturen und die spontane Polarisation sind für einige ferroelektrische Materialien in Tabelle 11.6 zusammengefasst.

Tabelle 11.6: Curie-Temperaturen T_C und spontane Polarisation P_s von einigen ferroelektrischen Materialien.

Material	T_C [K]	P_s [C/m ²]	bei T [K]
BaTiO_3	393	0.26	300
KNbO_3	690	0.30	520
PbTiO_3	765	0.50	300
LiTaO_3	883	0.50	300
LiNbO_3	1423	0.71	300
KH_2PO_4	123	0.0475	96
KD_2PO_4	213	0.0483	180
KH_2AsO_4	97	0.05	78

11.8.1 Landau-Theorie der Phasenübergänge

Beim Übergang vom paraelektrischen in den ferroelektrischen Zustand handelt es sich um einen Phasenübergang von einer ungeordneten in eine geordnete Phase. Der Ordnungsparameter ist dabei die spontane Polarisation P_s , die uns den Grad der Ordnung der elektrischen Dipolmomente angibt. Bevor wir die spezifischen Eigenschaften von Ferroelektrika näher diskutieren, machen wir deshalb vorher einen kurzen Exkurs in die Landau-Theorie der Phasenübergänge.^{61,62,63} In dieser phänomenologischen Beschreibung von Phasenübergängen geht man von einer freien Energie $\mathcal{F} = U - TS$ aus.⁶⁴ Die freie Energie eignet sich besonders zur Beschreibung von Prozessen, die bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen ablaufen.⁶⁵ Mit $dU = TdS - pdV - V\mathbf{P}_s \cdot d\mathbf{E}$ erhalten wir das totale Differential der freien Energie zu [vergleiche hierzu (F.3.2) in Anhang F]

$$d\mathcal{F} = -SdT - pdV - V\mathbf{P}_s \cdot d\mathbf{E}. \quad (11.8.1)$$

Betrachten wir einen isotherm-isochoren Prozess, bei dem $dT = 0$ und $dV = 0$, so gilt

$$P_{s,i} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial E_i} \right)_{V,T} \quad (11.8.2)$$

$$\chi_{ij} = \frac{1}{\epsilon_0} \left(\frac{\partial P_{s,i}}{\partial E_j} \right)_{V,T} = -\frac{1}{\epsilon_0 V} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial E_i \partial E_j} \right)_{V,T}. \quad (11.8.3)$$

⁶¹ Bei theoretischen Beschreibungen von Phasenübergängen spielt die Landau- oder auch Mean-Field-Theorie eine wichtige Rolle. Dabei werden jedoch kritische thermische Fluktuationen vernachlässigt, die in der Umgebung des Übergangs eine wesentliche Rolle spielen können. Die Landau-Theorie vermittelt trotzdem als Ausgangspunkt genauerer Theorien wertvolle erste Einsichten. Dies ist insbesondere von Kenneth G. Wilson erkannt worden, der 1982 den Nobelpreis für bahnbrechende Arbeiten über kontinuierliche Phasenübergänge erhielt. Wilson ist einer der entscheidenden Pioniere der Renormierungsgruppentheorie, die berücksichtigt, dass bei kontinuierlichen Phasenübergängen die kritischen Fluktuationen auf vielen Längenskalen in selbstähnlicher Form stattfinden.

⁶² W. Gebhardt, U. Krey, *Phasenübergänge und kritische Phänomene - Eine Einführung*, Vieweg (1980).

⁶³ L. D. Landau, E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik V. Statistische Physik*, Akademie Verlag, Berlin (1970).

⁶⁴ Eine detaillierte Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften von Festkörpern kann in Anhang F gefunden werden.

⁶⁵ Prozesse mit $dV = 0$ sind experimentell oft schwierig zu realisieren. Deshalb ist es manchmal zweckmäßiger, die freie Enthalpie (auch Gibbs-Potenzial genannt)

$$\mathcal{G} = U - TS + pV - V\mathbf{P}_s \cdot \mathbf{E}$$

zu betrachten, deren totales Differential gegeben ist durch

$$d\mathcal{G} = dU - SdT - TdS + pdV + Vdp - V\mathbf{P}_s \cdot d\mathbf{E} - V\mathbf{E} \cdot d\mathbf{P}_s = -SdT + Vdp - V\mathbf{P}_s \cdot d\mathbf{E}.$$

Betrachten wir jetzt einen Prozess, der bei konstanter Temperatur und konstantem Druck abläuft, was experimentell leichter zu realisieren ist, so ist $P_{s,i} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial E_i} \right)_{p,T}$ und $\chi_{ij} = -\frac{1}{\epsilon_0 V} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial E_i \partial E_j} \right)_{p,T}$. Wir werden im Folgenden trotzdem die freie Energie benutzen.

Da in der Nähe des Phasenübergangs der Ordnungsparameter P_s klein ist, können wir die freie Energiedichte $f = \mathcal{F}/V$ in eine Potenzreihe des Ordnungsparameters P_s entwickeln:

$$f(P_s, T, E) = -\mathbf{E} \cdot \mathbf{P}_s + a_0 + \frac{1}{2}a_2P_s^2 + \frac{1}{4}a_4P_s^4 + \frac{1}{6}a_6P_s^6 + \dots \quad (11.8.4)$$

Hierbei treten aus Symmetriegründen für Kristalle, die im unpolarisierten Zustand ein Inversionszentrum besitzen, keine ungeraden Potenzen von P_s auf. Auf Systeme, für die auch ungerade Potenzen wichtig sind, wollen wir hier nicht eingehen.

Der thermische Gleichgewichtswert von P_s ist durch das Minimum von $f(P_s)$ gegeben. Der Wert von f an diesem Minimum entspricht der Helmholtzschen freien Energiedichte. Die Gleichgewichtspolarisation in einem elektrischen Feld \mathbf{E} muss also die Bedingung

$$\left. \frac{\partial f}{\partial P_s} \right|_{T, E = \text{const}} = 0 = -E + a_2P_s + a_4P_s^3 + a_6P_s^5 + \dots \quad (11.8.5)$$

erfüllen. Wir nehmen im Folgenden an, dass die betrachtete Probe ein langer Stab ist und das elektrische Feld parallel zu diesem Stab angelegt ist. Dann müssen wir keine Depolarisationseffekte berücksichtigen.

Um einen ferroelektrischen Zustand mit endlicher spontaner Polarisation zu erhalten, müssen wir annehmen, dass der Koeffizient a_2 bei einer endlichen Temperatur T_0 sein Vorzeichen wechselt:

$$a_2 = \gamma(T - T_0). \quad (11.8.6)$$

Hierbei ist γ eine positive Konstante und T_0 ist kleiner oder gleich der Übergangstemperatur. Ein negativer Wert von a_2 bedeutet, dass das unpolarisierte Gitter instabil ist. Die physikalische Ursache für die angenommene Temperaturabhängigkeit kann z. B. die thermische Ausdehnung des Kristallgitters oder andere anharmonische Effekte sein.

Thermodynamisch unterscheiden wir nach der *Ehrenfest-Klassifikation* Phasenübergänge erster und höherer Ordnung. Bei einem Phasenübergang 1. Ordnung ändern sich die ersten Ableitungen der thermodynamischen Potenziale (z. B. nach Temperatur, elektrischem Feld, Druck) am Punkt des Phasenübergangs sprunghaft. Für unseren Fall des Übergangs von einer paraelektrischen in eine ferroelektrische Phase bedeutet dies, dass die Ableitung $d\mathcal{F}/dE$ unstetig ist, sich also die spontane Polarisation P_s am Punkt des Phasenübergangs sprunghaft ändert. Allgemein ändern sich bei einem Phasenübergang n -Ordnung die n -Ableitungen der thermodynamischen Potenziale sprunghaft, während alle $(n - 1)$ -Ableitungen am Umwandlungspunkt stetig sind. Wiederum auf unseren Fall übertragen bedeutet dies, dass zum Beispiel bei einem Phasenübergang 2. Ordnung die 1. Ableitung der freien Energie nach dem elektrischen Feld stetig ist, sich also die spontane Polarisation am Umwandlungspunkt kontinuierlich ändert. Dagegen zeigt die 2. Ableitung, also die elektrische Suszeptibilität einen Sprung.

11.8.1.1 Phasenübergang 2. Ordnung

Falls in Gleichung (11.8.4) der Koeffizient a_4 positiv ist, wird nichts Neues durch einen zusätzlichen Term 6. Ordnung hinzugefügt. Wir können diesen folglich vernachlässigen. Aus

(11.8.5) folgt dann für $\mathbf{E} = 0$

$$\gamma(T - T_0)P_s + a_4P_s^3 = 0. \tag{11.8.7}$$

Diese Gleichung können wir entweder mit $P_s = 0$ oder $P_s^2 = (\gamma/a_4)(T_0 - T)$ erfüllen. Da sowohl γ als auch a_4 positiv sind, ist für $T \geq T_0$ die einzig mögliche reelle Lösung $P_s = 0$. Wir können deshalb T_0 mit der Curie-Temperatur T_C identifizieren. Für $T < T_0$ erhalten wir die Lösung

$$|P_s| = \sqrt{\frac{\gamma}{a_4}} \sqrt{T_0 - T}. \tag{11.8.8}$$

Wir nennen den Phasenübergang einen Phasenübergang 2. Ordnung, da die Polarisation für $T \rightarrow T_C$ kontinuierlich gegen null geht. Bei einem Phasenübergang 1. Ordnung würde dagegen ein Sprung auftreten.

11.8.1.2 Phasenübergang 1. Ordnung

Wir diskutieren jetzt den Fall $a_4 < 0$, für den wir den Term 6. Ordnung mitnehmen müssen, um zu verhindern, dass $\mathcal{F} \rightarrow -\infty$ für große P_s . Aus (11.8.5) folgt für $\mathbf{E} = 0$

$$\gamma(T - T_0)P_s - |a_4|P_s^3 + a_6P_s^5 = 0. \tag{11.8.9}$$

In diesem Fall ist also entweder $P_s = 0$ oder

$$\gamma(T - T_0) - |a_4|P_s^2 + a_6P_s^4 = 0. \tag{11.8.10}$$

Als weitere Randbedingung muss die freie Energie des paraelektrischen und ferroelektrischen Zustandes für $T = T_C$ gleich groß sein. Das bedeutet, dass der Wert von \mathcal{F} für $P_s = 0$ und der Wert des Minimums von \mathcal{F} , das durch (11.8.10) festgelegt ist, gleich sein müssen. Um dies zu veranschaulichen, ist in Abb. 11.30 der Verlauf der freien Energie als Funktion

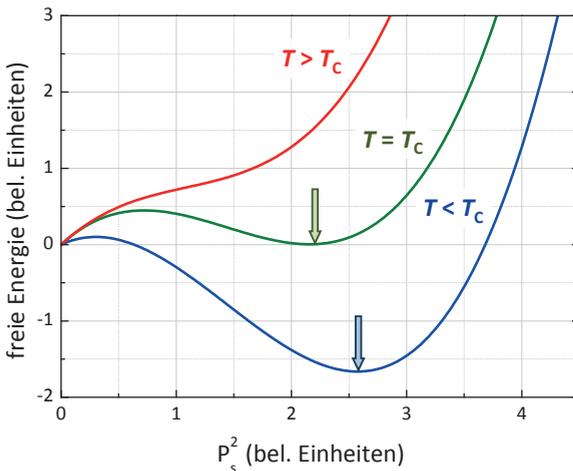


Abb. 11.30: Freie Energie als Funktion des Quadrats der spontanen Polarisation für einen Phasenübergang 1. Ordnung. Für $T > T_C$ liegt nur ein globales Minimum bei $P_s = 0$ vor. Für $T = T_C$ liegen zwei Minima mit verschwindendem und endlichem P_s beim gleichen Wert der freien Energie vor. Für $T < T_C$ liegt das globale Minimum bei endlichem P_s .

des Ordnungsparameters P_s für mehrere Temperaturen gezeigt. Für $T > T_C$ liegt das globale Minimum bei $P_s = 0$, für $T = T_C$ besitzt \mathcal{F} für $P_s = 0$ und einen endlichen Wert von P_s denselben Wert. Schließlich liegt für $T < T_C$ das globale Minimum bei endlichem P_s . Kühlt man das System ab, so springt bei $T = T_C$ der Ordnungsparameter P_s von null auf einen endlichen Wert. Bei weiterer Abkühlung steigt dann P_s noch weiter an, da sich das globale Minimum zu höheren P_s -Werte verschiebt. Wir sehen auch, dass für einen bestimmten Temperaturbereich die lokalen Minima bei $P_s = 0$ und endlichem P_s durch eine Energiebarriere getrennt sind, so dass es beim Durchfahren der Temperatur in unterschiedliche Richtungen zu Hystereseeffekten kommt.

11.8.2 Klassifizierung von Ferroelektrika

Ferroelektrische Materialien können grob in zwei Klassen unterteilt werden, je nachdem welcher physikalische Mechanismus zur Ausbildung einer spontanen Polarisierung führt. Zur ersten Klasse gehören Substanzen, bei denen der Übergang in die ferroelektrische Phase mit einem *Ordnungs-Unordnungs-Übergang* verbunden ist. Dabei sind bereits in der paraelektrischen Phase gegenseitige Verschiebungen der positiven und negativen Ladungen, also elektrische Dipolmomente vorhanden. Diese sind aber völlig ungeordnet und ergeben deshalb keine Gesamtpolarisation. Erst beim Abkühlen unterhalb T_C setzt eine Ordnung der Dipolmomente ein, was zu einer endlichen spontanen Polarisierung führt. Zur 2. Klasse gehören Substanzen, bei denen der Übergang in die ferroelektrische Phase mit einem *Verschiebungs- oder displaziven Übergang* verbunden ist. Hier existieren in der paraelektrischen Phase keine elektrischen Dipolmomente. Erst beim Abkühlen unterhalb T_C setzt eine gegenseitige Verschiebung der positiven und negativen Ladungsschwerpunkte ein, die zu einer endlichen spontanen Polarisierung führt.

11.8.2.1 Ordnungs-Unordnungs-Systeme

Zu den Substanzen mit einem Ordnungs-Unordnungs-Übergang gehören Systeme mit Wasserstoffbrückenbindungen, in denen die Bewegung des Protons mit den ferroelektrischen Eigenschaften verbunden ist (siehe Abb. 11.31). Ein typischer Vertreter ist Kalium-Dihydrogen-Phosphat (KDP: KH_2PO_4), bei dem die Protonen in den Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den PO_4 -Ionen zwei Gleichgewichtslagen einnehmen können. Die resultierenden elektrischen Dipolmomente sind in der paraelektrischen Phase oberhalb von $T_C = 123 \text{ K}$ zunächst ungeordnet. Erst unterhalb von T_C wird eine Position bevorzugt, wodurch eine endliche spontane Polarisierung resultiert. Dass die Protonen entscheidend sind, kann durch Deuterieren von KDP gezeigt werden, was zu einer Erhöhung von T_C auf 213 K führt.

11.8.2.2 Displazive Systeme

Die prominenten Vertreter displaziver Systeme sind Ionenkristalle mit Perowskit-Struktur.⁶⁶ Typische Beispiele sind das bereits angesprochene BaTiO_3 , aber auch KNbO_3 , PbTiO_3 oder

⁶⁶ Perowskit ist ein Mineral mit der chemischen Formel CaTiO_3 . Perowskit wurde 1839 von Gustav Rose im Ural-Gebirge entdeckt und nach dem russischen Mineralogen Lew Alexejewitsch Perowski (1792–1856) benannt. Die Struktur besteht aus einer kubisch dichtest gepackten Kugelpackung (kubisch flächenzentriert) von Ca^{2+} - und O^{2-} -Ionen, ein Viertel der entstehenden Oktaederlücken

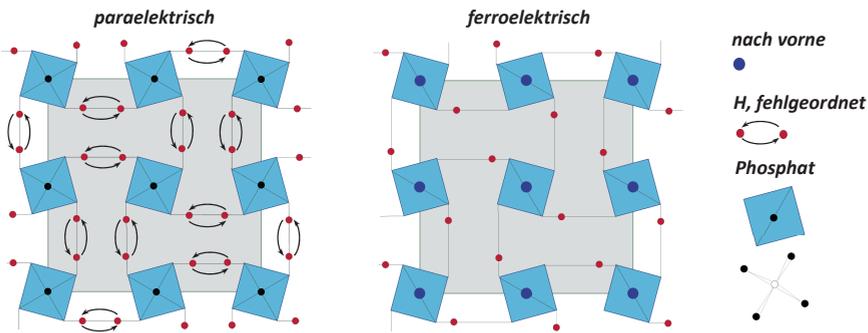


Abb. 11.31: Ordnungs-Unordnungs-Übergang beim Kalium-Dihydrogen-Phosphat (KDP: KH_2PO_4). In der paraelektrischen Phase sind die Wasserstoffionen ungeordnet und nehmen statistisch gleichverteilt zwei unterschiedliche Plätze ein. In der ferroelektrischen Phase sind sie geordnet und führen zu einer spontanen Polarisation.

LiTaO_3 . Bei der Übergangstemperatur verschieben sich die negativen Sauerstoffionen gegen die positiven Metallionen (siehe Abb. 11.27). Bei BaTiO_3 wird für Raumtemperatur eine spontane Polarisation von etwa 0.25 C/m^2 gemessen. Bei einem Zellvolumen von etwa $64 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ ergibt sich daraus ein Dipolmoment von etwa $1.6 \times 10^{-29} \text{ Cm}$. Daraus können wir die Verschiebung der positiven Ba^{2+} und Ti^{4+} Ionen gegenüber den drei O^{2-} Ionen zu etwa 0.15 \AA abschätzen.

Den physikalischen Mechanismus, der zu dieser Verschiebung führt, können wir verstehen, wenn wir die Frequenz der transversalen optischen (TO) Phononen in Ionenkristallen betrachten. Wir haben in Abschnitt 11.4.1 gesehen, dass die Schwingungsfrequenz der TO Phononen in einem Ionenkristall erniedrigt ist, da das lokale elektrische Feld, das durch die Auslenkung der Ionen induziert wird, der elastischen Rückstellkraft entgegengesetzt ist. Es ist evident, dass es für den Fall, dass die Kraft durch das lokale Feld größer als die elastische Rückstellkraft wird, zu einer **Polarisationskatastrophe** kommt. Dieser Fall tritt dann ein, wenn die Kraft durch das lokale Feld schneller mit der Auslenkung der Ionen ansteigt als die linear mit der Auslenkung ansteigende elastische Rückstellkraft.⁶⁷ Der eben beschriebene Vorgang ist äquivalent dazu, dass die Eigenfrequenz der TO Phononen gegen null geht. Wir sprechen in diesem Zusammenhang von **weichen optischen Phononen**. Der Übergang in die ferroelektrische Phase kann in diesem Bild als ein Einfrieren der transversalen optischen Gitterschwingungen aufgefasst werden, bei dem die entgegengesetzt geladenen Ionen voneinander getrennt werden.

Wir wollen jetzt noch diskutieren, unter welchen Voraussetzungen sich eine Polarisationskatastrophe ergibt. Dies können wir anhand der Clausius-Mossotti Beziehung (11.3.22) und

werden von den Ti^{4+} -Ionen besetzt. Interessanterweise ist der für den Strukturtyp namensgebende Perowskit selbst leicht verzerrt, da der Ionenradius von Ca^{2+} etwas zu klein ist. Eine optimale, unverzerrte kubische Struktur findet sich stattdessen im SrTiO_3 .

⁶⁷ Selbstverständlich wird die Auslenkung nicht beliebig groß. Bei größeren Auslenkungen gilt die elastische Näherung nicht mehr und anharmonische Effekte führen dazu, dass die Rückstellkraft wiederum schneller mit der Auslenkung anwächst als die Kraft durch das lokale elektrische Feld.

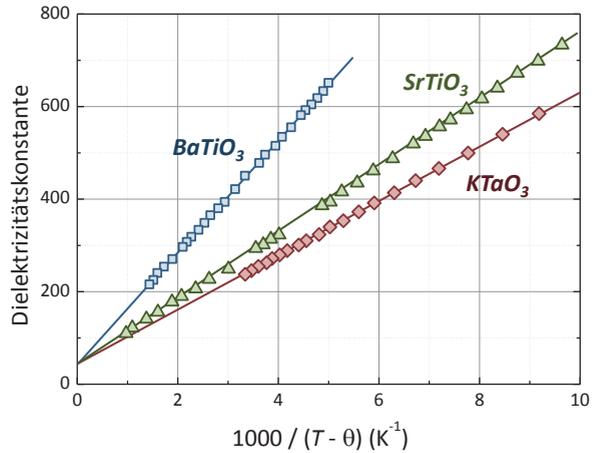


Abb. 11.32: Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der paraelektrischen Perowskite BaTiO_3 , KTaO_3 und SrTiO_3 (nach G. Rupprecht and R. O. Bell, Phys. Rev. 135, A748–A752 (1964)).

der Lyddane-Sachs-Teller (LST) Relation (11.4.17) tun. Lösen wir (11.3.22) nach der Dielektrizitätskonstanten auf, so erhalten wir

$$\epsilon = \frac{1 + \frac{2}{3} \sum_i n_{V,i} \alpha_i}{1 - \frac{1}{3} \sum_i n_{V,i} \alpha_i}. \quad (11.8.11)$$

Hierbei setzt sich α_i aus der elektronischen und ionischen Polarisierbarkeit zusammen und wir haben berücksichtigt, dass wir in der betrachteten Substanz mehrere Ionensorten mit unterschiedlicher Dichte $n_{V,i}$ und Polarisierbarkeit α_i vorliegen haben. Aus (11.8.11) wird sofort klar, dass bei einer hohen ionischen Polarisierbarkeit, wie sie für viele Ionenkristalle charakteristisch ist, die Summe $\sum_i n_{V,i} \alpha_i$ so groß werden kann, dass der Nenner gegen null und damit $\epsilon \rightarrow \infty$ geht. Dieser Fall kann zum Beispiel durch das Abkühlen einer Substanz eintreten. Nach der LST-Relation geht dann die Schwingungsfrequenz der transversalen optischen Phononen gegen null. Wir erhalten eine statische gegenseitige Auslenkung der verschiedenen Ionensorten und damit eine spontane Polarisation.

Da sich beim Abkühlen einer paraelektrischen Substanz oberhalb von T_C die Summe $\frac{1}{3} \sum_i n_{V,i} \alpha_i$ dem Wert 1 annähert, können wir nahe bei T_C davon ausgehen, dass

$$\delta = 1 - \frac{1}{3} \sum_i n_{V,i} \alpha_i \ll 1. \quad (11.8.12)$$

Wir nehmen nun ferner an, dass sich der Parameter δ linear mit der Temperaturdifferenz $(T - \Theta)$ ändern soll:

$$\delta(T) \propto (T - \Theta). \quad (11.8.13)$$

Hierbei ist Θ die *paraelektrische Curie-Temperatur*. Setzen wir dies in (11.8.11) ein, so erhalten wir

$$\epsilon(T) \propto \frac{1}{T - \Theta}. \quad (11.8.14)$$

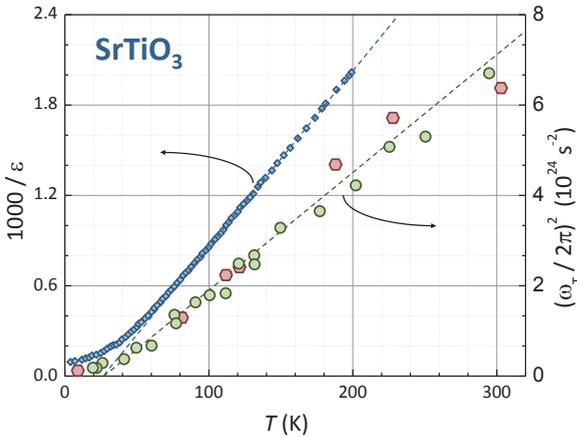


Abb. 11.33: Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante und der TO Phononenfrequenz von SrTiO_3 . Die Phononenfrequenzen wurden mit Hilfe von Raman-Streuung und inelastischer Neutronenstreuung gemessen (nach T. Sakudo, H. Unoki, Phys. Rev. Lett. 26, 851 (1971) und Y. Yamada, G. Shirane, J. Phys. Soc. Jpn 26, 396 (1969)).

Diese Temperaturabhängigkeit bezeichnen wir als *Curie-Weiss-Gesetz*. Sie beschreibt den experimentell beobachteten Temperaturverlauf der Dielektrizitätskonstante im paraelektrischen Bereich sehr gut (siehe Abb. 11.32).

Setzen wir den Verlauf (11.8.14) für $\epsilon(T)$ in die LST-Relation (11.4.17) ein, so erhalten wir für die Frequenz der TO Phononen den Temperaturverlauf

$$\omega_T^2(T) \propto \epsilon_{\text{stat}} \omega_L^2(T - \Theta). \quad (11.8.15)$$

Hierbei ist ϵ_{stat} die Dielektrizitätskonstante für Frequenzen $\omega \gg \omega_L$ (z. B. im sichtbaren Bereich), bei der wir die ionische Polarisierbarkeit null setzen, aber immer noch $\alpha_{\text{el}}(0)$ verwenden können, da die typischen Eigenfrequenzen der elektronischen Prozesse im UV-Bereich liegen. Wir sehen also, dass die Frequenz der TO Phononen im paraelektrischen Bereich mit abnehmender Temperatur gegen null geht, die TO Phononen also immer weicher werden. Wie Abb. 11.33 zeigt, stimmt dies sehr gut mit der experimentellen Beobachtung überein.

11.8.3 Ferroelektrische Domänen

In einem ferroelektrischen Kristall mit einer polaren Achse, wie z. B. in BaTiO_3 in seiner tetragonalen Phase, kann sich die spontane Polarisation prinzipiell in zwei entgegengesetzte Richtungen einstellen. Würde überall im Kristall die Polarisation in die gleiche Richtung zeigen, so würden dadurch außerhalb des Kristalls beträchtlich Streufelder entstehen, die mit einer großen Feldenergie verbunden sind. Deshalb ist es vor allem für dünne Platten mit Polarisation senkrecht zur Platte energetisch günstiger, Bereiche mit entgegengesetzter Polarisation zu bilden. Diese Bereiche nennen wir *ferroelektrische Domänen*. Von Domäne zu Domäne ändert sich die Polarisationsrichtung im Bereich weniger Atomlagen, in denen die Polarisation verschwindet. Durch die Domänenbildung kann die Feldenergie reduziert werden, wobei gleichzeitig Energie für die Bildung von Domänenwänden aufgebracht werden muss. Die Form und Größe der Domänen hängt von den verschiedenen Energiebeiträgen ab, die wiederum von der Form der Probe, der Struktur der Domänenwände und der kristallographischen Orientierung der Probe abhängen. Die Domänenstruktur ändert sich auch bei

einer Änderung des angelegten elektrischen Feldes. Insgesamt ist die Beschreibung der Bewegung der Domänenwände relativ kompliziert. Sie muss verstanden werden, um die Form der ferroelektrischen Hysteresekurve, die beim Umpolen des elektrischen Feldes durchfahren wird, zu verstehen.

Im Gegensatz zu Domänenwänden in Ferromagneten, wo Domänenwände eine typische Breite von 10 nm und mehr haben (vergleiche Abschnitt 12.8.1), sind die ferroelektrischen Domänenwände nur wenige Nanometer breit. Wegen der schmäleren Domänenwände können unterschiedlich orientierte Domänen in ferroelektrischen Dünnschichten eine höhere Dichte aufweisen als in ferromagnetischen Dünnschichten. Deshalb erhofft man sich eine höhere maximale Informationsdichte bei der Entwicklung ferroelektrischer Speichermedien.

11.8.4 Piezoelektrizität

Unter Piezoelektrizität versteht man die Änderung der elektrischen Polarisation und somit das Auftreten einer elektrischen Spannung an Festkörpern, wenn sie elastisch verformt werden (direkter piezoelektrischer Effekt). Umgekehrt verformen sich Materialien bei Anlegen einer elektrischen Spannung (inverser piezoelektrischer Effekt). Der direkte piezoelektrische Effekt wurde im Jahre 1880 von den Brüdern **Jacques** und **Pierre Curie** entdeckt. Bei Versuchen mit Turmalinkristallen fanden sie heraus, dass bei einer mechanischen Verformung der Kristalle auf der Kristalloberfläche elektrische Ladungen entstehen, deren Menge sich proportional zur Verformung verhält. Grundsätzlich sind alle Materialien, die ferroelektrisch sind, auch piezoelektrisch aber nicht umgekehrt. Zum Beispiel ist Quarz piezoelektrisch aber nicht ferroelektrisch.

In Abb. 11.28 haben wir bereits die Ursache für den piezoelektrischen Effekt veranschaulicht. Wird ein Kristall durch eine äußere Kraft in Richtung seiner polaren Achse verformt, so fallen die Schwerpunkte der negativen und positiven Ladungen nicht mehr zusammen und es entsteht eine endliche Polarisation. Das heißt, durch die gerichtete Verformung des piezoelektrischen Materials bilden sich mikroskopische Dipole innerhalb der Elementarzellen aus. Die Aufsummierung über die damit verbundenen elektrischen Dipolfelder führt zu einer makroskopisch messbaren elektrischen Spannung entlang der polaren Achse. Wichtig ist, dass die Verformung gerichtet ist, das heißt, dass der angelegte Druck nicht von allen Seiten auf die Probe wirkt. Umgekehrt kann durch Anlegen einer elektrischen Spannung eine Verformung des Kristalls erreicht werden. Wie auch jeder andere Festkörper, können piezoelektrische Körper mechanische Schwingungen ausführen. Bei Piezoelektrika können diese Schwingungen elektrisch angeregt werden. Andererseits bewirken die mechanischen Schwingungen wieder eine elektrische Wechselspannung. Die Frequenz der Schwingung ist nur von der Schallgeschwindigkeit (eine Materialkonstante) und den Abmessungen des piezoelektrischen Körpers abhängig. Bei geeigneter Befestigung hängen diese Frequenzen kaum von Umgebungseinflüssen ab. Deshalb sind piezoelektrische Bauteile wie Schwingquarze sehr gut für präzise Oszillatoren geeignet (z. B. in der Quarzuhr).

Wirkt auf einen piezoelektrischen Kristall neben einem externen elektrischen Feld E_{ext} noch eine mechanische Spannung σ (vergleiche Abschnitt 4.2), so können wir die resultierende

dielektrische Verschiebung \mathbf{D} schreiben als

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \chi_{\text{el}}^\sigma \cdot \mathbf{E}_{\text{ext}} + \mathbf{P} + d \cdot \boldsymbol{\sigma} = \epsilon_0 \epsilon^\sigma \cdot \mathbf{E}_{\text{ext}} + d \cdot \boldsymbol{\sigma} . \quad (11.8.16)$$

Hierbei sind χ_{el}^σ und ϵ^σ die Tensoren der elektrischen Suszeptibilität und der Dielektrizitätskonstante bei konstanter Spannung $\boldsymbol{\sigma}$, d ist der Tensor des piezoelektrischen Effekts. Die Koeffizienten des Tensors liegen in der Größenordnung von $1\text{--}100 \times 10^{-12} \text{ C/N}$. Umgekehrt können wir die Dehnung \mathbf{e} eines piezoelektrischen Kristalls bei von außen wirkender mechanischer Spannung $\boldsymbol{\sigma}$ und elektrischem Feld \mathbf{E}_{ext} durch

$$\mathbf{e} = C^E \cdot \boldsymbol{\sigma} + d^t \cdot \mathbf{E}_{\text{ext}} \quad (11.8.17)$$

ausdrücken. Hierbei ist C^E der Elastizitätsmodul bei konstantem elektrischen Feld und d^t der Tensor für den inversen piezoelektrischen Effekt.⁶⁸ Die piezoelektrischen Verzerrungskoeffizienten sind gegeben durch

$$d_{ij} = \left(\frac{\partial e_i}{\partial E_j} \right)^E = \left(\frac{\partial D_i}{\partial \sigma_j} \right)^\sigma , \quad (11.8.18)$$

wobei der erste Ausdruck für den direkten und der zweite für den inversen piezoelektrischen Effekt gilt. Häufig wird auch der piezoelektrische Spannungskoeffizient g^E bei konstantem elektrischen Feld verwendet, der die erzeugte Polarisierung mit der wirkenden Spannung verknüpft:

$$\mathbf{P} = g^E \cdot \boldsymbol{\sigma} . \quad (11.8.19)$$

Er ist durch

$$g_{ij} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial e_j} \right)^E = \sum_k \left(\frac{\partial D_i}{\partial \sigma_k} \right)^E \cdot \left(\frac{\sigma_k}{\partial e_j} \right)^E = \sum_k d_{ik} \cdot C_{kj} \quad (11.8.20)$$

gegeben. Die beiden Koeffizienten sind also über die elastischen Konstanten des Materials verknüpft.

Piezoelektrische Materialien finden vielfältige Anwendungen in der Sensorik und Aktorik. Im Bereich der Aktorik sind zwei Haupteffekte relevant, für welche die Gleichung für die Dehnung vereinfacht werden kann. Für den piezoelektrischen Quer- oder Transversaleffekt (d_{31} -Effekt), bei dem die Dehnung quer zum angelegten Feld auftritt, gilt

$$e_1 = C_{11}^E \cdot \sigma_1 + d_{31} \cdot E_{\text{ext},3} . \quad (11.8.21)$$

Beim piezoelektrischen Längs- oder Longitudinaleffekt (d_{33} -Effekt), bei dem die Dehnung parallel zum angelegten Feld auftritt, gilt

$$e_3 = C_{33}^E \cdot \sigma_3 + d_{33} \cdot E_{\text{ext},3} . \quad (11.8.22)$$

⁶⁸ Man beachte, dass Spannung und Dehnung eigentlich Tensoren 2. Stufe sind und der Elastizitätsmodul dadurch ein Tensor 4. Stufe. Da es sich aber bei Spannung und Dehnung um symmetrische Tensoren handelt, reduziert man sie mit Hilfe der Voigt-Notation (11 = 1, 22 = 2, 33 = 3, 13 = 4, 23 = 5, 12 = 6) zu 6-komponentigen Vektoren. Der Elastizitätsmodul ist dann eine 6×6-Matrix.

In der Aktorik dienen Piezoelemente zur genauen Positionierung. Ein bekanntes Beispiel ist die Positionierung der Tunnelspitze bei der Rastertunnelmikroskopie. Weitere wichtige Anwendungen sind Tintenstrahldrucker und Piezolausprecher, bei denen die Schallwellen durch eine tonfrequente Wechselspannung erzeugt werden. Auch Dieseleinspritzsysteme arbeiten mit piezoelektrischen Aktoren (keramische Vielschichtbauteile mit Edelmetallinnenelektroden) und haben die so genannte Common-Rail-Technik verbessert. Dabei wird die Einspritzung von Diesel über Ventile teilweise ersetzt. Seit 2005 werden auch beim Pumpe-Düse-System Piezoaktoren eingesetzt. Industrieunternehmen, die derartige Piezoaktoren in großen Stückzahlen fertigen, sind die Firmen Epcos und Bosch.

In der Sensorik wird das Auftreten der piezoelektrischen Ladung bei mechanischer Verformung in Kraft-, Druck- und Beschleunigungssensoren ausgenutzt. Die Piezoelemente dienen zur Wandlung von mechanischem Druck in elektrische Spannung. Einige Beispiele sollen im Folgenden kurz diskutiert werden. In der Musik werden Piezoelemente als Tonabnehmer für akustische Instrumente genutzt, hauptsächlich bei Saiteninstrumenten wie Gitarre, Geige oder Mandoline. Die dynamische Verformung des Instrumentes (Vibration des Klangkörpers) wird dabei in eine geringe Wechselspannung umgewandelt, die dann elektrisch verstärkt wird. Bei piezoelektrischen Beschleunigungssensoren bzw. -aufnehmern kommt es bei einer mechanischen Deformation (Kompression oder Scherung) durch die Beschleunigung zu einer Ladungstrennung und damit zu einer abgreifbaren Ladung (bzw. Spannung). Bei Schwingquarzen kann der Einfluss verschiedener Größen auf die Resonanzfrequenz, bei akustischen Oberflächenwellenbauteilen der Einfluss auf die Verzögerungszeit ausgenutzt werden. Eine wichtige Anwendung ist die Messung der auf dem Quarz aufgetragenen Masse, z. B. bei industriellen Beschichtungsverfahren zur Bestimmung der Schichtdicke.



Literatur

- A. S. Alexandrov, N. Mott, *Polarons and Bipolarons*, World Scientific, Singapore (1996).
- D. Bohm, T. Staver, *Application of Collective Treatment of Electron and Ion Vibrations to Theories of Conductivity and Superconductivity*, Phys. Rev. B **84**, 836 (1950).
- R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 3. Auflage, Academic Press, New York (2008).
- D. Damjanovic, *Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics*, Rep. Prog. Phys. **61**, 1267–1324 (1998).
- J. T. Devreese, A. S. Alexandrov, *Fröhlich Polaron and Bipolaron: Recent Developments*, Rep. Prog. Phys. **72**, 066501 (2009).
- J. T. Devreese, *Polarons*, in R. G. Lerner, G. L. Trigg, *Encyclopedia of Physics* (3. Auflage), Wiley-VCH, Weinheim, S. 2004-2027 (2005).
- P. P. Edwards, C. N. R. Rao (Hrsg.), *Metal-Insulator Transitions Revised*, Taylor & Francis, Bristol (1995).
- H. Friedrich, *Theoretische Atomphysik*, Springer, Berlin, Heidelberg (1994).

- W. Gebhardt, U. Krey, *Phasenübergänge und kritische Phänomene – Eine Einführung*, Vieweg (1980).
- E. Hecht, *Optik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München (2009).
- J. C. Joshi, A. L. Dawar, *Pyroelectric Materials, Their Properties and Applications*, phys. stat. sol. (a) **70**, 353 (1982).
- H. A. Kramers, *La diffusion de la lumière par les atomes*, Atti Cong. Intern. Fisica, Como, Bd. 2, S. 545–557 (1927).
- R. de L. Kronig, *On the theory of the dispersion of X-rays*, J. Opt. Soc. Am. **12**, 547–556 (1926).
- L. D. Landau, *Theory of Fermi-Liquids*, Sov. Phys. JETP **3**, 920 (1957).
- L. D. Landau, *Oscillations in a Fermi-Liquid*, Sov. Phys. JETP **5**, 101 (1957).
- L. D. Landau, *On the Theory of the Fermi-Liquid*, Sov. Phys. JETP **8**, 70 (1959).
- L. D. Landau, E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik V. Statistische Physik*, Akademie Verlag, Berlin (1970).
- L. D. Landau, I. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Addison-Wesley, Reading, MA (1980).
- J. Lindhard, *On the Properties of a Gas of Charged Particle*, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. **28**, No. 8 (1954).
- M. Lines, A. Glass, *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*, Clarendon Press, Oxford (1979).
- S. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer Verlag, Berlin (2007).
- N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London A **382**, 1 (1980).
- N. F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, Taylor & Francis, Bristol, 2. Auflage (1990).
- L. Onsager, *Reciprocal relations in irreversible processes I*, Phys. Rev. **37**, 405 (1931); *Reciprocal relations in irreversible processes II*, Phys. Rev. **38**, 2265 (1931).
- D. Pines, P. Nozières, *Theory of Quantum Liquids*, Benjamin, New York (1966).
- R. H. Ritchie, *Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films*, Phys. Rev. **106**, 874–881 (1957).
- F. J. Rogers, H. C. Graboske, D. J. Harwood, *Bound Eigenstates of the Static Screened Coulomb Potential*, Phys. Rev. A **1**, 1577 (1970).
- T. F. Rosenbaum, R. F. Milligan, M. A. Paalanen, G. A. Thomas, R. N. Bhatt, *Metal-insulator transition in a doped semiconductor*, Phys. Rev. B **27**, 7509–7523 (1983).
- Y.-R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley-Interscience (2002).

