

8 Dielektrische Eigenschaften

Die dielektrischen Eigenschaften von Festkörpern werden durch die Dielektrizitätskonstante oder auch dielektrische Funktion ϵ beschrieben. Interessant ist dabei insbesondere die Frequenzabhängigkeit von ϵ , die unter anderem die optischen Eigenschaften der Materialien bestimmt. Die dielektrische Funktion ϵ beschreibt den Zusammenhang zwischen dielektrischer Verschiebung und elektrischem Feld:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \hat{\epsilon} \vec{E}$$

mit \vec{D} als elektrische Flussdichte und \vec{E} als elektrisches Wechselfeld der Frequenz ω . In dieser Darstellung ist $\hat{\epsilon}$ ein Tensor 2. Stufe; für isotrope Materialien wird ϵ zum Skalar.

Entscheidend für die Materialkonstante ϵ ist die Polarisierbarkeit eines Festkörpers. Für das Vakuum gilt $\epsilon = 1$ und für Festkörper wird $\epsilon \geq 1$. Die verschiedenen Beiträge zur Polarisierbarkeit eines Materials sind die elektronische Polarisation gebundener Elektronen, die ionische Polarisation und die Orientierungspolarisation vorhandener Dipole. Für Metalle und Halbleiter kommt noch eine Polarisation freier Ladungsträger hinzu.

8.1 Polarisation und lokales Feld

Entscheidend für die Polarisation eines Gitteratoms ist das lokale elektrische Feld am Ort des Atoms:

$$\vec{E}_{\text{lokal}} = \vec{E}_{\text{ext}} + \vec{E}_{\text{Probe}}$$

Hier ist \vec{E}_{ext} ein äußeres Feld und \vec{E}_{Probe} das durch die Probe verursachte Feld mit

$$\vec{E}_{\text{Probe}} = \vec{E}_N + \vec{E}_L + \vec{E}(\vec{r})$$

wobei \vec{E}_N das Entelektrisierungsfeld durch Polarisation der Probe ist mit $\vec{E}_{\text{ext}} \uparrow \downarrow \vec{E}_N$. \vec{E}_L ist das Lorentz-Feld, das die Änderung des Feldes am Ort des Gitteratoms beschreibt, wenn man es aus der Probe herausnimmt. Ferner berücksichtigt $\vec{E}(\vec{r})$ das (Nah-) Feld am Ort des Gitteratoms und ist abhängig von der jeweiligen Kristallstruktur.

Das makroskopische Feld \vec{E} wird über die Elementarzelle gemittelt:

$$\vec{E} = \vec{E}_{\text{ext}} + \vec{E}_N$$

Für \vec{E} gelten die Maxwell-Gleichungen. Für die elektrische Polarisation \vec{P} gilt die Beziehung:

$$\vec{D} = \epsilon \epsilon_0 \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

$$\vec{P} = (\epsilon - 1) \epsilon_0 \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E}$$

mit der elektrischen Suszeptibilität ϵ .

Für einen Festkörper mit N_V Teilchen pro Volumeneinheit erhält man mit der Polarisierbarkeit \mathbf{a} eines Teilchens das elektrische Dipolmoment \vec{p} und die Polarisation \vec{P} :

$$\vec{p} = \epsilon_0 \mathbf{a} \vec{E}_{\text{lokal}}$$

$$\vec{P} = \epsilon_0 N_V \mathbf{a} \vec{E}_{\text{lokal}}$$

Die Größe des Entelektrisierungsfeldes \vec{E}_N ist abhängig von der jeweiligen Probengeometrie

$$\vec{E}_N = -\frac{1}{\epsilon_0} N \vec{P} \quad \text{mit} \quad N = \begin{cases} 1 & : \text{Ellipsoid} \\ 1/3 & : \text{Kugel} \\ 1 & : \text{dünne Scheibe} \perp \vec{E} \\ 0 & : \text{dünne Scheibe} \parallel \vec{E} \end{cases}$$

Für die Größe von \vec{E}_L ergibt sich aufgrund der Kugelsymmetrie mit $N = 1/3$ der Wert

$$\vec{E}_L = \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P}$$

Zur Berechnung des Nahfeldes $\vec{E}(\vec{r})$ führt man eine Summation über alle Ladungen des Gitters durch. Für isotrope Materialien mit kubisch primitiver, mit bcc oder fcc Gitterstruktur erhält man $\vec{E}(\vec{r}) = 0$. Das lokale Feld für isotrope oder kubische Materialien lautet damit

$$\vec{E}_{\text{lokal}} = \vec{E} + \vec{E}_L = \vec{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P}$$

mit dem makroskopischen Feld \vec{E} . Damit erhält man für die Polarisation

$$\vec{P} = \epsilon_0 N_V \mathbf{a} \left(\vec{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P} \right)$$

$$\vec{P} = \epsilon_0 \underbrace{\frac{N_V \mathbf{a}}{1 - \frac{1}{3} N_V \mathbf{a}}}_c \vec{E} = \epsilon_0 \mathbf{c} \vec{E}$$

oder

$$\mathbf{e} = \mathbf{c} + 1 = 1 + \frac{N_V \mathbf{a}}{1 - \frac{1}{3} N_V \mathbf{a}}$$

Durch Umstellen ergibt sich hieraus die Clausius-Mossottische Gleichung

$$\frac{1}{3} N_V \mathbf{a} = \frac{\mathbf{e} - 1}{\mathbf{e} + 2}$$

Die Gleichung gilt für quasi-statische elektrische Felder \vec{E} .

Für optische Felder entspricht diese Gleichung der Lorentz-Lorenz-Beziehung

$$\frac{1}{3} N_V \mathbf{a} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

wo für optische Frequenzen $\mathbf{e} = n^2$ gesetzt wird. Beide Beziehungen erlauben die Bestimmung der Polarisierbarkeit aus den Messwerten \mathbf{e} bzw. n .

8.2 Dielektrizitätskonstante

8.2.1 Elektrische Polarisation

Zur Beschreibung der elektronischen Polarisation wird das Oszillatormodell eines schwingenden Elektrons mit der Auslenkung x aus der Ruhelage $x_0 = 0$ betrachtet. Die zugehörige Bewegungsgleichung lautet

$$m_e \frac{d^2 x}{dt^2} + m_e \mathbf{b} \frac{dx}{dt} + m_e \omega_0^2 x = -e \underbrace{E_{\text{lokal}}^0 \exp(-i \omega t)}_{\substack{E_{\text{lokal}} \\ \text{anregende Kraft}}}$$

Hier ist m_e die Elektronenmasse, $\mathbf{b} = \mathbf{t}^{-1}$ die Dämpfungskonstante mit der Relaxationszeit \mathbf{t} und ω_0 die Resonanzfrequenz ohne Dämpfung. Die Lösung für die Auslenkung x lautet

$$x = -\frac{e}{m_e} \frac{1}{(\omega^2 - \omega_0^2) - i \mathbf{b} \omega} E_{\text{lokal}}$$

Die komplexe Darstellung berücksichtigt eine Phasenverschiebung zwischen x und E_{lokal} . Das zugehörige Dipolmoment des Gitteratoms ist $p = -e x = \mathbf{e}_0 \mathbf{a} E_{\text{lokal}}$. Für die elektronische Polarisierbarkeit bekommt man als Ergebnis

$$\mathbf{a}_{el}(\omega) = \frac{e^2}{\mathbf{e}_0 m_e} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i \mathbf{b} \omega}$$

Die dielektrische Funktion lautet danach

$$\begin{aligned} \mathbf{e} &= 1 + \frac{N_V \mathbf{a}_{el}(\omega)}{1 - \frac{1}{3} N_V \mathbf{a}_{el}(\omega)} \\ &= 1 + \frac{N_V e^2}{\mathbf{e}_0 m_e} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i \mathbf{b} \omega - \frac{1}{3} N_V \frac{e^2}{\mathbf{e}_0 m_e}} \\ &= 1 + \frac{N_V e^2}{\mathbf{e}_0 m_e} \frac{1}{(\omega_1^2 - \omega^2) - i \mathbf{b} \omega} \end{aligned}$$

mit der durch die elektronische Polarisation abgeänderten Resonanzfrequenz

$$\omega_1^2 = \omega_0^2 - \frac{1}{3} N_V \frac{e^2}{\epsilon_0 m_e}$$

Typische Resonanzfrequenzen liegen im UV-Bereich bei $\omega_1 \approx 10^{16}$ Hz. Bisher wurde nur eine einzelne Resonanzfrequenz berücksichtigt. Freie Atome besitzen immer mehrere Frequenzen ω_1 entsprechend den jeweiligen Elektronenübergängen. Für Festkörper hat man die Übergänge zwischen verschiedenen Bändern (Isolatoren) bzw. innerhalb von teilweise gefüllten Bändern (Metalle) zu berücksichtigen.

Die dielektrische Funktion ist komplex, berücksichtigt also eine Phasenverschiebung zwischen Polarisation und elektrischen Feld:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i \epsilon''(\omega)$$

mit
$$\epsilon'(\omega) = 1 + \frac{N_V e^2}{\epsilon_0 m_e} \frac{(\omega_1^2 - \omega^2)}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + b^2 \omega^2}$$

und
$$\epsilon''(\omega) = \frac{N_V e^2}{\epsilon_0 m_e} \frac{b \omega}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + b^2 \omega^2}$$

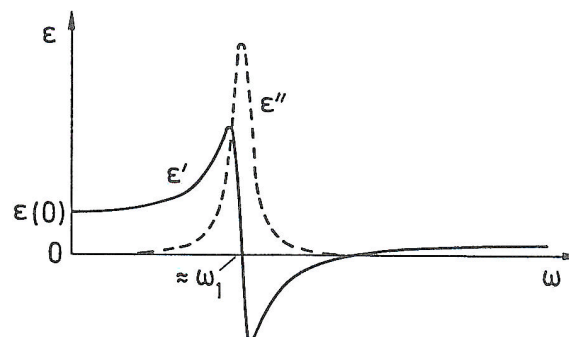


Fig. 4.2 Verlauf des Realteils ϵ' und des Imaginärteils ϵ'' der dielektrischen Funktion in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω eines zeitlich periodischen elektrischen Feldes nach dem Oszillatormodell. Bei schwacher Dämpfung liegt die erste Nullstelle von ϵ' ungefähr bei der Resonanzfrequenz ω_1 . $\epsilon(0)$ ist die statische Dielektrizitätskonstante.

Für den Bereich der optischen Frequenzen ω_s im Bereich $\omega_s < \omega_1$ ist $\epsilon(\omega)$ gerade das Quadrat des komplexen Brechungsindex \tilde{n} :

$$\epsilon(\omega) = (\tilde{n}(\omega))^2$$

oder
$$\epsilon'(\omega) + i \epsilon''(\omega) = (n + i k)^2$$

Hier ist n der (reelle) Brechungsindex und k eine Dämpfungskonstante.

Betrachtet man eine ebene elektromagnetische Welle mit einer Ausbreitung entlang der z -Richtung:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(i\tilde{k}z) \exp(-i\omega t)$$

mit der komplexen Wellenzahl $\tilde{k} = 2\mathbf{p}\tilde{n}/l$, so folgt hieraus der Absorptionskoeffizient \mathbf{a} für die Dämpfung der Intensität $I \sim |E|^2$ der Welle:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(ikz) \exp\left(-\underbrace{\frac{2\mathbf{p}}{l}\mathbf{k}z}_{\mathbf{a}/2}\right) \exp(-i\omega t)$$

$$I(z) = I_0 \exp(-\mathbf{a}z)$$

8.2.2 Ionische Polarisation

Eine zusätzliche Polarisation bei Ionenkristallen erfolgt durch die Schwingung von verschiedenen Ionen des Kristalls, also durch die Anregung von optischen Phononen des Gitters.

Wie in Kapitel 3 wird eine zweiatomige Basis betrachtet, aber zusätzlich die Ladung der Ionen mit berücksichtigt. Die Gitterschwingung erzeugt dann ein elektrisches Feld E_{lokal} und damit eine zusätzliche zurücktreibende Kraft. Für den eindimensionalen Fall lauten die Bewegungsgleichungen für die Auslenkungen u_i

$$M_1 \frac{d^2 u_1}{dt^2} = -2f(u_1 - u_2) + qE_{\text{lokal}}$$

$$M_2 \frac{d^2 u_2}{dt^2} = +2f(u_1 - u_2) - qE_{\text{lokal}}$$

Durch Einführung der relativen Auslenkung $u = u_1 - u_2$ und der reduzierten Masse \mathbf{m}

$$\mathbf{m} = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$

erhält man die Bewegungsgleichung

$$\mathbf{m} \frac{d^2 u}{dt^2} + \mathbf{m}\omega_0^2 u = qE_{\text{lokal}}$$

Die Resonanzfrequenz ω_0 für neutrale Gitteratome liegt in der Größenordnung 10^{14} s^{-1} .

Gesucht ist nun die Größe von E_{lokal} in Abhängigkeit von der Auslenkung u . Die gesamte elektronische Polarisierung lautet

$$P_{el} = \epsilon_0 N_V (\mathbf{a}_{el}^{\text{pos.Ionen}} + \mathbf{a}_{el}^{\text{neg.Ionen}}) E_{\text{lokal}} = \epsilon_0 N_V \mathbf{a}_{el} E_{\text{lokal}}$$

und die ionische Polarisierung

$$P_{ion} = N_V q u$$

Damit gilt für die gesamte Polarisierung die Beziehung

$$P = P_{el} + P_{ion} = N_V (\epsilon_0 \mathbf{a}_{el} E_{\text{lokal}} + q u)$$

Für die weitere Beschreibung wird zwischen longitudinal optischen Wellen (LO) und transversal optischen Wellen (TO) unterschieden, da die jeweiligen Entelektrisierungsfelder verschieden sind und man daher ein unterschiedliches Resonanzverhalten der Schwingungen erhält. Für eine longitudinale optische Welle (LO) stehen die gleichmäßig polarisierten Netzebenen (,Scheiben') senkrecht zur Polarisierung \vec{P} .

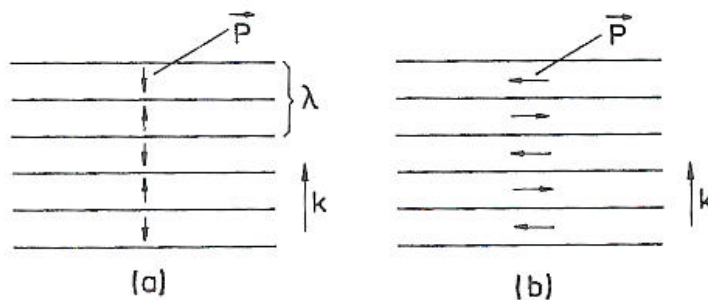


Fig. 4.3 Zur Herleitung der Eigenfrequenz einer longitudinalen und einer transversalen optischen Gitterschwingung bei einem Ionenkristall, siehe Text.

Das lokale Feld (mit $E_{\text{ext}} = 0$) lautet daher

$$E_{\text{lokal}} = -\frac{2}{3\epsilon_0} P = \frac{-\frac{2}{3\epsilon_0} N_V q u}{1 + \frac{2}{3} N_V \mathbf{a}_{el}}$$

Hieraus ergibt sich eine ionische Polarisierbarkeit

$$P_{ion} = \epsilon_0 \mathbf{a}_{ion} E_{\text{lokal}} = q u$$

$$\mathbf{a}_{ion} = \frac{q u}{\epsilon_0 E_{\text{lokal}}}$$

Für den statischen Fall $\mathbf{w} = 0$ mit $\dot{u} = \ddot{u} = 0$ erhält man die statische Auslenkung

$$u_{stat} = \frac{q E_{lokal}}{m \omega_0^2}$$

und hierüber die statische ionische Polarisierbarkeit

$$\mathbf{a}_{ion}(0) = \frac{q u_{stat}}{\epsilon_0 E_{lokal}} = \frac{q^2}{\epsilon_0 m \omega_0^2}$$

so dass das lokale Feld lautet

$$E_{lokal} = - \frac{m \omega_0^2}{q} \frac{\frac{2}{3} N_V \mathbf{a}_{ion}(0)}{1 + \frac{2}{3} N_V \mathbf{a}_{el}} u$$

Einsetzen in die Bewegungsgleichung liefert die Resonanzfrequenz der longitudinal optischen Schwingung

$$\omega_L = \omega_0 \sqrt{1 + \frac{\frac{2}{3} N_V \mathbf{a}_{ion}(0)}{1 + \frac{2}{3} N_V \mathbf{a}_{el}(0)}}$$

wobei $\mathbf{a}_{el}(\mathbf{w} \approx \omega_0) = \mathbf{a}_{el}(0)$ der quasi-statische Wert für Frequenzen deutlich unterhalb der elektronischen Resonanz ω_1 ist.

Für eine transversale optische Welle (TO) liegt die Polarisation parallel zur Scheibenebene mit dem Entelektrisierungsfaktor $N = 0$. Das lokale Feld ist daher nun

$$E_{lokal} = \frac{1}{3 \epsilon_0} P$$

Eine analoge Rechnung wie zuvor liefert die transversale Resonanzfrequenz

$$\omega_T = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{\frac{1}{3} N_V \mathbf{a}_{ion}(0)}{1 - \frac{1}{3} N_V \mathbf{a}_{el}(0)}} < \omega_L$$

Bildet man den Quotienten ω_L^2 / ω_T^2 , so erhält man die Lyddane-Sachs-Teller-Relation:

$$\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = \frac{\epsilon(0)}{\epsilon(\omega_s)}$$

Hier meint $\omega_s \approx 10^{15} \text{ s}^{-1}$ wieder optische Frequenzen, also den Bereich $\omega_L < \omega_s < \omega_1$.

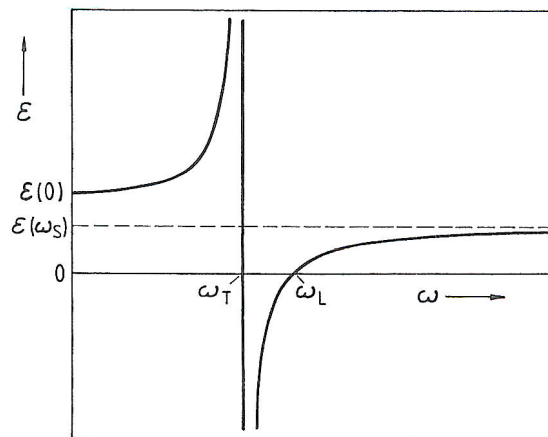


Fig. 4.4 Dielektrizitätskonstante ϵ eines Ionenkristalls nach Gl.(4.59)

8.2.3 Orientierungspolarisation

Sind im Kristall außerdem permanente elektrische Dipole vorhanden, so kommt es gegen die Gitterkräfte zu einer Ausrichtung der Dipole im äußeren elektrischen Feld. Eine theoretische Beschreibung ist i. Allg. kompliziert, da die genaue Beschreibung der Gitterkräfte schwierig ist. Bei hohen Temperaturen, d.h. wenn die Energie zur Ausrichtung der Dipole klein ist gegen die thermische Energie $k_B T$, folgt die zugehörige Suszeptibilität einem Curie-Gesetz

$$c_{dip}(0) = N_V \frac{p_{dip}^2}{3\epsilon_0 k_B} \frac{1}{T} = \frac{C}{T}$$

mit dem permanenten Dipolmoment p_{dip} und der Curie-Konstante C . Es sei t die notwendige Zeit zur Ausrichtung eines Dipols. Dann nimmt p_{dip} mit der Frequenz ω ab, d.h. es gibt eine Abschneidefrequenz $\tilde{\omega} \approx t^{-1}$.

Die zeitliche Entwicklung bei der Ausrichtung der Dipolmomente lässt sich durch den folgenden Relaxationsprozess für die ionische Polarisation P_{dip} beschreiben

$$\frac{dP_{dip}(\omega)}{dt} = \frac{P_{dip}(0) \exp(-i\omega t) - P_{dip}(\omega)}{t}$$

Hier ist $P_{dip}(0) \exp(-i\omega t)$ die Polarisation für $t \equiv 0$, d.h. für den Fall, dass die Polarisation dem elektrischen Feld instantan folgen kann („Sollwert“). Die tatsächliche Polarisation ist $P_{dip}(\omega)$ („Istwert“). Die Änderungsgeschwindigkeit \dot{P}_{dip} hängt also ab von der Differenz von Istwert und Sollwert und wird immer geringer, je weiter sie sich dem stationären Wert nähert.

Zusätzlich ist wie zuvor auch eine Phasenverschiebung zwischen anregendem Feld $E = E^0 \exp(-i\omega t)$ und der Polarisation zu berücksichtigen:

$$P_{dip}(\omega) = \epsilon_0 \left(c'_{dip}(\omega) + i c''_{dip}(\omega) \right) E^0 \exp(-i\omega t)$$

Einsetzen in die Differentialgleichung liefert über

$$-i\omega \left(c'_{dip}(\omega) + i c''_{dip}(\omega) \right) = \frac{c_{dip}(0) - \left(c'_{dip}(\omega) + i c''_{dip}(\omega) \right)}{t}$$

mit $P_{dip}(0) = \epsilon_0 c_{dip}(0) E^0$ die Größen des Real- und Imaginärteils der Suszeptibilität durch Orientierung von Dipolen

$$c'_{dip}(\omega) = \frac{1}{1 + \omega^2 t^2} c_{dip}(0)$$

$$c''_{dip}(\omega) = \frac{\omega t}{1 + \omega^2 t^2} c_{dip}(0)$$

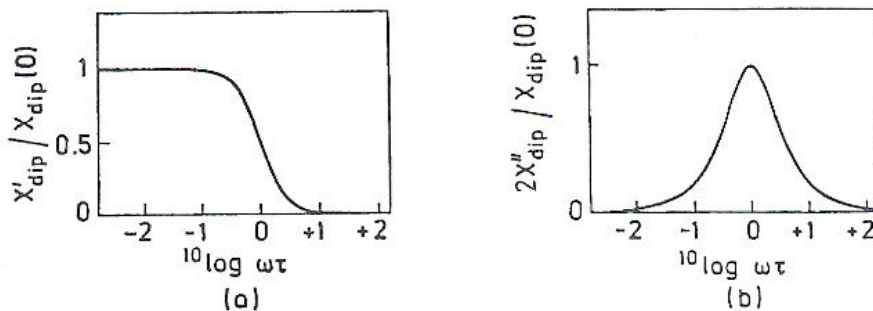


Fig. 4.7 Real- und Imaginärteil der elektrischen Suszeptibilität bei der Orientierungspolarisation, siehe Text.

Man beobachtet ein typisches Resonanzverhalten mit starker Absorption im Bereich $\omega = t^{-1}$.

$$\omega \ll t^{-1} : \quad c'_{dip}(\omega) = c_{dip}(0) \quad , \quad c''_{dip}(\omega) = 0 \quad \text{keine Phasenverschiebung}$$

$$\omega = t^{-1} : \quad c''_{dip}(\omega) = \frac{1}{2} c_{dip}(0) = c''_{dip}(\omega) \quad \text{maximale Verluste}$$

$$\omega \gg t^{-1} : \quad c'_{dip}(\omega) = c''_{dip}(\omega) = 0 \quad \text{keine Polarisation}$$

8.3 Optische Eigenschaften

8.3.1 Ionenkristalle

Eine Wechselwirkung mit optischen Photonen ist nur für transversale Phononen möglich. Aus der Bedingung zur Energieerhaltung folgt damit eine Kopplung mit infrarotem Licht, da die maximale Frequenz der Phononen bei etwa 10^{13} s^{-1} liegt. Weiter ergibt sich aus der Impulserhaltung, dass die beteiligten Phononen aus dem Zentrum der Brillouin-Zone stammen müssen.

Das lokale Feld ist die Summe aus dem makroskopischen Feld E und dem Lorentz-Feld

$$E_{\text{lokal}} = E + \frac{1}{3\epsilon_0} P$$

Für die Polarisation des Ionenkristalls ergibt sich dann

$$P = \epsilon_0 N_V \mathbf{a}_{el} E_{\text{lokal}} + N_V q u$$

und mit
$$\mathbf{a}_{ion}(0) = \frac{q^2}{\epsilon_0 m \omega_0^2}$$

$$E_{\text{lokal}} = \frac{1}{1 - \frac{1}{3} N_V \mathbf{a}_{el}} E + \frac{1}{q} m \omega_0^2 \frac{N_V \mathbf{a}_{ion}(0)}{1 - \frac{1}{3} N_V \mathbf{a}_{el}} u$$

Dieses Feld wird in die Differentialgleichung eingesetzt

$$m \frac{d^2 u}{dt^2} + m \omega_T^2 u = \frac{q}{1 - \frac{1}{3} N_V \mathbf{a}_{el}(0)} E$$

Die zugehörige Lösung lautet

$$u = \frac{q}{m} \frac{1}{1 - \frac{1}{3} N_V \mathbf{a}_{el}(0)} \frac{1}{\omega_T^2 - \omega^2} E$$

Der ionische Beitrag \mathbf{c}_{ion} zur Suszeptibilität ist dann

$$P_{ion} = N_V p_{ion} = N_V q u = \epsilon_0 \mathbf{c}_{ion} E$$

$$\mathbf{c}_{ion} = \frac{N_V q u}{\epsilon_0 E} = \frac{N_V q^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{1 - \frac{1}{3} N_V \mathbf{a}_{el}(0)} \frac{1}{\omega_T^2 - \omega^2}$$

Durch Einführen des statischen Werts für $\omega = 0$ erhält man

$$\mathbf{c}_{ion} = \frac{\mathbf{c}_{ion}(0) \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2}$$

Die gesamte Dielektrizitätskonstante ist die Summe aus elektronischen und ionischen Beiträgen

$$\epsilon = 1 + \mathbf{c}_{el} + \mathbf{c}_{ion}$$

Der statische Wert für $\omega = 0$ und der dynamische Wert der Dielektrizitätskonstante lauten dann

$$\begin{aligned} \epsilon(0) &= 1 + \epsilon_{el}(0) + \epsilon_{ion}(0) \\ &= \epsilon(\omega_s) + \epsilon_{ion}(0) \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \epsilon(\omega) &= 1 + \epsilon_{el} + \frac{(\epsilon(0) - \epsilon(\omega_s)) \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \\ &= \epsilon(\omega_s) + \frac{(\epsilon(0) - \epsilon(\omega_s)) \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \end{aligned}$$

mit ω_s für die Frequenzen des sichtbaren Frequenzspektrums. Benutzt man weiter die Lyddane-Sachs-Teller-Beziehung, so lässt sich die dielektrische Funktion schreiben als (siehe Abb. 4.4)

$$\epsilon = \epsilon(\omega_s) \frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2}$$

Offensichtlich wird für $\omega_T < \omega < \omega_L$ die dielektrische Funktion negativ. Schreibt man ϵ als komplexen Brechungsindex in der Form

$$\epsilon = (n + i k)^2 \Rightarrow n = 0, \quad k = \sqrt{-\epsilon}$$

so wird als Ergebnis eine elektromagnetische Welle in diesem Frequenzbereich am Kristall vollständig reflektiert. Die Fresnel-Formeln liefern den zugehörigen Reflexionskoeffizient R für senkrechten Lichteinfall

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

Für andere Frequenzbereiche $\omega < \omega_T$, $\omega > \omega_L$ gilt $\epsilon > 0$ und daher $n = \sqrt{\epsilon}$, $k = 0$.

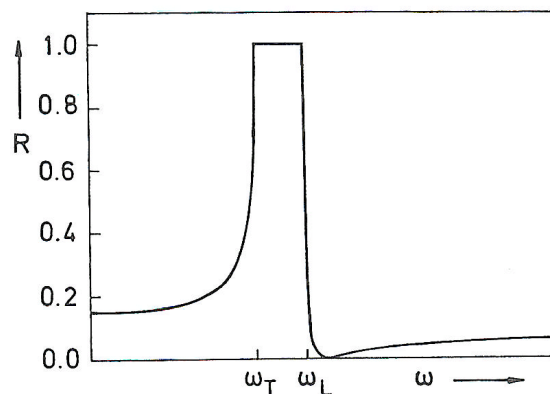


Fig. 4.5 Reflexionsvermögen eines Ionenkristalls im infraroten Spektralbereich ohne Berücksichtigung der Strahlungsdämpfung. ω_T transversale und ω_L longitudinale optische Eigenfrequenz.

Berücksichtigt man zusätzlich eine Strahlungsdämpfung, so bedeutet dies eine hohe Absorption für $\omega \approx \omega_T$; die Reflexion R für $\omega_T < \omega < \omega_L$ wird in diesem Fall etwas kleiner als eins. Typische Zahlenwerte für ω_T , ω_L sowie die entsprechenden Wellenlängen sind:

$$\begin{aligned} \text{NaCl :} \quad \omega_T &= 3.1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \hat{=} \lambda_T = 60 \mu\text{m} \\ \omega_L &= 5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \hat{=} \lambda_L = 39 \mu\text{m} \\ \\ \text{MgO :} \quad \omega_T &= 7.5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \hat{=} \lambda_T = 26 \mu\text{m} \\ \omega_L &= 14 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \hat{=} \lambda_L = 13.7 \mu\text{m} \end{aligned}$$

Diese Reflexionseigenschaften finden ihre Anwendung als Monochromator für infrarotes Licht durch Mehrfachreflexionen an den entsprechenden Kristalloberflächen.

8.3.2 Metalle und Halbleiter

In Metallen und Halbleitern sind nur Übergänge von besetzten in unbesetzte Zustände möglich. Hierbei unterscheidet man einerseits Interbandübergänge mit einer scharfen Absorptionskante bei der Energie $h\omega = E_g$ mit E_g als Energie des Bandabstandes (siehe Kap. 6.1). Andererseits sind für die optischen Eigenschaften bei Wellenlängen $\lambda = hc/E_g$ Intra-bandübergänge entscheidend. Intra-bandübergänge lassen sich als Beschleunigung eines Leitungselektrons durch ein makroskopisches Feld E verstehen. Die zugehörige Bewegungsgleichung lautet

$$m^* \frac{d^2 x}{dt^2} + m^* \frac{1}{\tau} \frac{dx}{dt} + 0 = -e E^0 \exp(-i\omega t)$$

mit m^* als effektive Masse, welche die Eigenschaften des Kristallgitters berücksichtigt, und τ als Zeitkonstante, die die Dämpfung durch Elektron-Phonon-Streuung enthält. Die Null verdeutlicht die Eigenschaft freier Elektronen, d.h. das Fehlen einer rücktreibenden Kraft. Als Lösung erhält man

$$x = \frac{e}{m^*} \frac{1}{\omega^2 + i\omega/\tau} E$$

Die Polarisation bei N_L Leitungselektronen pro Volumeneinheit lautet

$$P_L = -e N_L x = -\frac{e^2 N_L}{m^*} \frac{1}{\omega^2 + i\omega/\tau} E$$

Damit erhält man den Beitrag zur elektrischen Suszeptibilität

$$\epsilon_L = \frac{P_L}{\epsilon_0 E} = -\frac{e^2 N_L}{m^*} \frac{1}{\omega^2 + i\omega/\tau}$$

Die gesamte dielektrische Funktion durch die Kristall- und Leitungselektronen ist dann

$$\begin{aligned} \epsilon &= 1 + \underbrace{c_{el}}_{\epsilon_{el}} + c_L \\ &= \epsilon_{el} \left(1 - \frac{e^2 N_L}{\epsilon_0 \epsilon_{el} m^* \omega^2 + i\omega/t} \right) \end{aligned}$$

Man erhält offensichtlich eine Nullstelle $\epsilon = 0$ bei der Frequenz

$$\omega = \omega_p = \sqrt{\frac{e^2 N_L}{\epsilon_0 \epsilon_{el} m^*}}$$

Dies ist die Eigenfrequenz einer Longitudinalschwingung des Elektronengases. Dann ist

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

Unterhalb der Plasmafrequenz ω_p ist $\epsilon < 0$, d.h. die Reflexion ist maximal mit $R = 1$.

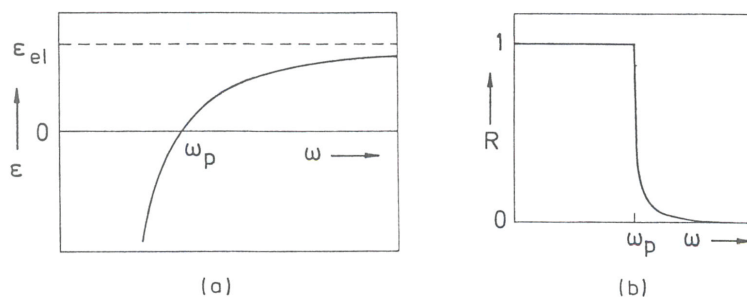


Fig. 4.9 (a) Dielektrizitätskonstante und (b) Reflexionsvermögen eines Metalls oder eines Halbleiters im Bereich der Plasmafrequenz ω_p

Für Frequenzen oberhalb von ω_p , d.h. gewöhnlich im ultravioletten Spektralbereich, werden Metalle durchlässig für elektromagnetische Wellen. Die Plasmafrequenz ω_p ist eine kollektive Schwingung der Leitungselektronen; die zugehörigen Energiequanten sind die Plasmonen mit typischen Energien $\hbar\omega_p \approx 10\text{eV}$. Eine Anregung von Plasmonen ist durch die Wechselwirkung mit schnellen Teilchen möglich.

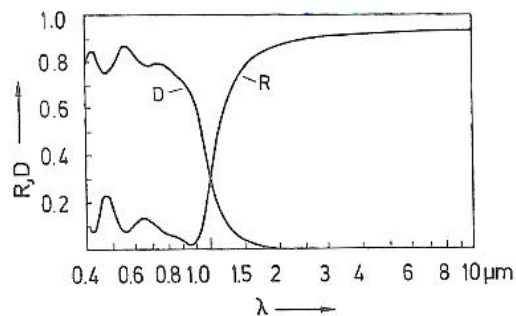


Fig. 4.11 Reflexionsvermögen R und Durchlässigkeit D einer $0,3\mu\text{m}$ dicken mit Sn dotierten In_2O_3 -Schicht für sichtbares und infrarotes Licht. Die Ladungsträgerkonzentration ist $1,3 \cdot 10^{21}\text{cm}^{-3}$ (nach Köstlin, H.; Jost, R.; Lems, W.: Phys.Stat.Sol.(a)29(1975)87).

In Halbleitern kann die Dotierungskonzentration N_L über einen weiten Bereich variiert werden. Damit lässt sich die Plasmafrequenz über den Zusammenhang $\omega_p \sim \sqrt{N_L}$ so einstellen, dass dünne Halbleiterbeschichtungen zur Wärmeisolation genutzt werden können. Ein Beispiel ist das Material $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sb}$, welches eine hohe Transparenz im sichtbaren Spektralbereich besitzt, aber gleichzeitig Wärmestrahlung effektiv reflektiert.

8.4 Ferroelektrika

Ferroelektrische Materialien bzw. Kristalle weisen auch ohne die Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes eine spontane Polarisation P_s auf. In Analogie zu den Ferromagneten tritt auch für Ferroelektrika eine Hysterese auf. Wird ein ausreichend großes äußeres elektrisches Feld in Richtung der spontanen Polarisation angelegt, so klappt die spontane Polarisation um. Das zugehörige Feld E_k wird Koerzitivfeld genannt. Ferroelektrika zeigen unter anderem Eigenschaften wie den Pyroeffekt, den Piezoeffekt oder nichtlineare optische Effekte.

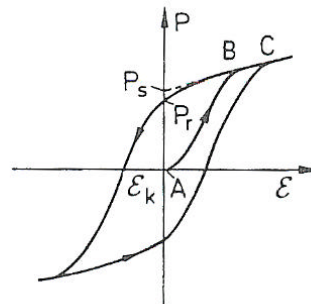


Fig. 4.14
 Hysteresekurve eines ferroelektrischen Kristalls, siehe Text.

Oberhalb der Curie-Temperatur T_c verlieren Ferroelektrika ihre typischen Eigenschaften und zeigen nur noch paraelektrisches Verhalten. Die Suszeptibilität folgt dann für $T > T_c$ einem Curie-Gesetz mit der paraelektrischen Konstante C_p :

$$c = \frac{C_p}{T - T_c}$$

Die Größe der spontanen Polarisation zeigt ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit und nimmt mit steigender Temperatur ab, d.h. $dP_s/dT < 0$. Bei Erwärmung oder Abkühlung eines ferroelektrischen Kristalls ändert sich somit die Oberflächenladungsdichte auf den Kristalloberflächen in Richtung der spontanen Polarisation. Diese Ladungen sind im stationären Fall durch freie Ladungen kompensiert, z.B. Ionen aus der Umgebungsluft. Bei einer schnellen Temperaturänderung folgt diese Ladungskompensation den veränderten Verhältnissen nicht instantan; als Folge bauen sich elektrische Spannungen auf. Dieser Effekt wird als Pyroeffekt bezeichnet und erlaubt durch die Messung des Vorzeichens der Spannung die Bestimmung der Richtung von P_s .

Ein Beispiel für ein Ferroelektrikum ist der Kristall BaTiO_3 (siehe auch Kap. 3.2). Bei der Temperatur $T_c = 128 \text{ °C}$ zeigt BaTiO_3 einen Phasenübergang von der kubischen paraelektrischen Hochtemperaturphase in die tetragonale ferroelektrische Phase. Beim Phasenübergang verschieben sich die Ti-Ionen und auch die Ba-Ionen relativ zum Sauerstoffgitter, verbunden mit einer Änderung der Gitterkonstante, so dass $c \neq a = b$ ist. Der

positive und negative Ladungsschwerpunkt fallen dann nicht mehr zusammen und man erhält permanente Dipole. Für die Orientierung von P_s gibt es sechs gleichwertige Richtungen; ausschlaggebend sind letztlich vorhandene Gitterfehler oder Verspannungen des Materials. Es kommt zur Ausbildung von größeren Domänen, die im Einzelfall durch Anlegen starker äußerer elektrische Felder einheitlich ausgerichtet werden können und so zu einem eindomänen („gepolten“) Kristall führen.

8.5 Untersuchungsmethoden

Eine Bestimmung der dielektrischen Funktion $\epsilon(\omega)$ ist z.B. durch die Aufnahme von Absorptionsspektren, Reflexionsspektren oder durch Energieverlustspektroskopie mit Hilfe von Elektronen möglich. Bei allen Verfahren nutzt man aus, dass der Realteil und Imaginärteil der dielektrischen Funktion über die Kramers-Kronig-Relationen miteinander verknüpft sind:

$$\epsilon'(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \text{H} \int_0^\infty \frac{x \epsilon''(x)}{x^2 - \omega^2} dx$$

$$\epsilon''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \text{H} \int_0^\infty \frac{\epsilon'(x) - 1}{x^2 - \omega^2} dx$$

Hier meint H den Hauptwert des Integrals ohne die Polstelle bei $x = \omega$, den man durch Anwendung des Residuensatzes gewinnt.

Für eine Bestimmung der dielektrischen Funktion kann z.B. die Aufnahme eines Reflexionsspektrums $R(\omega)$ über einen größeren Frequenzbereich genutzt werden. Eine solche Messung liefert dann über die Ausnutzung der Kramers-Kronig-Relationen die gesamte dielektrische Funktion.

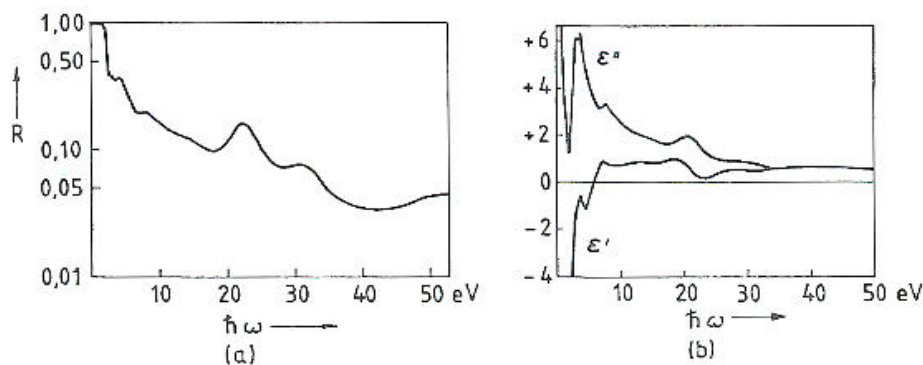


Fig. 4.19 Reflexionsspektrum von Gold (a) und die aus diesem Spektrum durch eine Kramers-Kronig-Analyse ermittelte spektrale Abhängigkeit des Real- und Imaginärteils der dielektrischen Funktion (b) (nach Cooper, B.R.; Ehrenreich, H.; Philipp, H.R.:Phys.Rev.138A(1965)494). (NB: Das Zusammenfallen von ϵ' und ϵ'' für $35 \text{ eV} \leq \hbar\omega \leq 50 \text{ eV}$ ist nur zufällig. Für hohe ω sind die asymptotischen Werte 1 und 0.

Die Energieverlustspektroskopie als alternatives Verfahren hat den Vorteil, dass sie nicht von der Oberflächenbeschaffenheit der Proben abhängt. Benutzt werden dünne Metallfolien, die mit Elektronen bestrahlt werden. Die Bremskraft dE/dx ist hier eine Funktion des Realteils des Kehrwerts der dielektrischen Funktion, $dE/dx = f(\epsilon^{-1})$. Über die Kramers-Kronig-Relationen kann man dann wiederum die gesamte dielektrische Funktion berechnen.