

Dielektrische und optische Eigenschaften von Festkörpern

15

15.1	Dielektrische Polarisation und lokales Feld	466
15.2	Festkörper mit permanenten elektrischen Dipolen	468
15.3	Frequenzabhängigkeit der Polarisation und dielektrische Funktion	469
15.4	Optische Eigenschaften von Halbleitern	475
15.5	Störstellen und Farbzentren	477
	Zusammenfassung	479
	Aufgaben	480
	Literatur	480

Wenn elektromagnetische Wellen auf einen Festkörper treffen, so wird ein Teil der Welle reflektiert, der andere Teil läuft durch den Festkörper und erfährt dabei Absorption, eine Phasenverzögerung und eventuell auch eine Richtungsänderung (Brechung). Wir hatten in Bd. 2, Kap. 8 diese Phänomene bereits auf einer makroskopischen Ebene diskutiert und dabei den komplexen Brechungsindex eingeführt, um Absorption und Dispersion zu beschreiben. Die Maxwellgleichungen konnten durch Einführung der dielektrischen Polarisation, welche pauschal die Verformung der Elektronenhüllen der Atome unter den Einfluss der elektromagnetischen Welle berücksichtigt, das Verhalten elektromagnetischer Wellen in Medien durch ein klassisches makroskopisches Modell darstellen. Wir wollen uns jetzt etwas genauer mit den verschiedenen Ursachen für den spektralen Verlauf von Absorption und Dispersion in Festkörpern befassen und die Ursachen für diese Phänomene in den verschiedenen Spektralbereichen auf mikroskopischer Ebene behandeln [1–4].

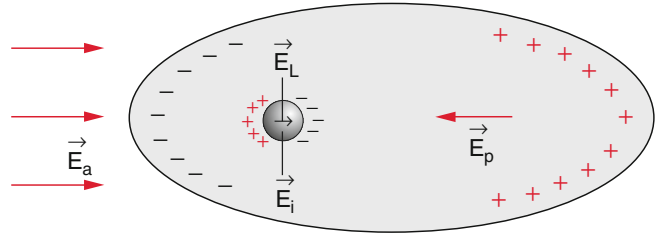


Abbildung 15.2 Zur Illustration von E_p , E_L , E_i und E_a in (15.3)

werden kann) viele solcher Dipole (entweder permanente oder durch ein äußeres Feld induzierte), deren elektrische Felder sich überlagern. Als *lokales Feld* bezeichnen wir das aktuelle Feld am Ort eines Atoms, das durch das resultierende Feld aller Dipole und durch ein eventuelles äußeres Feld erzeugt wird.

15.1 Dielektrische Polarisation und lokales Feld

Die dielektrische Polarisation ist definiert als makroskopisches elektrisches Dipolmoment pro Volumen (siehe Bd. 2, Abschn. 1.9)

$$\mathbf{P} = \sum_n q_n \mathbf{R}_n = \sum \mathbf{p}_n, \quad (15.1)$$

wobei n die Atomzahldichte und \mathbf{R}_n der Ortsvektor der Ladung q_n vom Koordinatenursprung aus ist (Abb. 15.1).

Ein elektrischer Dipol \mathbf{p} erzeugt nach Bd. 2, Gl. (1.25) in einem Aufpunkt $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ ein elektrisches Feld

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{3(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r} - r^2\mathbf{p}}{4\pi\epsilon_0 r^5}, \quad (15.2)$$

wobei \mathbf{r} der Vektor vom Dipolschwerpunkt (der in den Koordinatenursprung gelegt wird) zum Aufpunkt bedeutet (Abb. 15.1b). Im dielektrischen Festkörper gibt es nun (anders als im Gas, in dem wegen der viel geringeren Dichte die Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Dipolen vernachlässigt

Dieses lokale Feld \mathbf{E}_{lok} stimmt im Allgemeinen *nicht* überein mit dem aus den Maxwellgleichungen erhaltenen Feld, das einen Mittelwert über das Volumen des Festkörpers angibt.

Wir betrachten eine kleine fiktive Hohlkugel im Inneren des Dielektrikums, in deren Mittelpunkt $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ wir das lokale Feld berechnen wollen (Abb. 15.2). Das lokale Feld kann man sich dann als Überlagerung mehrerer Beiträge vorstellen:

$$\mathbf{E}_{\text{lok}} = \mathbf{E}_a + \mathbf{E}_p + \mathbf{E}_L + \mathbf{E}_i; \quad (15.3)$$

dabei ist \mathbf{E}_a das von außen angelegte Feld, $\mathbf{E}_p = -\mathbf{P}/\epsilon_0$ das durch die Polarisationsladungen auf der Oberfläche des Dielektrikums erzeugte Polarisationsfeld (oft auch Entelektrisierungsfeld genannt). Das gemittelte, in den Maxwellgleichungen verwendete Feld ist dann nach Bd. 2, Gl. (1.57)

$$\mathbf{E}_{\text{diel}} = \mathbf{E}_a + \mathbf{E}_p = \mathbf{E}_a - \mathbf{P}/\epsilon_0. \quad (15.4)$$

Der Beitrag \mathbf{E}_L (Lorentzfeld) ist das Feld der Polarisationsladungen auf der Innenseite unserer fiktiven Hohlkugel, und \mathbf{E}_i das Feld der Atome innerhalb der Hohlkugel.

Die Summe $\mathbf{E}_p + \mathbf{E}_L + \mathbf{E}_i$ in (15.3) stellt den Beitrag der Dipolmomente aller Atome des Dielektrikums zum lokalen Feld am Ort $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ dar. Um das Lorentzfeld \mathbf{E}_L zu berechnen, das von den Polarisationsladungen auf dem Innenrand der fiktiven Hohlkugel im Mittelpunkt der Kugel erzeugt wird, legen wir in Abb. 15.3 die als homogen angesehene Polarisation \mathbf{P} im Dielektrikum in die z -Richtung. Die Oberflächennormale \hat{n} der Kugelfläche zeigt vom Zentrum der Kugel weg, deshalb gilt:

$$\mathbf{P} \cdot \hat{n} = -P \cdot \cos \vartheta.$$

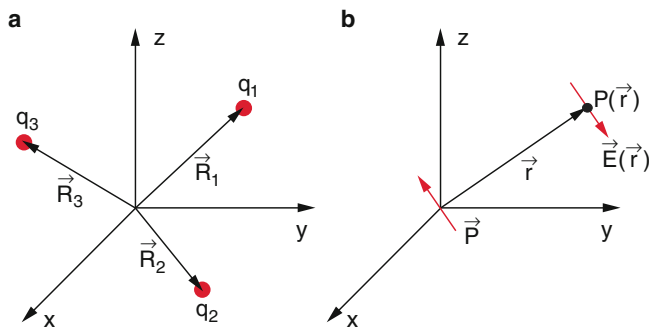


Abbildung 15.1 a Zur Definition der Polarisation b Feld eines elektrischen Dipols im Ursprung gemessen im Aufpunkt P

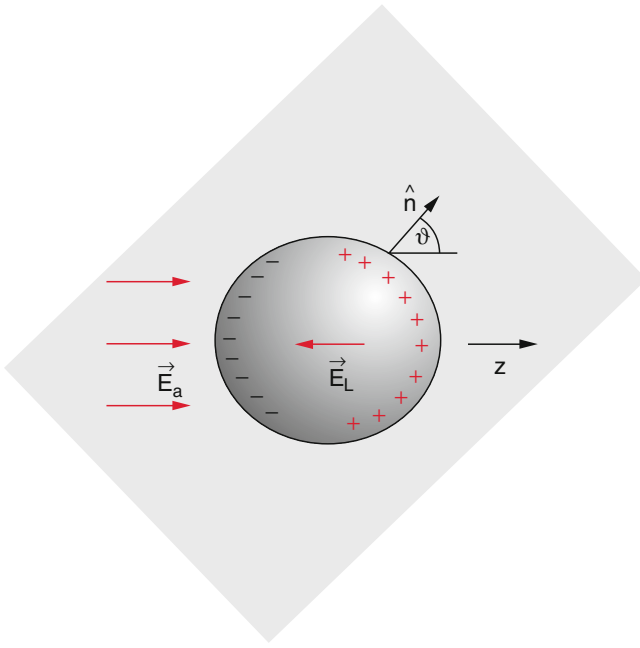


Abbildung 15.3 Zur Herleitung des Lorentzfeldes

Das Oberflächenelement ist $dS = r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$. Dann gilt nach (15.2) (siehe auch Aufgabe 15.1)

$$|E_L(0)| = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \frac{P \cdot \cos \vartheta}{r^3} r \cdot \cos \vartheta \cdot r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \frac{1}{3} P / \epsilon_0, \quad (15.5)$$

sodass wir aus (15.3) für das lokale Feld erhalten:

$$E_{\text{lok}} = E_{\text{diel}} + \frac{1}{3} P / \epsilon_0 + E_i = E_a - \frac{2}{3} P / \epsilon_0 + E_i, \quad (15.6)$$

weil nach (15.4) $E_{\text{diel}} = E_a - P / \epsilon_0$ ist. Das Feld E_i aller Dipole im Inneren der Hohlkugel können wir im Prinzip nach (15.2) berechnen, wobei wir über alle Dipole p_i summieren müssen. Dieses Feld E_i ist der einzige Term in (15.3), der von der Symmetrie des Kristalls abhängt. Bei allen kubischen Gittern ist $E_i = 0$ [1].

Wenn der Kristall ein Atom pro primitive Einheitszelle besitzt, erfahren alle Atome das gleiche lokale Feld und haben das gleiche Dipolmoment p . Das Feld der Dipole im Inneren der Kugel ist dann

$$E_i = \sum_i \frac{3(p \cdot r_i) r_i - r_i^2 p}{4\pi\epsilon_0 r_i^5}. \quad (15.7)$$

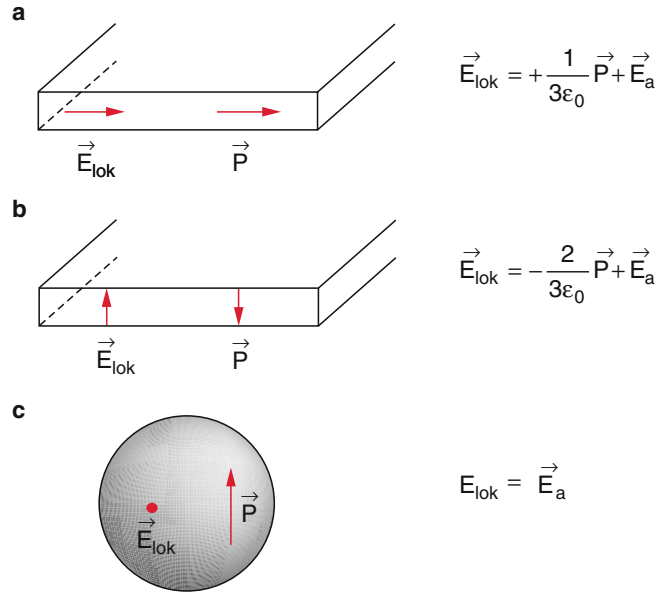


Abbildung 15.4 Illustration des lokalen Feldes für einfache Geometrien

Für die induzierten Dipole im Inneren der Hohlkugel muss gelten:

$$p = \alpha \cdot E_{\text{lok}}, \quad (15.8)$$

sodass man in (15.7) p und damit auch E_i durch das lokale Feld ersetzen kann, das wegen der Abhängigkeit von E_i auch von der Kristallsymmetrie abhängt.

In Abb. 15.4 sind für einige Kristallgeometrien die entsprechenden lokalen Felder illustriert.

In einem homogenen Körper (z. B. einem amorphen Festkörper) oder auch in einem Kristall mit kubischer Symmetrie ist $E_i = 0$ (Aufgabe 15.2). Dann vereinfacht sich (15.6) zu

$$E_{\text{lok}} = E_{\text{diel}} + \frac{1}{3} P / \epsilon_0 = (1 + \chi/3) E_{\text{diel}}, \quad (15.9)$$

wobei wir die dielektrische Suszeptibilität $\chi = P / (\epsilon_0 E_{\text{diel}})$ verwendet haben (siehe Bd. 2, Abschn. 1.7).

Für eine homogene kugelförmige Probe (Abb. 15.4c) wird

$$E_{\text{lok}} = E_a - \left(\frac{1}{3} \epsilon_0\right) P + \left(\frac{1}{3} \epsilon_0\right) P = E_a.$$

Für eine dünne Scheibe mit der Scheibennormale in Feldrichtung (Abb. 15.4b) wird

$$E_{\text{lok}} = E_a - \left(\frac{1}{\epsilon_0}\right) P + \left(\frac{1}{3\epsilon_0}\right) P = E_a - \left(\frac{2}{3\epsilon_0}\right) P.$$

Wenn die Scheibennormale senkrecht zur Feldrichtung zeigt (Abb. 15.4a) wird

$$E_{\text{lok}} = E_a + \left(\frac{1}{3\epsilon_0}\right) P.$$

Wegen $\chi > 0$ ist das lokale Feld (15.9) immer größer als das in den Maxwellgleichungen verwendete gemittelte Feld E_{diel} .

Da im makroskopischen Modell für die Polarisation $\mathbf{P} = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \mathbf{E}_{\text{diel}}$ gilt, im mikroskopischen Modell aber bei einer Dichte N der Dipole

$$\mathbf{P} = N \cdot \alpha \mathbf{E}_{\text{lok}}$$

gelten muss, folgt:

$$N \cdot \alpha \mathbf{E}_{\text{lok}} = \chi \cdot \epsilon_0 \cdot \mathbf{E}_{\text{diel}}. \quad (15.10)$$

Mit (15.9) ergibt sich damit für die Suszeptibilität

$$\chi = \frac{N \cdot \alpha}{\epsilon_0 - N \cdot \alpha / 3}. \quad (15.11)$$

Verwendet man die relative Dielektrizitätszahl $\epsilon = 1 + \chi$, so wird aus (15.11) für kubische Gitter mit einem Atom pro Basiszelle oder für amorphe Festkörper die Relation

$$\epsilon = 1 + \chi = 1 + \frac{N \cdot \alpha}{\epsilon_0 - N \cdot \alpha / 3}, \quad (15.12a)$$

was durch Umformen zur Clausius-Mosotti-Relation

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{N \cdot \alpha}{3\epsilon_0} \quad (15.12b)$$

wird. In einem kubischen Kristall mit mehreren Atomen pro Elementarzelle muss (15.12) erweitert werden zu der Summe

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_i N_i \alpha_i \quad (15.13)$$

über die einzelnen Atome der Elementarzelle.

Beispiel

Ein amorpher dielektrischer Festkörper mit $\epsilon = 4$ und einer Atomdichte $N = 5 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ möge sich im äußeren Feld $\mathbf{E}_a = 10^3 \text{ V/m}$ eines Plattenkondensators befinden. Dann ist nach (15.12) die Polarisierbarkeit

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{3\epsilon_0}{N} \cdot \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \\ &= 3,54 \cdot 10^{-40} [\text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^2 / \text{V} = \text{F} \cdot \text{m}^2]. \end{aligned}$$

Das makroskopische Feld im Dielektrikum ist $\mathbf{E}_{\text{diel}} = \mathbf{E}_a / \epsilon = 250 \text{ V/m}$. Das lokale Feld hat jedoch nach (15.9) den Wert

$$E_{\text{lok}} = 1 + \frac{1}{3}(\epsilon - 1)E_{\text{diel}} = 2E_{\text{diel}}$$

und ist daher doppelt so groß wie das makroskopische Feld. ■

15.2 Festkörper mit permanenten elektrischen Dipolen

In einem Festkörper mit permanenten elektrischen Dipolen \mathbf{p} übt ein elektrisches Feld ein Drehmoment

$$\mathbf{D} = \mathbf{p} \times \mathbf{E} \quad (15.14)$$

aus, das versucht, die Dipole in Feldrichtung auszurichten. Die Wechselwirkungsenergie ist

$$W = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E} = -p \cdot E \cdot \cos \vartheta. \quad (15.15)$$

Für frei rotierende Dipole ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Dipole den Winkel ϑ mit der Feldrichtung einnehmen, durch den Boltzmann-Faktor $e^{-W/kT} = e^{-pE \cos \vartheta / kT}$ gegeben. Damit ergibt sich für $\mathbf{E} = (0, 0, E_z)$ der Mittelwert der über alle Winkel ϑ gemittelten Dipolkomponente $p_z = p \cdot \cos \vartheta$:

$$\begin{aligned} \langle p_z \rangle &= \frac{\int_0^\pi p \cos \vartheta e^{-pE \cos \vartheta / kT} \sin \vartheta d\vartheta}{\int_0^\pi e^{-pE \cos \vartheta / kT} \sin \vartheta d\vartheta} \\ &= p [\coth(pE/kT) - kT/(pE)]. \end{aligned} \quad (15.16)$$

Für die makroskopische Polarisation erhält man dann bei einer Dichte n der permanenten Dipole

$$\begin{aligned} \langle P \rangle &= N \cdot \langle p_z \rangle \\ &= N \cdot p \cdot [\coth(pE/kT) - kT/(pE)]. \end{aligned} \quad (15.17)$$

Die Polarisation hängt also ab vom Verhältnis $x = p \cdot E / kT$ der potentiellen Energie $p \cdot E$ des Dipols zur thermischen Energie $k \cdot T$. Wird dieses Verhältnis klein ($T \rightarrow \infty$), so geht die makroskopische Polarisation gegen null, weil dann alle Dipole statistisch gleichmäßig in alle Richtungen zeigen. Für $x \ll 1$ lässt sich die Funktion $\coth x - 1/x$ entwickeln und liefert den Wert $pE/3kT$, sodass man die makroskopische Polarisation für $kT \gg pE$, mit $E = |\mathbf{E}|$,

$$\mathbf{P}(T) = \frac{1}{3} N p^2 \mathbf{E} / kT \quad (15.18)$$

erhält. Dies lässt sich wegen $\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \cdot \mathbf{E}$ durch eine **temperaturabhängige Suszeptibilität**

$$\chi(T) = \frac{N p^2}{3\epsilon_0 kT} \quad \text{für } \mathbf{p} \cdot \mathbf{E} \ll kT \quad (15.19)$$

beschreiben.

In einem genaueren Modell muss man berücksichtigen, dass in einem Festkörper die Dipole im Allgemeinen nicht frei rotieren können, weil die Wechselwirkung der Dipole mit dem anisotropen lokalen Feld eines anisotropen Kristalls nur ausgezeichnete Richtungen für die Dipolorientierung energetisch favorisiert, zwischen denen Energiebarrieren liegen, die bei $T =$

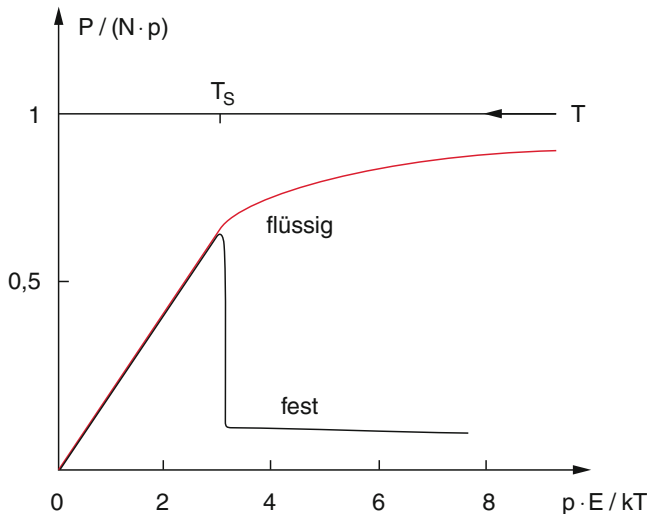


Abbildung 15.5 Temperaturverlauf der Orientierungspolarisation im festen und flüssigen Zustand paraelektrischer Substanzen

300 K oft höher als kT sind. Deshalb findet man die Beziehung (15.18) meistens erst oberhalb des Schmelzpunktes T_S von Festkörpern, während unterhalb T_S die *schwarze* Kurve in Abb. 15.5 gilt. Hier ist für $T < T_S$ der Anteil der Orientierungspolarisation zur Dielektrizitätskonstante viel kleiner und kaum von der Temperatur abhängig.

15.3 Frequenzabhängigkeit der Polarisation und dielektrische Funktion

Im Abschn. 15.1 haben wir die statische dielektrische Polarisation behandelt, die unter dem Einfluss eines konstanten elektrischen Feldes induziert wird. Durchläuft eine elektromagnetische Welle mit der Frequenz ω das Medium, so werden (wie in Bd. 2, Abschn. 8.1 behandelt) die induzierten Dipole im Medium zu erzwungenen Schwingungen angeregt. Wir wollen hier die Frequenzabhängigkeit ihrer Polarisierbarkeit untersuchen. Dabei müssen wir unterscheiden zwischen

- der **elektronischen Polarisation** in dielektrischen Substanzen, bei der durch das elektromagnetische Feld die negativ geladene Elektronenhülle gegen die positiv geladenen Kerne bzw. die positiven Ionenrümpfe schwingen,
- der **ionischen Polarisation**, die in Ionenkristallen zusätzlich zur elektronischen Polarisation auftritt und bei der die positiven Ionen gegen die negativen verschoben werden,
- der **Orientierungspolarisation** in paraelektrischen Substanzen, welche permanente Dipole enthalten, deren Richtungen durch das elektromagnetische Feld der einfallenden Welle periodisch umorientiert werden. Solche permanenten Dipole kommen z. B. vor in Festkörpern, die aus asymmetrischen Molekülen oder Molekülionen bestehen, wie z. B. Eismoleküle oder Perowskite, wie CaTiO_3 und BaTiO_3 oder KTaO_3 .

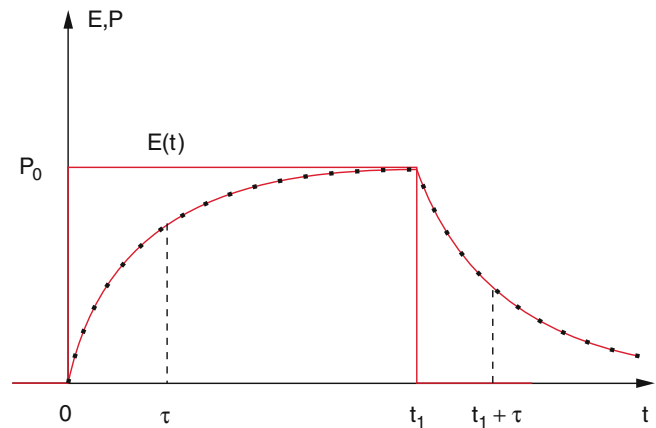


Abbildung 15.6 Zeitlicher Verlauf der Polarisation $P(t)$, wenn das äußere elektrische Feld plötzlich ein- und ausgeschaltet wird

Wenn das induzierende Feld sich zeitlich ändert, so kann sich die Polarisation nicht plötzlich ändern, weil bei der Verschiebung von Ladungen auch Massen bewegt werden. Wird das Feld zur Zeit $t = 0$ plötzlich eingeschaltet, so wächst die Polarisation näherungsweise wie

$$P(t) = P_0(1 - e^{-t/\tau}), \quad (15.20)$$

wobei τ die Relaxationszeit ist, nach der die Polarisation von ihrem Wert $P = 0$ vor Einschalten des Feldes auf den Wert $P(\tau) = P_0(1 - e^{-1}) \approx 0,63P_0$, also auf 63 % des statischen Wertes P_0 gestiegen ist (Abb. 15.6). Wird das Feld zur Zeit t_1 plötzlich abgeschaltet, so sinkt die Polarisation gemäß

$$P(t) = P_0 \cdot e^{-(t-t_1)/\tau}. \quad (15.21)$$

Die Relaxationszeit τ hängt ab von den bei der Ladungsverschiebung bewegten Massen und den Rückstellkräften. Sie liegt für die elektronische Polarisation, wo nur Elektronen bewegt werden, im Bereich um 10^{-14} – 10^{-15} s, bei der ionischen Polarisation, wo die wesentlich schwereren Ionen bewegt werden, bei 10^{-10} – 10^{-11} s und bei der Orientierungspolarisation, bei der die Richtung großer Moleküle umorientiert werden muss, bei 10^{-8} – 10^{-10} s.

Dies bedeutet, dass bei einem Wechselfeld der Frequenz ω der entsprechende Anteil zur Polarisation nicht mehr wirksam werden kann für Werte $\omega \cdot \tau \gg 1$.

Das Problem ist völlig analog zum Aufladen eines Kondensators C über einen Widerstand R durch eine Wechselspannungsquelle $U = U_0 \cdot \cos \omega t$. Die Spannung U_C am Kondensator ist dann (siehe Bd. 2, Abschn. 5.4)

$$U_C = U_0 \frac{1}{(1 + \omega^2 \tau^2)^{1/2}} \cdot \cos(\omega t - \varphi) \quad (15.22)$$

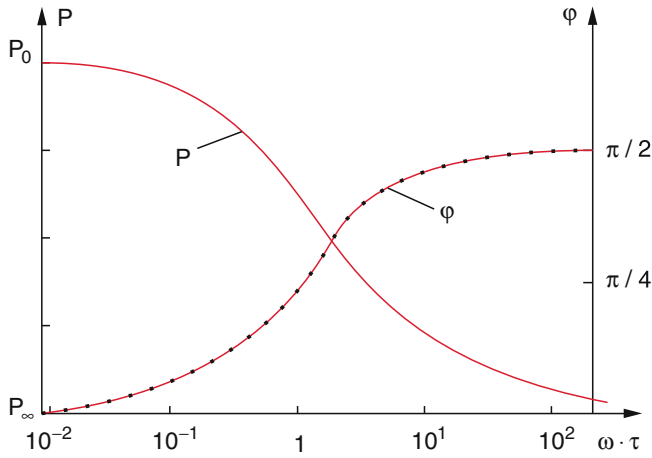


Abbildung 15.7 Frequenzabhängigkeit der Polarisation P und ihrer Phasenverschiebung φ gegen das Erregerfeld

mit $\tau = R \cdot C$. Genauso erhält man die Polarisation in einem Wechselfeld $E = E_0 \cdot \cos \omega t$ als

$$P(t) \propto \frac{E_0 \cdot \cos(\omega t - \varphi)}{(1 + \omega^2 \tau^2)^{1/2}}. \quad (15.23)$$

Ihr Betrag nimmt mit zunehmendem Produkt $\omega \cdot \tau$ vom statistischen Wert P_0 auf den Wert P_∞ (der von permanenten orientierten Dipolen stammen kann) ab und sie zeigt eine Phasenverschiebung φ gegen das Erregerfeld (Abb. 15.7), wobei gilt

$$\tan \varphi = \omega \cdot \tau. \quad (15.24)$$

15.3.1 Elektronische Polarisation in Dielektrika

Wir wollen zunächst die elektronische Polarisation behandeln (siehe auch Bd. 2, Abschn. 8.1). Unter dem Einfluss der elektromagnetischen Welle werden die Elektronen aus ihrer Gleichgewichtslage ausgelenkt und wegen der bei kleinen Auslenkungen linearen Rückstellkraft zu periodischen Schwingungen angeregt, die wegen der Energieabstrahlung der schwingenden Ladungen gedämpft sind.

Im Modell des klassischen gedämpften harmonischen Oszillators für ein in x -Richtung schwingendes Elektron (Ladung $-e$, Masse m , Rückstellkonstante D , Dämpfungskonstante γ , Eigenfrequenz $\omega_0 = \sqrt{D(m)}$) erhalten wir die durch m dividierte Bewegungsgleichung

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = -\frac{e}{m} E_{\text{lok}}^0 \cdot e^{i\omega t}, \quad (15.25)$$

deren Lösung $x = x_0 \cdot e^{i\omega t}$ mit

$$x_0(\omega) = -\frac{e}{m} \cdot \frac{E_{\text{lok}}^0}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (15.26)$$

ist. Das frequenzabhängige elektrische Dipolmoment des Gitteratoms wird dann

$$p = -e \cdot x = \alpha E_{\text{lok}}, \quad (15.27)$$

sodass wir daraus für die komplexe elektronische Polarisierbarkeit

$$\alpha_{\text{el}}(\omega) = \frac{e^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (15.28)$$

erhalten. Mit der Beziehung (15.12a) zwischen Polarisierbarkeit α und relativer Dielektrizitätskonstante ε ergibt sich für kubische Kristalle oder amorphe Festkörper die **komplexe dielektrische Funktion** $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega - \frac{Ne^2}{(3\varepsilon_0 m)}}. \quad (15.29)$$

Man sieht daraus, dass sich die Resonanzfrequenz ω_0 unter dem Einfluss des lokalen Feldes verschoben hat zu

$$\omega_1 = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{Ne^2}{(3\varepsilon_0 m)}}, \quad (15.30)$$

sodass wir (15.29) auch schreiben können als

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \frac{1}{\omega_1^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}. \quad (15.31)$$

Die Erweiterung mit $(\omega_1^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)$ liefert den Realteil

$$\varepsilon'(\omega) = 1 + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \frac{\omega_1^2 - \omega^2}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (15.32a)$$

und den Imaginärteil

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \frac{\gamma\omega}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (15.32b)$$

der dielektrischen Funktion (Abb. 15.8), die mit dem komplexen Brechungsindex $n = n' - i\kappa$ nach Bd. 2, Abschn. 8.4, verknüpft sind durch $n = \sqrt{\varepsilon}$, d. h.

$$(n' - i\kappa)^2 = \varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'', \quad (15.33)$$

wobei der Realteil n' des komplexen Brechungsindex die Dispersion und der Imaginärteil κ die Absorption der elektromagnetischen Welle beschreibt. Der Absorptionskoeffizient ist $2\kappa \cdot \omega/c$ (siehe Bd. 2, Abschn. 8.2).

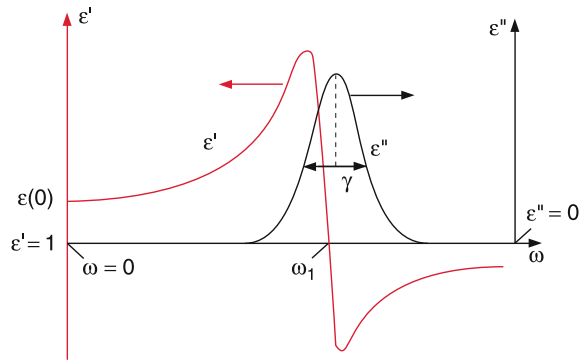


Abbildung 15.8 Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion in der Umgebung einer Resonanz

Aus (15.33) erhält man sofort die Relationen

$$\varepsilon' = n'^2 - \kappa^2, \quad (15.34a)$$

$$\varepsilon'' = -2n' \cdot \kappa, \quad (15.34b)$$

woraus man sieht, dass Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion $\varepsilon(\omega)$ den Frequenzverlauf von Dispersion und Absorption in dielektrischen Festkörpern bestimmen (Abb. 15.9). Für $\omega \rightarrow 0$ geht der Realteil ε' gegen die statische Dielektrizitätskonstante $\varepsilon(0)$. Man beachte, dass der Realteil $\varepsilon'(\omega)$ für $\omega > \omega_1$ kleiner als 1 wird und gemäß (15.32a) für genügend große Dichten N auch negativ werden kann. In diesem Bereich wird dann nach (15.34a) der Imaginärteil κ der Brechzahl größer als ihr Realteil (für $\varepsilon' < 0$ wird $n' = 0$), d. h. die Absorption wird stark.

Wenn wir das hier vorgestellte Oszillatormodell auf dielektrische Festkörper anwenden wollen, müssen wir berücksichtigen, dass es nicht nur eine einzige Resonanzfrequenz gibt, sondern dass die Energieniveaus der Festkörperatome zu Bändern

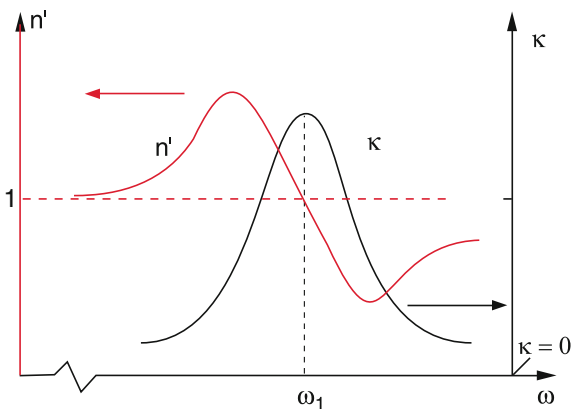


Abbildung 15.9 Spektraler Verlauf von Absorptionskoeffizient $2\kappa \cdot \kappa(\omega)$ und Dispersion $n'(\omega)$ in der Umgebung einer Resonanz

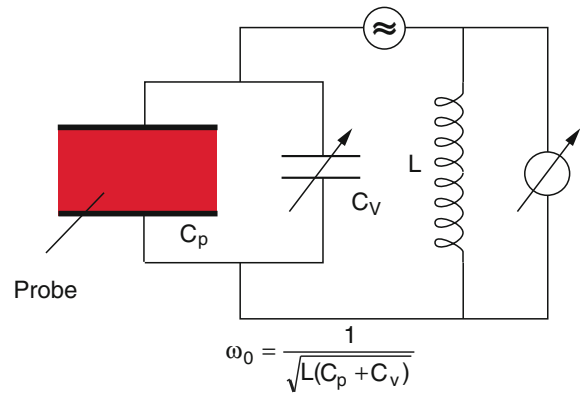


Abbildung 15.10 Anordnung zur Messung der frequenzabhängigen Dielektrizitätsfunktion $\varepsilon(\omega)$

aufgespalten sind. Übergänge können vom voll besetzten Valenzband in sehr viele Energiezustände E im Leitungsband erfolgen (Interband-Übergänge), sodass der reale Verlauf von $\varepsilon'(\omega)$ und $\varepsilon''(\omega)$ als Überlagerung sehr vieler der in Abb. 15.8 gezeigten Kurven bei etwas verschiedenen Frequenzen angesehen werden kann. Die Resonanzbreite wird dadurch größer und der genaue Verlauf hängt ab von den Besetzungsdichten $N(E)$ im Valenzband und den Übergangswahrscheinlichkeiten $W_{ik}(E)$ zwischen einem Energiezustand E_i im Valenzband und E_k im Leitungsband.

Man kann den Frequenzverlauf der dielektrischen Funktion für Frequenzen $\omega < 10^{10} \text{ s}^{-1}$ mit der in Abb. 15.10 gezeigten Anordnung messen. Die dielektrische Probe füllt den Innenraum eines Plattenkondensators aus, der als Teil eines Resonanzkreises geschaltet ist. Die Resonanzfrequenz ist durch

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{1}{L \cdot C}} = \sqrt{\frac{1}{L(C_p + C_v)}} \quad (15.35)$$

gegeben (siehe Bd. 2, Abschn. 6.1). Die Kapazität C_p ist bei einer Plattenfläche A und Plattenabstand d

$$C_p = \varepsilon(\omega) \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{A}{d}.$$

Man kann durch Variation von C_v die Resonanz bei verschiedenen Frequenzen ω messen und damit $\varepsilon(\omega)$ bestimmen.

15.3.2 Optische Eigenschaften von Ionenkristallen

Wir wollen nun Absorption und Dispersion in Ionenkristallen, wie z. B. Na^+Cl^- untersuchen. Wenn die Ionen gegeneinander schwingen, wird am Ort jedes Ions ein zeitabhängiges lokales elektrisches Feld erzeugt, welches eine zusätzliche Kraft auf das Ion ausübt.

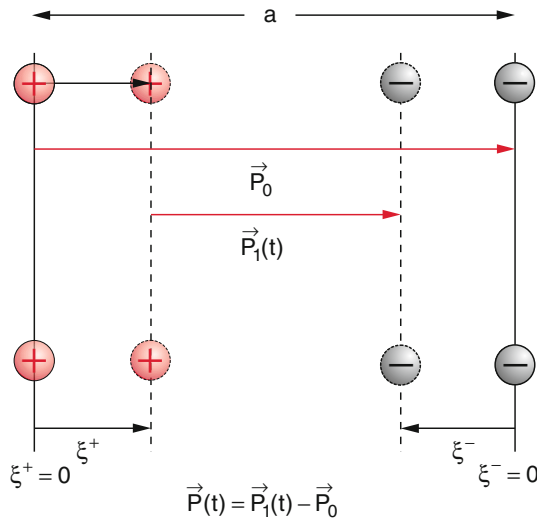


Abbildung 15.11 Auslenkungen ξ^+ , ξ^- der Ionen in einem Ionenkristall aus ihrer Ruhelage $\xi = 0$ und oszillierender Anteil des Dipolmomentes

Schwingen alle positiven Ionen gegen die negativen Ionen, so können wir dies als die Schwingung zweier Untergitter gegeneinander betrachten, sodass sich die Abstände zwischen Ionen gleicher Ladung nicht ändern. Statt der Gleichung (12.11) erhalten wir dann für einen Ionenkristall mit einer zweiatomigen Basis (wie z. B. Na^+Cl^-) mit der Rückstellkonstanten C und den Massen m^+ und m^- die Bewegungsgleichungen

$$m^+ \frac{d^2 \xi}{dt^2} + C(\xi^+ - \xi^-) = q \cdot E_{\text{lok}}, \quad (15.36a)$$

$$m^- \frac{d^2 \xi}{dt^2} + C(\xi^- - \xi^+) = -q \cdot E_{\text{lok}}, \quad (15.36b)$$

wobei ξ^+ , ξ^- die Auslenkungen der Ionen aus der Ruhelage $\xi = 0$ angeben (Abb. 15.11). Multipliziert man (15.36a) mit m^+ und (15.36b) mit m^- und subtrahiert beide Gleichungen voneinander, so ergibt sich mit der reduzierten Masse

$$M = \frac{m^+ \cdot m^-}{m^+ + m^-}$$

für den oszillierenden Teil des Dipolmomentes

$$p(t) = q \cdot (\xi^+(t) - \xi^-(t)) = q \cdot \xi(t)$$

mit

$$\xi = \xi^+ - \xi^-$$

die Gleichung

$$\frac{d^2 p}{dt^2} + \frac{C}{M} p = \frac{q^2}{M} E_{\text{lok}}. \quad (15.37)$$

Für den elektronischen Teil, der durch die Verschiebung der Elektronenhülle auf Grund des lokalen Feldes verursacht wird, gilt dann

$$P = N(\alpha_{\text{el}}^+ + \alpha_{\text{el}}^-) E_{\text{lok}} = N \cdot \alpha_{\text{el}} \cdot E_{\text{lok}}, \quad (15.38)$$

wobei α_{el}^+ und α_{el}^- die elektronischen Polarisierbarkeiten der positiven bzw. negativen Ionen sind und

$$\alpha_{\text{el}} = \alpha_{\text{el}}^+ + \alpha_{\text{el}}^-. \quad (15.39)$$

Für den ionischen Anteil zur Polarisation, der durch die Verschiebung der positiven gegen die negativen Ionen entsteht, erhalten wir

$$P_{\text{ion}} = N \cdot q \cdot \xi. \quad (15.40)$$

Weil jedes einzelne Ionenpaar den Beitrag

$$p = q \cdot (\xi_1 - \xi_2) = q \cdot \xi$$

zum induzierten Dipolmoment (zusätzlich zu einem eventuell vorhandenen permanenten Dipolmoment in der Ruhelage $\xi = 0$) liefert.

Die Gesamtpolarisation eines Ionenkristalls ist damit

$$P_{\text{total}} = N(\alpha_{\text{el}} E_{\text{lok}} + q \xi). \quad (15.41)$$

Die gesamte Polarisation eines Ionenkristalls ist die Summe aus elektronischer und ionischer Polarisation.

Die optischen Gitterschwingungen können als transversale oder longitudinale Schwingungen auftreten (Abschn. 12.1), sodass die Polarisation entweder in Ausbreitungsrichtung der Welle (Abb. 15.12a) oder senkrecht dazu (Abb. 15.12b) zeigt.

Betrachten wir eine dünne Scheibe in unserem Kristall, deren Dicke klein ist gegen die Wellenlänge λ , so zeigt die

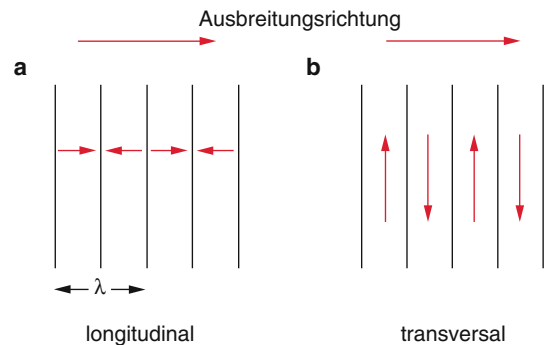


Abbildung 15.12 a Longitudinale und b transversale optische Gitterschwingungen in einem Ionenkristall

Polarisation der longitudinalen optischen Welle senkrecht zur Scheibenebene (Abb. 15.4). Das lokale elektrische Feld ist dann (siehe Abschn. 15.1)

$$\mathbf{E}_{\text{lok}} = -\frac{2}{3\varepsilon_0}\mathbf{P}, \quad (15.42)$$

woraus wir mit (15.41) erhalten:

$$\mathbf{E}_{\text{lok}} = -\frac{2}{3\varepsilon_0}N(\alpha_{\text{el}}\mathbf{E}_{\text{lok}} + q\boldsymbol{\xi}). \quad (15.43)$$

Aus (15.37) erhalten wir für den statischen Fall ($d^2p/dt^2 = 0$) mit $\omega_0^2 = C/M$ das ionische statische induzierte Dipolmoment $\mathbf{p} = q^2/(\omega_0^2 M)\mathbf{E}_{\text{lok}}$. Andererseits ist

$$\mathbf{p}_{\text{ion}} = q \cdot \boldsymbol{\xi} = \alpha_{\text{ion}}(0) \cdot \mathbf{E}_{\text{lok}}, \quad (15.44)$$

woraus für $\alpha_{\text{ion}}(0)$ und \mathbf{E}_{lok} folgt:

$$\alpha_{\text{ion}}(0) = \frac{q^2}{M\omega_0^2}; \quad \mathbf{E}_{\text{lok}} = \frac{M\omega_0^2}{q}\boldsymbol{\xi}. \quad (15.45)$$

Ersetzen wir in (15.43) $q \cdot \boldsymbol{\xi}$ durch

$$\alpha_{\text{ion}}(0) \cdot \mathbf{E}_{\text{lok}} = \alpha_{\text{ion}}(0) \frac{M\omega_0^2}{q}\boldsymbol{\xi}, \quad (15.46)$$

so erhalten wir für das lokale Feld in (15.43)

$$\mathbf{E}_{\text{lok}} = -\frac{M\omega_0^2}{q} \frac{\frac{2}{3\varepsilon_0}N \cdot \alpha_{\text{ion}}(0)}{1 + \frac{2}{3\varepsilon_0}N\alpha_{\text{el}}} \cdot \boldsymbol{\xi}. \quad (15.47)$$

Setzt man diesen Ausdruck in die Bewegungsgleichung (15.37) ein, so erhält man statt der Eigenfrequenz ω_0 für die longitudinale Schwingung der Ionen die Frequenz

$$\omega_L = \omega_0 \sqrt{1 + \frac{(\frac{2}{3}\varepsilon_0)N \cdot \alpha_{\text{ion}}(0)}{1 + (\frac{2}{3}\varepsilon_0)N\alpha_{\text{el}}}}, \quad (15.48)$$

die durch das lokale Feld gegenüber der ungestörten Eigenfrequenz ω_0 verschoben ist. Durch eine elektromagnetische Welle können nur transversale Schwingungen angeregt werden, bei denen das lokale Feld durch

$$\mathbf{E}_{\text{lok}} = +\frac{1}{3\varepsilon_0}\mathbf{P} \quad (15.49)$$

gegeben ist (siehe Aufgabe 15.3).

Dann erhält man für die Eigenfrequenz der transversalen Schwingung

$$\omega_T = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{(\frac{1}{3}\varepsilon_0)N \cdot \alpha_{\text{ion}}(0)}{1 - (\frac{1}{3}\varepsilon_0)N\alpha_{\text{el}}}}. \quad (15.50)$$

Setzen wir in der Relation (15.12a) zwischen Dielektrizitätskonstante ε und Polarisierbarkeit α den Wert $\alpha = \alpha_{\text{el}} + \alpha_{\text{ion}}$, so lässt sich der Quotient ω_L^2/ω_T^2 durch ε ausdrücken und man erhält:

$$\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\omega)}, \quad (15.51)$$

wobei $\varepsilon(0)$ die statische Dielektrizitätskonstante ist, während $\varepsilon(\omega)$ die Dielektrizitätskonstante bei der Frequenz ω angibt.

Wir können nach diesen Überlegungen jetzt die optischen Eigenschaften von Ionenkristallen diskutieren:

Setzen wir in die Bewegungsgleichung (15.37) für die Ionenschwingung die transversale Schwingungsfrequenz ω_T (15.50) ein und berücksichtigen, dass das lokale Feld

$$\mathbf{E}_{\text{lok}} = \frac{\mathbf{E}_{\text{diel}}}{1 - (\frac{1}{3\varepsilon_0})N\alpha_{\text{el}}} + \frac{M\omega_0^2}{q} \frac{(\frac{1}{3})N\alpha_{\text{ion}}(0)}{1 - (\frac{1}{3\varepsilon_0})N\alpha_{\text{el}}} \quad (15.52)$$

durch die Summe aus dem lokalen Feld (15.9) der elektronischen Polarisation und dem durch die transversale Ionenschwingung erzeugten Feld (15.47) entsteht, dann ergibt die Lösung der Schwingungsgleichung den Zusammenhang zwischen der Schwingungsamplitude ξ und dem elektrischen Feld E_{diel}

$$\xi = \frac{q}{M} \frac{E_{\text{diel}}}{1 - (\frac{1}{3\varepsilon_0})N\alpha_{\text{el}}(0)(\omega_T^2 - \omega^2)}. \quad (15.53)$$

Für die ionische Suszeptibilität gilt wegen $\mathbf{P} = \varepsilon_0\chi\mathbf{E}_{\text{diel}}$

$$\begin{aligned} \chi_{\text{ion}} &= \frac{Nq}{\varepsilon_0 E_{\text{diel}}} \xi \\ &= \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 M} \frac{1}{1 - (\frac{1}{3}\varepsilon_0)N\alpha_{\text{el}}(0)(\omega_T^2 - \omega^2)}. \end{aligned} \quad (15.54)$$

Die dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi_{\text{el}}(\omega) + \chi_{\text{ion}}(\omega) \quad (15.55)$$

setzt sich additiv aus dem elektronischen und ionischen Anteil zusammen.

Setzt man hier für χ_{el} den Ausdruck (15.12a) ein und für χ_{ion} (15.54), so ergibt sich nach einiger Rechnung

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\omega_s) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\omega_s)}{1 - (\omega/\omega_T)^2}, \quad (15.56)$$

wobei $\varepsilon(\omega_s) = \varepsilon(\infty)$ die Dielektrizitätskonstante bei optischen Frequenzen im Sichtbaren ist.

Mit der Relation (15.51) lässt sich dies umformen in

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\omega_s) \cdot \frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2}. \quad (15.57)$$

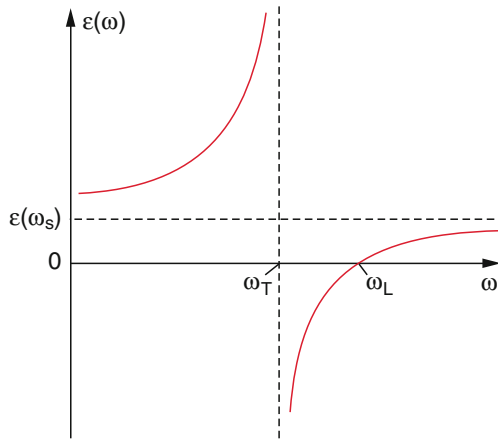


Abbildung 15.13 Frequenzverlauf der dielektrischen Funktion $\varepsilon(\omega)$ in Ionenkristallen

Man sieht daraus, dass $\varepsilon(\omega)$ null wird für $\omega = \omega_L$, eine Singularität besitzt für $\omega = \omega_T$ (Abb. 15.13) und negative Werte annimmt für $\omega_T < \omega < \omega_L$.

Bisher haben wir die Dämpfung bei der Schwingung der Ionen vernachlässigt. Sie kann berücksichtigt werden durch Einführung eines Terms $-\gamma_{\text{ion}} \cdot dp/dt$ auf der linken Seite von (15.37) analog zu (15.25). Man erhält dann für die Gesamtpolarisation eines Ionenkristalls

$$\alpha(\omega) = \alpha_+^{\text{el}} + \alpha_-^{\text{el}} + \frac{q^2}{M} \frac{\omega_T^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}{(\omega_T^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}$$

und damit für die dielektrische Funktion $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= (1 + N \cdot \alpha(\omega))\varepsilon_0 \\ &= \varepsilon_0(1 + N\alpha_+^{\text{el}} + N\alpha_-^{\text{el}}) \\ &\quad + \frac{Nq^2\varepsilon_0}{M} \frac{\omega_T^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}{(\omega_T^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}, \end{aligned}$$

wobei N die Zahl der Ionenpaare pro Volumeneinheit ist. Für den Realteil von ε erhält man dann bei Berücksichtigung der Dämpfung statt (15.56)

$$\begin{aligned} \varepsilon'(\omega) &= [\varepsilon(\omega_s) + \varepsilon(0) - \varepsilon(\omega_s'')] \\ &\quad \cdot \frac{(\omega_T^2 - \omega^2)\omega_T^2}{(\omega_T^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}. \end{aligned} \quad (15.58)$$

Wegen $n = \sqrt{\varepsilon}$ hat ein negativer Wert von ε einen imaginären Wert der komplexen Brechzahl $n = n' - i\kappa$ zur Folge, d. h. es gilt: $n' = 0$ und $\kappa \neq 0$. Dies bedeutet, dass das Reflexionsvermögen R bei senkrechtem Einfall der Lichtwelle, das nach Bd. 2, Abschn. 8.5 durch

$$R = \frac{(n' - 1)^2 + \kappa^2}{(n' + 1)^2 + \kappa^2} \quad (15.59)$$

gegeben ist, für $n' = 0$ $R = 1$ wird.

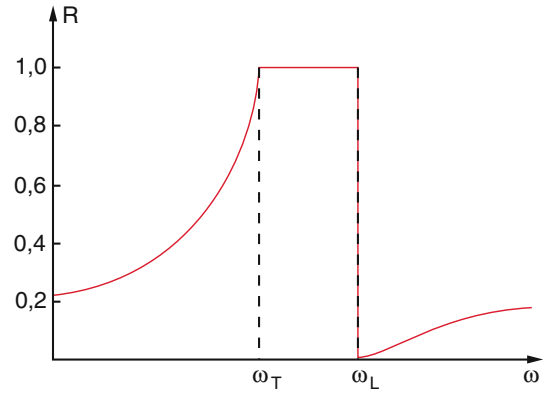


Abbildung 15.14 Reflexionsvermögen eines Ionenkristalls in der Umgebung der transversalen und longitudinalen Ionenschwingungen

Für $\omega_T < \omega < \omega_L$ wird die gesamte Leistung der einfallenden Welle vollständig reflektiert (Abb. 15.14).

15.3.3 Experimentelle Bestimmung der dielektrischen Funktion

Die in Abb. 15.10 dargestellte Methode der Messung von $\varepsilon(\omega)$ ist im Hochfrequenz- und Mikrowellenbereich bis zu Frequenzen $\omega < 10^{10} \text{ s}^{-1}$ möglich. Im infraroten und sichtbaren Gebiet müssen andere Methoden verwendet werden. Eine häufig benutzte Methode ist die in Abb. 15.15 dargestellte Ellipsometrie, bei der Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion gleichzeitig gemessen werden können.

Bei diesem Verfahren wird die Änderung der Polarisation von elliptisch polarisiertem einfallenden Licht bei der Reflexion an einer orientierten Probenoberfläche benutzt.

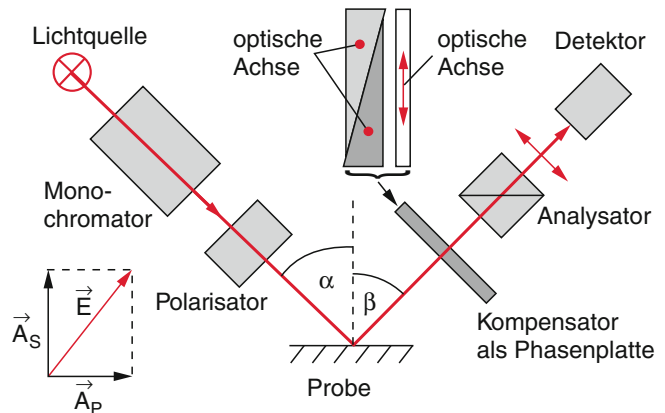


Abbildung 15.15 Schematische Darstellung der Ellipsometrie

Die Strahlung einer monochromatischen Lichtquelle (z. B. eines Lasers oder einer Kontinuumsquelle, die durch einen Monochromator geschickt wird), durchläuft einen Polarisator P (z. B. ein Glan-Thompson-Prisma, siehe Bd. 2, Abschn. 8.7.3) und trifft dann unter dem Winkel α gegen die Flächennormale auf die Oberfläche. Nach den Fresnelformeln (Bd. 2, Abschn. 8.5.3) hängen Amplitude und Phase der reflektierten Welle ab von der Polarisation der einfallenden Welle, vom Einfallswinkel α und vom Brechungsindex der Probe.

Der Polarisationszustand des reflektierten Lichtes wird mit einer Phasenplatte als Kompensator, der die bei der Reflexion auftretende Phasenverschiebung kompensieren kann, und mit einem drehbaren Polarisationsanalysator A bestimmt, hinter dem der Detektor D steht. Für den Reflexionskoeffizienten

$$\varrho = A_r/A_0 \quad \text{mit} \quad |\varrho|^2 = I_R/I_0 \quad (15.60)$$

als Verhältnis von reflektierter zu einfallender Amplitude, ergibt sich für die senkrecht zur Einfallsebene polarisierte Komponente ϱ_s bzw. parallele Komponente ϱ_p

$$\begin{aligned} \varrho_s &= -\frac{\sin(\alpha - \beta)}{\sin(\alpha + \beta)} e^{i\varphi_1}; \\ \varrho_p &= -\frac{\tan(\alpha - \beta)}{\tan(\alpha + \beta)} e^{i\varphi_2}, \end{aligned} \quad (15.61)$$

wobei der Brechungswinkel β ($\sin \beta = \sin \alpha/n$) und die Phasenverschiebungen φ_1 und φ_2 vom komplexen Brechungsindex $n = n' - i\kappa$ abhängen. Da n' und κ nach (15.34) mit Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion ε/ω zusammenhängen, lassen sich n' und κ und damit Dispersion und Absorption durch Messung von ϱ_s , ϱ_p und $\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$ bestimmen.

Bezeichnet man mit $r = \varrho_p/\varrho_s$ das Verhältnis der komplexen Reflexionskoeffizienten, so ergibt sich die komplexe dielektrische Funktion

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon' + i\varepsilon'' \\ &= \sin^2 \alpha \left[1 + \tan^2 \alpha \left(\frac{1-r}{1+r} \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (15.62)$$

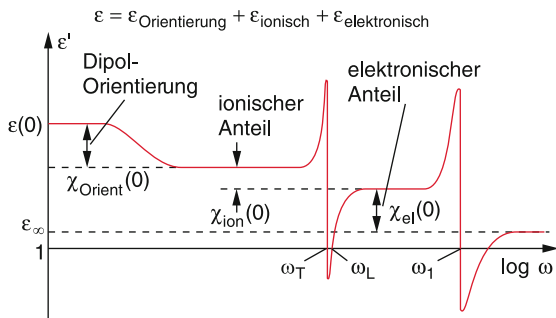


Abbildung 15.16 Schematische Frequenzabhängigkeit des Realteils von $\varepsilon(\omega)$ für einen paraelektrischen Kristall

In Abb. 15.16 ist der Verlauf von $\varepsilon(\omega)$ und der Beitrag der verschiedenen Effekte noch einmal zusammenfassend dargestellt. Dabei wurde nur jeweils eine Resonanz der Ionenschwingung und der elektronischen Anregung berücksichtigt.

15.4 Optische Eigenschaften von Halbleitern

Bei Halbleitern tragen verschiedene Prozesse zur Absorption von elektromagnetischer Strahlung bei. Da sind einmal die Interbandübergänge, bei denen ein Elektron vom Valenzband in das unbesetzte Leitungsband angeregt wird. Außerdem gibt es Absorption durch Fremdatome (z. B. Donatoren) oder durch lokalisierte Fehlstellen im Kristall.

15.4.1 Interbandübergänge

Die Übergangswahrscheinlichkeit und damit auch der Absorptionskoeffizient für Interbandübergänge hängt ab von der Zustandsdichte $D(E)$ in den Bändern und von der Änderung Δk des Wellenvektors beim Übergang.

Bei direkten Übergängen (Abb. 15.17a) sind senkrechte Übergänge im $E(k)$ -Diagramm möglich, bei denen der Wellenvektor erhalten bleibt.

Sind die Bandminima gegeneinander verschoben, so sind bei kleinen Photonenergien nur indirekte Bandübergänge möglich (Abb. 15.17b), bei denen sich der Wellenvektor um Δk ändert. Da insgesamt der Impuls erhalten bleibt, müssen bei solchen indirekten Bandübergängen Phononen mit den passenden Wellenvektoren $k_{\text{phon}} = \Delta k$ angeregt werden. Deshalb sind

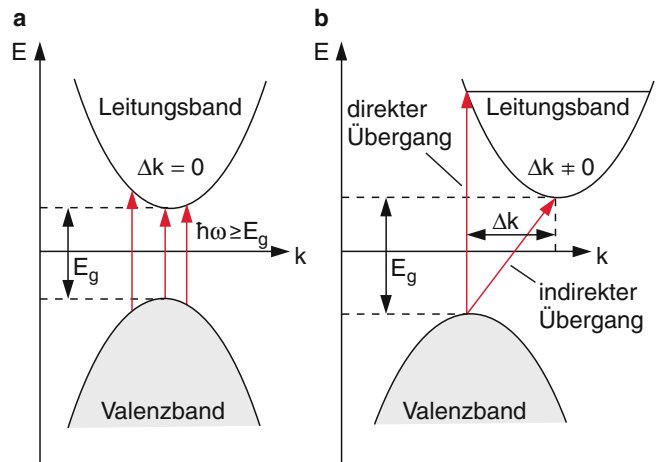


Abbildung 15.17 Zur Illustration von direkten (a) und indirekten (a) Bandübergängen

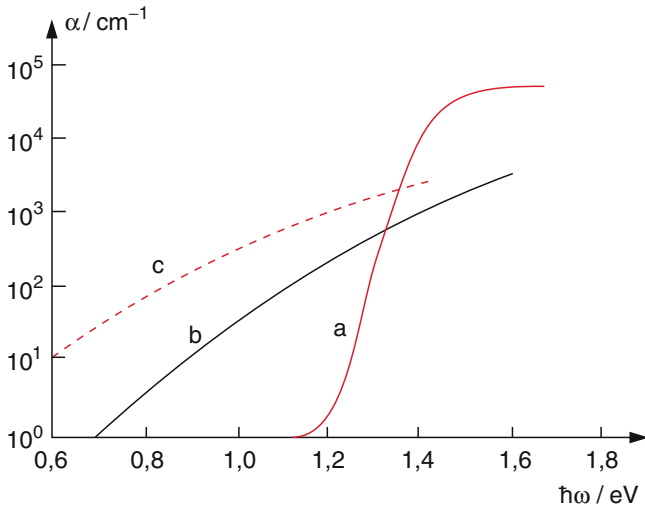


Abbildung 15.18 Absorptionskoeffizienten $\alpha(\omega)$ für (a) GaAs (direkter Bandübergang), (b) kristallines Silizium (indirekter Bandübergang) und (c) amorphes Silizium mit Zuständen in der Bandlücke

indirekte Bandübergänge unwahrscheinlich, d. h. der Absorptionskoeffizient ist klein.

In Abb. 15.18 sind die Absorptionskoeffizienten $\alpha(\omega)$ für Galliumarsenid (direkter Bandübergang), kristallines Silizium (indirekter Bandübergang) und für amorphes Silizium miteinander verglichen. Bei letzterem gibt es wegen der fehlenden Fernordnung auch innerhalb der Bandlücke Energiezustände, sodass die Absorption bereits bei kleineren Photonenenergien einsetzt. Man erkennt jedoch deutlich den kleinen und mit ω langsamer ansteigenden Absorptionskoeffizienten bei den indirekten Bandübergängen.

Abbildung 15.19 zeigt Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion $\epsilon(\omega)$ von GaAs gemessen mit der Ellipsometriemethode. Die einfallende Welle dringt bis auf eine Tiefe $\Delta z = 1/\alpha$ in das Medium ein. Für direkte Halbleiter ist $\alpha \approx 10^4\text{--}10^6\text{ cm}^{-1}$

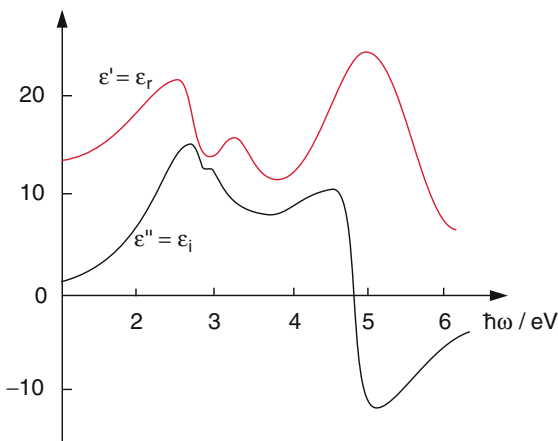


Abbildung 15.19 Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion $\epsilon(\omega)$ für GaAs-Halbleiter

(siehe Abb. 15.18), sodass die Eindringtiefe etwa 10–1000 nm beträgt. Deshalb sind Reflexionsmethoden, wie die Ellipsometrie, im Allgemeinen messtechnisch besser als Transmissionsmessungen.

15.4.2 Dotierte Halbleiter

Bei dotierten Halbleitern (siehe Abschn. 14.2) treten zusätzliche Energieniveaus innerhalb der Bandlücke auf: Bei n-dotierten Halbleitern sind dies die Donatorenniveaus dicht unterhalb der Unterkante des Leitungsbandes und bei p-dotierten die Akzeptorniveaus dicht oberhalb der Oberkante des Valenzbandes (Abb. 14.13 und 14.14). Sie führen zu neuen Absorptionsmöglichkeiten. Bei n-dotierten Halbleitern liegen die zusätzlichen Anteile im mittleren Infrarot bei Photonenenergien von 10–100 meV, bei p-dotierten Halbleitern wird die Absorptionskante der reinen Halbleiter um die Energie $\Delta E = E_a$ der Akzeptorniveaus herabgesetzt.

Für eine ausführliche Darstellung siehe [5].

15.4.3 Exzitonen

Bisher haben wir die Interbandabsorption als Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband ins Leitungsband beschrieben (Einelektronen-Näherung). Wir wollen jetzt zusätzlich die elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem negativen angeregten Elektron und dem durch die Anregung entstandenen positiven Loch im Valenzband berücksichtigen. Ein solches Elektron-Loch-Paar bezeichnet man als **Exziton**. Die Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch hängt vom räumlichen Abstand zwischen beiden ab.

In ionischen Kristallen sind beide Partner stark gebunden und halten sich typischerweise beide in derselben Einheitszelle oder zumindest in direkten Nachbarzellen auf. Solche Elektron-Loch-Paare heißen **Frenkel-Exzitonen**.

In den meisten Halbleitern wird die Coulombwechselwirkung abgeschirmt durch die Valenzelektronen mit ihrer relativ großen Polarisierbarkeit, die zu einer großen Dielektrizitätskonstante führt. Die Wechselwirkung ist deshalb schwach, der räumliche Abstand zwischen Elektron und Loch ist wesentlich größer und kann sich über mehrere Einheitszellen erstrecken. In solchen Fällen spricht man von **Wannier-Mott-Exzitonen**.

Die Energieniveaus solcher Wannier-Exzitonen lassen sich analog zu denen des Wasserstoffatoms (siehe Abschn. 3.4) berechnen, wenn wir die effektiven Massen m_e^* des Elektrons im Leitungsband und m_h^* des Loches im Valenzband einführen. Es gibt, wie im H-Atom, gebundene Zustände mit Hauptquantenzahlen n und Bahndrehimpulsquantenzahlen l , in denen das Exziton als gebundenes Elektron-Loch-Paar existiert, deren Energien unterhalb der Unterkante des Leitungsbandes liegen (Abb. 15.20). Da sich das Exziton im Kristall bewegen kann, ist

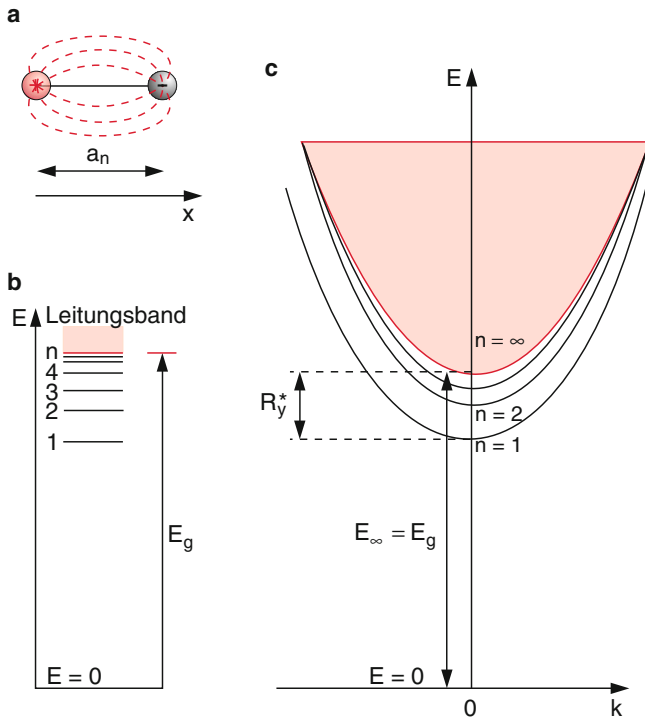


Abbildung 15.20 Energieniveaus von Exzitonen **a** Illustration der Coulombanziehung zwischen Elektron und Loch; **b** eindimensionale Darstellung der Rydbergzustände; **c** Darstellung im k -Raum

die Translationsenergie seines Schwerpunktes $E_{\text{kin}} = \hbar^2 k^2 / 2M$ mit $M = m_e^* + m_h^*$ und die Gesamtenergien der gebundenen Niveaus

$$E_{n,l,k} = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2M} - R_y^* \cdot \frac{1}{n^2} \quad (15.63)$$

hängen deshalb von der Wellenzahl k ab.

Die effektive Rydbergkonstante ist

$$R_y^* = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 (4\pi\epsilon \cdot \epsilon_0)^2} = \frac{\mu}{m_e \epsilon^2} \cdot 13,6 \text{ eV}, \quad (15.64)$$

wobei $\mu = m_e^* \cdot m_h^* / (m_e^* + m_h^*)$ die reduzierte Masse des Elektron-Loch-Paares ist.

Der mittlere Abstand zwischen Elektron und Loch (Exzitonenradius) wird dann analog zum Bohr'schen Modell

$$\begin{aligned} a_{\text{exc}}(n) &= \frac{\epsilon \cdot m_e}{\mu} \cdot \frac{4\pi\hbar^2 \epsilon_0}{m_e e^2} n^2 \\ &= \frac{\epsilon \cdot m_e}{\mu} n^2 a_0, \end{aligned} \quad (15.65)$$

wobei $a_0 = 5,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}$ der Bohr'sche Radius beim H-Atom ist.

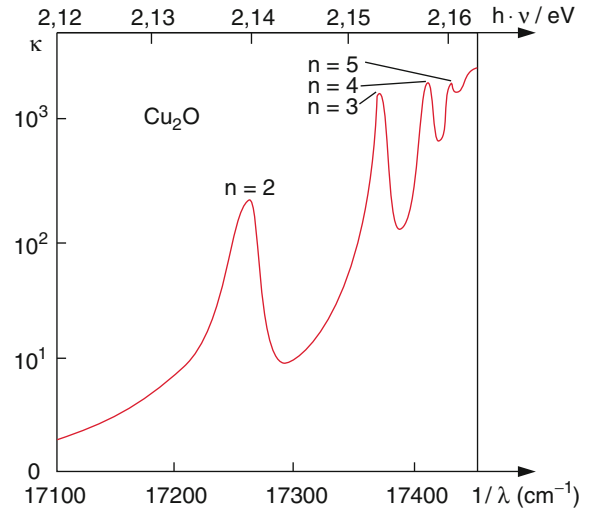


Abbildung 15.21 Exzitonenabsorption in Cu_2O [6]

Beispiel

$$n = 3,6 \Rightarrow \epsilon = n^2 \approx 13; \mu = 0,6m_e \Rightarrow$$

$$R_y^* = \frac{0,6}{169} \cdot 13,6 \text{ eV} = 0,048 \text{ eV},$$

$$E_n = -\frac{R_y^*}{n^2} = -\frac{0,048}{n^2} \text{ eV},$$

$$a_n = \frac{13}{0,6} n^2 \cdot a_0 = 11,5 \cdot n^2 [\text{\AA}].$$

Schon für $n = 3$ ist der Abstand $a \approx 10 \text{ nm}$ weit größer als der Gitterabstand. Das Exziton erstreckt sich also über viele Gitteratome. Die Absorption durch Exzitonen führt zu zusätzlichen Absorptionsmaxima, die bei Halbleitern bei Photonenenergien von 20 meV ($\lambda = 60 \mu\text{m}$) bis zu 1 eV ($\lambda = 1,2 \mu\text{m}$) liegen. Bei Frenkel-Exzitonen sind die Bindungsenergien höher und liegen bei einigen eV (Abb. 15.21). Wegen der Abhängigkeit $E(k)$ der Energieniveaus gibt es keine schwachen Absorptionslinien wie beim H-Atom, sondern verbreiterte Maxima.

15.5 Störstellen und Farbzentren

Jeder Kristall enthält Defekte in seinem idealerweise perfekten Gitteraufbau (siehe Abschn. 11.5), deren Dichte, je nach der Qualität des Kristalls, zwischen 10^{14} – 10^{17} cm^{-3} liegt. Dies können z. B. Punktdefekte sein, wo ein Fremdatom auf einem regulären Gitterplatz sitzt und dort ein Kristallatom ersetzt, Fehlstellen, wo ein Gitterplatz frei bleibt oder Atome, die auf Zwischengitterplätzen sitzen. Oft lässt man gezielt Fremdatome in den Kristall eindiffundieren, die dann an Gitter- oder Zwischengitterplätzen so genannte Störstellen bilden (dotierte Halbleiter, siehe Abschn. 14.2).

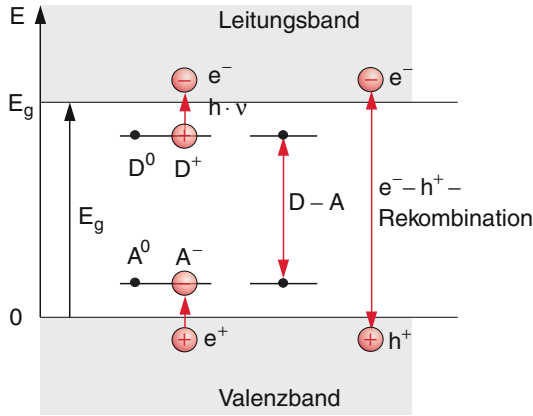


Abbildung 15.22 Verschiedene Prozesse, die in einem Störstellenhalbleiter zur Absorption oder Emission von Photonen beitragen können

Solche Störstellen können durch Absorption von Photonen angeregt werden und deshalb zum Absorptions- oder auch Emissionsspektrum eines Festkörpers beitragen (Abb. 15.22). So führt z. B. die Absorption von infraroten Photonen durch Donatoratome zur Ionisation der Donatoren und zur Erhöhung der Elektronendichte im Leitungsband.

Analog zu den Exzitonen lassen sich die Energieniveaus solcher Störstellen in der Einelektronennäherung durch ein wasserstoffähnliches Modell beschreiben, sodass wir, wie in (15.63) für die Bindungsenergien die Werte

$$E_n^D = R_y^* \cdot \frac{m_e^*}{m_e \epsilon^2} \frac{1}{n^2} \quad (15.66a)$$

$$E_n^A = R_y^* \cdot \frac{m_h^*}{m_e \epsilon^2} \frac{1}{n^2} \quad (15.66b)$$

erhalten, wobei m_e^* , m_h^* wieder die effektiven Massen (siehe Abschn. 14.1.2) sind. Da die Störstellen lokalisiert sind, fällt der Term für die kinetische Schwerpunktsenergie in (15.63) fort.

In Ionenkristallen spielen Farbzentren eine wichtige Rolle. Dies sind Fehlstellen, in denen ein Elektron eingefangen ist (Abb. 15.23) (F-Zentren), das dann in einem dreidimensionalen Potential gebunden ist und entsprechende diskrete Energieniveaus besitzt. Übergänge zwischen diesen Niveaus führen zur Absorption von Licht. Daher erscheinen z. B. Alkali-Halogenidkristalle (wie NaCl, KBr etc.), die ohne Störstellen farblos sind, weil sie erst im ultravioletten Bereich absorbieren,

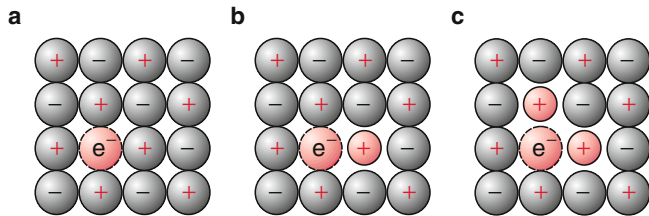


Abbildung 15.23 Farbzentrenkristalle a F-Zentren b F_A -Zentren c F_B -Zentren

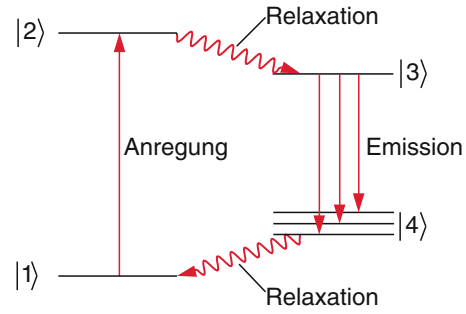


Abbildung 15.24 Energieniveauschema zur Anregung und Emission von Farbzentrenkristallen

mit solchen Fehlstellen farbig. Deshalb werden diese Störstellen auch Farbzentren genannt [7].

Solche Fehlstellen lassen sich z. B. durch Röntgenbestrahlung des Kristalls erzeugen. Die Übergangswahrscheinlichkeit für Übergänge zwischen den Energieniveaus solcher einfacher F-Zentren ist relativ klein. Man kann sie erheblich vergrößern, wenn man zusätzlich Fremdatome einbaut. Befindet sich nur ein Fremdatom (z. B. ein Li^+ -Ion auf einem Gitterplatz des NaCl-Gitters benachbart zur Fehlstelle (Abb. 15.23b), so spricht man von F_A -Zentren, befinden sich zwei Fremdatome in der nächsten Umgebung der Fehlstelle (Abb. 15.23c), so heißen die entsprechenden Farbzentren F_B -Zentren.

Der physikalisch interessante Aspekt solcher Farbzentren ist der folgende: Bei der Anregung höherer Energiezustände der Fehlstelle führt die räumlich veränderte Ladungsverteilung zu einer Umordnung der räumlichen Gitterstruktur in der Umgebung der Fehlstelle. Der angeregte Zustand kann durch Photonenemission wieder in tiefere Zustände übergehen, die aber wegen der Änderung der Gitterstruktur energetisch höher liegt als der Ausgangszustand und deshalb nicht besetzt sind. Erst nach der Photonenemission relaxiert das Gitter zurück in den energetisch tieferen Zustand (Abb. 15.24). Ein solches Vier-niveausystem ist ein idealer Kandidat für die Realisierung eines durchstimmbaren Farbzentrenlasers, weil die unteren Niveaus des Laserüberganges unbesetzt sind und man daher leichter eine Besetzungsinversion erreichen kann (siehe Kap. 8). Die

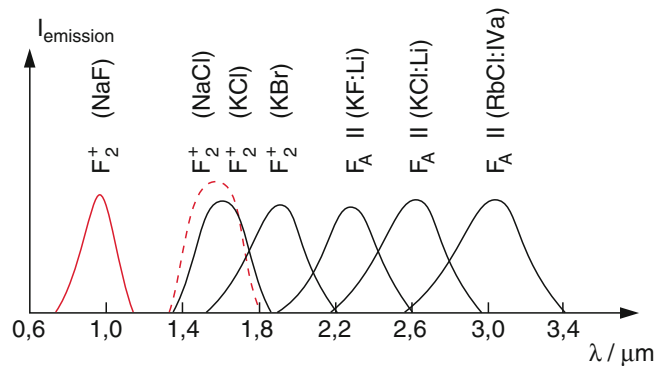


Abbildung 15.25 Emissionsbereiche verschiedener Farbzentrenkristalle

Emission ist spektral breitbandig, weil die unteren Laserniveaus durch die vielen Schwingungsmoden des Kristalls verbreitert sind. Deshalb kann man, wie beim Farbstofflaser (siehe Abschn. 8.4.3), mithilfe wellenlängenselektierender Elemente im Laserresonator die Laserwellenlänge über weite Bereiche

durchstimmen. In Abb. 15.25 sind für verschiedene Farbzentrenkristalle die Abstimmbereiche dargestellt. Man sieht daraus, dass Farbzentrenlaser Emission im nahen Infrarot liefern und deshalb eine Erweiterung des Spektralbereiches bieten gegenüber Farbstofflasern, die nur von 0,3–1 μm emittieren.

Zusammenfassung

- Das lokale elektrische Feld am Ort eines Atoms im dielektrischen Festkörper entsteht durch die Überlagerung des von außen angelegten Feldes mit dem durch alle permanenten und induzierten Dipole des Festkörpers erzeugten Feld.
- Dieses Dipolfeld lässt sich aufteilen in einen Anteil, der von den Polarisationsladungen auf der Oberfläche und auf der Innenseite einer fiktiven Hohlkugel im Innern erzeugt wird, plus dem Anteil, der von den Dipolmomenten im Inneren der Hohlkugel stammt. Nur dieser letzte Anteil hängt von der Symmetrie des Kristalls ab.
- Bei Festkörpern mit permanenten Dipolen tritt im äußeren Feld eine Orientierungspolarisation auf, die von der Feldstärke E des äußeren Feldes und der Temperatur T abhängt.
- Eine auf den Festkörper einfallende elektromagnetische Welle bewirkt, abhängig von ihrer Frequenz ω ,
 - eine elektronische Polarisation, bei der die Elektronenhülle verformt wird,
 - in Ionenkristallen eine ionische Polarisation, bei der entgegengesetzt geladene Ionen gegeneinander verschoben werden,
 - in Festkörpern mit permanenten elektrischen Dipolen eine Orientierungspolarisation.
- Die Relaxationszeiten dieser verschiedenen Anteile hängen ab von den dabei bewegten Massen und den Rückstellkräften.
- Die komplexe dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega) = \varepsilon' + i \cdot \varepsilon''$ gibt den Frequenzverlauf von Brechungsindex und Absorptions-

koeffizient an. Es gilt:

$$\begin{aligned}\varepsilon' &= n'^2 - \kappa^2 \\ \varepsilon'' &= -2n'\kappa\end{aligned}$$

wobei n' der Realteil des Brechungsindex und $\kappa = \frac{\lambda}{4\pi} \cdot \alpha$ proportional zum Absorptionskoeffizienten ist.

- Bei Ionenkristallen gibt es transversale und longitudinale optische Gitterschwingungen.
- Im Frequenzbereich $\omega_T < \omega < \omega_L$ wird $\varepsilon(\omega) < 0$, damit wird der Brechungsindex rein imaginär. Das Reflexionsvermögen wird in diesem Bereich $R = 1$, d. h. die einfallende Strahlung wird vollständig reflektiert.
- In Halbleitern tragen zur Absorption einfallender elektromagnetischer Wellen folgende Prozesse bei
 - Interbandübergänge, bei denen Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband angehoben werden. Es gibt direkte ($\Delta K = 0$) und indirekte ($\Delta K \neq 0$) Bandübergänge. Die letzteren zeigen kleinere Absorption.
 - Anregung von Exzitonen. Dies sind lokalisierte Elektron-Loch-Paare, bei denen die Coulombanziehung groß genug ist, um eine lokale Trennung zu verhindern.
- Störstellen in Festkörpern können zu zusätzlicher Absorption in dielektrischen Medien oder in Ionenkristallen führen. Solche Störstellen sind z. B. Farbzentren in Alkali-Halogenid-Kristallen, bei denen ein Elektron in einer Gitterleerstelle eingefangen wird.

Aufgaben

15.1 Man berechne für eine dielektrische Kugel mit der relativen Dielektrizitätskonstante ε im homogenen äußeren Feld \mathbf{E}_a das Polarisationsfeld \mathbf{E}_p , das Lorentzfeld \mathbf{E}_L und die Polarisierbarkeit α .

15.2 Zeigen Sie, dass in einem einfach kubischen Kristall das innere Feld E_i gleich null ist.

15.3 Eine elektromagnetische Welle mit der Wellenlänge $\lambda = 260 \mu\text{m}$ fällt senkrecht auf eine CdS-Probe mit der Dicke $d = 10 \mu\text{m}$, dem Brechungsindex $n' = 11,7$ und dem Extinktionskoeffizienten $\kappa = 8,5$.

Man berechne

- Wellenlänge λ und Phasengeschwindigkeit in der Probe,
- den reflektierten, transmittierten und absorbierten Anteil der Intensität,
- Real- und Imaginärteil der Suszeptibilität χ .

15.4 Wie groß sind Real- und Imaginärteil der ionischen Polarisierbarkeit in einem NaCl-Ionen-Kristall (Die Dichte der Ionenpaare ist $N = 2 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ und für ein Ionenpaar ist $M = 2,3 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ und $\omega_T = 3,1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$) bei einer Dämpfungskonstante $\gamma = 6 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ für $\omega = 0$; $\omega = \omega_T/10$; $\omega = 0,9 \omega_T$; $\omega = \omega_T$; $\omega = 10 \omega_T$? Der statische elektronische Anteil der Polarisation ist $\alpha_{el}^-(0) = 3,5 \cdot 10^{-40} \text{ A s} \cdot \text{m}^2/\text{V}$ und $\alpha_{el}^+(0) = 0,1 \alpha_{el}^-(0)$. Wie groß ist die Energiedissipation, wenn das lokale Feld $E_{\text{lok}} = 2 \cdot 10^4 \text{ V/m}$ bei $\omega = \omega_T$ ist?

15.5 Wie groß ist die Frequenzlücke $\Delta\omega = \omega_L - \omega_T$ in einem NaCl-Kristall mit $\varepsilon(0) = 5,8$, $\varepsilon(\omega_s) = 2,25$, $\omega_T = 3,1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$? Wie groß ist die Phasengeschwindigkeit bei $\omega < \omega_T$ und bei $\omega = \omega_s$ im sichtbaren Gebiet?

15.6 Eine 6 mm dicke Probe hat für eine Lichtwelle bei $\omega = 2,6 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ein Reflexionsvermögen von 0,3 bei senkrechtem Einfall, die transmittierte Intensität beträgt noch 0,4 der in die Probe eindringenden Intensität. Wie groß sind Extinktionskoeffizient κ , Brechungsindex n' , Real- und Imaginärteil des Brechungsindex $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$?

15.7 Wie groß ist das äußere Feld und das Feld im Dielektrikum in einem Plattenkondensator mit der Flächenladungsdichte $\pm\sigma = Q/A$ auf jeder der Platten bei einer relativen Dielektrizitätskonstante ε ?

15.8 Zwischen den Platten eines Kondensators mit Plattenabstand $d = d_1 + d_2$ befindet sich ein elektrisch nicht leitendes Dielektrikum mit der Dielektrizitätskonstante ε und der Dicke d_1 und eine zweite Schicht der Dicke d_2 eines Materials mit der elektrischen Leitfähigkeit σ und $\varepsilon = 0$. Zeigen Sie, dass die Kapazität des Kondensators die gleiche ist, als ob der Raum zwischen den Platten mit einem homogenen Medium der Dielektrizitätskonstante

$$\varepsilon^* = \frac{d_1 + d_2}{(d_1/\varepsilon_1) + \varepsilon_0 d_2 \omega / \sigma}$$

gefüllt wäre.

Literatur

- K. Kopitzki: Einführung in die Festkörperphysik, 2. Aufl., Kap. 4. Teubner, Stuttgart (1989)
Ch. Kittel: Einführung in die Festkörperphysik, 11. Aufl. Oldenbourg (1996)
- J.R. Christman: Festkörperphysik, 2. Aufl., Kap. 10. Oldenbourg, München (1995)
- J.N. Hodgson: Optical Absorption and Dispersion in Solids. Chapman & Hall, London (1970)
- H. Kuzmany: Festkörperspektroskopie. Springer, Berlin, Heidelberg (1990)
- C.F. Klingshirn: Semiconductor Optics. Springer, Berlin, Heidelberg (1995)
- P.W. Baumeister: Optical absorption of cuprous oxyde. Phys. Rev. **121**, 359 (1961)
- W.B. Fowler: Physics of Color Centers. Academic Press, New York (1968)