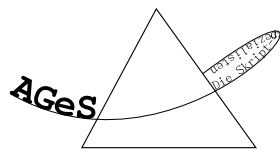


ANGEWANDTE PHYSIK

nach den Vorlesungen von Prof. Dr. Lukas M. Eng und Prof. Dr. Karl Leo
(Wintersemester 2009/10)

Herausgegeben von



Jeffrey Kelling
Felix Lemke
Stefan Majewsky
www.ages-skripte.org

Stand: 9. Juni 2010

Inhaltsverzeichnis

Vorwort (zuerst lesen)	4
0 Allgemeines	5
1 Dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$	6
1.1 Maxwell-Gleichungen, Polarisation	6
1.2 Wellengleichung im Vakuum bzw. in verlustfreien Medien	7
1.3 Wellengleichung im Medium	8
1.4 Elektromagnetische Wellen in verlustbehafteten Medien	9
2 Klassische Modelle für die dielektrische Funktion	11
2.1 Einführung und Motivation	11
2.2 Drude-Modell	11
2.3 Dielektrische Funktion für harmonische Oszillatoren	12
2.3.1 Verbreiterung der Spektrallinien	13
2.4 Beschreibung realer Festkörper. Mehrere Resonanzen	14
3 Das lokale Elektrische Feld \vec{E}_{lok} und die Polarisationskatastrophe	15
3.1 Das lokale elektrische Feld	15
3.2 Die Polarisationskatastrophe. Ferroelektrika	18
4 Kramers-Kronig-Beziehungen	22
4.1 Herleitung der Kramers-Kronig-Beziehungen	22
4.2 Ergänzung der Kramers-Kronig-Beziehungen um Summenregeln	24
5 Quantenmechanik der Absorption	26
5.1 Grundlagen	26
5.2 Berechnung der Absorption	28
6 Absorption in Festkörpern	29
6.1 Matricelemente und Impulserhaltung	29
6.2 Interbandübergänge in direkten Halbleitern	30
6.3 Absorption in indirekten Halbleitern	31
7 Der „Zoo“ der Quasiteilchen	32
7.1 Einführung der Quasiteilchen	32
7.2 Exzitonen	32
7.3 Phononen und Phonon-Polaritonen	33
7.4 Resonator-Polariton	35
7.5 Magnetooptische Effekte	36
8 Experimentelle Methoden zur Bestimmung von ε und α	37
8.1 Ellipsometrie	37

8.2	Absorptionsspektroskopie	39
8.3	Experimentelle Umsetzung, Apparaturen	40
8.4	Raman-Spektroskopie	41
9	Optische Eigenschaften von Metallen	43
9.1	Bemerkungen zu Nullstellen von $\varepsilon(\omega)$	43
9.2	Dielektrische Funktion von Metallen	43
9.3	Oberflächenplasmonen	44
9.4	Anregung von Oberflächenplasmonen	46
9.5	Feldverstärkung	47
9.6	Oberflächenplasmon in metallischen Nanopartikeln	48
9.6.1	Limitierung des Durchmessers des MNPs	48
10	Optische Nahfeldmikroskopie	50
10.1	Beugungslimit	50
10.2	Das Nahfeld einer Nanostruktur	51
10.3	Nahfelder messen: 4 Möglichkeiten (Babinet Prinzip)	51
10.3.1	Apertur-SNOM	52
10.3.2	Scattering-SNOM	52
10.4	Wechselwirkung Spitze-Probe im streuendem SNOM	52
10.5	Aufbau und Messmöglichkeiten, Probleme der S-SNOM	54
11	Materialien mit negativem Brechungsindex (NRM)	55
11.1	Allgemeine Theorie zu Metamaterialien	56
11.2	Potentielle Metamaterialien	57
11.2.1	Organische Kristalle	57
11.2.2	Kubisch oder uniaxial gyrotrope Materialien/Kristalle	57
11.2.3	Split-Ring-Resonatoren (SRR)	58
11.2.4	Phononische Kristalle	58
11.2.5	Mie-resonante Metamaterialien	58
11.3	Anwendungen von Metamaterialien	58
	Stichwortverzeichnis	60

Vorwort

Bevor Ihr beginnt, mit diesem Skript zu arbeiten, möchten wir Euch darauf hinweisen, dass dieses Skript weder den Besuch der Vorlesung noch das selbstständige Nacharbeiten des Stoffes ersetzt. Wer das nicht verstanden hat, bei dem kann die Benutzung des Skriptes für Probleme insbesondere im Verständnis des Stoffes sorgen.

Das liegt daran, dass das Skript nicht als vorgekauter Wissensspeicher zu verstehen ist. Das hier ist eine Abschrift des Inhaltes, den die Vorlesung zu vermitteln versucht. Nicht enthalten sind zum Beispiel mündliche Kommentare des Professoren, auch wenn diese im individuellen Falle oft erst den Groschen fallen lassen.

Gut geeignet ist das Skript einfach gesagt als Wissensstütze, also zum Beispiel zum schnellen Nachschlagen; außerdem zum Wiederholen früheren Stoffes, sofern ein ausreichendes Grundverständnis vorhanden ist. Nach diesen einleitenden Worten wünschen wir Euch viel Spaß bei der Arbeit mit diesem Skript und viel Erfolg beim Studium!

Die AGeS-Redaktion
www.ages-skripte.org

P.S. Wir suchen immer Helfer, die unsere Skripte um neue Inhalte erweitern, Fehler suchen, oder das Layout ansprechender gestalten wollen. Wenn Ihr Lust habt, meldet Euch über unsere Webseite.

0 Allgemeines

Das Ziel dieser Vorlesung ist die Untersuchung der Zusammenhänge zwischen elektronischen und optischen Eigenschaften von Festkörpern (d. h. sowohl des Atomgitters als auch des Elektronengases). Das Licht soll dabei sowohl klassisch (als elektromagnetische Anregung gemäß den Maxwell-Gleichungen) beschrieben werden, als auch über ein quantisiertes Lichtfeld bzw. quantenoptische Photonen. Auf der anderen Seite steht der Festkörper, den man mit verschiedenen, teils quantenmechanischen Modellen annähern kann. Da Festkörper (Metalle, Dielektrika, Ferromagnetika, Ferroelektrika) Licht polarisieren, können wir auch einfache Zeitabhängigkeiten untersuchen.

Zur Betrachtung führen wir die **Leitfähigkeit** $\sigma(\omega)$ und die **dielektrische Funktion** $\varepsilon(\omega)$ ein. Beide Größen können komplex sein, wobei der Imaginärteil Verluste beschreiben kann.

1 Dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$

1.1 Maxwell-Gleichungen. Polarisation

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \quad (1.1a)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1.1b)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (1.1c)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (1.1d)$$

Hierbei ist ρ die **Ladungsdichte** und \vec{D} die **dielektrische Verschiebung**. Der Term $\partial \vec{D} / \partial t$ in (1.1d) wird als **Verschiebungsstrom** bezeichnet. Aus der Gleichung (1.1c) folgt, dass keine magnetische Quellen (Monopole) existieren können. Aus (1.1d) folgt das **Ladungserhaltungsgesetz**:

$$\begin{aligned} \underbrace{\vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{H})}_{=0} &= \vec{\nabla} \cdot (\vec{j} + \vec{j}_v) \\ &= \vec{\nabla} \cdot \vec{j} + \frac{\partial}{\partial t} \underbrace{(\vec{\nabla} \cdot \vec{D})}_{=\rho} \\ \Rightarrow \vec{\nabla} \cdot \vec{j} &= -\frac{\partial \rho}{\partial t} \end{aligned}$$

Als Ergänzung zu den Maxwellgleichungen dienen die Materialgleichungen:

$$\vec{D} = \varepsilon \varepsilon_0 \cdot \vec{E} = \varepsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} \quad (1.1e)$$

$$\vec{B} = \mu \mu_0 \cdot \vec{H} \quad (1.1f)$$

Hierbei ist \vec{P} die **Polarisation**, welche sich aufteilt in mögliche remanente Anteile (Magnete, Dielektrika) und in induzierte Anteile (abhängig von der Polarisierbarkeit $\alpha_{ij} = \partial \vec{P}_i / \partial \vec{E}_j$). Die Konstanten sind wie folgt gegeben:

$$\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \frac{\text{As}}{\text{Vm}} \quad \text{und} \quad \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{Vs}}{\text{Am}}$$

Die Polarisation wird durch die **elektrische Suszeptibilität** χ quantisiert:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \cdot \vec{E} \quad \text{und} \quad \varepsilon = 1 + \chi$$

Diese Gleichung gilt aber nur in...

- *...linearen Medien* ($\vec{P} \sim \vec{E}$): Im nichtlinearen Fall muss man die Komponenten der Polarisation entwickeln.

$$\vec{P}_i = \varepsilon_0 \cdot (\chi_{ij}^{(1)} \cdot \vec{E}_j + \chi_{ijk}^{(2)} \cdot \vec{E}_j \vec{E}_k + \dots)$$

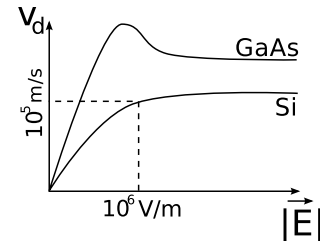
Im Allgemeinen ist χ also ein Tensor variabler Stufe.

- ...homogenen Medien ($\vec{P} \not\propto \vec{r}$)
- ...isotropen Medien (ε und χ sind skalar)
- ...nicht dispersiven Medien ($\vec{P}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \chi \cdot \vec{E}(\vec{r}, t)$)

Desweiteren wollen wir das **Ohmsche Gesetz** in folgender Form anwenden:

$$\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E} \quad \text{mit} \quad \sigma = n \cdot e \mu$$

Stromstärke und Magnetfeld sind über die **Leitfähigkeit** gekoppelt, die von der Elektronendichte n und der Beweglichkeit μ der Elektronen abhängt. In unseren Betrachtungen ist σ immer ein Skalar sein (i. A. ein Tensor). Weiterhin ist zu beachten, dass diese Gleichung nur für kleine elektrische Felder \vec{E} gilt, da bei einigen Materialien eine Sättigung der Driftgeschwindigkeit bei hohen Feldern eintritt.



1.2 Wellengleichung im Vakuum bzw. in verlustfreien Medien

Wir wenden die Rotation auf Gleichung (1.1b) an und erhalten im ladungsfreien Vakuum ($\varrho = 0$) die **Wellengleichung** im Vakuum:

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) = -\frac{\partial}{\partial t} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{B}) = -\mu_0 \mu \cdot \varepsilon_0 \varepsilon \cdot \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\Delta \vec{E}$$

Man schreibt üblicherweise:

$$\frac{1}{\sqrt{\mu_0 \mu \cdot \varepsilon_0 \varepsilon}} = u = c_{\text{mat}}$$

Da μ und ε Materialkonstanten sind, folgt für das Vakuum:

$$\frac{1}{\sqrt{\mu_0 \cdot \varepsilon_0}} = c$$

c ist die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Für die Ausbreitung im Vakuum setzen wir eine harmonische Welle für das \vec{E} - und \vec{B} -Feld an. (1.1a) wird zu:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0 \quad \text{und} \quad \vec{k} \cdot \vec{D} = \vec{k} \cdot \varepsilon_0 \varepsilon \cdot \vec{E} = 0$$

Es ergeben sich verschiedene Lösungen:

- $\vec{k} \perp \vec{E}$: transversale Polarisation des \vec{E} -Feldes; analog gilt $\vec{k} \perp \vec{B}$ und $\vec{E} \perp \vec{B}$, sodass $(\vec{k}, \vec{E}, \vec{B})$ ein rechtshändiges System ergibt
- $\varepsilon = 0$: \vec{k} hat Komponenten parallel zu \vec{E} (im Best Case $\vec{k} \parallel \vec{E}$), entsprechend einer longitudinalen Polarisation
- ε ist ein Tensor

Im Vakuum ist $\varepsilon = 1$, weswegen eine longitudinale Polarisation nicht möglich ist. In manchen Materialien ist jedoch $\chi = -1$ und damit $\varepsilon = 0$, sodass eine kollektive Anregung von Elektronen möglich ist. (Es entstehen **Plasmonen**.)

1.3 Wellengleichung im Medium

Die Wechselwirkung bewirkt eine Anregung und damit eine (elektrische bzw. magnetische) Polarisation. Meist eilt diese Polarisation der Erregung hinterher. Damit werden die skalaren Materialgrößen (ϵ , χ , μ , σ , α , ...) komplex. Wir wählen wiederum einen harmonischen Ansatz:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) \rightarrow \vec{E}(\vec{r}) \cdot e^{i\omega \cdot t} + \vec{E}^*(\vec{r}) \cdot e^{-i\omega \cdot t}$$

Dies ist die Antwort für *eine* fixe Anregungsfrequenz ω . Für die anderen (anharmonischen) Lösungen setzt man eine Fourierreihe an. Die \vec{E} und \vec{E}^* bezeichnet man als **Phasoren**, für die die folgenden Maxwell-Gleichungen gelten:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \quad (1.2a)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -i\omega \cdot \vec{B} \quad (1.2b)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (1.2c)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{j} + i\omega \cdot \vec{D} \quad (1.2d)$$

Wir nutzen $\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \cdot \vec{E}$ und $\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E}$ in (1.2d):

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = (\sigma + i\omega \cdot \epsilon_0 \epsilon) \cdot \vec{E}$$

Es besteht also ein direkter Zusammenhang zwischen $\text{rot } \vec{H}$ und ϵ und σ . Wir wollen diese Parameter in einem einzelnen komplexen Parameter wie folgt vereinigen:

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon' - i\epsilon'' \quad \text{bzw.} \quad \tilde{\epsilon} = \epsilon_1 - i\epsilon_2$$

Hierbei ist das Minus nach Konvention gewählt. Mit $\epsilon' = \epsilon$ folgt:

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = i\omega \cdot \epsilon_0 \cdot \left(\epsilon' - i \cdot \frac{\delta}{\omega \cdot \epsilon_0} \right) \cdot \vec{E} \equiv i\omega \cdot \epsilon_0 \tilde{\epsilon} \cdot \vec{E} \quad (1.3)$$

Durch Vergleich erhält man unmittelbar:

$$\boxed{\epsilon'' = \frac{\sigma}{\omega \cdot \epsilon_0}} \quad (1.4)$$

Da $\sigma > 0$ ist, ist auch $\epsilon'' > 0$. In diesem Modell sind auch „negative Energieverluste“ möglich und entsprechen einem Gewinn („gain“) z. B. durch Laser oder stimulierte Absorption.

Aus (1.2b) erhält man mit $\rho = 0$ somit eine **Wellengleichung** mit Verlusten, die als **Helmholtz-Gleichung** bezeichnet wird:

$$\vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{E}) - \Delta E = \omega^2 \cdot \tilde{\epsilon} \epsilon_0 \cdot \mu_0 \mu \cdot \vec{E} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\Delta \vec{E} + \omega^2 \cdot \mu_0 \mu \cdot \tilde{\epsilon} \epsilon_0 \cdot \vec{E} = 0} \quad (1.5)$$

Um nun Festkörper zu untersuchen, führt man eine Messung der zeitlichen/örtlichen Entwicklung der Antwortfunktion durch; man betrachtet also die Wellenleitung.

Zusammenfassung

- \vec{E} und \vec{H} sowie σ und ϵ sind gekoppelt.
- Es existieren nicht-transversale Polarisationen ($\vec{k} \parallel \vec{E}$)!
- $\epsilon'' = \sigma / (\omega \epsilon_0)$
- Wellenleitung in Festkörpern wird durch die Helmholtz-Gleichung beschrieben.

1.4 Elektromagnetische Wellen in verlustbehafteten Medien

Das Ziel ist es, die Wellenlösungen bei Verlusten sowie eine Verbindung zwischen den dielektrischen und optischen Konstanten zu finden. Wir machen die Annahme, dass nichtmagnetische Medien $\mu = 1$ haben, also keine magneto-optischen Effekte (z. B. magneto-optischer Kerr-Effekt) zeigen. Weiterhin nehmen wir an, dass sowohl ε als auch σ keine Funktionen des Ortes sind und damit keine kontinuierliche Variationen aufweisen.

Wir setzen wie gewohnt ebene Wellen an:

$$\vec{E}(x, y, z, t) = \vec{\tilde{E}} \cdot e^{i\omega \cdot t - i\vec{k} \cdot \vec{r}} + \text{const.}$$

Hierbei ist der Wellenvektor \vec{k} komplex. Das ist nötig, um die Verluste beschreiben zu können. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit lassen wir die Welle in z -Richtung laufen und das \vec{E} -Feld in x -Richtung zeigen.

$$\vec{k} = (0, 0, k_z) \quad \text{und} \quad \vec{\tilde{E}} = (\tilde{E}_x, 0, 0)$$

Eingesetzt in die Helmholtzgleichung ergibt sich:

$$k^2 = \tilde{\varepsilon} \cdot \omega^2 \cdot \mu_0 \varepsilon_0 \quad (1.6)$$

Zunächst betrachten wir ein *verlustfreies* Medium, in dem gilt:

$$k = \omega \cdot \sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon \cdot \mu_0} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot n \quad \text{und} \quad n = \sqrt{\varepsilon}$$

Hierbei ist λ die Vakuumwellenlänge. Es ergibt sich die Phasengeschwindigkeit:

$$v_{\text{ph}} = \frac{\omega}{k} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon \cdot \mu_0}} = \frac{c}{n}$$

Für die y -Komponente des H -Feldes erhält man:

$$H_y = \frac{i}{\omega \cdot \mu_0} \cdot \frac{\partial E_x}{\partial z}$$

Dieses nutzt man in der Maxwellgleichung:

$$H_y = \frac{k}{\mu_0 \cdot \omega} \cdot E_x$$

Das bedeutet, dass E und H dieselbe Phase besitzen.

Nun betrachten wir *verlustbehaftete* Medien. Dazu definieren wir zunächst einen komplexen Brechungsindex \tilde{n} :

$$\tilde{n} := n - i\kappa$$

Hierbei ist κ der **Extinktionskoeffizient**. Das Minuszeichen ist Konvention. Nutzt man Gleichung (1.6), bekommt man (nutze dabei Gl. (1.3)):

$$k^2 = \varepsilon_0 \varepsilon \cdot \mu_0 \omega^2 - i\sigma \cdot \mu_0 \omega = \left(\tilde{n} \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 = \left[(n - i\kappa) \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \right]^2$$

Setzt man $\tilde{\varepsilon} = \tilde{n}^2$, ergibt sich:

$$\varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon - \frac{i\sigma}{\varepsilon_0 \omega} = n^2 - \kappa^2 - 2i \cdot n\kappa \quad (1.7a)$$

$$\varepsilon' = n^2 - \kappa^2 \quad (1.7a)$$

$$\varepsilon'' = 2n \cdot \kappa \quad (1.7b)$$

Die Gleichung in (1.7) stellen eine Verbindung zwischen den dielektrischen und den optischen Größen dar.

Wir führen eine weiter wichtige Größe, die **Absorption** α ein:

$$\alpha = \frac{4\pi \cdot \kappa}{\lambda}$$

Weiterhin wissen wir, dass die Intensität proportional zu E^2 ist.

Energiedichte. Poynting-Vektor

Die eigentliche Definition des Poyntingvektors \vec{S} lautet:

$$\vec{S} := \vec{E} \times \vec{H} \parallel \vec{k}$$

Das zeitliche Mittel ergibt sich zu

$$\langle S \rangle = \frac{1}{2} c \varepsilon \cdot E_x^2 = I$$

Damit entspricht die Intensität der Energieflussdichte.

Beispiel 1.1 Solare Einstrahlung (extraterrestrisch)

Die Einstrahlung beträgt im Mittel $\langle S \rangle = 1,5 \cdot 10^3 \text{ W/m}^2 = 150 \text{ W/cm}^2$. Damit ergibt sich ein elektrisches Feld von $E_x \approx 10^3 \text{ V/m}$. Die Frequenz ist so hoch, dass wir auf der Erde keinen elektrischen Schlag bekommen, allerdings spüren wir die thermische Wirkung.

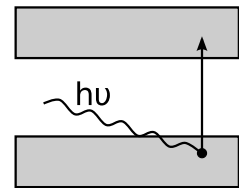
2 Klassische Modelle für die dielektrische Funktion

2.1 Einführung und Motivation

Die klassischen Modelle liefern ein gutes qualitatives Verständnis. Es gibt zwei häufig genutzte klassische Modelle:

- freie Elektronen (Drude-Modell): beschreibt das Verhalten von Metallen
- gebundene Elektronen (Lorentz-Oszillatoren): beschreibt das Verhalten von Halbleitern und dielektrischen Festkörpern

Die Grenzen der klassischen Modelle lassen sich sehr gut am Beispiel eines Metalles demonstrieren. Durch Einstrahlung eines Photons kann ein Elektron vom Valenzband in das Leitungsband übergehen. Die klassische Beschreibung funktioniert aber nur bei Intraband-Prozessen, nicht mehr bei Interband-Prozesse. Dafür ist dann die Quantenmechanik notwendig.



Klassisches Bändermodell

2.2 Drude-Modell

Das Drude-Modell beschreibt Metalle und dotierte Halbleiter im Infrarotbereich. Die Bewegungsgleichung für ein freies Elektron in einem harmonischen E -Feld lautet:

$$qE = m \cdot \ddot{r} + 2\gamma \cdot m\dot{r}$$

Herbei ist γ ein Dämpfungsterm. Wenn r harmonisch ist, erhält man:

$$\frac{qE}{m} = -\omega^2 \cdot r - 2i\gamma \cdot \omega r$$

Wir führen das **mikroskopische Dipolmoment** p ein:

$$p = qr = -\frac{q^2 \cdot E}{m} \cdot \frac{1}{\omega^2 + 2i\gamma \cdot \omega}$$

Das **makroskopische Dipolmoment** P bekommt man aus der Multiplikation mit der Elektronenanzahl N :

$$P = N \cdot p = -\frac{Nq^2 \cdot E}{m} \cdot \frac{1}{\omega^2 + 2i\gamma \cdot \omega} = (\epsilon - 1) \cdot \epsilon_0 E = \chi \epsilon_0 \cdot E$$

Umgestellt nach der Suszeptibilität χ ergibt sich:

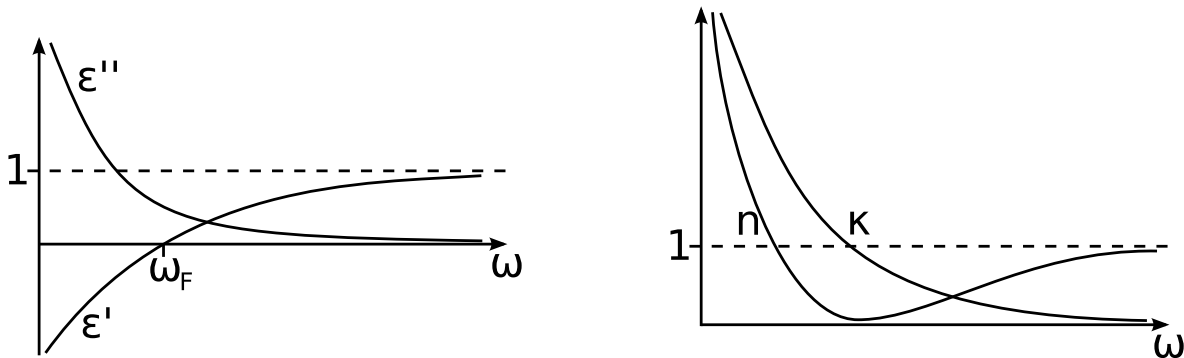
$$\chi(\omega) = -\frac{Nq^2}{\epsilon_0 m} \cdot \frac{1}{\omega^2 + 2i\gamma \cdot \omega} \quad \text{mit} \quad \frac{Nq^2}{\epsilon_0 m} = \omega_p^2$$

Hierbei ist ω_p die **Plasmafrequenz**. Der Zusammenhang zur elektrischen Leitfähigkeit bedarf einer längeren Herleitung, die hier nicht ausgeführt wird.

Ein Vergleich mit dem Modell zum Stromfluss mit einer Relaxationszeit τ liefert einen Zusammenhang zur Leitfähigkeit σ :

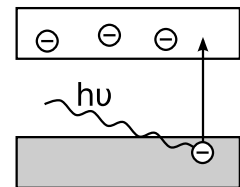
$$\frac{Nq^2}{\epsilon_0 m} = \omega_p^2 = \frac{\sigma_{\text{stat}}}{\epsilon_0 \tau} \quad \text{mit} \quad \sigma_{\text{stat}} = \sigma(\omega = 0)$$

Die Plasmafrequenz liegt im Bereich $\omega_p \approx 10^{15} \text{ s}^{-1}$, bei Relaxationszeiten von $\tau \approx 10^{-13} \text{ s}$. Aus $\chi(\omega)$ kann man auf ϵ' und ϵ'' schließen, woraus n und κ folgen.



Der tatsächliche Verlauf insb. der Dielektrizitätskonstante ist in der Realität wesentlich komplexer; die linke Kurve hat in Wahrheit viele lokale Maxima und Minima, die aus der Bandstruktur folgen. Insgesamt ist das qualitative Verhalten gut beschrieben, quantenmechanische Korrekturen sind aber unbedingt notwendig.

Die wichtigste Eigenschaft, die aus dem Drude-Modell für Metalle folgt, ist die Reflexion, dadurch dass ϵ' unterhalb der Plasmafrequenz negativ ist. Dadurch gibt es keine Ausbreitung von elektromagnetische Wellen. Nach dem klassischen Modell wären alle Metalle silbrig spiegelnd. Das trifft zwar meistens zu, aber durch Interband-Prozesse kommt es zu Ausnahmen.



Klassisches Bändermodell bei Halbleitern

Das Drude-Modell lässt sich wie bereits erwähnt auch auf dotierte Halbleiter anwenden. Hierbei ergibt sich eine Plasmafrequenz im Infrarotbereich. Durch Änderung der Dotierung lässt sich die Frequenz jedoch verschieben.

2.3 Dielektrische Funktion für harmonische Oszillatoren

Wir stellen uns vor, dass die Elektronen an Federn hängen und ausgelenkt werden. Diese Mikrosysteme haben zwei Verhaltenskonstanten, die Dämpfung γ und die Eigenfrequenz ω_0 . Wir nehmen an, dass es ein harmonisch antreibendes Feld mit der Frequenz ω gibt. Das mikroskopische Dipolmoment ist $\vec{p} = e\vec{s}$. Die Differentialgleichungen lauten:

$$\ddot{s} + \gamma \cdot \dot{s} = -\omega_0^2 \cdot s + \frac{e}{m} \cdot E(\omega) \tag{2.1}$$

Der Auslenkungsvektor $\vec{s} = s \cdot \vec{e}_s$ hat also nur einen Freiheitsgrad. Die gesamte makroskopische Polarisation ergibt sich als Summe der mikroskopischen Polarisierungen aller N Oszillatoren unter Beachtung der Hintergrundpolarisation α :

$$\vec{P}(\omega) = \frac{N}{V} \cdot es + \frac{N}{V} \cdot \epsilon_0 \alpha \cdot E(\omega) =: \Psi(\omega) \cdot E(\omega) \tag{2.2}$$

Streng genommen müsste man ein lokales Feld E_{lok} nutzen. Wir nehmen an, dass es sich um ein relativ stark gebündeltes Medium handelt, sodass $E_{\text{lok}} \approx E = \text{const.}$ gilt. Die Lösung der Bewegungsgleichung beinhaltet eine harmonische Zeitabhängigkeit. Aus Gleichung (2.1) erhält man:

$$s(\omega) \cdot (\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma \cdot \omega) = \frac{e}{m} \cdot E(\omega)$$

Ein Vergleich mit (2.2) liefert $\chi(\omega)$ und damit:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{N}{V} \cdot \alpha + \frac{\frac{N}{V} \cdot \frac{e^2}{\varepsilon_0 \cdot m}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma \cdot \omega}$$

Im Verlauf von ε sind vor allem der statische Wert sowie der Hochfrequenzlimes interessant:

$$\varepsilon_{\text{St}} := \varepsilon(\omega = 0) \quad \text{und} \quad \varepsilon_{\infty} := \varepsilon(\omega \rightarrow \infty)$$

Hiermit ergibt sich eine sehr kompakte Struktur für die **dielektrische Funktion**:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\omega_0^2 \cdot (\varepsilon_{\text{St}} - \varepsilon_{\infty})}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma \cdot \omega} \quad (2.3)$$

Die Zerlegung in Real- und Imaginärteil ergibt:

$$\begin{aligned} \varepsilon'(\omega) &= \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_{\text{St}} - \varepsilon_{\infty}) \cdot \omega_0^2 \cdot (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \cdot \omega^2} \\ \varepsilon''(\omega) &= \frac{(\varepsilon_{\text{St}} - \varepsilon_{\infty}) \cdot \omega_0^2 \cdot \gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \cdot \omega^2} \end{aligned} \quad (2.4)$$

Dieses Verhalten entspricht dem **Lorentz-Oszillator**.

- Die Breite des ε'' -Peaks ist gerade die Dämpfung γ .
- ε'' fällt, wenn man von ω_0 weg geht, schneller ab als ε' . Der refraktive Effekt ist somit spektral breiter als der absorptive Effekt, was für Modulatoren wichtig ist.
- $\varepsilon'(\omega)$ steigt außerhalb der Resonanz mit ω an (**normale Dispersion**).

2.3.1 Verbreiterung der Spektrallinien

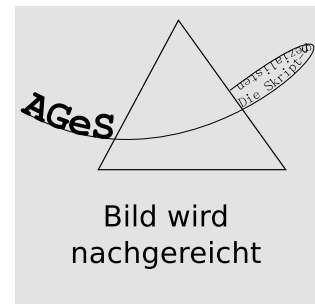
Wir gehen von einem Oszillator $s(t)$ aus. Das Feld $E(\omega)$ ist bei $t = 0$ abgeschaltet, sodass der Oszillator mit seiner Eigenfrequenz schwingt:

$$s(t) = s(t = 0) \cdot e^{-\gamma t} \cdot e^{-i\omega_0 t}$$

Die Linienbreite γ hängt mit der Zerfallszeit der Polarisation zusammen. Die natürliche Linienbreite ist $\gamma = 1/\tau$.

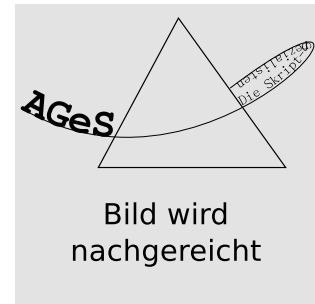
Eine komplexere Betrachtung geht von einem Ensemble von Molekülen aus. Quantenmechanisch können wir das System als Ansammlung von Zweiniveau-Systemen approximieren. Die Summe über das Ensemble klingt wiederum exponentiell ab.

Die makroskopische Polarisation wird auch durch eine Phasenänderung abgebaut. Ein Phasenverlust hat einen analogen Effekt zur Lebensdauererweiterung. Die Stoßverbreiterung bei Gasen dient als Standardbeispiel. Hier steigt die Linienbreite mit der Dichte an. Durch den (teilweise inelastischen) Zusammenstoß der Gasmoleküle bekommen die Teilchen eine andere Eigenfrequenz. Dabei ist die Lorentzlinie homogen verbreitert, das heißt, es die natürliche Linienbreite und die Phasenrelaxation addieren sich.



Im Gegensatz dazu gibt es die inhomogene Verbreiterung, die aus einer (meist gaußförmigen) Ensembleverteilung um ω_0 resultiert. Ursachenbeispiele für solch eine Verbreiterung sind die Dopplerverbreiterung oder Ionen in einem ungeordneten Festkörper. Durch Spektroskopieren kann man in die Gaußlinie einen dünnen Spalt heraus nehmen.

Die inhomogene und homogene Verbreiterung zusammen ergeben eine Faltung von Lorentz- und Gaußlinie (**Voigt-Profil**).



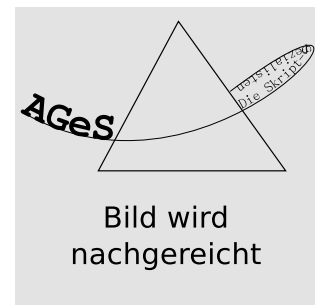
Skizze Platzhalter

2.4 Beschreibung realer Festkörper. Mehrere Resonanzen

Da reale Festkörper auf mehrere Arten angeregt werden können, ergeben sich auch verschiedene Resonanzfrequenzen. Anregungen können u. a. verursacht werden von...

- ...Gitterschwingungen (Infrarotbereich)
- ...Valenzelektronen (sichtbares Licht)
- ...Rumpfelektronen (UV- und Röntgenbereich)

Viele Resonanzen beschreibt man durch die Superposition von vielen Lorentz-Oszillatoren (z. B. ω_{Gitter} , ω_{Valenz} und ω_{Rumpf}). Man stellt fest, dass dieses Oszillatormodell sehr gut mit den Experimenten übereinstimmt.



Spektraler Verlauf

3 Das lokale Elektrische Feld

\vec{E}_{lok} und die Polarisationskatastrophe

Wir wollen das effektive, lokale elektrische Feld in der Umgebung eines Atoms/Moleküls betrachten, um einen Zusammenhang zwischen makroskopischer und Nanophysik herzustellen. Dabei tauchen Singularitäten in ϵ'_r auf.¹

3.1 Das lokale elektrische Feld

Wir betrachten wieder einen Lorentz-Oszillator:

$$m_0 \cdot \ddot{\vec{r}} + 2m_0 \cdot \gamma \dot{\vec{r}} + m_0 \omega_0^2 \cdot \vec{r} = -e \cdot \vec{E}(t) \quad \text{mit} \quad \vec{E}(t) = \vec{E}_{\text{lok},0} \cdot e^{-i\omega \cdot t}$$

Das **Dipolmoment** stellt sich parallel zum lokalen elektrischen Feld ein:

$$\vec{p} = -e \cdot \vec{r} = \underbrace{\frac{e^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\gamma \cdot \omega}}_{=: \alpha(\omega)} \cdot \vec{E}_{\text{lok}} \quad (3.1)$$

Dies ist ein Spezialfall; im Allgemeinen kann die Polarisation als Taylorreihe von \vec{E}_{lok} dargestellt werden:

$$\vec{p} = \alpha \cdot \vec{E}_{\text{lok}} + \underbrace{\beta \cdot \vec{E}_{\text{lok}}^2 + \gamma \cdot \vec{E}_{\text{lok}}^3 + \dots}_{\rightarrow 0}$$

Mit (3.1) kann die **Polarisierbarkeit** $\alpha(\omega)$ wie folgt dargestellt werden:

$$\alpha(\omega) := \frac{\partial \vec{P}}{\partial \vec{E}_{\text{lok}}} \quad (3.2)$$

$\alpha(\omega)$ beschreibt alle möglichen Wechselwirkungen (in jedem Energiebereich). Makroskopisch gilt:

$$\vec{P} = N \cdot \vec{p} = \epsilon_0 \cdot (\epsilon_r - 1) \cdot \vec{E} \stackrel{!}{=} N \cdot \alpha \cdot \vec{E}_{\text{lok}}$$

Wir wollen nun zeigen, dass das lokale Feld die folgende Struktur annimmt:

$$\vec{E}_{\text{lok}} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$$

In unserem Modell legen wir eine Hohlkugel mit dem Radius a um ein einzelnes Atom im Festkörper. (Da das Medium isotrop ist, spielt es keine Rolle, welches Atom wir wählen.) Das Volumen der Hohlkugel ist so gewählt, dass gilt: (N ist die Teilchendichte)

$$N \cdot V_{\text{Atom}} = 1 \quad \text{mit} \quad V_{\text{Atom}} = \frac{4}{3}\pi \cdot a^3$$

¹Literatur: Ibach/Lüth, „Festkörperphysik“; W. Konalsky, „Dielektrische Werkstoffe der Elektronik“; K. Bonin/V. Kresin, „Electric dipole polarizability of atoms, molecules and clusters“

Als nächstes berechnen wir den Beitrag des Mediums an der Stelle des Atoms. Dazu lassen wir das Atom in der Mitte einfach weg und berechnen das Feld an der Stelle des Atoms. Anschließend setzen wir das Atom als Dipol wieder ein und berechnen den Beitrag des Dipols auf die ϵ_r -Matrix *ohne* äußeres elektrisches Feld.

1. Dielektrikum mit ϵ_r und $\vec{E} \neq 0$: Das Potential folgt einer Laplace-Gleichung.

$$\Delta V = 0 \quad \text{mit} \quad V = \begin{cases} V_a(r, \theta) & \text{außerhalb der Kugel, Dielektrikum} \\ V_i(r, \theta) & \text{innhalb der Kugel} \end{cases}$$

Dabei ist zu beachten, dass das Feld am Rand der Kugel stetig sein muss:

$$V_a(r = a, \theta) = V_i(r = a, \theta) \quad \Rightarrow \quad \left. \frac{\partial V_i}{\partial r} \right|_{r=a} = \epsilon_r \cdot \left. \frac{\partial V_a}{\partial r} \right|_{r=a}$$

Die zweite Bedingung folgt aus der Stetigkeit von \vec{D}_\perp :

$$\vec{D}_\perp = \epsilon_0 \epsilon_r \cdot \vec{E} = -\epsilon_0 \epsilon_r \cdot \vec{\nabla} V$$

Als Lösungsansatz wählen wir ein Polynom in $\cos \theta$ und erhalten ($E = |\vec{E}|$):

$$V_a(r, \theta) = \underbrace{-Er \cdot \cos \theta}_{\text{äußere Anregung}} + \underbrace{\frac{1 - \epsilon_r}{2\epsilon_r + 1} \cdot E \cdot a^3 \cdot \frac{\cos \theta}{r^2}}_{\text{Störfeld durch Dielektrikum}}$$

$$V_i(r, \theta) = -\frac{3\epsilon_r}{2\epsilon_r + 1} \cdot Er \cdot \cos \theta$$

Es gibt Metalle, für die $\epsilon_r = -1/2$ gilt, sodass das Störfeld theoretisch unendlich wird. Allerdings haben wir noch keine Dämpfung betrachtet. Aus dem inneren Potential erhält man einen ersten Beitrag zu \vec{E}_{lok} :

$$\vec{E}_{i,1} = \frac{3\epsilon_r}{2\epsilon_r + 1} \cdot \vec{E}$$

2. atomarer Dipol im Zentrum der Kugel: Wir machen die Annahme, dass \vec{p} parallel zu \vec{E} , aber $\vec{E} = 0$ ist (siehe Erklärung oben). (Es existieren Stoffe, die – auch für $\vec{E} = 0$ – permanente Dipole haben.) Es ergibt sich die Lösung für die Potentiale:

$$V_i(r, \theta) = \underbrace{\frac{1 - \epsilon_r}{2\epsilon_r + 1} \cdot \frac{p \cdot r \cos \theta}{2\pi \cdot \epsilon_0 \cdot a^3}}_{\text{Reaktionsfeld des Dielektrikums}} + \underbrace{\frac{p \cdot \cos \theta}{4\pi \epsilon_0 \cdot r^2}}_{\text{Eigenfeld des Dipols}}$$

$$\Rightarrow E_{i,2} = \frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} \cdot \frac{\vec{p}}{2\pi \epsilon_0 \cdot a^3}$$

Damit haben wir die beiden nötigen Beiträge zu \vec{E}_{lok} gefunden. Das totale lokale Feld lautet damit:

$$\vec{E}_{\text{lok}} = \vec{E}_{i,1} + \vec{E}_{i,2} = \frac{3\epsilon_r}{2\epsilon_r + 1} \cdot \vec{E} + \frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} \cdot \frac{\vec{p}}{2\pi \epsilon_0 \cdot a^3}$$

Mit der makroskopischen Polarisation ergibt sich das lokale Feld wie folgt:

$$\vec{P} = N \cdot \vec{p} = N \cdot \alpha \vec{E}_{\text{lok}} = \epsilon_0 \cdot (\epsilon_r - 1) \cdot \vec{E}$$

$$\vec{E}_{\text{lok}} = \frac{3\epsilon_r}{2\epsilon_r + 1} \cdot \vec{E} + \frac{2(\epsilon_r - 1)}{2\epsilon_r + 1} \cdot \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$$

$$\vec{E}_{s,\text{lok}} = \frac{\epsilon_r + 2}{3} \cdot \vec{E}$$

Im Fall $\varepsilon_r = 1$ ist $\vec{E}_{\text{lok}} = \vec{E}$. Für Metalle mit $\varepsilon_r = -2$ verschwindet \vec{E}_{lok} . Alternativ können wir auch schreiben:

$$\begin{aligned}\vec{E}_{\text{lok}} &= 1 \cdot \vec{E} + \left(\frac{\varepsilon_r + 2}{3} - 1 \right) \cdot \vec{E} \\ &= \vec{E} + \frac{\varepsilon_r + 2 - 3}{3} \cdot \vec{E} \\ &= \vec{E} + \frac{\varepsilon_r - 1}{3} \cdot \vec{E}\end{aligned}$$

Hieraus folgt sofort die gesuchte **Lorentz-Beziehung**:

$$\boxed{\vec{E}_{\text{lok}} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0}} \quad (3.3)$$

Für die makroskopische Polarisation folgt somit:

$$\vec{P} = N \cdot \alpha \vec{E}_{\text{lok}} = N \cdot \alpha \cdot \frac{\varepsilon_r + 2}{3} \cdot \vec{E} = \varepsilon_0 \cdot (\varepsilon_r - 1) \cdot \vec{E}$$

Daraus folgt die **Clausius-Mosotti-Gleichung**:

$$\boxed{\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{N \cdot \alpha}{3\varepsilon_0}} \quad (3.4)$$

Die linke Seite ist makroskopische Physik, die rechte Seite Atomphysik. Die Clausius-Mosotti-Gleichung gilt unter folgenden Annahmen:

- Isotropie des Mediums
- keine tensorielle Abhängigkeit der Polarisierbarkeit
- lineares Antwortfeld auf die Polarisation

Sowohl $\varepsilon(\omega) = \varepsilon' + i\varepsilon''$ als auch $\alpha(\omega) = \alpha' + i\alpha''$ sind komplex. Wir trennen also wieder Real- und Imaginärteil. In die Gleichung (3.4) eingesetzt ergibt sich

$$\begin{aligned}\frac{\varepsilon' + i\varepsilon'' - 1}{\varepsilon' + i\varepsilon'' + 2} &= \frac{(\varepsilon' - 1 + i\varepsilon'') \cdot (\varepsilon' + 2 - i\varepsilon'')}{(\varepsilon' + 2 + i\varepsilon'') \cdot (\varepsilon' + 2 - i\varepsilon'')} \\ &= \frac{[(\varepsilon' - 1) \cdot (\varepsilon' + 2) + (\varepsilon'')^2] + i\varepsilon'' \cdot [\varepsilon' + 2 - \varepsilon' + 1]}{(\varepsilon' + 2)^2 + (\varepsilon'')^2} \\ &= \frac{N\alpha}{3\varepsilon_0} = \frac{N \cdot (\alpha' + i\alpha'')}{3\varepsilon_0}\end{aligned}$$

Über einen Koeffizientenvergleich bekommt man die Beziehung:

$$\frac{3\varepsilon''}{(\varepsilon' + 2)^2 + (\varepsilon'')^2} = \frac{N \cdot \alpha''}{3\varepsilon_0} \quad (3.5)$$

Somit beeinflusst α'' (als Maß der atomaren Dämpfung) *beide* Komponenten der dielektrischen Funktion. Für die Realisierung des Grenzfalles $\alpha'' \rightarrow 0$ gibt es verschiedene Möglichkeiten:

- $\varepsilon'' \rightarrow 0$
- $\varepsilon'' \rightarrow \infty$ (physikalisch nicht sinnvoll)
- $\varepsilon' \rightarrow \infty$ (Realteil groß – **Polarisationskatastrophe**)

3.2 Die Polarisationskatastrophe. Ferroelektrika

Die Voraussetzungen sind die Gleichungen (3.3), (3.4) und (3.5), sowie die Definition des Polarisationsfeldes:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \cdot (\varepsilon_r - 1) \cdot \vec{E} = \varepsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E} \quad (3.6)$$

Wir formen die Clausius-Mosotti-Gleichung (3.4) um zu

$$\begin{aligned} 3\varepsilon_0 \cdot (\varepsilon_r - 1) &= N \cdot \alpha \cdot (\varepsilon_r + 2) \\ 3\varepsilon_0 \varepsilon_r - 3\varepsilon_0 &= N\alpha \cdot \varepsilon_r + 2N \cdot \alpha \\ \varepsilon_r &= \frac{2N \cdot \alpha + 3\varepsilon_0}{3\varepsilon_0 - N \cdot \alpha} \\ \varepsilon_r - 1 &= \frac{3N\alpha}{3\varepsilon_0 - N \cdot \alpha} \\ &= \chi = \frac{\frac{N\alpha}{\varepsilon_0}}{1 - \frac{N\alpha}{3\varepsilon_0}} \end{aligned}$$

Dies setzen wir in (3.6) ein. Dabei wollen wir das äußere Feld $\vec{E} \rightarrow 0$ gehen lassen. \vec{P} bleibt endlich, falls χ gegen Unendlich geht, denn:

$$\frac{\vec{P}}{\varepsilon_0 \cdot \chi} = \vec{E} \rightarrow 0$$

χ strebt gegen Unendlich bedeutet, dass

- $N \rightarrow \infty$ (physikalisch nicht sinnvoll), oder
- $1 - N\alpha/3\varepsilon_0 \rightarrow 0$.

Der zweite Fall heißt:

$$\frac{N\alpha}{3\varepsilon_0} = 1 \quad \Rightarrow \quad \boxed{N = N_{\text{krit}} = \frac{3\varepsilon_0}{\alpha}}$$

Das wiederum heißt, dass \vec{P} endlich bleibt für $\vec{E} \rightarrow 0$, wenn $N = N_{\text{krit}}$ ist. Damit wird ε_r unendlich. Solch ein Verhalten findet man in Ferroelektrika: Sie besitzen eine remanente Polarisation $\vec{P} = \vec{P}_s$ (spontane Polarisation).

Man definiert die Gruppe der **pyroelektrischen Stoffe**. Diese haben eine schaltbare Polarisation $\vec{P} = \vec{P}(T)$, das heißt, sie besitzen (mindestens) zwei gleichwertige energetische Minima. Dieses gilt nur unterhalb der **Curie-Temperatur** (analog zu den Ferromagnetika).



Skizze Platzhalter

Aus $N_{\text{krit}} = 3\varepsilon_0/\alpha$ folgt, dass α reell sein muss. Betrachtet man nun Gleichung (3.5) mit $\alpha'' \rightarrow 0$, stellt man fest, dass $\varepsilon' \rightarrow \infty$ und $\varepsilon'' \rightarrow 0$ gilt. Es folgt das **Curie-Weiss-Gesetz**:

$$\varepsilon' \sim \frac{1}{T - T_c}$$

Wir betrachten diese Resonanz mittels Lorentz-Oszillator. Wir schreiben also:

$$m_0 \cdot \ddot{\vec{r}} + 2m_0 \cdot \gamma \cdot \dot{\vec{r}} + m_0 \omega_0 \cdot \vec{r} = -e \cdot \vec{E}_{\text{lok}}$$

Hierbei ist \vec{E}_{lok} die treibende Kraft. Für diese setzen wir an (Gl. (3.3)):

$$\vec{E}_{\text{lok}} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0}$$

Unter der Annahme $\vec{E}_{\text{lok}} \sim \exp(-i\omega \cdot t)$ findet man mithilfe der bekannten Lösung:

$$\vec{r} \cdot \left[\omega_0^2 - \omega^2 - 2i \cdot \gamma \cdot \omega - \underbrace{\frac{1}{m_0} \cdot \frac{Ne^2}{1 - \frac{N\alpha}{3\varepsilon_0}}}_{=(\square)} \right] = -\frac{e\vec{E}_0}{m_0} \cdot \frac{1}{1 - \frac{N\alpha}{3\varepsilon_0}}$$

Der Beitrag (\square) ist ein neuer Beitrag zu den Phononschwingungen, das heißt:

$$\omega_T^2 = \omega_0^2 - (\square)$$

Hierbei ist ω_T ein transversales Phonon. $\omega_T \rightarrow 0$, falls $\omega_0^2 \approx (\square)$. Dies bedeutet, es existiert eine bestimmte Dichte N .

Die Lösung kann sein:

- $N = 0$: atomarer Dipol mit, bei dem \vec{p} der Polarisation eines einzelnen Moleküls/Atoms entspricht.
- $N = N_{\text{krit}} = 3\varepsilon_0/\alpha$: $(\square) \rightarrow 0$ und damit $\omega_T \rightarrow 0$. Man redet hierbei von einem *eingefrorenen* Transversalphonon. Gilt $\omega_T \rightarrow 0$, dann spricht man von „soft mode“. Diesen Fall hat man bei...
 - ...großen effektiven Ionenradien
 - ...hoher elektrischer Polarisierbarkeit α
 - ...kleinen ω_0 (also bei schwacher Kopplung)

Bisher hatten wir nur Ferroelektrizität für $N = N_{\text{krit}}$, das heißt im Punkt $T = T_c$. Aus Erfahrung wissen wir, dass die Ferroelektrizität auch für einen großen Temperaturbereich existieren muss. Wir schauen uns deshalb den atomaren Dipol noch einmal genauer an. Bisher hatten wir angenommen:

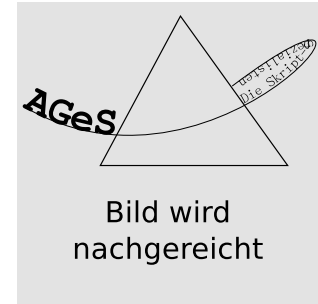
$$\vec{p} = \alpha \cdot \vec{E}_{\text{lok}} \quad (3.7)$$

Jetzt schreiben wir:

$$\vec{p} = \alpha_1 \cdot \vec{E}_{\text{lok}} + \alpha_2 \cdot \vec{E}_{\text{lok}}^2 + \alpha_3 \cdot \vec{E}_{\text{lok}}^3 + \dots$$

Nun müssen wir noch die Symmetrieoperationen betrachten. Aus (3.7) folgt:

$$\vec{p}(-\vec{E}_{\text{lok}}) = -\vec{p}(\vec{E}_{\text{lok}}) \quad \Rightarrow \quad \alpha_2 = 0$$



Skizze Platzhalter

Wir haben also einen neuen Ansatz:

$$\begin{aligned}\vec{p} &= \alpha_1 \cdot \vec{E}_{\text{lok}} + \alpha_3 \cdot \vec{E}_{\text{lok}}^3 + O(5) \\ &= \alpha \cdot \vec{E}_{\text{lok}} + \beta \cdot \vec{E}_{\text{lok}}^3 + \dots\end{aligned}\quad (3.8)$$

Hierbei ist α die Polarisierbarkeit und β die **Hyperpolarisierbarkeit**. Von früher wissen wir:

$$\vec{E}_{\text{lok}} = \frac{3\varepsilon_0}{2\varepsilon_r + 1} \cdot \vec{E} + \underbrace{\frac{2(\varepsilon_r - 1)}{2\varepsilon_r + 1} \cdot \frac{N\vec{p}}{3\varepsilon_0}}_{=x \cdot \vec{p}}$$

x ist die effektive Auslenkung.

$$\varepsilon_r = \frac{\frac{N\alpha}{3\varepsilon_0}}{1 - \frac{N\alpha}{3\varepsilon_0}} + 1 \quad \Rightarrow \quad x = \frac{2\alpha \cdot \left(\frac{N}{3\varepsilon_0}\right)^2}{\frac{N\alpha}{3\varepsilon_0} + 1} > 0$$

Setze $\vec{E}_{\text{lok}} = x\vec{p}$ in (3.8) ein:

$$\vec{p} = \alpha x \cdot \vec{p} - \beta x^3 \cdot \vec{p}^3 + \dots$$

Man erhält die Lösungen:

- $\beta = 0$: $\alpha x = 1$ entspricht der Mosotti-Polarisations-Katastrophe ($T = T_c$).
- $\beta > 0$: $\vec{p}^2 = \frac{\alpha x - 1}{\beta x^3} > 0$, also $\alpha x > 1$. Damit ist:

$$\frac{2 \cdot \left(\frac{N\alpha}{3\varepsilon_0}\right)^2}{\frac{N\alpha}{3\varepsilon_0} + 1} > 1 \quad \Rightarrow \quad N(T) > N(T_c)$$

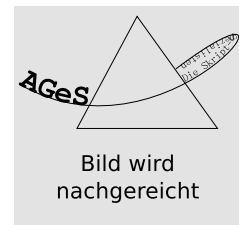
Man erhält also auch hierbei ein ferroelektrisches Verhalten.

Beispiel BaTiO₃² Bariumtitanat besitzt eine kubische Einheitszelle mit einem Ti⁴⁺ (bcc), insgesamt einem Ba²⁺ in den Ecken und drei O²⁻ auf den Flächenmitten (fcc). Im Bereich $T > T_c$ verhält sich das Material paraelektrisch. Ist man allerdings im Bereich $T < T_c$ gilt:

$$\vec{E}_{\text{lok}} = \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0}$$

$N(T)$ ist größer als N_{krit} , also hat man ein ferroelektrisches Verhalten. Es entstehen Verzerrungen:

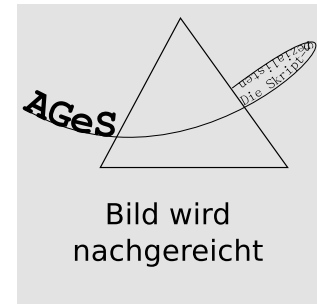
- tetragonal: parallel zu x, y, z mit $\vec{P}_s \parallel x, y, z, -x, -y, -z$, das heißt sechs äquivalente energetische Zustände
- monklin: parallel zur Flächendiagonalen, das heißt \vec{P}_s hat 12 Möglichkeiten (6 Richtungen jeweils in positiver und negativer Ausrichtung)
- rhombisch: parallel zur Raumdiagonalen, das heißt \vec{P}_s hat acht Möglichkeiten.



Im Bild hat also der Punkt A ein $P_s \parallel +x$ und der Punkt B $\vec{P}_s \parallel -x$. Energetisch haben diese Zustände natürlich den selben Wert.

²siehe Zusatzmaterial Bild 9.2

Man findet beim Variieren der Energie eine Hysterese.



Skizze Platzhalter

Es gibt zwei Typen von Ferroelektrika:

1. **Verschiebungsgruppe**: Ionen verschieben sich (z. B. BaTiO₃)
2. **Umordnungsgruppe** (z. B. Triglyan-Sulfat)

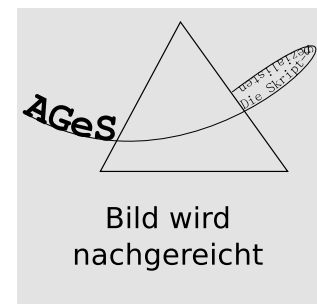
Anwendungen

Für $T < T_c$ sind folgende Effekte möglich:

- piezoelektrischer Effekt (Akustik, Sensorik)
- spontane Polarisation, die bei $\vec{E} = 0$ verbleibt (remanente Speicher in Computern)
- pyroelektrischer Effekt $\vec{P}(T)$ (Infrarot-Nachtsichtgeräte,

Auch bei $T > T_c$ ergeben sich eine Anwendung: Durch die hohe Dielektrizitätszahl wird das Material zum „deep trenches“ (z. B. herkömmliche Speicher in Computern).

Merke: Hysteresen in der Mechanik ($\vec{\sigma}$), im Magnetismus (\vec{M}) und in der Elektrizität (\vec{P}) sind strukturell identisch. Daher ist ein aktuelles Forschungsthema die Suche nach **Multiferroika**, die mehrere Hysteresen aufweisen.



Skizze Platzhalter

4 Kramers-Kronig-Beziehungen

Das Ziel ist, die Zusammenhänge zwischen ε' und ε'' aufzustellen. Weiterhin wollen wir die sogenannten Summenregeln finden.

Eine Response auf äußere optische Anregung ist zeitlich und räumlich nichtlokal.

- zeitliche Nichtlokalität: Das System hat ein Gedächtnis (siehe spätere Diskussion).
- räumliche Nichtlokalität: Die Wechselwirkung findet auch mit entfernten Teilchen des Systems statt (auch wenn diese Wechselwirkungen hier vernachlässigt werden).

Bekannte Gegenbeispiele sind:

- der anomale **Skin-Effekt**: Dieser Effekt tritt auf, wenn bei tiefen Temperaturen die mittlere freie Weglänge groß gegen die Eindringtiefe des Feldes wird.
- Optische Response von Supraleitern: Hierbei kann sich die Kohärenz auf makroskopische Ebene ausdehnen, sodass man das gesamte System betrachten muss.

4.1 Herleitung der Kramers-Kronig-Beziehungen

Ein treibendes Feld f verursacht eine Response X , gegeben durch:

$$X(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} G(\vec{r}, \vec{r}', t, t') \cdot f(\vec{r}', t') \, d\vec{r}' \, dt'$$

Aus der Kausalität folgt, dass $G(t - t') = 0$ für $t < t'$, das heißt, die Zukunft zählt nicht. Die räumliche Lokalität fordert:

$$G(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \cdot G(t - t')$$

Daraus folgt die vereinfachte Antwortfunktion:

$$X(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^t G(t - t') \cdot f(t') \, dt' \quad (4.1)$$

Das fouriertransformierte Feld und Greenfunktion lautet:

$$\begin{aligned} f(\omega) &= \int f(t) \cdot e^{i\omega \cdot t} \, dt \\ G(\omega) &= \int G(t - t') \cdot e^{i\omega \cdot (t - t')} \, dt \\ \stackrel{(4.1)}{\Rightarrow} X(\omega) &= G(\omega) \cdot g(\omega) \end{aligned}$$

Analyse der Funktion $G(\omega)$

Wir integrieren in der komplexen Ebene, in der sich $\omega = \omega_1 + i\omega_2$ bewegt.

$$G(\omega) = \int G(t - t') \cdot e^{i\omega_1 \cdot (t-t')} \cdot e^{i\omega_2 \cdot (t-t')} dt$$

Wir benutzen nun den Satz von Cauchy, das besagt, dass das Integral über einen geschlossenen Weg verschwindet, wenn der Weg keine Polstellen des Integranden umschließt. Wir betrachten aber die folgende Funktion, die eine Polstelle bei $\omega = \omega_0 \in \mathbb{R}$ hat:

$$\oint \frac{G(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega$$

Der Weg sei so gelegt, dass wir auf der reellen Achse entlang gehen, und den Weg über einen Halbkreis in der positiven komplexen Halbebene schließen. Mit dem Cauchyschen Integralsatz ergibt sich dann:

$$\oint \frac{f(z)}{z - z_0} dz = 2\pi i \cdot f(z_0)$$

Für das Integral über die Greenfunktion erhält man:

$$\begin{aligned} 0 &= \oint \frac{G(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega = \int_{\text{kleiner Halbkreis}} \dots + p \cdot \int \dots + \int_{\text{großer Halbkreis}} \dots \\ &= -\pi i \cdot G(\omega_0) + p \cdot \int \dots + 0 \end{aligned}$$

Das Integral über den großen Halbkreis verschwindet, da man den Weg beliebig groß wählen kann und die Funktion einen kompakten Träger hat. Das Hauptwertintegral $p \cdot \int \dots$ lässt sich zerlegen:

$$p \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \dots = \int_{\infty}^{\omega_0 - \delta} \dots + \int_{\omega_0 + \delta}^{\infty} \dots \Rightarrow p \cdot \int \frac{G(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' = \pi i \cdot G(\omega)$$

Nun teilen wir noch die rechte Seite in Real- und Imaginärteil auf:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} G(\omega) &= \frac{p}{\pi} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{Im} G(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \\ \operatorname{Im} G(\omega) &= -\frac{p}{\pi} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{Re} G(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega' \end{aligned}$$

Diese beiden Gleichungen beschreiben eine **Hilbert-Transformation**. Dieses Ergebnis wenden wir auf $\varepsilon(\omega)$ bzw. $\kappa(\omega)$ an. Dabei soll $G(t - t')$ reell sein, denn sowohl der Input als auch der Output sind reell. Damit können wir die Gleichung auf $\omega \geq 0$ umschreiben und nutzen weiterhin die Symmetrie aus:

$$\varepsilon'(-\omega) = \varepsilon'(\omega) \quad \text{und} \quad \varepsilon''(-\omega) = -\varepsilon''(\omega)$$

Damit ergeben sich die **Kramers-Kronig-Gleichungen**:

$$\begin{aligned} \varepsilon'(\omega) - 1 &= \frac{2}{\pi} \cdot p \cdot \int_0^{\infty} \frac{\omega' \cdot \varepsilon''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \\ \varepsilon''(\omega) &= -\frac{2\omega}{\pi} \cdot p \cdot \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon'(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \end{aligned}$$

Analog folgen die Gleichungen für κ , σ und n/k . Das bedeutet:

- Bei Messungen muss man nachweisen, dass die gemessene dielektrische Funktion „KK-konsistent“ ist, also die Kramers-Kronig-Gleichungen erfüllt.
- Eine Messung um einen Bereich von ω genügt zur Berechnung.
- Der Langrammer-Effekt refraktiver Effekte (wie bei Lorentz-Oszillatoren) folgt aus den Kramers-Kronig-Relationen.

Für Materialien mit Gleichstrom-Leitfähigkeit muss man noch folgendes ergänzen:

$$\varepsilon - 1 = 1 - i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \cdot \omega}$$

Das bedeutet, dass ε für $\omega \rightarrow 0$ divergiert. Daraus folgt eine zusätzliche Polarisation:

$$\varepsilon''(\omega) = -\frac{2\omega \cdot p}{\pi} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon'(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' - \frac{\sigma_{DC}}{\varepsilon_0 \cdot \omega}$$

4.2 Ergänzung der Kramers-Kronig-Beziehungen um Summenregeln

Wieviel absorbiert ein System insgesamt? Der Ausgangspunkt ist:

$$\varepsilon'(\omega) - 1 = \frac{2p}{\pi} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\omega' \cdot \varepsilon''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

Nun teilt man das Integral in zwei Teile auf:

$$\varepsilon'(\omega) - 1 = \frac{2p}{\pi} \cdot \left[\int_0^{\omega_c} \frac{\omega' \cdot \varepsilon''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' + \int_{\omega_c}^{\infty} \frac{\omega' \cdot \varepsilon''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \right]$$

ω_c ist die sogenannte **Cut-Off-Frequenz**. Dabei liegt ω_c weit über den Resonanzen des Systems. Damit ist natürlich $\varepsilon''(\omega > \omega_c) = 0$ und das zweite Integral verschwindet.

Ist $\omega \gg \omega'$ ist der Nenner im ersten Integral proportional zu $1/\omega^2$. Es ist dann:

$$\varepsilon'(\omega \gg \omega') = 1 - \frac{2p}{\pi} \cdot \frac{1}{\omega^2} \cdot \int_0^{\infty} \omega' \cdot \varepsilon''(\omega') d\omega'$$

Bei Frequenzen weit über den Resonanzfrequenzen ω_i sind die Elektronen quasi frei und zeigen ein Verhalten nach dem Drude-Modell. Daraus folgt:

$$\varepsilon'(\omega \gg \omega') = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad \text{für kleine Dämpfungen}$$

Es folgt die **Summenregel der Absorption**:

$$\boxed{\int_0^{\infty} \omega' \cdot \varepsilon''(\omega') d\omega' = \frac{\pi}{2} \cdot \omega_p^2 - \frac{\pi}{2} \cdot \frac{ne^2}{\varepsilon_0 \cdot m}}$$

Der gesamte absorptive Anteil ist also proportional zur Brechzahl und umgekehrt proportional zur Masse.

$$\varepsilon'(\omega = 0) = 1 + \frac{2}{\pi} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon''(\omega')}{\omega'} d\omega'$$

Das heißt, $\varepsilon'(0)$ wird von ε'' bei kleinen Frequenzen bestimmt. Bei Halbleitern erwartet man damit, dass bei größeren Bandlücken die Dielektrizität ε' abnimmt, was man tatsächlich auch misst.

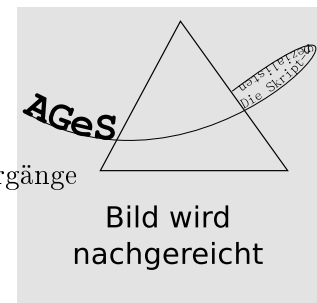
Material	E_g	n
C (Diamant)	5,4 eV	2,42
Si	1,17 eV	3,89
Ge	0,67 eV	3,99

Anwendung der Summenregel

Das Integral $\int \omega \varepsilon''(\omega) d\omega$ bleibt konstant, auch wenn äußere Parameter (Druck, äußere elektromagnetische Felder etc.) den Verlauf von ε'' ändern. So taucht zum Beispiel die schwache Absorption auch bei anderen ω wieder auf.

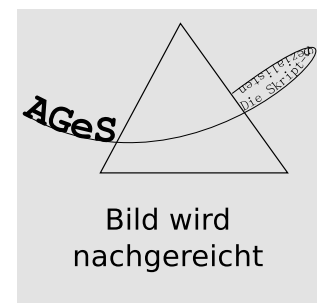
Beispiel: Quantum-Confined-Stark-Effekt (QCSE)

Ein Atom ist eine Halbleiter-Heterostruktur. Im Bereich I hat der Halbleiter eine große Energielücke E_g . Im Bereich II ist diese Lücke klein. Man findet also quasi eine Potentialkasten, in dem diskrete Zustände mit der Quantenzahl ν_i vorliegen. Dadurch sind aber Interband- und Intra-bandübergänge möglich. Ohne ein externes Feld sind die Intra-bandübergänge verboten.



Skizze Platzhalter

Mit einem externen Feld werden die Energieniveaus schief. Dadurch hat man zwei Effekte: Die Energielücke der Interbandübergänge wird verkleinert (Rotverschiebung durch Starkeffekt). Zudem wird dieser Übergang schwächer, da der Überlapp geringer wird.



Skizze Platzhalter

5 Quantenmechanik der Absorption

5.1 Grundlagen

Das **Lambert-Beer-Gesetz** lautet:

$$I(z) = I(0) \cdot e^{-\alpha \cdot z}$$

$$-\frac{dI}{dz} = \alpha \cdot I := nW \cdot \hbar\omega$$

Hierbei ist W die Übergangsrate und n die Dichte. Umgestellt erhält man:

$$\alpha = \frac{nW \cdot \hbar\omega}{I}$$

Die Aufgabe wird nun sein, die Übergangsrate quantenmechanisch zu berechnen. Eine zeitabhängige Störungsrechnung kann man anwenden, wenn man annimmt, dass das System nicht wesentlich durch eine elektromagnetische Welle verändert wird. Zunächst rechnen wir mit diskreten Energieniveaus (später erweitern wir auf Systeme mit Bändern).

Die Hamilton-Funktion setzt sich aus dem Gleichgewicht und der Störung in Form einer Dipolwechselwirkung zusammen:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \quad \text{mit} \quad H' = e\vec{E} \cdot \vec{r}$$

Die Lösung im Gleichgewicht erhält man aus der Bestimmung des vollständigen Satzes von Eigenfunktionen und Energieeigenwerten:

$$\hat{H}_0 |u_n\rangle = E_n \cdot |u_n\rangle$$

Wie ändert die Störung nun das System? Dazu lösen wir die zeitabhängige Schrödingergleichung:

$$\frac{d\psi}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \cdot \hat{H}\psi$$

Man entwickelt ψ nach den Eigenfunktionen:

$$\psi(t) = \sum_n a_n(t) \cdot |u_n\rangle \cdot e^{-iE_n/\hbar t}$$

Die $a_n(t)$ enthalten die Dynamik. Diesen Ansatz setzen wir in die Schrödingergleichung ein und nutzen dabei die Orthogonalität von u_n und u_n^* :

$$\dot{a}_k = -\frac{i}{\hbar} \cdot \sum_n a_n \cdot \hat{H}'_{kn} \cdot e^{i\omega_{kn} \cdot t} \quad \text{mit} \quad \omega_{kn} = \frac{E_k - E_n}{\hbar}$$

Die Anfangsbedingung lautet $a_n = \delta_{nm}$, das heißt, das System startet im Grundzustand m . Für diese Störungsrechnung haben wir vorausgesetzt:

- H' ist klein gegen H_0 . Das könnte zum Beispiel eine Störung durch ein Photon sein, durch die sich die Verteilung der Elektronen auf den Schalen, aber nicht die Schalen selber ändern. Das bedeutet aber, dass die äußeren Störfelder sehr klein gegenüber den inneren Felder sein müssen. Im Festkörper liegen die inneren Felder bei 10^{10} V/m. Sonnenlicht hat eine Intensität um 10^3 V/m.
- Die Störung ist harmonisch. Damit lässt sich der Störungsterm schreiben als:

$$\hat{H}'(t) = \hat{H}' \cdot e^{-i\omega \cdot t} + \hat{H}'^* \cdot e^{i\omega \cdot t}$$

Das ist bei optischen Wellen immer der Fall. Die Integration von \dot{a}_k ergibt:

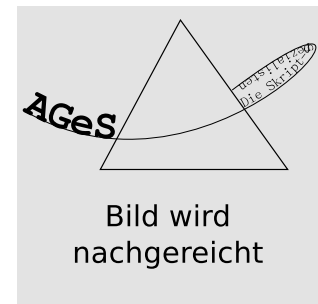
$$\begin{aligned} a_k(t) &= -\frac{i}{\hbar} \cdot \int_0^t \hat{H}'_{km}(t') \cdot e^{-i\omega_{km} \cdot t'} dt' \\ &= \frac{i}{\hbar} \cdot \left[\hat{H}'_{km} \cdot \frac{e^{i(\omega_{km}-\omega) \cdot t} - 1}{\omega_{km} - \omega} + \hat{H}'_{km} \cdot \frac{e^{i(\omega_{km}+\omega) \cdot t} - 1}{\omega_{km} + \omega} \right] \end{aligned}$$

$\hbar\omega_{km}$ ist die Energie für den Übergang von der k -Schale zur m -Schale. Damit ist nur das Anregungsterm mit $(\omega_{km} - \omega)$ relevant, denn für $\omega_{km} \approx \omega$ wird der erste Term beliebig groß gegenüber dem zweiten Term, der deswegen vernachlässigt werden kann.

Wir betrachten nun die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron nach der Zeit t im Zustand $|k\rangle$ ist:

$$|a_k(t)|^2 = \frac{4 \cdot |H'_{mk}|^2}{\hbar^2} \cdot \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} \cdot (\omega_{km} - \omega) \cdot t \right]}{(\omega_{km} - \omega)^2} \quad (5.1)$$

Hält man die Frequenz fest und variiert die Zeit, erkennt man, dass die Wahrscheinlichkeit für die Anregung oszilliert. Dieser Effekt heißt **Rabi-Oszillation**, und tritt nur im ideal kohärenten Zustand des Wellenpaketes auf.



Skizze Platzhalter

Variiert man hingegen die Frequenz und betrachtet eine feste Zeit, dann sieht man, dass wiederum eine Oszillation entsteht, allerdings mit einem Peak bei ω_{km} . Die Breite dieses Peaks ist $1/t$. Für lange Anregungen geht der Peak in eine Deltafunktion über:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} |a_k(t)|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot |H'_{km}|^2 \cdot \delta(\hbar\omega_{km} - \hbar\omega)$$

Diese Relation wird **Fermis Goldene Regel** genannt. In realen Systemen ersetzt man die Deltafunktion durch eine Lorentz-Linie:

$$\frac{1}{\hbar} \cdot \frac{\gamma}{(\hbar\omega_{km} - \hbar\omega)^2 + \gamma^2}$$

Damit berücksichtigt man die natürliche Verteilung der Anregungswelle. Das führt zu der sogenannten **Lorentz-Verbreiterung**.



Skizze Platzhalter

5.2 Berechnung der Absorption

Wir gehen von einer Anregung der folgenden Form aus:

$$\vec{E} = \frac{1}{2} \vec{e} \cdot E_0 \cdot (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t})$$

Hierbei ist \vec{e} der Polarisationsvektor (in unserem Fall $\vec{e} \parallel \vec{e}_x$). Die Übergangswahrscheinlichkeit lautet:

$$W_{mk} = \frac{\pi e^2 \cdot E_0^2}{2\hbar^2} \cdot |\langle k|\hat{x}|m\rangle|^2 \cdot \delta(\omega_{mk} - \omega)$$

Wir beachten die Lorentzverbreiterung mit der Breite γ , und berechnen den Absorptionskoeffizienten:

$$\alpha = \frac{n \cdot \hbar\omega \cdot W}{I} = \frac{ne^2 \cdot \omega}{\hbar\varepsilon_0 \cdot \tilde{n}} \cdot |\langle k|\hat{x}|m\rangle|^2 \cdot \frac{\gamma}{(\omega_{km} - \omega)^2 + \gamma^2}$$

Es ist n die Dichte der Systeme und \tilde{n} der Brechungsindex. Wir definieren die **Oszillationsstärke**:

$$f_{km} = |\langle k|\hat{x}|m\rangle|^2 \cdot \frac{2m \cdot \omega_{km}}{\hbar}$$

Damit kann man die Absorption wie folgt schreiben:

$$\alpha = \frac{ne^2}{2\varepsilon_0 \cdot c \cdot \tilde{n}} \cdot \underbrace{\frac{\omega}{\omega_{mk}}}_{\approx 1} \cdot f_{km} \cdot \frac{\gamma}{(\omega_{mk} - \omega)^2 + \gamma^2}$$

Der Vergleich mit dem klassischen Ergebnis zeigt, dass lediglich die Oszillation hinzugekommen ist:

$$\alpha_{QM} = \alpha_{kl} \cdot f_{km}$$

Für die Oszillatorstärke existiert eine Summenregel (für Systeme mit Z Elektronen):

$$\sum_k f_{km} = Z$$

Dabei müssen Übergänge nach unten negativ gezählt werden.

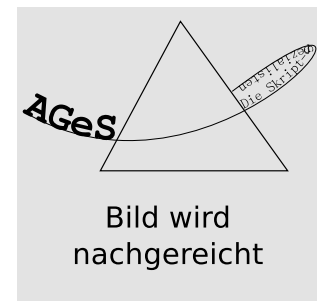
Wir erweitern unsere Überlegungen auf Energiebänder im Festkörper. Dabei müssen wir in der Summenformel die Dispersion mit beachten:

$$\sum_k f_{km} = 1 - \frac{m}{\hbar^2} \cdot \frac{\partial^2 E_m(k)}{\partial k^2} = 1 - \frac{m}{m_m^*}$$

Hierbei ist m_m^* die effektive Masse im Band m . Das lässt sich umformulieren:

$$\sum_k f_{km} + \frac{m}{m_m^*} = 1$$

Dabei nennt man den ersten Term **Interband-Term** und den zweiten **Intraband-Term**. Letzterer beschreibt freie Elektronen im Band.



Skizze Platzhalter

6 Absorption in Festkörpern

6.1 Matrixelemente und Impulserhaltung

Bisher haben wir Systeme mit diskreten Energieniveaus betrachtet. Nun wollen wir das Verhalten für quasi-kontinuierliche Bänder untersuchen. Wir interessieren uns wieder für die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen Zuständen i und f . Man formuliert Fermis Goldenen Regel wie folgt um:

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot |M|^2 \cdot g(\hbar\omega)$$

$g(\hbar\omega)$ ist eine **kombinierte Zustandsdichte** (joint density of states). Das Matrixelement hat im Prinzip die selbe Form, wie bisher:

$$M = \langle f | \hat{H} | i \rangle = \int \psi_f^*(\vec{r}) \cdot \hat{H}'(\vec{r}) \cdot \psi_i(\vec{r}) \, d^3r$$

Die Wellenfunktion wird durch Blochwellen beschrieben:

$$\begin{aligned} \psi_i(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \cdot u_i(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} \\ \psi_f(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \cdot u_f(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} \end{aligned}$$

$u_{i/f}$ sind die gitterperiodischen Blochwellenfunktionen. Wir setzen die Wellenfunktionen ein und nutzen dabei einen Dipoloperator:

$$M = \frac{e}{V} \cdot \int u_f^*(\vec{r}) \cdot e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} \cdot \left(E_0 \cdot \vec{r} \cdot e^{\pm i\vec{k} \cdot \vec{r}} \right) \cdot u_i(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} \, d^3r$$

\vec{k} ist der Wellenvektor der elektrischen Feldes. Das Integral verschwindet nur dann nicht, wenn die oszillierenden Anteile verschwinden, also:

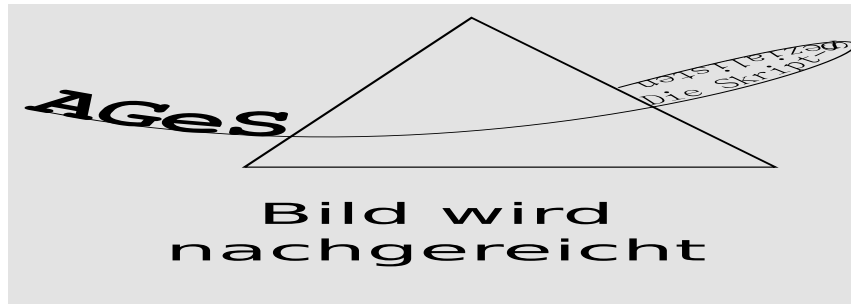
$$\hbar\vec{k}_f - \hbar\vec{k}_i = \pm\hbar\vec{k}$$

Auf der linken Seite stehen die Quasiimpulse des Elektrons im Festkörper, rechts steht der Impuls des Photons. Bei dieser Gleichung handelt es sich somit um den Impulserhaltungssatz. Bei der typischen Wellenlänge des Lichtes von 500 nm folgt eine Wellenzahl von $|k| \approx 10^7 \, \text{m}^{-1}$. Da die Gitterkonstante $a \approx 10^{-10} \, \text{m}$ ist, sind $|k_i|, |k_f| \approx \pi/a \approx 10^{10} \, \text{m}^{-1} \gg |k|$. Somit müssen $|k_i|$ und $|k_f|$ etwa gleich sein. Optische Übergänge erfolgen im Energieniveauschema eines Festkörpers also immer „senkrecht“, unter Erhaltung des Elektronimpulses.

Nun wollen wir die Zustandsdichte $g(E)$ und deren Abhängigkeit von $E(\vec{k})$ betrachten. Im einfachsten Fall haben wir parabolische Bänder nahe den Bandkanten. Dann gilt:

$$g(E) = \frac{1}{2\pi^2} \cdot \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right) \cdot \sqrt{E}$$

6.2 Interbandübergänge in direkten Halbleitern



In direkten Halbleitern entsteht das erste unbesetzte Band, das Leitungsband, aus dem ersten antibindenden s -Orbital. Solch ein direkter Halbleiter ist zum Beispiel GaAs.

Wir betrachten ein Valenzband (Index v) und ein Leitungsband (Index c), und nehmen eine parabolische Dispersion an. Ein Elektron wird durch Photoneneinstrahlung ($\hbar\omega$) vom Valenz- in das Leitungsband angeregt. Wie lautet die gemeinsame Zustandsdichte dieses Überganges?

Der Einfachheit halber setzen wir die Valenzbandkante auf $E_v = 0$. Also hat die Dispersionsrelation die folgende Form:

$$E_c(k) = E_g + \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2m_e^*} \quad \text{und} \quad E_v(k) = -\frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2m_h^*}$$

Hierbei ist E_g die Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband. Es gilt für den Übergang:

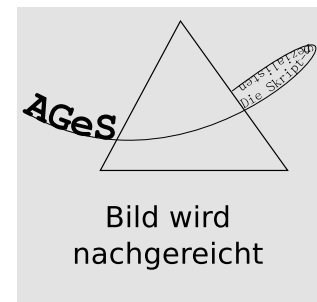
$$\hbar\omega = E_g + \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2m_e^*} + \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2m_h^*} = E_g + \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2\mu}$$

wobei $\mu = \mu(m_e^*, m_h^*)$ eine reduzierte Masse im üblichen Sinne ist. Die **gemeinsame Zustandsdichte** $g(\hbar\omega)$ ist nun die Summe für Elektronen und Löcher:

$$g(\hbar\omega) = \begin{cases} \frac{1}{\pi^2} \cdot \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \sqrt{\hbar\omega - E_g} & \hbar\omega > E_g \\ 0 & \hbar\omega < E_g \end{cases}$$

Die Absorption ist proportional zum Matrixelement und der Zustandsdichte. Nehmen wir an, das Matrixelement sei nur schwach von $\hbar\omega$ abhängig. Dann ist die Absorption proportional zu $\hbar\omega$ und damit auch zu $\sqrt{\hbar\omega - E_g}$. Den Verlauf für $\hbar\omega \gg E_g$ kann man also nicht mehr parabolisch beschreiben.

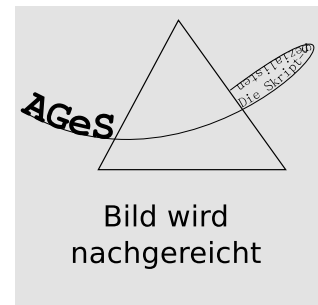
Die größten Beiträge zu ϵ liefern parallele Bandabschnitte, die sogenannten **van-Hove-Singularitäten**. Obwohl wir an diesen Bereichen parallele Bänder haben, zeigt sich ein Lorentz-Oszillator-Verhalten.



Skizze Platzhalter

6.3 Absorption in indirekten Halbleitern

Bei einem indirekten Halbleiter liegen das Minimum des Leitungsbandes und das Maximum des Valenzbandes nicht beim selben k -Wert. Ich hebe also erst einmal ein Elektron in einen virtuellen Zwischenzustand und muss dann den k -Wert (z. B. durch Asustrahlung von Phononen) ändern. Eine Störungstheorie der zweiten Ordnung ergibt (im Vergleich zum direkten Halbleiter):



- Die Absorption ist in der Nähe der Energielücke um circa zwei Größenordnungen kleiner.
- Die Abweichungen sind proportional zu $(\hbar\omega - E_g)^2$.
- Die Funktion verläuft nicht mehr glatt, sondern es zeigt sich die Struktur der Phononen in Form von kleinen Huckeln.



7 Der „Zoo“ der Quasiteilchen

7.1 Einführung der Quasiteilchen

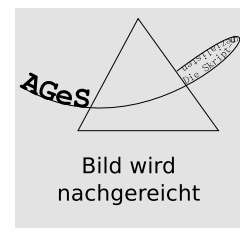
Bisher haben wir ein Einteilchenmodell betrachtet. Das ist allerdings nur eine grobe Näherung. In der korrekten Beschreibung untersucht man eine Vielteilchenanregung. Üblich ist es, ein Quant als Quasiteilchen zu betrachten. Hier relevant:

- **Exziton:** eine Kombination aus Elektron, Loch und Coulombwechselwirkung
- **Phonon:** das Quant der Gitterschwingung
- **Plasmon:** kollektive Schwingung eines Elektronengases
- **Polariton:** gekoppelte Mode von einem Quasiteilchen des Festkörpers und einem Quasiteilchen des Photons
z. B. ein Exziton-Polariton oder ein Phonon-Polariton

7.2 Exzitonen

Das Exziton ist eine gebundene Elektron-Loch-Anregung. Es gibt hierbei zwei Grenzfälle:

1. **Frenkel-Exziton:** Bohrradius des Exzitons ist in der Größenordnung der Gitterkonstante (typisch in Ionenkristallen und molekularen Materialien)
2. **Wannier-Mott-Exziton:** Bohrradius des Exzitons ist viel größer als die Gitterkonstante (bei Materialien mit hohem ϵ' , also typischerweise bei Halbleitern)



Wannier-Mott-Exziton

Das Wannier-Mott-Exziton kann als H-Atom beschrieben werden:

$$E(n) = \frac{m^*}{m_0} \cdot \frac{1}{\epsilon^2} \cdot \frac{Ry_H}{n^2} \quad \text{mit} \quad Ry_H = 13,6 \text{ eV}$$

Hierbei ist $m^*/m_0 \approx 0,1$ und $\epsilon^{-2} \approx 100$. Für typische Halbleiter gilt also:

$$Ry(\text{Exziton}) \approx \frac{Ry_H}{1000} \approx k_B T$$

Einige Zahlenbeispiele:

Material	E_g in eV	Ry in meV	Bohrradius in nm
GaN	3,5	23	3,1
GaAs	1,5	4,2	13
GaSb	0,8	2,0	23
InSb	0,2	0,4	100

Bei der Betrachtung der Absorption eines Exzitons stellt man fest, dass man ein Exziton nicht in ein Einteilchen-Dispersionsdiagramm einzeichnen kann, da Elektron und Loch wechselwirken. Aufgrund dieser Wechselwirkung sind die Gruppengeschwindigkeiten beider Teilchen identisch:

$$v_g^e = v_g^h \quad \text{mit} \quad v_g = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{\partial E}{\partial k}$$

Dies gilt für Leitungs- und Valenzband. Am Γ -Punkt muss $v_g^e = v_g^h = 0$ sein. Für $E > E_g$ hat das Exziton ein Zustandskontinuum, aber auch für $E < E_g$ sind einige diskrete Zustände verfügbar.

7.3 Phononen und Phonon-Polaritonen

Die Phonon-Polaritonen sind gekoppelte Zustände aus Gitterschwingungen und Photonen. In diesem Abschnitt werden wir transversale und longitudinale optische Phononen.

Zunächst untersuchen wir transversale Phononen in ionischen Kristallen, das heißt, es existiert ein Dipol. Die Beschreibung erfolgt über Lorentz-Oszillatoren:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_{\text{st}} - \varepsilon_\infty) \cdot \frac{\Omega_{TO}^2}{\Omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\gamma \cdot \omega}$$

Hierbei ist Ω_{TO} die **TO-Frequenz**. Wir nehmen ein schwach gedämpftes System an, also $\gamma \approx 0$. Damit ist ε reell. Die Nullstellen von ε liegen bei:

$$\varepsilon(\omega') = 0 = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_{\text{st}} - \varepsilon_\infty) \cdot \frac{\Omega_{TO}^2}{\Omega_{TO}^2 - \omega'^2} \quad \Rightarrow \quad \omega' = \sqrt{\frac{\varepsilon_{\text{st}}}{\varepsilon_\infty}} \cdot \Omega_{TO} \quad (7.1)$$

Die physikalische Bedeutung der Nullstellen erhält man aus der Betrachtung der Maxwellrelationen:

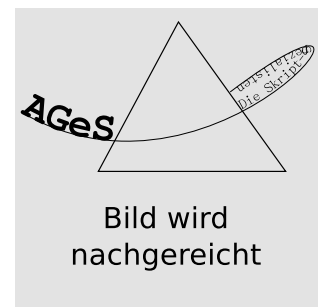
$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \vec{\nabla} \cdot (\varepsilon \varepsilon_0 \cdot \vec{E}) = 0$$

Im Normalfall ist $\varepsilon \neq 0$. Dann macht man einen Wellenansatz:

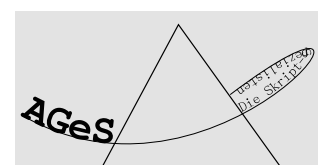
$$\vec{E}(\vec{r}, t) = E_0 \cdot e^{i \cdot (\vec{k} \vec{r} - \omega t)} \quad \Rightarrow \quad \vec{k} \cdot \vec{E} = 0$$

Man hat also eine transversale elektromagnetische Welle. Es sind aber auch im Prinzip longitudinale Wellen bei $\varepsilon = 0$ möglich. Die longitudinalen Wellen bei $\varepsilon = 0$ entsprechen den longitudinalen optischen Phononen mit $\omega' = \Omega_{LO}$. Mit (7.1) erhält man die **Lyddane-Sachs-Teller-Relation**:

$$\frac{\Omega_{LO}^2}{\Omega_{TO}^2} = \frac{\varepsilon_{\text{st}}}{\varepsilon_\infty}$$

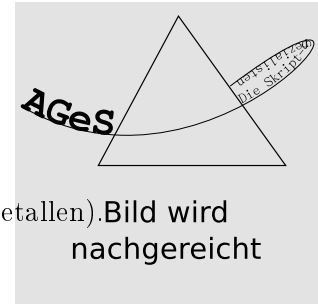


Skizze Platzhalter



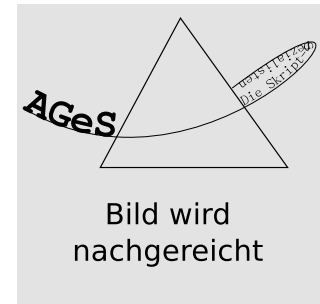
Das Frequenzverhalten aufgrund der Phononen (bei $\gamma = 0$) ist oben dargestellt. Insbesondere werden die Kristalle zwischen $\omega = \Omega_{TO}$ und $\omega = \Omega_{LO}$ hochreflektierend (im Idealfall sogar perfekt reflektierend). Dieser Bereich wird als **Reststrahlen-Bande** bezeichnet.

Ist $\varepsilon < 0$ bereiten sich keine elektromagnetischen Wellen aus (analog zu Metallen). Bild wird nachgereicht



Skizze Platzhalter

Wir bereits erwähnt stellen die Phono-Polaritonen eine Kopplung von Phonon und Photon dar. Am Schnittpunkt der Photonen mit den optischen Phononen (Kopplungspunkt) führt die Kopplung zu verschiedenen Überkreuzungen.



Skizze

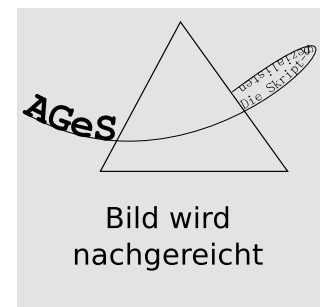
FkpI-

025PhononenspektroskopieLicht

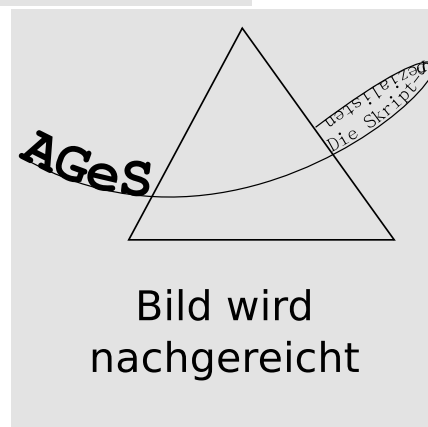
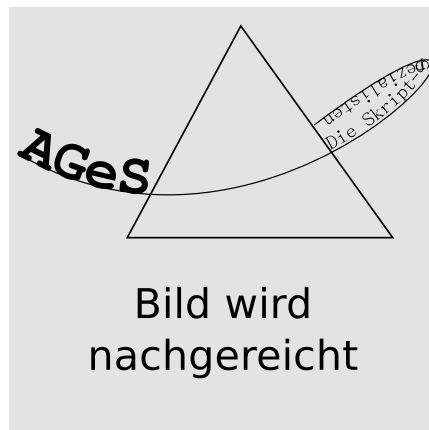
Ohne Dispersion ist die Steigung der oberen Linie $c/\sqrt{\varepsilon_\infty}$ und der unteren $c/\sqrt{\varepsilon_{st}}$.

7.4 Resonator-Polariton

Ein Mikroresonator ist ein Fabry-Perot-Resonator mit sehr kleinen Spiegelabstand. Einfallendes Licht wird im Resonator zum Teil reflektiert und emittiert. Auf der anderen Seite des Resonators hat man dann eine Überlagerung von Wellen, die unterschiedlich häufig im Resonator umgelaufen sind. Das Frequenzspektrum besteht dann aus mehreren diskreten Peaks.



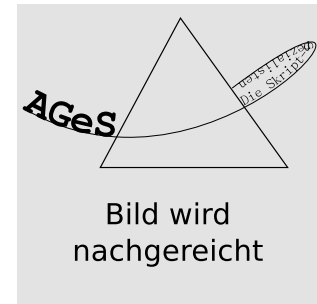
Skizze Platzhalter



Für einen Resonator mit dielektrischen Spiegeln baut man abwechselnd Schichten dielektrischer Spiegel mit den Brechzahlen n_1 und n_2 übereinander. Damit ist üblicherweise eine optische Güte von 10 000 erreichbar, das heißt: Das Licht wird im Mittel zehntausendmal reflektiert. Es entsteht ein großer Bereich sehr schwacher Transmittivität, in dem eine relativ scharf begrenzte Resonatormode mit sehr hoher Transmittivität liegt.

Nun bringen wir in die Mitte des Resonators ein optisch aktives Material ein. Dann gilt es eine starke Kopplung der Resonatormode zu den Anregungen im aktiven Material. Außerdem ergibt sich bei Änderung des Einfallswinkels des Lichtes eine parabolische Dispersion der Resonatorfrequenz (siehe Grafik rechts).

In Auftragung gegen den Wellenvektor k_0 erkennt man die Kopplung der Zustände an die Resonatormode bzw. aneinander.



Skizze Platzhalter



Skizze Platzhalter

7.5 Magnetooptische Effekte

Wir haben bis jetzt immer $\mu = 1$ betrachtet. Es ergeben sich allerdings noch einige wichtige Effekte mit $\mu \neq 1$.

- **Faraday-Effekt** (1845): Es findet eine Polarisationsdrehung um den Winkel β bei einem longitudinalen \vec{B} -Feld statt.

$$\beta = Vd \cdot H = Vd \cdot \frac{B}{\mu_0}$$

Hierbei ist V die material- und wellenabhängige **Verdet-Konstante**. d ist die Strecke, über die die Drehung stattfindet. Das beste zur Zeit bekannte Material für solch eine Drehung ist TGG (Terbium Gallium Garnet) mit $V(\lambda = 632,8 \text{ nm}) = 134 \text{ rad/Tm}$. Anwendung findet dieses Prinzip zum Beispiel bei optischen Isolatoren, bei denen das Licht nur in einer Richtung passieren soll.

- **Magneto-optischer Kerr-Effekt** (1876): Hierbei kommt es zu einer Polarisationsdrehung bei Reflektion an ferromagnetischen Oberflächen. Das wendet man bei magnetooptischen Datenspeichern an.

8 Experimentelle Methoden zur Bestimmung von ε und α

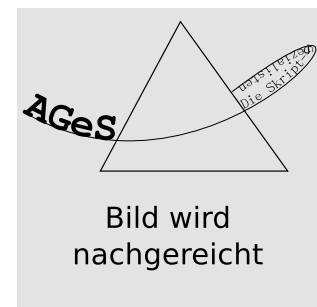
8.1 Ellipsometrie

An der Grenzfläche eines Festkörpers wird ein aus dem Vakuum kommender Lichtstrahl \vec{k}_λ teilweise reflektiert und teilweise transmittiert. Die Winkel φ_1 bzw. φ_2 des einfallenden und reflektierten bzw. des gebrochenen Strahles hängen über das Brechungsgesetz zusammen:

$$\frac{\sin \varphi_1}{\sin \varphi_2} = \frac{n_2}{n_1}$$

Für den einfallenden Strahl gilt

$$|\vec{k}_i| = \frac{2\pi}{\lambda_i} = \frac{2\pi}{\lambda} \quad |\vec{E}_i| = E_i$$



Skizze Platzhalter

Ebenso sind $E^{(r)}$ und $E^{(t)}$ die Feldstärken des reflektierten bzw. transmittierten Feldes. Wir unterscheiden zwei Polarisierungen: die **S-Polarisation** bzw. **TE-Polarisation** (elektrisches Feld ist parallel zur Grenzfläche) und die **P-Polarisation** bzw. **TM-Polarisation** (magnetisches Feld ist parallel zur Grenzfläche). Für die entsprechenden Anteile der elektromagnetischen Welle ergeben sich zwei unterschiedliche **Reflexionskoeffizienten**:

$$r_s := \frac{E_s^{(r)}}{E_i} \quad r_p := \frac{E_p^{(r)}}{E_i}$$

Normalerweise kann nicht die Feldstärke, sondern nur die Intensität gemessen werden. Wir können also nur das Betragsquadrat des Reflexionskoeffizienten messen, die Phaseninformation geht verloren:

$$R_s = |r_s|^2 = |r_s \cdot r_s^*| = \frac{I_s^{(r)}}{I_1}$$

Eine alternative Möglichkeit besteht in der Nutzung der Fresnelgleichungen:

$$r_s = \frac{n_1 \cdot \cos \varphi_1 - n_2 \cdot \cos \varphi_2}{n_1 \cdot \cos \varphi_1 + n_2 \cdot \cos \varphi_2} \quad r_p = \frac{n_2 \cdot \cos \varphi_1 - n_1 \cdot \cos \varphi_2}{n_1 \cdot \cos \varphi_1 + n_2 \cdot \cos \varphi_2}$$

Wir erkennen einige wichtige Unterschiede im Verlauf der Abhängigkeit $r_s(\varphi_1)$ bzw. $r_p(\varphi_1)$:

- **TE-Polarisation:** $r_s(\varphi_1)$ ist immer entweder monoton fallend oder monoton steigend und hat keine Nullstelle.
- **TM-Polarisation:** $r_p(\varphi_1)$ hat eine Nullstelle, den **Brewster-Winkel**. Beim Brewster-Winkel wird TM-polarisiertes Licht vollständig transmittiert.
- Beim Einfall in ein optisch dichteres Medium findet man einen **kritischen Winkel** Θ_c , oberhalb welchem keine Transmission mehr stattfindet (**totale Reflexion**).

Bei $\varphi_1 \equiv \Theta > \Theta_c$ tritt eine Phasendrehung auf (sprich: die Reflexionskoeffizienten werden komplexwertig). Wir zerlegen die Reflexionskoeffizienten wie folgt:

$$r_s = |r_s| \cdot e^{-i\delta_s} \qquad r_p = |r_p| \cdot e^{-i\delta_p}$$

Im Rahmen der Ellipsometrie definieren wir

$$\varrho := \frac{r_p}{r_s} = \underbrace{\frac{|r_p|}{|r_s|}}_{\equiv \tan \psi} \cdot \exp[-i \cdot \underbrace{(\delta_p - \delta_s)}_{\equiv \Delta}]$$



In der Startstellung ist der Polarisationsfilter um 45° gegen S- und P-Polarisation verdreht. Dann sind die S- und P-polarisierten Anteile im einfallenden Licht gleichgroß:

$$|\vec{E}_{i,s}| = |\vec{E}_{i,p}|$$

Dreht man den Analysator bei gleichbleibender Einstellung des Polarisationsfilters und trägt $E_p^{(r)}$ über $E_s^{(r)}$, so erhält man elliptische Kurven (siehe rechts). Das ursprünglich linear polarisierte Licht wurde also durch die Probe elliptisch verformt. Aus den Reflexionsfeldstärken folgt

$$\tan \psi = \frac{|E_p^{(r)}|}{|E_s^{(r)}|}$$



Skizze Platzhalter

Die Hauptachsen der Ellipse sind im Allgemeinen gegenüber den S-/P-Achsen verdreht. Nun wird die Kompensatorplatte so justiert, dass auch für den reflektierten Strahl $|E_p^{(r)}| = |E_s^{(r)}|$ gilt. Damit haben wir die Phasendrehung durch die Probe kompensiert, und können aus der Stellung des Kompensators Δ ablesen.

Variiert man die Anregungsfrequenz, so erhält man $\Delta(\omega)$ und $\tan \psi(\omega)$. Man hat also $\varrho(\omega)$, welches man mithilfe der Fresnel-Formeln in die Brechzahl des Festkörpers und damit in die gesuchte Dielektrizitätsfunktion umsetzen kann:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon' + i \cdot \varepsilon'' = n^2 = \sin^2 \varphi_1 \cdot \left[1 + \tan^2 \varphi_1 \cdot \left(\frac{1 - \varrho}{1 + \varrho} \right)^2 \right] \Rightarrow \tilde{n}, \kappa, n = \sqrt{\varepsilon(\omega)}$$

Diese Methode hat einige Probleme:

- Fokussierung mit Linsen ist nur bedingt möglich, da die einfallenden Lichtstrahlen möglichst parallel sein müssen (konstanter Einfallswinkel φ_1). Man benötigt also im Allgemeinen relativ große Proben.
- Mehrschichtsysteme entsprechen sozusagen einem Dreikörperproblem (aus Vakuum, Dünnschicht und Substrat): Sie können nur durch Modelle angenähert werden, bei denen Randbedingungen (z. B. die Oberflächenstruktur der Dünnschicht) aber oft nur genähert werden können, damit das Problem überhaupt lösbar ist.

8.2 Absorptionsspektroskopie

Diese Methode beruht auf quantenmechanischen Überlegungen. Da die meisten Absorptionen aus dem Energieübertrag in Dipolmoden resultieren, berechnet sich der **Absorptionskoeffizient** nach

$$\eta(z) = \frac{N\omega \cdot e^2}{\hbar\varepsilon_0 \cdot n} \cdot |\langle k|\hat{x}|m\rangle|^2$$

Hierbei ist N die Oszillatoren- bzw. Atomdichte und n der Brechungsindex. Weiterhin bezeichnen wir die Frequenz des Dipolüberganges $m \rightarrow k$ als

$$\omega_{km} = \frac{E_k - E_m}{\hbar}$$

Aus dem Oszillatormodell folgt, unter Berücksichtigung der Dämpfung γ :

$$|\langle k|\hat{x}|m\rangle|^2 = \frac{\gamma}{(\omega_{km} - \omega)^2 + \gamma^2}$$

Wir betrachten die Transmission einer *senkrecht* einfallenden Intensität I_0 durch eine Schicht der Dicke z . Nach dem **Lambert-Beer-Gesetz** verringert sich die Intensität während des Durchganges:

$$I(z) = I_0 \cdot e^{-\eta \cdot z}$$

Der Strahlverlauf ist nicht so linear, wie man ihn zunächst vermuten würde: Beim Eintritt in die Festkörperschicht wird die Intensität I_0 zunächst auf $T_1 \cdot I_0$ reduziert. Auch beim Austritt kommt ein Transmissionskoeffizient T_2 hinzu. Außerdem kann der Strahl beliebig oft zwischen den Grenzschichten (also innerhalb der Festkörperschicht) reflektiert werden. Die beteiligten Koeffizienten lauten:

$$\begin{aligned} T_1 &= \frac{2}{n+1} && \text{beim Eintritt} \\ T_2 &= \frac{2n}{n+1} && \text{beim Austritt} \\ R_2 &= \frac{n-1}{n+1} && \text{bei Reflexion innerhalb der Festkörperschicht} \end{aligned}$$

Die transmittierte elektrische Feldstärke ergibt sich aus Summation der möglichen Lichtwege, die sich nur in der Anzahl interner Reflexionen unterscheiden:

$$E_T = E_0 \cdot T_1 T_2 \cdot e^{i \cdot n \frac{\omega}{c} \cdot d} \cdot \left(1 + R_2^2 \cdot e^{2i \cdot n \frac{\omega}{c} \cdot d} + R_2^4 \cdot e^{4i \cdot n \frac{\omega}{c} \cdot d} + \dots \right)$$

Hierbei ist d die Schichtdicke. Die Exponentialterme entsprechen Phasendrehungen aufgrund des Durchganges durch den Festkörper. In der Klammer stehen die Anteile für die Mehrfachdurchläufe durch den Festkörper infolge interner Reflexion. Es entsteht eine geometrische Reihe mit folgender Lösung:

$$E_T = E_0 \cdot T_1 T_2 \cdot \frac{\exp\left(i \cdot n \frac{\omega}{c} \cdot d\right)}{1 - R_2^2 \cdot \exp\left(2i \cdot n \frac{\omega}{c} \cdot d\right)}$$

Fall 1: Optisch dünnes Medium

Wir zerlegen die Brechzahl wieder in einen reellen und einen imaginären Anteil. Der imaginäre Anteil ist sehr klein, da wir ein optisch dünnes Medium mit nur schwachen Gitter-Photon-Wechselwirkungen betrachten:

$$n = \tilde{n} + \Delta \quad \text{mit} \quad \Delta = i \cdot \varkappa \ll 1$$

Die Transmissionskoeffizienten können näherungsweise vernachlässigt werden:

$$T_1 \cdot T_2 = \frac{4n}{(n+1)^2} \approx 1 \quad \Rightarrow \quad n \approx 1 \quad \Rightarrow \quad R_2 \approx 0$$

Aus der Brechzahl folgt die dielektrische Funktion:

$$n^2 = \varepsilon(\omega) = \tilde{n}^2 - \varkappa^2 + 2i \cdot \tilde{n} \cdot \varkappa = \varepsilon' + i \cdot \varepsilon''$$

Mit den obigen Näherungen vereinfacht sich die transmittierte elektrische Feldstärke:

$$E_T = E_0 \cdot T_1 T_2 \cdot \exp\left(i \cdot n \frac{\omega}{c} \cdot d\right)$$

In der gemessenen Intensität fallen Phasenschiebungen heraus, und aus dem imaginären Anteil der dielektrischen folgt das Lambert-Beer-Gesetz:

$$I_T = E_T \cdot E_T^* = I_0 \cdot \exp\left(-2 \cdot \frac{\varkappa \omega}{c} \cdot d\right)$$

Wir identifizieren $\varepsilon'' = 2\varkappa \cdot \tilde{n} \approx 2\varkappa$:

$$I_T = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon'' \cdot \omega}{c} \cdot d\right)$$

Die Intensität enthält also den imaginären Anteil $\varepsilon''(\omega)$ der dielektrischen Funktion, aus dem mithilfe der Kramers-Kronig-Beziehungen auch $\varepsilon'(\omega)$ ermitteln kann.

Fall 2: Optisch dichtes Medium

Es gilt $|(n \cdot \omega/c) \cdot d| \ll 1$. Diesen Ausdruck entwickeln wir:

$$I_T = I_0 \cdot \left(1 - \frac{\varepsilon'' \cdot \omega}{c} \cdot d + \dots\right) \approx I_0 \cdot (1 - K(\omega) \cdot d)$$

Der Absorptionskoeffizient ist also gegeben durch die Funktion

$$K(\omega) = \frac{\varepsilon''(\omega) \cdot \omega}{c} \approx \eta$$

8.3 Experimentelle Umsetzung. Apparaturen

1. Eine gebräuchliche Apparatur ist das bereits bekannte **Gitterspektrometer**. Mit dem Gitterabstand d und der Wellenlänge λ liegt die N -te Beugungsordnung bei $\sin \alpha = N \cdot \lambda/d$. Die kleinste auflösbare Wellenlängendifferenz ist $\Delta\lambda_{\min} = \lambda/(p \cdot N)$. Dabei ist p die Anzahl der Gitterstäbe. Üblicherweise hat man 400 bis 3000 Linien pro Millimeter.
2. Das **Zwei-Strahlspektrometer** ist eine abgewandelte Form des Gitterspektrometers. Hier manipuliert man den Messstrahl nicht mit einem Kompensator, sondern trennt in einen Messstrahl und einen Referenzstrahl auf, indem Probe und Kompensator nebeneinander auf ein gemeinsames Trägermaterial aufgebracht und gemeinsam beleuchtet werden.

3. Eine Alternative stellt das **Prismenspektrometer** dar. Um eine Messung zu ermöglichen muss die Brechzahl des verwendeten Prismas bekannt sein. Die Auflösung übersteigt die des Gitterspektrometers:

$$\lambda_{\min} = \frac{\lambda}{l_B \cdot \frac{dn(\lambda)}{d\lambda}}$$

Dieses Spektrometer eignet sich besonders im Ultraviolett- sowie im Infrarot-Bereich.

4. Das **Fourier-Spektrometer** nutzt ähnlich wie das Zwei-Strahlspektrometer einen Mess- und einen Referenzstrahl, allerdings erfolgt die Teilung mithilfe einem Aufbau ähnlich dem Michelson-Interferometer.

8.4 Raman-Spektroskopie

Ein System mit mehreren Energieniveaus soll angeregt werden. Dabei ist die Energiedifferenz $\Delta E := E_n - E_0$. Diese Energie wird zur Anregung benötigt, wird aber auch bei der Abregung abgegeben. Nun stellen wir uns vor, dass es ein **virtuelles Niveau** gibt. Es soll eine Anregung/Abregung zwischen den aufgespalteten Energieniveaus des Grundzustandes und dem virtuellen Niveau möglich sein. Die Aufspaltung geschieht über Vibrations- oder Rotationsniveaus.

Durch die Aufspaltung kann sich die Energiedifferenz zwischen zwei Zuständen ändern. Man erhält eine Anregungsfrequenz ω_0 und eine Abregungsfrequenz ω . Dieser Prozess wurde 1923 von Adolf Gustav Smetal theoretisch vorhergesagt. Erst 1928 konnte der Effekt von Chandrasekhar Ventcarta Raman, Landsberg und Mandelstern experimentell nachgewiesen werden. 1930 erhielt Raman dafür den Nobelpreis.

In der Absorptionsspektroskopie betrachtet man Dipolübergänge, es werden also optische aktive Systeme gemessen. Bei der Ramanspektroskopie kann man auch nicht optisch aktive Systeme vermessen, da auch Nicht-Dipol-Übergänge betrachtet werden. Zum Beispiel in einem CO_2 -Molekül gibt es zwei Doppelbindungen der beiden Sauerstoffatome an das Kohlenstoffatom. Ein Dipolmoment hat das Molekül nur dann, wenn die beiden Sauerstoffatome z. B. entgegengesetzt schwingen, nicht aber bei gleichläufiger Schwingung.

Wird nun ein Molekül bestrahlt, dann kann man die Erhaltungssätze aufschreiben:

$$\begin{aligned} \text{Energieerhaltung:} & \quad \hbar\omega_0 - \hbar\omega \pm \hbar\omega_v(q) = 0 \\ \text{Impulserhaltung:} & \quad \hbar k_0 - \hbar k + \hbar q + \hbar G = 0 \end{aligned}$$

q ist die Impulskoordinate und ω_v die Vibrationsfrequenz. Im Impulserhaltungssatz muss man, sofern es sich um einen Festkörper handelt, zudem die Gitterkonstante G beachten. Die einfallende Welle lässt sich darstellen als:

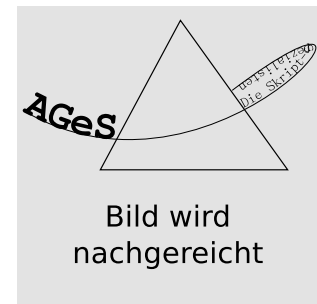
$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cdot \cos \omega_0 t$$

Diese Welle induziert eine Polarisation:

$$\vec{p}_i = \alpha \omega_0 \cdot \vec{E}(t)$$

Die Vibration lässt sich mit der Koordinate x schreiben:

$$x_v = x_0 \cdot \cos \omega_v t$$



Skizze Platzhalter

α entwickeln wir bis zur ersten Komponente:

$$\alpha \approx \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x_v} \right)_0 \cdot x_v$$

Damit erhalten wir die Polarisation:

$$\vec{p}_i = \alpha_0 \varepsilon_0 \cdot \vec{E}_0 \cdot \cos \omega_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x_v} \right)_0 \cdot \varepsilon_0 \cdot \vec{E}_0 x_0 \cdot \cos \omega_v t \cdot \cos \omega_0 t$$

Wir können die Schwingung in drei Anteile proportional zu $\cos \omega_0 t$, $\cos(\omega_v + \omega_0)t$ und $\cos(\omega_0 - \omega_v)t$ zerlegen. Wir stellen fest:

- Die Ramanlinien entsprechen Relativlinien $\Delta\omega = \omega_0 \pm (\omega - \omega_0)$. Das ω_0 ist die Frequenz der Rayleigh-Streuung, und $(\omega - \omega_0)$ ist das Raman-Signal. Man kann also einen beliebigen, schmalbandigen Laser verwenden.
- Stokes-Linien sind wegen der Grundzustandsbevölkerung um drei Größenordnung höher als die Anti-Stokes-Linien.
- Für einen Festkörper gilt die **Porto-Notation**: $z(x, x)\bar{z}$. Der Reihe nach:

z : einfallende Richtung

x : einfallende Lichtpolarisations-Richtung

x : ausfallende Lichtpolarisations-Richtung

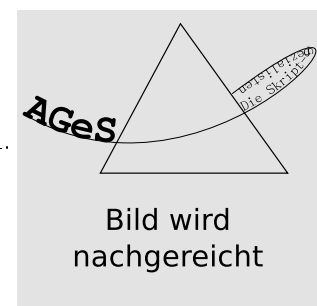
\bar{z} : ausfallende Richtung

- Die abgestrahlte Leistung kann mithilfe des Poynting-Vektors quantifiziert werden:

$$\vec{S}(t) \sim \frac{\vec{p}_i^2 \cdot \omega^4 \cdot \sin^2 \vartheta}{r^2} \sim \omega^4$$

Es handelt sich hierbei also um eine nichtlineare Optik. (In linearer Optik wäre $\vec{S}(t) \sim \omega^2$.)

- Mithilfe der **Raman-Verstärkung** können schwache Streusignale von kleinen Proben bis hin zu einzelnen Molekülen verstärkt werden. Dies nutzt man in der **Surface Enhanced Raman Spectroscopy** (SERS), um das Verhalten rauer Oberflächen zu analysieren. Auf den Erhebungen der rauen Oberfläche ist das \vec{E} -Feld nämlich um einen Faktor $10^5 \dots 10^{10}$ überhöht (siehe Skizze).



Skizze Platzhalter

9 Optische Eigenschaften von Metallen

9.1 Bemerkungen zu Nullstellen von $\varepsilon(\omega)$

Wir betrachten die Maxwellgleichung $\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0$, mit der dielektrischen Verschiebung $\vec{D} := \varepsilon \cdot \vec{E}$.

$$\vec{k} \cdot \varepsilon \vec{E} = 0$$

Zur Lösung betrachten wir zwei Fälle:

1. $\varepsilon \neq 0$: Damit muss $\vec{k} \perp \vec{E}$ sein. Wir erhalten also eine transversal polarisierte Welle in einem Rechtssystem.
2. $\varepsilon = 0$: Damit sind \vec{k} und \vec{E} beliebig. Wir erhalten eine **Plasmaschwingung** im Metall (Plasmenschwingung). Die **Plasmonen** sind die Quanten der kollektiven Anregung in einem Metall.

9.2 Dielektrische Funktion von Metallen

Ist ein Metall einem äußeren elektrischen Feld ausgesetzt, so ergibt sich eine kollektive Elektronenschwingung gegenüber den Ionenrümpfen. Diese Schwingung kann in Analogie zu früheren Überlegungen als Lorentz-Oszillator beschrieben werden. Es ergibt sich:

$$\vec{p}_i = \frac{e^2}{\varepsilon_0 \cdot m_0} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 + \omega^2 - i\omega \cdot \gamma} \cdot \vec{E} \cdot \vec{\varepsilon}_0$$

Hierbei ist ω_0 die freie Oszillatorfrequenz, ω die **Messfrequenz** des äußeren Feldes und γ ein Dämpfungsfaktor.

- Die Polarisation wird groß für $\omega \rightarrow \omega_0$ und $\gamma \ll \omega$.
- In einem Metall ist immer $\omega \approx 0$, und es existieren keine elastischen Rückstellkräfte (somit $\vec{p} = \alpha \cdot \vec{E}$).

Die dielektrische Funktion enthält die Suszeptibilität der gebundenen Rumpfelektronen und die Suszeptibilität der freien Elektronen:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi_{\text{geb}} + \chi_{\text{frei}}$$

Die Rumpfelektronen liefern dabei einen (betragsmäßig kleinen) statischen Hintergrund in $\varepsilon(\omega)$, der in $\varepsilon_{\text{geb}} = 1 + \chi_{\text{geb}}$ zusammengefasst wird. Die wesentliche Struktur der dielektrischen Funktion wird durch die N (voneinander unabhängigen) freien Elektronen bestimmt:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{geb}} + \left(-\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 \cdot m_0} \cdot \frac{1}{\omega^2 + \gamma^2} + i \cdot \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 \cdot m_0} \cdot \frac{\gamma}{\omega} \cdot \frac{1}{\omega^2 + \gamma^2} \right)$$

Real- und Imaginärteil haben die folgende Struktur:

$$\begin{aligned}\varepsilon' &= \varepsilon_{\text{geb}} \cdot \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right) & \omega_p^2 &\equiv \frac{Ne^2}{\varepsilon_{\text{geb}} \cdot \varepsilon_0 m_0} \\ \varepsilon'' &= \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 \cdot m_0} \cdot \frac{\gamma}{\omega^3} & \varepsilon_{\text{geb}} &\approx 1\end{aligned}$$

N ist unabhängig von der Oszillation. Die Frequenz ω_p entspricht dem Nulldurchgang der Funktion ε' , die für $\omega > \omega_p$ positiv, sonst negativ ist.

Zum Beweis, dass $\gamma \ll \omega$ ist, betrachten wir einen stationären Zustand (Lorentz-Oszillator-Modell):

$$\ddot{\vec{x}} \approx 0 \quad \Rightarrow \quad \dot{\vec{x}} = \frac{e}{m_0 \cdot \gamma} \cdot \vec{E}$$

Die schwingenden Elektronen entsprechen einem Strom gemäß dem **Ohmschen Gesetz**:

$$\vec{j} = Ne \cdot \dot{\vec{x}} = \frac{Ne^2}{m_0 \cdot \gamma} \cdot \vec{E} \equiv \sigma \cdot \vec{E}$$

Zum Beispiel für Silber ist der spezifische Widerstand $\varrho = 1/\sigma = 10^{-7} \Omega\text{m}$, was einer Dämpfung von $\gamma \approx 10^{14} \text{ Hz}$ entspricht. Hingegen ist $\omega \approx 10^{15} \text{ Hz} \gg \gamma$.

9.3 Oberflächenplasmonen

Wir betrachten eine Grenzfläche (senkrecht zur z -Achse) zwischen einem Medium mit (ε_1, n_1) und einem Metall mit (ε_2, n_2) . Eine Welle \vec{k}_i wird (aus dem Medium 1 kommend) an dieser Fläche reflektiert (\vec{k}') sowie transmittiert (\vec{k}''). An der Oberfläche wird ein **Oberflächenplasmon** emittiert. Wir nehmen alle Wellenvektoren als in der xz -Ebene verlaufend an.

$$\vec{k}_i = \begin{pmatrix} k_{i,x} \\ k_{i,z} \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{k}' = \begin{pmatrix} k'_x \\ k'_z \end{pmatrix} \quad \text{sowie} \quad \vec{k}'' = \begin{pmatrix} k''_x \\ k''_z \end{pmatrix}$$

Es folgt direkt:

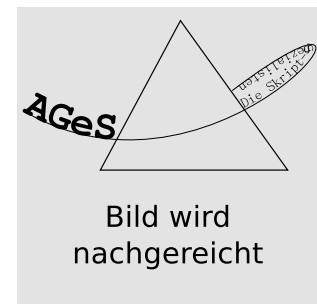
$$k_{i,x} = k'_x = k''_x$$

Weiterhin ergeben sich die Beträge der Wellen \vec{k}_i und \vec{k}''

$$\begin{aligned}\vec{k}_i^2 &= \varepsilon_1 \cdot \vec{k}_0^2 \\ \vec{k}''^2 &= \varepsilon_2 \cdot \vec{k}_0^2\end{aligned}$$

Hierbei ist \vec{k}_0 die Welle im Vakuum. Wir erinnern uns, dass eine transversal-elektrische Welle ($\vec{E}_i \perp \vec{e}_z$) einer s -Polarisation, eine transversal-magnetische Welle ($\vec{B}_i \perp \vec{e}_z$) einer p -Polarisation entspricht. Die Reflexionskoeffizienten sind:

$$\begin{aligned}r_s &= \frac{k_{i,z} - k''_{i,z}}{k_{i,z} + k''_{i,z}} \\ r_p &= \frac{k_{i,z}/\varepsilon_1 - k''_{i,z}/\varepsilon_2}{k_{i,z}/\varepsilon_1 + k''_{i,z}/\varepsilon_2}\end{aligned}$$



Skizze AngPhys-035OberflPlasmon

Was bedeutet es, wenn der Reflexionskoeffizient verschwindet? Im transversal-elektrischem Fall „verschwindet“ die Grenzfläche (im optischen Sinne):

$$k_{i,z} = k_z'' \Leftrightarrow \vec{k}_i = \vec{k}''$$

Im Fall der transversal-magnetischen Polarisation ist:

$$\begin{aligned} \frac{k_{i,z}}{\varepsilon_1} &= \frac{k_z''}{\varepsilon_2} \\ k_{i,z} &= \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \cdot k_z'' = \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_1^2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}} \\ k_z'' &= \sqrt{\frac{\varepsilon_2^2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}} \\ k_x &= \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}} \end{aligned}$$

Ist das Medium 2 ein Metall, so hat die dielektrische Funktion die folgende Struktur;

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_{\text{geb}} \cdot \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

Für $\omega < \omega_p$ ist $\varepsilon_2' < 0$. Nehmen wir an, dass Medium 1 ein Dielektrikum ist, so ist $\varepsilon_1 > 0$. Ist sogar $\varepsilon_2 < -\varepsilon_1$, also $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 < 0$, so gilt:

- Es existiert ein reelles k_x .
- $k_{i,z}$ und k_z'' sind imaginär, zum Beispiel:

$$k_z'' = \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_2^2}{-|\varepsilon_1 + \varepsilon_2|}} = i \cdot \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_2^2}{|\varepsilon_1 + \varepsilon_2|}}$$

Aus den beiden Wellenfunktionen:

$$e^{-ik_z'' \cdot z} \quad \text{und} \quad e^{-ik_{i,z} \cdot z}$$

folgt eine resultierende Wellenfunktion $\exp[-|k_z''| \cdot z]$. Das entspricht einer sehr starken Dämpfung in z -Richtung. Als charakteristische Größe gibt man die **Abklinglänge** an:

$$\text{Welle} \sim \exp\left(-\frac{z}{\bar{z}}\right)$$

Die Abklinglänge hat unterschiedliche Werte in den verschiedenen Medien:

$$\begin{aligned} \bar{z}_1 &= \frac{1}{k_{i,z}} = \frac{\lambda}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{|\varepsilon_1 + \varepsilon_2|}{\varepsilon_1^2}} \\ \bar{z}_2 &= \frac{1}{k_z''} = \frac{\lambda}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{|\varepsilon_1 + \varepsilon_2|}{\varepsilon_2^2}} \end{aligned}$$

Sei zum Beispiel Medium 1 Luft und Medium 2 Silber. Strahlt man Licht der Wellenlänge $\lambda = 600 \text{ nm}$ ein, sind die Abklinglängen $\bar{z}_1 = 390 \text{ nm}$ sowie $\bar{z}_2 = 24 \text{ nm}$.

Grenzfrequenz zur Anregung von k_x

$$k_x = \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}$$

Wir setzen das bekannte ε_2 ein:

$$\varepsilon_2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

$$k_x = \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \cdot \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right)}{\varepsilon_1 + 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}}}$$

Geht $k_x \rightarrow \infty$, so verschwindet $\varepsilon_1 + 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$. Dies entspricht einer Grenzfrequenz:

$$\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \varepsilon_1}}$$

Nur für $\omega < \omega_p$ kann man Oberflächenplasmonen erzeugen. Wir betrachten verschiedene Beispiele:

- Luft: $\varepsilon_1 = 1$. Daraus folgt $\omega = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \omega_p$
- Wasser: $\varepsilon_1 = 1,33^2$. Daraus folgt $\omega \approx \frac{\omega_p}{1,6}$
- Öl: $\varepsilon_1 = 2,25$. Daraus folgt $\omega \approx \frac{\omega_p}{1,71}$

Die Dispersionskurve rechts zeigt das Dispersionsverhalten in Metallen mit zwei Ästen, die sich asymptotisch an $\omega = \omega_p$ bzw. $\omega = c \cdot k$ annähern. Für Oberflächen (in Farbe XYZ dargestellt) entspricht der untere Zweig den Plasmonen; dieser Zweig ist verschoben, sodass er sich an $\omega = \omega_p / \sqrt{1 + \varepsilon_1}$ annähert.



9.4 Anregung von Oberflächenplasmonen

Wir untersuchen die Energie- und Impulserhaltung bei verschiedenen möglichen „Stoßexperimenten“:

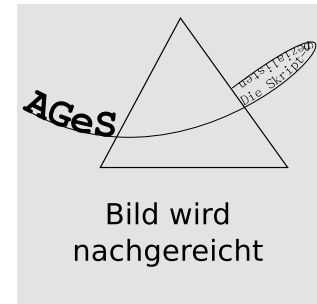
- Wir beschießen das Metall mit Elektronen.
- Wir regen das Metall optisch an mittels:
 1. **evaneszenter Wellen** mit einem Nahfeldmikroskop (siehe später)
 2. propagierender (optischer) Wellen: Zwischen die beiden Medien ε_1 und ε_2 setzen wir ein weiteres Dünnschichtmedium ε^* . Es entsteht eine effektive Anregung, falls die Welle aus einem Medium mit $\varepsilon^* > \varepsilon_1$ kommt.

Skizze

AngPhys-

036DispersionPlasmon

Zur Realisierung dieses letzten Falls kann man die **Kretschmann-Baether-Konfiguration** (siehe rechts) verwenden. Die optimale Anregung erhält man typischerweise bei einem Einfallswinkel von $44,7^\circ$, denn dabei verschwindet die Reflexion. Eine Alternative ist die ähnliche **Otto-Konfiguration**, bei der zwischen Metall und Glas ein kleiner Luftspalt bleibt, den die Felder evaneszent durchdringen.



Skizze

AngPhys-

037KretschmannBaetherKonfig

- Eine weitere Möglichkeit ist die Anregung durch angepasste Oberflächentopographie. Nehmen wir zum Beispiel an, dass die Oberfläche des Metalls sinusförmig (mit der Periodenlänge L) gebogen sei, wobei $a \ll L$ den Abstand zwischen den einzelnen Atomen darstellt. Das einfallende Licht strahlt im Winkel θ_1 gegenüber der Normalen einer Gitterebenschicht auf das Metall, und wird im Winkel α gebrochen. Der Gangunterschied zwischen den von Atomen der obersten Gitterebene emittierten Welle ist (sofern auf der obersten Ebene aufgrund der Oberflächenstruktur die Atome nur im Abstand L auftreten):

$$\begin{aligned} \text{Gangunterschied} & \quad \Delta s = -L \sin \Theta_i + L \sin \alpha \\ \text{Phasendifferenz} & \quad \Delta s \cdot k = kL \cdot (\sin \alpha - \sin \Theta_i) \\ & \quad = L \cdot (k_x'' - k_{i,x}) \end{aligned}$$

Für konstruktive Interferenz muss $k \cdot \Delta s = m \cdot 2\pi$ gelten (m ist die Beugungsordnung). Für das Beispiel des senkrechten Einfalls ($m = 1$) muss dann gelten: $2\pi/L = k_{x,\text{Plasmon}}$. Mit $k_{\text{Photon}} = 2\pi/\lambda$ und $k_{x,SP} > k_{\text{Photon}}$ erhält man die Bedingung:

$$\lambda > L (\ll a)$$

L ist also immer kürzer als λ .

9.5 Feldverstärkung

Betrachten wir die Kretschmann-Baether-Konfiguration, dann stellt man fest, dass das eingestrahelte Feld (bei p -Polarisation) bei der Reflexion im Prisma verstärkt wird. Es findet also eine Erregung der Ladungsträger an der Grenzfläche statt. Dieser Effekt ist noch stärker, wenn man an der Grenzfläche ein Metall aufbringt. Die **Verstärkung** ist definiert durch:

$$V = \left| \frac{\vec{E}_{of}}{\vec{E}_i} \right|^2$$

Hierbei ist \vec{E}_{of} die Feldstärke an der Oberfläche. Bei quasi verlustfreier Anregung des Oberflächenplasmons ($\varepsilon_2 \ll 1$) erhält man eine sehr hohe **Feldüberhöhung** (um 10^4 bis 10^7). Weiter steigern kann man die Überhöhung durch eine gekrümmte Oberfläche. Wie reagiert nun ein einzelner Metall-Nanopartikel (NMP)?

9.6 Oberflächenplasmon in metallischen Nanopartikeln

Wir wollen den Durchmesser eines solchen MNP kleiner als 100 nm wählen. Unser System sei als ganzes räumlich begrenzt („confined system“). Dadurch haben wir es hier mit **lokalisierten Plasmonen** zu tun. Damit kann die Ladung des Lorentz-Oszillators nur innerhalb des MNPs schwingen.

Schicke wir eine Welle auf das Material, so wird dieses periodisch mit der Welle polarisiert. Es führen also die oszillierenden Ladungen zu einer makroskopischen Polarisation \vec{P} . Das lokale Feld lässt sich schreiben als:

$$\vec{E}_{z,\text{Kugel}} = \frac{-\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad \text{Allgemein:} \quad \vec{E}_z = -\frac{\vec{P}}{\epsilon_0} \cdot A$$

Hierbei ist A ein von der Oberflächenform abhängiger Faktor:

- Kugel: $A = \frac{1}{3}$
- Prolate (Ausdehnung dominant entlang einer Achse, „Zigarre“): $0 \leq A \leq \frac{2}{3}$
- Oblate (Ausdehnung dominant entlang einer Ebene, „Oblate“): $\frac{1}{3} \leq A \leq 1$

Das totale Feld in dem MNP ist:

$$\left. \begin{aligned} \vec{E}_i &= \vec{E}_0 + \vec{E}_z \\ \vec{P} &= \epsilon_0 \cdot (\epsilon - 1) \cdot \vec{E}_0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \vec{E}_i = \vec{E}_0 - A \cdot (\epsilon - 1) \cdot \vec{E}_i$$

$$\Rightarrow \vec{E}_o = \frac{\vec{E}_0}{1 + (\epsilon - 1) \cdot A}$$

$$\vec{E}_a = \epsilon \cdot \vec{E}_i \Rightarrow \vec{E}_a = \frac{\epsilon \cdot \vec{E}_0}{1 + (\epsilon - 1) \cdot A}$$

Wir wollen \vec{E}_a maximieren. Dazu muss man bestimmte Größen der Gleichung festhalten und andere variieren. Dann lässt man den Nenner gegen Null gehen:

$$1 + (\epsilon - 1) \rightarrow 0$$

Wir betrachten das Beispiel der Kugel:

$$A = \frac{1}{3} \Rightarrow 1 + (\epsilon - 1) \cdot \frac{1}{3} = 0 \Rightarrow \epsilon = -2$$

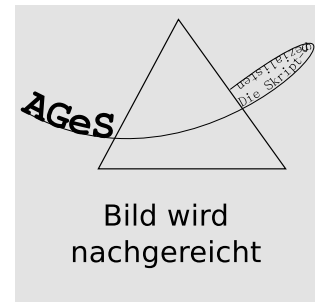
Wir haben also eine Resonanz bei $\epsilon = -2$. Wir schreiben ϵ wieder in Imaginär- und Realteil:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega) \Rightarrow \epsilon = \epsilon' = -2$$

Nun ist aber meist $\epsilon'' \neq 0$, jedoch auch oft $\epsilon'' \ll 1$. Das heißt, wir haben eine Dämpfung. Für das Feld bedeutet das:

$$\vec{E}_a = \frac{(\epsilon' + i\epsilon'') \cdot \vec{E}_0}{1 + (\epsilon' + i\epsilon'' - 1) \cdot A} = \frac{1}{A} \cdot \vec{E}_0 + i\vec{E}_0 \cdot \frac{1 - A}{A^2 \cdot \epsilon''}$$

Wir müssen noch weitere einschränkende Forderungen an das System stellen.



Skizze AngPhys-038LokPlasmon

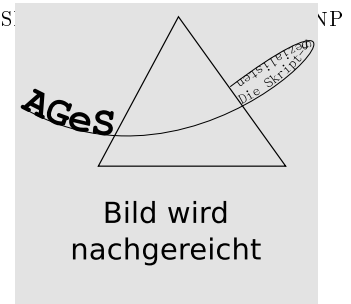
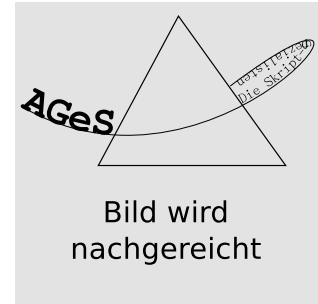
9.6.1 Limitierung des Durchmessers des MNPs

- $d \lesssim 3 \text{ nm}$: Die effektive mittlere freie Weglänge l_{eff} der Elektronen wird verändert:

$$\gamma = v_F \cdot \left[\frac{1}{l_{\text{eff}}} + \frac{1}{l_{\text{MNP}}} \right]$$

Hierbei ist v_F die Fermigeschwindigkeit. l_{MNP} ist die „freie“ Bewegungslänge in endlichen MNP. Es geht $\gamma \rightarrow 1$ für $d \ll 3 \text{ nm}$. Damit erhalten wir eine zusätzliche Dämpfung.

- $d \gtrsim \lambda/2$: Man findet eine Phaseninitiiierung an drei Stellen, und damit eine phasenversetzte Anregung. Daraus resultiert eine beliebige Mischung von konstruktiver und destruktiver Interferenz. Diese Dephasierung führt auf eine Dekohärenz. Man muss den MNP also optimieren unter Beachtung von λ , d , ε und der Asymmetrie ($a/b \rightarrow \infty$).



Skizze

AngPhys-

040Phaseninitiiierung

10 Optische Nahfeldmikroskopie

Wir wissen, dass sich Wellen in zwei Wellenarten aufteilen:

1. **propagierende Welle:** $\exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r})$ mit einem reellen \vec{k}
2. **evaneszente Welle:** $\varepsilon(-|\vec{k}\vec{r}|)$, ohne Ausbreitung. Die Abklinglänge ist meist $l \ll \lambda$. Man muss also den Detektor ganz nah an die Probe ranstellen. Die Beziehung

$$\lambda = \frac{|\vec{k}|}{2\pi}$$

stellt eine Verbindung zwischen dem Ortsraum und dem \vec{k} -Raum dar. Stellt man den Detektor in das Fernfeld, dann deckt man im \vec{k} -Raum einen Bereich zwischen $-2\pi/\lambda$ und $2\pi/\lambda$. Dabei können wir also die Hälfte der Welt nicht vermessen, und zwar den Bereich links und rechts vom vermessenen.

Da wir in der Optik Wellenlängen von z. B. $\lambda \approx 500 \text{ nm}$ haben, ist der Bereich des Nahfeldes bei $s < 100 \text{ nm}$. E.Synge baute 1928 zum ersten Mal eine Versuchsanordnung mit einer Blende vom Durchmesser d , die im einem Abstand von s über einer Probenoberfläche angebracht wurde. In einem späteren Versuch im Jahre 1977 konnte mit $d = 1,5 \text{ mm}$ und $s = 0,5 \text{ mm}$ die Strahlung einzelner Moleküle aus der Probenoberfläche ($\lambda \approx 3 \text{ mm}$) mit einer Auflösung bis $\lambda/60$ analysiert werden. Im Jahre 1984 wurde die Auflösung auch für sichtbares Licht bei IBM auf $\lambda/20$ gesteigert werden.

Eine weitere Steigerung der Auflösungen war erst nach 2000 möglich, bedingt durch die aufkommende Physik der MNP-Spitzen, allgemeine technische Fortschritte sowie das gesteigerte wissenschaftliche Interesse. In Dresden wurden 2005 die Nahfeldprozesse einzelner Moleküle bis zu einer Auflösung von $\lambda/2000$ vermessen.



Skizze AngPhys-041Nahfeld



Skizze AngPhys-042Synge

10.1 Beugungslimit

Im Falle der Fraunhoferbeugung kennen wir die Intensität bereits:

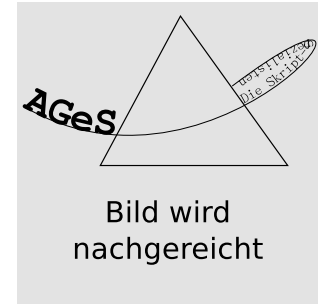
$$I = I_0 \cdot \left(\frac{2J_1(\varrho)}{\varrho} \right)^2 \quad \text{mit} \quad \varrho = kR \cdot \sin \theta \cdot n$$

$J_1(\varrho)$ ist die Besselfunktion erster Art:

$$J_1(\varrho) = \frac{\varrho}{2} \cdot \left[1 - \frac{\varrho^2}{8} + \frac{\varrho^4}{192} - \dots \right]$$

Die Nullstelle liegt bei $\varrho_0 = 3,832$, also für $J_1(\varrho) = 0$. $n \cdot \sin \theta$ ist die **Numerische Apertur**, die definiert ist als:

$$N.A. = \frac{\varrho_0}{kR} = \frac{\varrho_0 \lambda}{2\pi \cdot R} \Rightarrow \boxed{2R = d = \frac{1,22 \lambda}{N.A.}}$$



Skizze

AngPhys-

043 Beugungsversuch

Man kann also Objekte bis $d \approx \lambda$ auflösen, was dem **Rayleigh-Kriterium** entspricht.

10.2 Das Nahfeld einer Nanostruktur

Wir betrachten einen Würfel mit der Kantenlänge $L < \lambda = 2\pi/k$ sowie eine räumliche Welle mit

$$\vec{K} = \frac{2\pi}{L}$$

Wegen $|\vec{K}| > |\vec{k}|$ handelt es sich um eine evaneszente Welle, denn der Wellenvektor \vec{K} befindet sich nicht in der ersten Brillouin-Zone des Festkörpers. Um uns dies klarzumachen, betrachten wir die Struktur der Welle:

$$\sim \exp \left[i \cdot \sqrt{\vec{k}^2 - \vec{K}^2} \cdot \vec{r} \right]$$

aufgrund von Modifikationen durch das Nanoobjekt. Es gilt aber $\vec{k}^2 - \vec{K}^2 < 0$, weswegen die Welle evaneszent wird:

$$\sim \exp \left[i\sqrt{-1} \cdot \sqrt{|\vec{k}^2 - \vec{K}^2|} \cdot \vec{r} \right] = \exp \left[i \cdot (\pm i) \cdot |\vec{K}^* \cdot \vec{r}| \right] = \exp \left[\pm |\vec{K}^* \cdot \vec{r}| \right]$$

Die Lösung mit positivem Vorzeichen ist physikalisch nicht sinnvoll.

10.3 Nahfelder messen: 4 Möglichkeiten (Babinet Prinzip)

Wir betrachten verschiedene Objekte:

- Die Beschreibung erfolgt bei einer Blende Schlitz über die Apertur mit Beugung und Transmission.
- Ein Streuer (quasi das Negativ der Blende) wird beschrieben durch Streuung und Absorption.

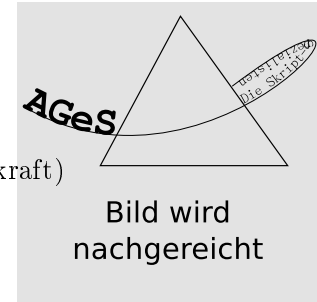
Babinet hat festgestellt, dass beide Experimente die selben Ergebnisse liefern: Apertur $\hat{=}$ Streuer. Wir wollen dieses **Babinet-Prinzip** sowohl für das zu messende Objekt, also auch für die Messsonde anwenden.

Von den, in der Überschrift erwähnten, vier Möglichkeiten sind zwei realisiert. Die anderen beiden Fälle sind:

- Apertur-SNOM (scanning near-field optical microscopy)
- scattering-SNOM (streuende SNOM)

10.3.1 Apertur-SNOM

Die Nahfeldmessung erfolgt über eine Apertur-Spitze. Dabei soll $d \approx 50 \text{ nm} \ll \lambda$ sein. Das Objekt emittiert eine evaneszente Welle, welche durch die nanoskalige Spitzenapertur in eine propagierende Welle umgewandelt wird. Das Problem ist, dass der Durchmesser eventuell nicht weiter reduziert werden kann. Weiterhin ist die Absorptionskontrolle (Scherkraft) ungenügend. Zusätzlich ist der Durchsatz $I/I_0 \ll 10^{-6}$.



Skizze AngPhys-044AperturSNOM

10.3.2 Scattering-SNOM

Man führt hierbei eine Spitze an einem Schwinger über die Probe. Der Streuer an der Spitze hat einen Durchmesser von 10 bis 50 nm. Diese kann man sehr gut kontrollieren und die Spitze lässt sich verschieden ausformen. Die Feldüberhöhung ist um mehr als drei Größenordnungen höher als bei der Apertur-SNOM ($I/I_0 \approx 10^{-3}$). Zudem kann man diese Anordnung mit anderen bestehenden AFM-Techniken kombinieren. Damit kann man zeitgleich die Topographie, die elektrischen Eigenschaften und die optischen Eigenschaften im nm-Bereich zu untersuchen.



Skizze AngPhys-045ScatteringSNOM

Auflösungslimit der Scattering-SNOM

Wir beleuchten ein Objekt von unten mit einem fokussierten Lichtstrahl, und fahren gleichzeitig von oben die Spitze an das Objekt heran. Ein zweites Molekül dient als Referenz. Wir beobachten also die Signalwelle \vec{E}_s und die Referenzwelle \vec{E}_r .

$$\Delta\phi = \frac{\vec{E}_s}{\vec{E}_r} = \frac{5}{2} \cdot k^2 \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2 \cdot N.A.^2 \quad \text{mit} \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

d ist der Durchmesser der MNP. Typischerweise ist $\Delta\phi \approx 10^{-8} \text{ rad}/\sqrt{\text{Hz}}$. Nimmt man beispielsweise $N.A. = 0,6$ und $\lambda = 670 \text{ nm}$, kann man maximal noch $d = 2,4 \text{ \AA}$ auflösen.



Skizze AngPhys-046AufloesungSSNOM

10.4 Wechselwirkung Spitze-Probe im streuendem SNOM

Ein Nanopartikel mit dem Radius a wird als Spitze einer AFM verwendet, und im Abstand z über einer Probe positioniert. (Die mittlere Entfernung von der Oberfläche ist also $r = a + z$.) Das Feld \vec{E}_0 induziert einen Dipol \vec{p} in der Spitze. Es entsteht ein induzierter Bildpol \vec{p}' in der Probe, welcher mit dem Ausgangsdipol \vec{p} wechselwirkt.

In der Spitze (also dem Nanopartikel) hat man α_t ($t = \text{tip}$). Man unterscheidet:

- (i) Das Feld \vec{E}_0 ist senkrecht zur Oberfläche.
- (ii) Der Feld \vec{E}_0 ist parallel zur Oberfläche.

Ist das Nanopartikel sphärisch, dann ist:

$$\alpha_t = 4\pi a^3 \cdot \frac{\varepsilon_t - 1}{\varepsilon_t + 2} \quad \text{mit} \quad \varepsilon_t = \varepsilon_t' + i\varepsilon_t''$$

Für den ersten Fall finden wir:

$$\vec{E}_{0,\text{Probe}}(\vec{r}) = \frac{\vec{p}}{2\pi \cdot \vec{r}^3} = \frac{\alpha_t \cdot \vec{E}_0}{2\pi \cdot \vec{r}^3}$$

Der induzierte Bilddipol ist damit:

$$\vec{p}' = \beta \cdot \vec{p} \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 1} \quad \text{und} \quad \varepsilon_s = \varepsilon_s' + i\varepsilon_s''$$

Hierbei ist ε_s die Dielektrizitätskonstante der Probe. Das abgestrahlte Feld ergibt sich damit zu:

$$\vec{E}_{\text{dipole},s}(\vec{r}) = \frac{\vec{p}'}{2\pi \cdot \vec{r}^3}$$

Der Abstand zwischen den Zentren der Spitze und des Bildpols ist $2\vec{r}$. Damit ergibt sich ein effektives Feld $\vec{E}_0 + \vec{E}_{\text{dipole},s}(2r)$ bei \vec{p} . Zusammen mit dem eigenen Feld \vec{E}_0 erhält man einen totalen Spitzendipol:

$$\vec{p} = \alpha_t \cdot \left(\vec{E}_0 + \frac{\vec{p}'}{16\pi \cdot \vec{r}^3} \right) + \alpha_t \cdot \left(\vec{E}_0 + \frac{\beta \cdot \vec{p}}{16\pi \cdot \vec{r}^3} \right) = \frac{\alpha_t \cdot \vec{E}_0}{1 - \frac{\alpha_t \cdot \beta}{16\pi \cdot \vec{r}^3}}$$

Der gesamte Dipol des Spitze-Proben-System ist dann:

$$\vec{p}_{\text{tot}} = \vec{p} + \vec{p}' = \vec{p} \cdot (1 + \beta) = \alpha_{\text{eff}} \cdot \vec{E}_0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{\alpha_{\text{eff},\perp} = \frac{\alpha_t \cdot (1 + \beta)}{1 - \frac{\alpha_t \beta}{16\pi \cdot \vec{r}^3}}}$$

Der Index \perp erinnert daran, dass wir den ersten Fall (\vec{E}_0 steht senkrecht zur Oberfläche) betrachten. Wir stellen fest:

- α_{eff} unterscheidet sich von α_t .
- Wir haben zwei Dipole, die resonant sein können, abhängig von α_t der Spitze und ε_s der Probe.

α_{eff} ist für viele Berechnungen relevant, z. B.:

- Streuquerschnitt (sca = scattering):

$$C_{\text{sca}} = \frac{k^4}{6\pi} \cdot |\alpha_{\text{eff}}|^2$$

- Absorptionsquerschnitt:

$$C_{\text{Abs}} = k \cdot \text{Im} |\alpha_{\text{eff}}|$$

Nun betrachten wir den Fall (ii). Es ändert sich lediglich das Dipolfeld:

$$\vec{E}_{\text{dipole},t}(\vec{r}) = -\frac{\vec{p}}{4\pi \cdot \vec{r}^3}$$

Somit ändern sich nur ein Vorzeichen sowie ein Vorfaktor:

$$\boxed{\alpha_{\text{eff},\parallel} = \frac{\alpha_t \cdot (1 - \beta)}{1 - \frac{\alpha_t \beta}{32\pi \cdot \vec{r}^3}}}$$

10.5 Aufbau und Messmöglichkeiten. Probleme der S-SNOM

Wie bereits dargelegt, wird durch die Dipolanregung des Nanopartikels an der Spitze des Detektors in der Probe ein Bildpol erzeugt. Die Aufgabe ist es nun, die abgestrahlten Felder zu messen. Da ein sehr starker linearer Hintergrund sowie Reflexionen auftreten, wird das gemessene Nahfeld in seine Fourierkomponenten zerlegt. Wir erhalten aus den Wellen $\sin(n\omega t)$ und $\cos(n\omega t)$ die Frequenzen als Spektrum. Die Reflexion trägt nur zu der Ordnung $n = 1$ bei. Durch Trennung erhalten wir für $n \geq 2$ das reine optische Nahfeld.

Damit kann man quantitativ Aussagen treffen über:

- die Photolumineszenz
- die Absorption
- die Polarisation
- Einzelmolekülspektroskopie, zum Beispiel über Vibrationen (Infrarotlaser), elektrische Übergänge (sichtbarer Laser) oder EUV
- Nano-Raman-Spektroskopie
- nichtlineare Effekte (z. B. Magneto- oder Elektro-Optik)

11 Materialien mit negativem Brechungsindex (NRM)

Dieses Kapitel betrachtet die Möglichkeit, dass $\varepsilon(\omega), \mu(\omega) < 0$ sein kann. Für $\mu < 0$ geht anschaulich das Rechts-System $(\vec{E}, \vec{H}, \vec{k})$ in ein Links-System über. Während das Rechts-System ein Material mit positivem Brechungsindex („positive refractive index material“, **PRM**) darstellt, entspricht das Links-System Materialien mit negativem Brechungsindex (**NRM**).

Wir betrachten den Poynting-Vektor für ebene Wellen:

$$\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H} \Rightarrow \langle \vec{S} \rangle = \frac{1}{2} \cdot \vec{E}_0 \times \vec{H}_0 = I \cdot \frac{\vec{k}}{|\vec{k}|}$$

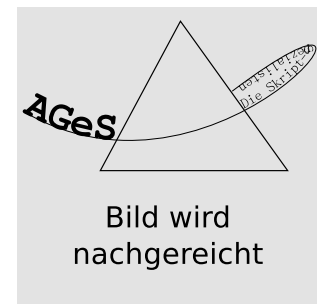
Hierbei ist

$$I = \frac{\vec{E}_0 \cdot \vec{H}_0}{2} = \frac{n}{2Z_0} \cdot |\vec{E}_0|^2 \quad \text{mit} \quad Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}}$$

die Intensität der Welle. Man findet:

- In positiven Brechungsindex-Materialien (PRM) sind \vec{k} und \vec{S} parallel.
- In NRM sind \vec{k} und \vec{S} *antiparallel*. Bei Wellenpaketen zeigen also die Phasengeschwindigkeit ($\sim \vec{k}$) und die Gruppengeschwindigkeit (\vec{S}) in entgegengesetzte Richtungen.

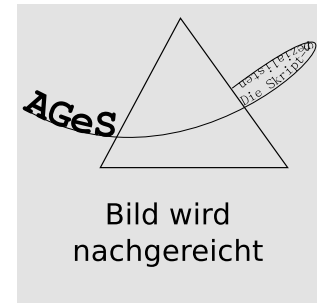
Für die optische Brechung betrachten wir die Grenzfläche zwischen einem PRM und einem NRM. Der einfallende Strahl \vec{k}_i wird gebrochen zu \vec{k}'' . Damit wäre eine Art Superlinse möglich: Wir stellen vor, dass ein Punkt Licht aussendet. Nach „oben“ laufende Strahlen werden in der Linse nach unten gebrochen und andersherum. In der Linse kreuzen sich die Strahlen dann. Beim Austritt findet wieder eine Brechung statt; die Richtung kehrt sich erneut um. Im Kreuzungspunkt hinter der Linse wird der Ausgangspunkt exakt (ohne z. B. Dispersionseffekte) abgebildet.



Skizze AngPhys-047BrechungNRM

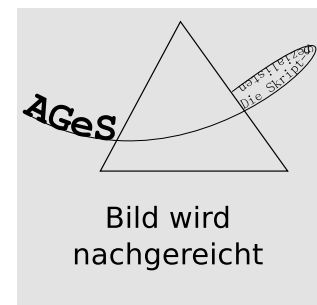
Materialien für Metastrukturen

Laut R. Shelby (siehe Science **292** (2001) 77) ist $\varepsilon(\omega)$ auf der Nanometerskala steuerbar. Für solche Untersuchungen eignet sich besonders der Mikrowellenbereich ($\lambda \approx \text{cm}$, $\nu \approx \text{GHz}$), da bei so „kleinen“ Frequenzen noch keine Kopplung von $\varepsilon(\omega)$ und $\mu(\omega)$ stattfindet, wie sie bei höheren Frequenzen sichtbar wird. Auf der cm-Größenordnung kann man Metamaterialien als künstliche Kristalle aus Schwingkreisen konstruieren. Dazu werden immer zwei RCL-Schwingkreise ineinander verschachtelt, sodass die Kondensatoren entgegengesetzt ausgerichtet sind. Da dabei aber die Spulen nebeneinander liegen, sind diese beiden Kreise gekoppelt. Mit diesen Schwingkreisen kann man die Frequenz abstimmen. Diese Resonatoren werden auch **Split-Ring-Resonator** (SRR) genannt.



1) Kondensator, 2) Spule, 3) (kleiner) Widerstand

Weiterhin gibt es die **photonischen Bandgap-Materialien** aus photonischen Kristallen (PC). Auf ein Material ε_1 werden in einem regelmäßigen Gittermuster (Gitterkonstante $\Lambda \leq \lambda$) Säulen mit ε_2 aufgebracht. Wie bei den Elektronen gibt es hier eine Energielücke in der Dispersionskurve und somit einen verbotenen Energiebereich (sprich: verbotene k -Werte). Nach C. Krowne und A. Pokrowski ist es ausreichend, wenn für die negative Brechung $\varepsilon(\omega) < 0$ ist. Sie behaupten mit anderen Worten, dass $\mu(\omega)$ bedeutungslos ist. Ein Nachweis gelingt mit dem Superlinsexperiment. Bis auf ein paar Streueffekte (die auf Fertigungsungenauigkeiten zurückgeführt werden können) lässt sich mit diesem Aufbau tatsächlich ein Punkt vor dem Material fehlerfrei hinter dem Material abbilden. Man erkennt damit aber auch, dass die Phasen- und die Gruppengeschwindigkeit unterschiedlich sind.



Skizze

AngPhys-

049 BandgapMaterialien

11.1 Allgemeine Theorie zu Metamaterialien

Wir betrachten verschiedene Frequenzbereiche:

- $\omega \ll \omega_{\text{opt}}$: Nach Maxwell sind die Größen \vec{E} , \vec{D} , \vec{B} , \vec{H} , $\varepsilon(\omega)$ und $\mu(\omega)$ nicht gekoppelt.
- $\omega \approx \omega_{\text{opt}}$: Es findet eine Kopplung statt:

$$\vec{H} = \frac{\varepsilon \cdot \omega}{k} \cdot \vec{E}$$

Dass reicht, damit auch die Größen \vec{E} , \vec{D} und \vec{B} gekoppelt sind:

$$\vec{D} = \tilde{\varepsilon}(\omega, \vec{k}) \cdot \vec{E}$$

Die Maxwellgleichungen lauten nun:

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \times \vec{E} &= \frac{i\omega}{c} \cdot \vec{B} & \vec{\nabla} \times \vec{B} &= -\frac{i\omega}{c} \cdot \vec{D} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{D} &= 0 & \vec{\nabla} \cdot \vec{B} &= 0 \end{aligned}$$

Wir nehmen $\tilde{\varepsilon} = n^2$ an, sodass $n > 0$ ist. Wir schlagen nun vor:

$$\tilde{\varepsilon}_{\text{tr}} := \tilde{\varepsilon}(\omega, \vec{k}) = \varepsilon(\omega) + \frac{\vec{k}^2 \cdot c^2}{\omega^2} \cdot \left(1 - \frac{1}{\mu(\omega)}\right) \quad \text{mit} \quad \vec{k} = n \cdot \frac{\omega}{c} \quad \text{und} \quad n = \sqrt{\varepsilon \cdot \mu}$$

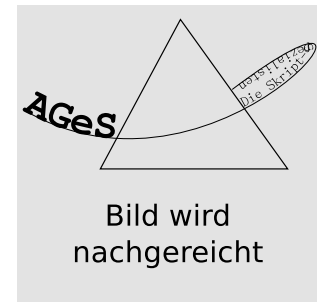
Setzt man $\tilde{\varepsilon} = \varepsilon$ sind beide Fälle vereinheitlicht.

Wir definieren nun den **Poynting-Vektor** neu:

$$\vec{S} = \underbrace{\frac{c}{8\pi} \cdot \operatorname{Re}(\vec{E}^* \times \vec{B})}_{(I)} - \underbrace{\frac{\omega}{16\pi} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} \tilde{\varepsilon} \cdot \underbrace{\vec{E}^* \cdot \vec{E}}_{=I}}_{(II)}$$

Der Teil (I) ist der bekannte Poynting-Vektor. Wir betrachten nun die Teile genauer:

- (I) Der normale Teil erzeugt einen Vektor *parallel* zu \vec{k} .
- (II) Die Ableitung $\vec{\nabla}_{\vec{k}} \tilde{\varepsilon}$ ergibt eine Dispersionskurve. Wir suchen negative Ableitungen in der Dispersionskurve. Ein Metamaterial hat solch eine negative Tangente ab dem Punkt, wo der Teil (II) dominiert. Offensichtlich kann man aber auch $\vec{S} = 0$ erreichen.



Skizze

AngPhys-

050DispersionMetamaterial

11.2 Potentielle Metamaterialien

11.2.1 Organische Kristalle

Wir betrachten diese Materialien mit dem Lorentz-Oszillator-Modell:

$$\varepsilon(\omega, \vec{k}) = \varepsilon_{\text{stat}} + \frac{f}{\omega_0^2 - \omega^2 + \alpha \cdot \vec{k}^2 - 2i\mu \cdot \omega} \quad \text{mit} \quad \alpha = \hbar\omega_0/M$$

Hierbei sind f die Oszillatorstärke, μ die Dämpfungskonstante und M die effektive Masse des Exzitons. Im Allgemeinen kann man für $\varepsilon_{\text{stat}}$ ungefähr 2 annehmen. Die effektive Masse ist k -abhängig ($M > 0$ im Punkt k_1 und $M < 0$ im Punkt k_2). Das heißt, $\varepsilon(\omega, \vec{k})$ kann sehr stark schwanken.



Skizze

AngPhys-

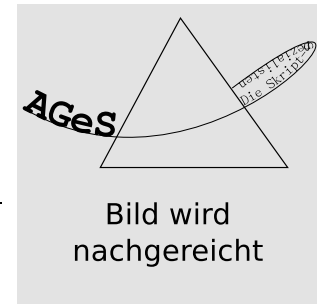
051DispersionMetamaterial

11.2.2 Kubisch oder uniaxial gyrotrope Materialien/Kristalle

Bei diesen Materialien (z. B. Ferroelektrika oder Ferroika) wird die Symmetrie gebrochen. Die Dispersion spaltet sich auf:

$$\omega(\vec{k}) = \omega(0) \pm \mu \cdot |\vec{k}|$$

Daraus resultieren unterschiedliche Gruppengeschwindigkeiten in den Punkten (1) und (2).



Skizze

AngPhys-

052DispersionGyrotop

11.2.3 Split-Ring-Resonatoren (SRR)

Man kann hierbei verschiedene Resonator-Kombinationen durchrechnen (mittels FDTD), aber es wurden noch keine breitbandigen Metamaterialien gefunden. Man kann bisher nur diskrete Resonanzen in $|\vec{m}|$ und $|\vec{p}|$ einstellen.

11.2.4 Phononische Kristalle

Damit man mit größeren Strukturen arbeiten kann, hat man die Frequenz verringert. Es gibt ein Experiment bei 73 kHz (akustischer Bereich), bei dem sowohl die negative Brechung als auch der Superfokus bestätigt wurde. Das Ziel ist natürlich bildgebende Verfahren, die man z. B. in der Medizin nutzen kann.

11.2.5 Mie-resonante Metamaterialien

Wir gehen von einer dielektrischen Resonanz aus. Ein dreidimensionaler Mie-Kristall besteht beispielsweise aus dielektrischen Kügelchen, die in einer Matrix angeordnet sind. Dann ist ϵ_{eff} abhängig vom Füllfaktor v_f , und μ_{eff} wird vom Formfaktor F bestimmt. Damit kann man die Resonanzen berechnen. Man stellt fest, dass

- ϵ und μ diskrete Resonanzen für ω_0 haben, und dass
- damit keine breitbandige Anwendung möglich ist.

11.3 Anwendungen von Metamaterialien

- negative Brechung: in der Optik, im GHz-Bereich, in der Akustik, aber auch bei Elektronen (Impuls, Energie). Dabei spielt Graphen (eine Monolage von hexagonal angeordnetem Kohlenstoff) eine große Rolle.
- Superfokus: Pendy hatte die Idee, Lichtkonzentratoren zu bauen. Damit konnte ein Schriftzug durch einen 35 nm-Silber auf eine Photoplatte in exakt derselben Größe abgebildet werden.
- Konzentration vom Licht/Energie: z. B. im Biobereich oder bei Solarzelle.

- Elektromagnetische Wellenfronten-Konverter: Zum Beispiel können aus zylindrischen Wellen ebene Wellen gemacht werden, oder man erreicht eine Direktionalität. Weiterhin kann man die Wellenlänge λ_{em} einer Quelle modifizieren.
- Linsenantenne: Durch verschiedene Aufschichtung von Materialien kann man eine Linse konstruieren.
- Wellenum-/ableitung: Die Welle kann die Richtung ändern.
- Cloaking: Wellen werden um das zu versteckende Objekt herumgeleitet. Hinter dem Objekt sollen die Wellen ihre ursprüngliche Bahn fortsetzen. Man muss zur theoretischen Betrachtung ε und μ mit Hilfe der Jakobi-Matrix transformieren. Dies geht besonders in zweidimensionalen Theorien und im GHz-Bereich schon recht gut.

Anmerkung der Lesenden: Transformation ist das halbe Leben.

Stichwortverzeichnis

A

Abklinglänge	45
Absorption	10
Absorptionskoeffizient	39

B

Babinet-Prinzip	51
Bandgap-Materialien	
photonische	56
Blochwelle	29
Brewster-Winkel	37

C

Clausius-Mosotti-Gleichung	17
Curie-Temperatur	18
Curie-Weiss-Gesetz	19
Cut-Off-Frequenz	24

D

dielektrische Funktion	5, 13
dielektrische Verschiebung	6
Dipolmoment	
makroskopisches	11
mikroskopisches	11, 15
Dispersion	
normale	13
Drude-Modell	24

E

elektrische Suszeptibilität	6
Evaneszente Welle	46
Extinktionskoeffizient	9
Exziton	32

F

Faraday-Effekt	36
Feldüberhöhung	47
Fermigeschwindigkeit	49
Fermis Goldene Regel	27
Fourier-Spektrometer	41
Frenkel-Exziton	32

G

Gitterspektrometer	40
--------------------------	----

H

Helmholtz-Gleichung	8
Hilbert-Transformation	23
Hyperpolarisierbarkeit	20

I

Interband-Term	28
Intraband-Term	28

K

Kerr-Effekt	
magneto-optischer	36
Kramers-Kronig-Gleichungen	23
Kretschmann-Baether-Konfiguration	47

L

Ladungsdichte	6
Ladungserhaltungsgesetz	6
Lambert-Beer-Gesetz	26, 39
Leitfähigkeit	5, 7
Lorentz-Beziehung	17
Lorentz-Oszillator	13
Lorentz-Verbreiterung	27
Lyddane-Sachs-Teller-Relation	33

M

Magnetooptik	9
Masse	
effektive	28
Messfrequenz	43
Multiferroikum	21

N

Niveau	
virtuelles	41
NRM	55
Numerische Apertur	51

O

Oberflächenplasmon	44
--------------------------	----

Ohmsches Gesetz 7, 44
 Oszillationsstärke 28
 Otto-Konfiguration 47

P

P-Polarisation 37
 Phasengeschwindigkeit 9
 Phasor 8
 Phonon 32
 Plasmafrequenz 12
 Plasmaschwingung 43
 Plasmon 7, 32, 43
 lokalisiertes 48
 Polarisation 6
 Polarisationskatastrophe 17
 Polarisierbarkeit 15
 Polariton 32
 Porto-Notation 42
 Poynting-Vektor 42, 55, 57
 Prismenspektrometer 41
 PRM 55
 Pyroelektrikum 18

R

Rabi-Oszillation 27
 Raman-Spektroskopie 41
 Surface Enhanced 42
 Raman-Verstärkung 42
 Rayleigh-Kriterium 51
 Reflexion 12
 totale 37
 Reflexionskoeffizient 37
 Reststrahlen-Bande bezeichnet 34

S

S-Polarisation 37
 Skin-Effekt 22
 Split-Ring-Resonator 56
 Summenregel der Absorption 24

T

TE-Polarisation 37
 TM-Polarisation 37
 TO-Frequenz 33

U

Umordnungsgruppe 21

V

van-Hoven-Singularität 30
 Verdet-Konstante 36

Verschiebungsgruppe 21
 Verschiebungsstrom 6
 Verstärkung 47
 Voigt-Profil 14

W

Wannier-Mott-Exziton 32
 Welle
 evaneszente 50
 propagierende 50
 Wellengleichung 7f
 Winkel
 kritischer 37

Z

Zustandsdichte
 gemeinsame 30
 kombinierte 29
 Zwei-Strahlspektrometer 40