Physik der Kondensierten Materie 2

Rudolf Gross SS 2021 Teil 14 Vorlesungsstunde: 03.05.2021-2

WMI

Zusammenfassung: Teil 13a, 03.05.2021/1

- Elektron-Elektron-WW und statische Abschirmung in Metallen
 - bisher wurde nur ω -Abhängigkeit der dielektrischen Funktion $\epsilon(q, \omega)$ diskutiert
 - $\epsilon(q) = const.$ in q-Raum $\Leftrightarrow \epsilon(r) = \delta$ -Funktion im Ortsraum \rightarrow rein *lokale Antwort* $\epsilon(q) \neq const.$ in q-Raum $\Leftrightarrow \epsilon(r) \neq \delta$ -Funktion im Ortsraum \rightarrow *nichtlokale Antwort*
 - wechselwirkendes Elektronensystem führt zu nichtlokaler Response in Metallen
 - → *q*-Abhängigkeit der dielektrischen Funktion: $\epsilon(q) \neq const$
- Theoretische Behandlung von wechselwirkendem Elektronensystem sehr schwierig
 - Verwendung von einfachen Näherungen: ``Mean-Field" Theorie
 - Wechselwirkungen führen zu neuen Phänomenen
 - → Abschirmung (einfache Behandlung mit Thomas-Fermi-Modell und Lindhard-Theorie)
 - → Austausch (Diskussion der Austausch-WW im Zusammenhang mit magn. Eigenschaften, Berücksichtigung des Spins)





Zusammenfassung: Teil 13b, 03.05.2021/1

• Thomas-Fermi Abschirmung

 $\epsilon(q) = 1 + \frac{k_s^2}{q^2}$ $k_s = \sqrt{\frac{e^2}{\epsilon_0} \frac{D(E_F)}{V}}$ *Thomas-Fermi-Wellenzahl*

Kupfer: $D(E_{\rm F})/V = 1.2 \times 10^{22} \,{\rm cm}^{-3} {\rm eV}^{-1} \implies 2\pi/k_s = 3,45 \,{\rm \AA}$

• abgeschirmtes Coulomb-Potenzial (Punktladung)



• Polaronen

- starke Coulomb-WW zwischen Elektronen und Gitterionen in polaren Festkörpern
 - ightarrow Elektronen sind von einer lokalen Gitterverzerrung umgeben
- effektive Masse von Polaronen
 - ightarrow Erhöhung der effektiven Bandmasse
 - ightarrow Elektron schleppt Verzerrungswolke mit sich





Polaron = Elektron + Gitterverzerrung

aroßes Polaron

Kapitel 11

Dielektrische Eigenschaften

- Grundlegendes und Definitionen
 - dielektrische und paraelektrische Substanzen:
 - *ferroelektrische* oder *pyroelektrische* Materialien: $P \neq 0$ für $E_{ext} = 0$
 - > unterhalb einer bestimmten Temperatur (Curie-Temperatur T_c) stellt sich eine endliche Polarisation ein
 - → spontane Polarisation $P_s \neq 0$ für $E_{ext} = 0$
 - → $T < T_C$: ferroelektrisch/pyroelektrisch $T > T_C$: paraelektrisch

> physikalische Ursache: endliche Wechselwirkung von vorhandenen elektrischen Dipolmomenten

genaue Klassifizierung:

- \blacktriangleright ferroelektrisch: spontane Polarisation P_s kann mit elektrischem Feld umgeschaltet werden
 - man unterscheidet hier noch zwischen ferroelektrischen, antiferroelektrischen und ferrielektrischen Materialien

 $\mathbf{P} = 0$ für $\mathbf{E}_{ext} = 0$

- **pyroelektrisch**: spontane Polarisation P_s kann nicht mit E-Feld umgeschaltet werden (vorher elektrischer Durchbruch), sondern nur durch Erhöhung der Temperatur geändert werden
- \rightarrow **piezoelektrisch**: $P_s = 0$, endliches P_s kann durch externe Kraftwirkung (Druck) erzeugt werden



• Ferroelektrika und Antiferroelektrika



ferroelektrische Ordnung

antiferroelektrische Ordnung

• spontane Polarisation tritt nur dann auf, wenn Kristallstruktur eine polare Achse besitzt



keine polare Achse

polare Achse in vertikaler Richtung

Polare Achse:

- Kristallstruktur kann durch eine 180° Drehung um eine zur polaren Achse senkrechte Achse nicht zur Deckung mit sich selbst gebracht werden
- es gibt 20 Kristallklassen mit mindestens einer polaren Achse
- Voraussetzung dafür ist das Fehlen einer *Inversionssymmetrie*



- Piezoelektrizität
 - wirkt Kraft entlang einer polaren Achse, so wird endliche Polarisation ohne E_{ext} nur durch Druck induziert
 - Materialien, die keine spontane Polarisation besitzen, in denen diese aber durch eine mechanische Kraft erzeugt werden kann, nennen wir piezoelektrisch (piezo <griech.>: ich drücke)
 - > besitzt eine Substanz mehrere polare Achsen, so ist sie nicht ferroelektrisch/pyroelektrisch sondern lediglich piezoelektrisch





Pierre und Jacques Curie entdecken 1880 den piezoelektrischen Effekt

Gitter ohne Inversionssymmetrie mit drei polaren Achsen

Erzeugung von elektrischem Dipolmoment durch uniaxialen Druck

• Beispiel für ferroelektrisches Material: Bariumtitanat, BaTiO₃





- Übergang paraelektrisch ferroelektrisch: Beschreibung als Phasenübergang
 - Landau-Theorie der Phasenübergänge
 - Beschreibung des geordneten Zustands mit Ordnungsparameter (OP)
 - Entwicklung der *freien Energiedichte* \mathcal{F}/V nach Potenzen des OP
 - Abbrechen der Entwicklung nach wenigen Gliedern, da OP in Nähe des PÜ klein ist
 - OP im ferroelektrischen Zustand: *spontane Polarisation* P_s

$$\mathcal{F}(P_s,T)/V = a_0 + \frac{1}{2}a_2P_s^2 + \frac{1}{4}a_4P_s^4 + \frac{1}{6}a_6P_s^6 + \cdots$$
 $\mathbf{E}_{\text{ext}} = 0$

- Hinweis: ungerade Potenzen entfallen für Systeme mit Inversionssymmetrie im unpolarisierten Zustand, da Vorzeichen von P_s dann keine Rolle spielen darf
- Allgemeine thermodynamische Zusammenhänge

$$\mathcal{F} = U - TS$$
 mit $dU = TdS - pdV - V\mathbf{P}_s \cdot d\mathbf{E}_{ext}$ folgt: $d\mathcal{F} = -SdT - pdV - V\mathbf{P}_s \cdot d\mathbf{E}_{ext}$

Für isotherm-isochoren Prozess dT = 0, dV = 0

$$P_{s,i} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial E_{\text{ext},i}} \right)_{V,T} \qquad \chi_{ij} = \frac{1}{\epsilon_0} \left(\frac{\partial P_{s,i}}{\partial E_{\text{ext},j}} \right)_{V,T} = -\frac{1}{\epsilon_0 V} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial E_{\text{ext},i} \partial E_{\text{ext},j}} \right)_{V,T}$$





Lew Dawidowitsch Landau 9. Januar 1908 - 1. April 1968



Nobelpreis für Physik 1962:

"für seine bahnbrechenden Theorien über kondensierte Materie, besonders das flüssige Helium" (Suprafluidität)"

• Thermischer Gleichgewichtszustand: Minimum der freien Energiedichte

$$\frac{1}{V} \frac{\partial \mathcal{F}(P_s, T)}{\partial P_s} \Big|_{T, E_{\text{ext}}} = 0 = a_2 P_s + a_4 P_s^3 + a_6 P_s^5 + \cdots$$

> um ferroelektrischen Zustand mit $P_s > 0$ für $T < T_c$ zu erhalten, muss a_2 bei endlicher Temperatur sein Vorzeichen wechseln, einfachste Annahme:

 $a_2 = \gamma (T - T_C)$ mit $\gamma > 0$

- > negativer Wert von a_2 : unpolarisiertes Gitter wird für $T < T_C$ instabil
- Ehrenfest-Klassifizierung von Phasenübergängen
 - Phasenübergang 1. Ordnung: $\frac{\partial \mathcal{F}(O)}{\partial K}\Big|_{T=T_{C}}
 unstetig (P_{s} macht Sprung)$ Phasenübergang 2. Ordnung: $<math display="block">
 \frac{\partial^{2} \mathcal{F}(O)}{\partial K^{2}}\Big|_{T=T_{C}}
 unstetig (\chi macht Sprung)$ Phasenübergang*n*-ter Ordnung: $<math display="block">
 \frac{\partial^{n} \mathcal{F}(O)}{\partial K^{n}}\Big|_{T=T_{C}}
 unstetig$ unstetig

$$O = Ordnungsparameter$$

 $K = T_1 E_{ext}, H_{ext}, p_1, \dots$

- Phasenübergang 1. und 2. Ordnung
 - Phasenübergang 2. Ordnung:
 - ▶ Koeffizient a_4 ist positiv, der a_6 -Term kann dann weggelassen werden, da $a_6 > 0$ sein muss (ansonsten wäre $P_s \rightarrow \infty$ und damit $\mathcal{F} \rightarrow -\infty$ immer energetisch am günstigsten)

 $\gamma(T - T_C) P_s + a_4 P_s^3 = 0$ $\Rightarrow P_s = 0 \text{ oder } P_s^2 = \left(\frac{\gamma}{a_4}\right)(T_C - T)$

• $T \ge T_C$: $P_s = 0$ ist einzig mögliche reelle Lösung, da $a_4, \gamma > 0$

•
$$T < T_C$$
: $|P_s| = \sqrt{\gamma/a_4} \sqrt{T_C - T}$

 P_s geht kontinuierlich gegen Null für $T \rightarrow T_C$

- Phasenübergang 1. Ordnung:

 \blacktriangleright Koeffizient a_4 ist negativ, der a_6 -Term mit $a_6 > 0$ muss berücksichtigt werden

 $\gamma(T - T_C) P_s + a_4 P_s^3 + a_6 P_s^5 = 0$ $\Rightarrow P_s = 0$ oder $\gamma(T - T_C) + a_4 P_s^2 + a_6 P_s^4 = 0$

➤ weitere Randbedingung: bei T = T_C muss $\mathcal{F}_{para} = \mathcal{F}_{ferro}$ gelten
→ Wert von \mathcal{F} muss für P = 0 und P = P_S identisch sein

• Phasenübergang 1. Ordnung



- Es gibt verschiedene Ursachen für den Übergang in den ferroelektrischen Zustand
- I. Ordnungs-Unordnungssysteme
 - \succ es sind für $T > T_C$ bereits Dipolmomente vorhanden, diese sind aber völlig ungeordnet
 - \blacktriangleright für $T < T_C$ setzt Ordnung von Dipolmomenten ein
 - > prominente Vertreter: Substanzen mit Wasserstoffbrückenbindungen

Unordnung der Protonenpositionen für $T > T_C$

II. Displazive Systeme

- > $T > T_C$: es sind keine Dipolmomente vorhanden
- \succ $T < T_C$: Einfrieren der gegenseitigen Verschiebung von positiven und negativen Ionen: "weiche" optische Phononen
- prominente Vertreter: Perowskite wie z.B. BaTiO₃

- Physikalische Ursache des Übergangs in den ferroelektrischen Zustand: Polarisationskatastrophe
 - Was ist eine Polarisationskatastrophe und unter welchen Bedingungen tritt sie auf?
 - → Reduzierung der Rückstellkraft für transversal-optische Gitterschwingungen ("weiche" TO-Phononen)
 - → $\omega_T \rightarrow 0$, Einfrieren der TO-Gitterschwingung

$$\mathbf{ng:} \quad \frac{1}{3} \sum_{i} n_{V,i} \alpha_{i} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon - 2} \quad \Rightarrow \quad \epsilon = \frac{1 + \frac{2}{3} \sum_{i} n_{V,i} \alpha_{i}}{1 - \frac{1}{3} \sum_{i} n_{V,i} \alpha_{i}}$$

Summe über verschiedene lonensorten mit Dichten $n_{V,i}$ und Polarisierbarkeiten α_i

0

Polarisationskatastrope für
$$\frac{1}{3}\sum_{i} n_{V,i}\alpha_i \rightarrow 1$$
 und damit $\epsilon \rightarrow \infty$
Polarisationskatastrope für $\frac{1}{3}\sum_{i} n_{V,i}\alpha_i \rightarrow 1$ und damit $\epsilon \rightarrow \infty$
Polarisationskatastrope für $\frac{1}{3}\sum_{i} n_{V,i}\alpha_i \rightarrow 1$ und damit $\epsilon \rightarrow \infty$
Polarisationskatastrope für $\frac{1}{3}\sum_{i} n_{V,i}\alpha_i \rightarrow 1$ und damit $\epsilon \rightarrow \infty$
Polarisationskatastrope für $\frac{1}{3}\sum_{i} n_{V,i}\alpha_i \rightarrow 1$ und damit $\epsilon \rightarrow \infty$
Polarisationskatastrope für $\frac{1}{3}\sum_{i} n_{V,i}\alpha_i \rightarrow 1$ und damit $\epsilon \rightarrow \infty$
Polarisationskatastrope für $\frac{1}{3}\sum_{i} n_{V,i}\alpha_i \rightarrow 1$ und damit $\epsilon \rightarrow \infty$
Polarisationskatastrope für $\frac{1}{3}\sum_{i} n_{V,i}\alpha_i \rightarrow 1$ und damit $\epsilon \rightarrow \infty$

> Lyddane-Sachs-Teller-Relation:
$$\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = \frac{\epsilon(0)}{\epsilon_{\text{stat}}}$$
 bzw. $\omega_T^2 = \frac{\epsilon_{\text{stat}}}{\epsilon(0)} \omega_L^2$

→ $\omega_T \rightarrow 0$ für $\epsilon(0) \rightarrow \infty$: Einfrieren der TO-Gitterschwingung, weiche TO-Phononen

• Physikalische Ursache des Übergangs in den ferroelektrischen Zustand: Polarisationskatastrophe

- für
$$T\simeq T_C$$
 gilt: $\delta=1-rac{1}{3}\sum_i n_{V,i}lpha_i\ll 1$

– Annahme: $\delta \propto (T - \Theta)$

 Θ = paraelektrische Curie-Temperatur, gibt WW-Stärke der Dipole an, $\Theta \ge T_C$

$$\bullet (T) = \frac{1 + \frac{2}{3} \sum_{i} n_{V,i} \alpha_{i}}{1 - \frac{1}{3} \sum_{i} n_{V,i} \alpha_{i}} \propto \frac{1}{T - \Theta}$$

Curie-Weiss-Gesetz

- Einsetzen von Curie-Weiss-Gesetz $\epsilon(0,T) \propto (T-\Theta)^{-1}$ in LST-Relation $\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = \frac{\epsilon(0)}{\epsilon_{\text{stat}}}$:

11.8.3 Ferroelektrische Domänen

• Minimierung von Energiebeiträgen durch Anisotropien, Streufelder, etc. durch Domänenbildung (ausführliche Diskussion von Domänenbildung im Zusammengang mit magnetischen Domänen)

(a) High-resolution Piezo Force Microscopy (PFM) image of a ferroelectric MAPbl3(CI) (methylammonium lead iodide) domain pattern. The grain boundary is visible as dark line across the image. The grain flank in the top left corner reveals vertically continuing domains within the grain. (b) Detailed PFM image of a smaller area of the same sample, showing a 90° continuation of the polarized domain.
 H. Röhm et al., Energy Environ. Sci. 10, 950 (2017)

11.8.4 Piezoelektrizität

Erzeugung einer elektrischen Polarisation durch mechanischen Druck

 $\mathbf{P}_{\sigma}=d\cdot\boldsymbol{\sigma}$

d = Tensor des piezoelektrischen Effekts, $\sigma =$ mechanische Spannung

typische Größenordnung der Tensorkomponenten: $\sim 10^{-10}-10^{-12}~\text{C/N}$

https://de.wikipedia.org/wiki/Piezoelektrizität

Erzeugung einer mechanischen Dehnung e durch Anlegen eines elektrischen Feldes ${
m E}_{
m ext}$

 $\mathbf{e} = d^t \cdot \mathbf{E}_{\text{ext}}$

 d^{t} = Tensor des inversen piezoelektrischen Effekts, e = Dehnung

- piezoelektrische Verzerrungskoeffizienten

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} \frac{\partial e_i}{\partial E_{\text{ext},j}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial D_i}{\partial \sigma_j} \end{pmatrix}$$

indirekter, direkter piezoelektrischer Effekt

11.8.4 Piezoelektrizität

• Breite Anwendung in der Sensorik und Aktorik

Piezoelektrische Stellelemente

Tonabnehmer, Beschleunigungssensoren,

Ultraschall-Abbildung

Zusammenfassung: Teil 14a, 03.05.2021/2

• Ferroelektrizität

- spontane Polarisation P_s ohne E_{ext} unterhalb Curie-Temperatur T_c : $T < T_c$: pyro-/ferroelektrisch

 $T > T_C$: para-/dielektrisch

- Klassifizierung: (i) *pyroelektrisch*: endliches P_s, kann nicht durch E_{ext} umgeschaltet werden
 (ii) *ferroelektrisch*: endliches P_s, kann durch E_{ext} umgeschaltet werden
 (iii) *piezoelektrisch*: P_s = 0, endliches P_s kann durch externe Kraftwirkung erzeugt werden
- spontane Polarisation *P_s* tritt nur dann auf, wenn Kristallstruktur *eine polare Achse* besitzt (fehlende Inversionssymmetrie)
- Thermodynamik $\mathcal{F} = U TS$ mit $dU = TdS pdV V\mathbf{P}_s \cdot d\mathbf{E}_{ext}$ folgt: $d\mathcal{F} = -SdT pdV V\mathbf{P}_s \cdot d\mathbf{E}_{ext}$
 - $\begin{array}{l} & \text{für isotherm-isochoren Prozess} \\ & dT = 0, \quad dV = 0 \end{array} \end{array} P_{s,i} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial E_{\text{ext},i}} \right)_{V,T} \qquad \chi_{ij} = \frac{1}{\epsilon_0} \left(\frac{\partial P_{s,i}}{\partial E_{\text{ext},j}} \right)_{V,T} = -\frac{1}{\epsilon_0 V} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial E_{\text{ext},i} \partial E_{\text{ext},j}} \right)_{V,T} \end{aligned}$

• Landau Theorie der Phasenübergänge

- Übergang paraelektrisch-ferroelektrisch kann als Phasenübergang betrachtet werden, wobei P_s der OP ist
- Entwicklung der freien Energiedichte in Potenzreihe des OP
- Gleichgewichtszustand ist durch Minimum von *f* gegeben:

$$\mathcal{F}(P_s,T)/V = a_0 + \frac{1}{2}a_2P_s^2 + \frac{1}{4}a_4P_s^4 + \frac{1}{6}a_6P_s^6 + \cdots$$
$$\frac{1}{V}\frac{\partial \mathcal{F}(P_s,T)}{\partial P_s}\Big|_{T,E_{\text{ext}}} = 0 = a_2P_s + a_4P_s^3 + a_6P_s^5 + \cdots$$

PÜ 1. Ordnung:
$$\gamma(T - T_C) + a_4 P_s^2 + a_6 P_s^4 = 0$$
 $a_4 < 0, a_6 > 0$
 $a_2 = \gamma(T - T_C) \text{ mit } \gamma > 0$

PÜ 2. Ordnung:
$$|P_s| = \sqrt{\gamma/a_4} \sqrt{T_c - T}$$
 $a_4 > 0, a_6$ vernachlässigt

Zusammenfassung: Teil 14b, 03.05.2021/2

• Klassifizierung von Ferroelektrika

- Ordnungs-Unordnung-Systeme:

ungeordnete elektrische Dipole in paraelektrischer Phase \rightarrow Ordnung der Dipole für $T < T_c$ z.B. Protonenpositionen in H-Brückenbindung (KDP)

- displazive Systeme:

keine elektrischen Dipolmomente für $T > T_{c_1}$ Einfrieren von TO-Gitterschwingungen für $T < T_C$ \rightarrow weiche TO Phononen, $\omega_T \rightarrow 0$ für $T \rightarrow T_c$, z.B. BaTiO₃

$$\epsilon(T) = \frac{1 + \frac{2}{3}\sum_{i} n_{V,i} \alpha_{i}}{1 - \frac{1}{3}\sum_{i} n_{V,i} \alpha_{i}} \propto \frac{1}{T - \Theta} \quad Curie-Weiss-Gesetz$$

$$\omega_T^2(T) \propto \epsilon_{\text{stat}} \, \omega_L^2 \, (T - \Theta) \qquad \omega_T \to 0 \, \text{für } T \to \Theta$$

• ferroelektrische Domänen

– Minimierung von Energiebeiträgen durch Anisotropien, Streufelder, etc. durch Domänenbildung

• Piezoelektrizität

– Erzeugung einer elektrischen Polarisation \mathbf{P}_{σ} durch mechanische Spannung σ

 $\mathbf{P}_{\sigma}=d\cdot\boldsymbol{\sigma}$

- d = Tensor des piezoelektrischen Effekts, σ = mechanische Spannung
- Erzeugung einer mechanischen Dehnung ${f e}$ durch Anlegen eines elektrischen Feldes ${f E}_{
 m ext}$

 $\mathbf{e} = d^t \cdot \mathbf{E}_{\text{ext}}$

 d^t = Tensor des inversen piezoelektrischen Effekts, e = Dehnung