

# Einfluß optischer Gitterschwingungen auf die Ultrarot-Dispersion in zweiatomigen polaren Kristallen mit trigonaler, tetragonaler und hexagonaler Symmetrie

Von L. MERTEN

OSRAM-Studiengesellschaft, Augsburg

(Z. Naturforsch. 16 a, 447—459 [1961]; eingegangen am 15. Oktober 1960)

In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> wurde gezeigt, daß in den genannten Kristallen die ultrarot-aktiven langen optischen Gitterschwingungen zum Teil richtungsabhängig sind. Diese Richtungsabhängigkeit muß sich auch im Ultrarot-Spektrum äußern. Zur quantitativen Berechnung der Dispersion und der Form der Ultrarot-Banden in Abhängigkeit von der Richtung ist die Kenntnis des (komplexen) Brechungsindex erforderlich. Dieser läßt sich als Funktion der Frequenz und der Richtung aus dem vollständigen System der Schwingungsgleichungen berechnen, welches man erhält durch Hinzufügen einer dritten, die Kopplung mit dem MAXWELL-Feld beschreibenden Gleichung zu den beiden Grundgleichungen für die langen optischen Gitterschwingungen. Die Berechnung wird unter sehr allgemeinen Voraussetzungen in der vorliegenden Arbeit durchgeführt. Die sich ergebende Richtungsabhängigkeit der Dispersion und der Ultrarot-Banden wird im einzelnen diskutiert. Dabei zeigt sich, daß zwei wesentlich verschiedene Fälle auftreten können.

Lichtwellen, deren Frequenzen in der Nähe der Frequenzen der langen optischen Gitterschwingungen liegen, treten mit diesen im allgemeinen<sup>2</sup> in stärkere Wechselwirkung. Diese Wechselwirkung ist die Ursache für Gebiete starker Absorption und Reflexion und geringer Durchlässigkeit (Banden) in den Ultrarotspektren. Da die Spektren eine Funktion des (reellen oder allgemeiner komplexen) Brechungsindex sind, interessiert zunächst, wie sich die Wechselwirkung im Brechungsindex  $n$  äußert, d. h. wir suchen  $n$  als Funktion der Frequenz des einfallenden Lichtes darzustellen und interessieren uns dabei besonders für diejenigen Frequenzen und deren Umgebungen, bei denen  $n$  unendlich groß wird oder, bei komplexem  $n$ , Realteil und Imaginärteil Extremwerte annehmen.

In zweiatomigen polaren einachsigen Kristallen existieren für lange Wellen<sup>1</sup> — sofern gewisse Voraussetzungen bezüglich des Kristallaufbaus erfüllt sind, vgl. Anhang zu I, S. 54 — wie in kubischen Kristallen drei optische Schwingungszweige, mit denen eine Polarisation des Kristalls verbunden ist. Von diesen Schwingungen ist nur eine streng transversal, während die Richtung des Amplitudenvektors der beiden anderen von der Fortpflanzungsrichtung abhängt; diese Richtungsabhängigkeit wird bestimmt

durch die Differenzen der Werte der Dielektrizitätskonstanten und Dispersionsfrequenzen für die Richtung der optischen Achse und die dazu senkrechten Richtungen. Sind die Differenzen klein, wie es z. B. im allgemeinen bei Kristallen vom Wurtztyp der Fall ist, so ist die eine fast transversal, die andere fast longitudinal (für Wellennormalenrichtungen parallel zur optischen Achse und senkrecht dazu wird die erste immer streng transversal, die zweite streng longitudinal). Die fast longitudinale Schwingung besitzt jedenfalls (von den ausgezeichneten Richtungen abgesehen) auch für diese Kristalle eine, wenn auch kleine transversale Komponente.

Nun hängt die Wechselwirkung der Lichtwellen mit den optischen Gitterschwingungen sehr stark von der Polarisationsrichtung der letzteren ab. So treten Lichtwellen mit rein longitudinalen Gitterschwingungen nicht in Wechselwirkung, während ihre Wechselwirkung mit rein transversalen Gitterschwingungen besonders stark ist. Da in kubischen Kristallen bekanntlich zwei rein transversale (deren Frequenzen wegen der Entartung jedoch zusammenfallen) und eine longitudinale Gittereigenschwingung existieren, ist bei ihnen in den Ultrarotspektren nur eine Bande zu erwarten, ganz im Einklang mit experimentellen Ergebnissen.

<sup>1</sup> L. MERTEN, Z. Naturforsch. 15 a, 47 [1960]; im folgenden als I zitiert.

<sup>2</sup> Eine Wechselwirkung tritt z. B. nicht ein, wenn die Schwingung kein Dipolmoment besitzt.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Bei optisch einachsigen Kristallen sind dagegen wegen der oben erwähnten komplizierteren Polarisationsverhältnisse der langen optischen Schwingungen zusätzliche Banden zu erwarten, die zum Teil eine mehr oder weniger starke Richtungsabhängigkeit aufweisen sollten. Insbesondere müßte auch die „fast“ longitudinale Schwingung im Wurtzitgitter eine, wenn auch wahrscheinlich sehr schwache Ultrarot-Bande für solche Richtungen erzeugen, die einen genügend großen Winkel mit den Kristallhauptrichtungen bilden\*.

Über die Form und Richtungsabhängigkeit dieser Banden lassen sich, wie erwähnt, quantitative Aussagen gewinnen, wenn der Brechungsindex  $n$  als

$$\operatorname{div} \mathfrak{D} = 0, \quad \rightarrow \mathfrak{f} \cdot \mathfrak{D} = 0 \quad \text{oder} \quad \mathfrak{s} \cdot \mathfrak{D} = 0, \quad (1a)$$

$$\operatorname{div} \mathfrak{S} = 0, \quad \rightarrow \mathfrak{f} \cdot \mathfrak{S} = 0 \quad \text{oder} \quad \mathfrak{s} \cdot \mathfrak{S} = 0, \quad (1b)^3$$

$$\operatorname{rot} \mathfrak{E} = -\frac{1}{c} \dot{\mathfrak{S}}, \quad \rightarrow \mathfrak{f} \times \mathfrak{E} = \frac{\omega}{c} \mathfrak{S} \quad \text{oder} \quad \mathfrak{S} = n(\mathfrak{s} \times \mathfrak{E}), \quad (1c)$$

$$\operatorname{rot} \mathfrak{S} = \frac{1}{c} \dot{\mathfrak{D}}, \quad \rightarrow \mathfrak{f} \times \mathfrak{S} = -\frac{\omega}{c} \mathfrak{D} \quad \text{oder} \quad \mathfrak{D} = n(\mathfrak{S} \times \mathfrak{s}). \quad (1d)$$

$\mathfrak{f}$ : Wellenzahlvektor,  $\mathfrak{s} = \mathfrak{f}/|\mathfrak{f}|$ : Normalenvektor<sup>4</sup>,  $n = c|\mathfrak{f}|/\omega$ : Brechungsindex. Setzt man (1c) in (1d) ein, so folgt:

$$\mathfrak{D} = n^2(\mathfrak{s} \times \mathfrak{E}) \times \mathfrak{s} = n^2(\mathfrak{E} - \mathfrak{s} \mathfrak{s} \cdot \mathfrak{E}).$$

Wegen  $\mathfrak{D} = \mathfrak{E} + 4\pi \mathfrak{P}$  und  $\mathfrak{s} \cdot \mathfrak{E} = -4\pi \mathfrak{s} \cdot \mathfrak{P}$  [letzteres wegen (1a)] ergibt sich hieraus:

$$\mathfrak{E} + 4\pi \mathfrak{P} = n^2(\mathfrak{E} + 4\pi \mathfrak{s} \mathfrak{s} \cdot \mathfrak{P}),$$

oder nach  $\mathfrak{E}$  aufgelöst:

$$\mathfrak{E} = \frac{4\pi}{n^2-1} (\mathfrak{P} - n^2 \mathfrak{s} \mathfrak{s} \cdot \mathfrak{P}) \quad (2a)$$

$$= f(I - T^*) \mathfrak{P} \quad (2b)$$

$$\text{mit } f(n^2) \equiv \frac{4\pi}{n^2-1} \quad (2b')$$

$$\text{und } T^*(n^2) \equiv n^2 \mathfrak{s} \mathfrak{s} = \frac{n^2}{4\pi} T. \quad (2b'')^5$$

(2a) sei noch in der für manche Vergleiche zweckmäßigeren Form geschrieben:

$$\mathfrak{E} = 4\pi \left( \frac{\mathfrak{P}_\perp}{n^2-1} - \mathfrak{s} \mathfrak{s} \cdot \mathfrak{P} \right), \quad (2c)$$

wobei  $\mathfrak{P}_\perp = \mathfrak{P} - \mathfrak{s} \mathfrak{s} \cdot \mathfrak{P}$  die transversale Komponente von  $\mathfrak{P}$  ist.

\* Dieser Gedanke, der in einer brieflichen Diskussion von Herrn Dr. E. GUTSCHE geäußert wurde, gab den Anstoß zu der folgenden Untersuchung.

<sup>3</sup> Die Gln. (1a) und (1b) sind auch eine Folge von (1d) bzw. (1c) [man multipliziere (1d) bzw. (1c) skalar mit  $\mathfrak{s}$ ] und dürften deshalb fortgelassen werden.

Funktion der Frequenz  $\omega$  bekannt ist. Im folgenden soll diese Funktion (unter etwas speziellen Voraussetzungen) berechnet werden.

## 1. Grundgleichungen der Dispersionstheorie

Als Ausgangsgleichungen für die Dispersionstheorie hat man neben den MAXWELLSchen Gleichungen die Gleichungen für die optischen Gitterschwingungen zu benutzen. Aus den MAXWELLSchen Gleichungen kann man, wie in der Kristalloptik gezeigt wird, einen allgemeinen Zusammenhang zwischen dem elektrischen Feld und der dielektrischen Polarisation gewinnen: Setzt man nämlich ebene Wellen an, so gehen die MAXWELLSchen Gleichungen über in:

Die Wechselwirkung wird nun dadurch beschrieben, daß man neben Gl. (2) die Gleichungen der langen optischen Gitterschwingungen als Grundgleichungen benutzt. Letztere kann man für die erwähnten Kristalle nach I in der Form schreiben:

$$\ddot{\mathfrak{w}} = B^{11} \cdot \mathfrak{w} + B^{12} \cdot \mathfrak{E}, \quad (3a)$$

$$\mathfrak{P} = B^{21} \cdot \mathfrak{w} + B^{22} \cdot \mathfrak{E}, \quad (3b)$$

wobei die  $B^{ik}$  Diagonalgestalt besitzen

$$B^{ik} = \begin{pmatrix} B_1^{ik} & \\ & B_1^{ik} \\ & & B_3^{ik} \end{pmatrix}$$

und die Beziehung  $B^{21} = B^{12}$  gilt. Die  $B^{ik}$  lassen sich nach I, Gl. (9), durch die Dispersionsfrequenzen  $\omega^0$  und die Dielektrizitätskonstanten (statisch:  $\varepsilon^0$ , optisch:  $\varepsilon^\infty = n^2$ ) ausdrücken (die Indizes 1 bzw. 3 sind im folgenden hinzuzudenken):

$$B^{11} = -(\omega^0)^2, \quad (4a)$$

$$B^{12} = B^{21} = \sqrt{\frac{\varepsilon^0 - \varepsilon^\infty}{4\pi}} \omega^0, \quad (4b)$$

$$B^{22} = \frac{\varepsilon^\infty - 1}{4\pi}. \quad (4c)$$

<sup>4</sup> Wir bezeichnen den Normalenvektor hier mit  $\mathfrak{s}$  statt  $\mathfrak{n}$  wie in I, um Verwechslungen seiner Komponenten mit dem Brechungsindex zu vermeiden.

<sup>5</sup> Dabei ist  $T$  die in I, Gl. (11a), S. 49, eingeführte Abkürzung.

Der Index 1 bezieht sich dabei auf Richtungen senkrecht zur optischen Achse, der Index 3 parallel zur optischen Achse. ( $n_1 = n_0$ : Brechungsindex für den ordentlichen Strahl,  $n_3 = n_{a0}$ : für den außerordentlichen.) — Durch die Gln. (2), (3 a) und (3 b) sind die drei Vektoren  $\mathfrak{w}$ ,  $\mathfrak{E}$  und  $\mathfrak{P}$  nunmehr bis auf einen gemeinsamen Faktor festgelegt.

Aus der Gestalt der Gleichungen läßt sich übersichtlich ablesen, in welchen Fällen überhaupt eine Kopplung zwischen dem MAXWELLSchen Feld und den Gitterschwingungen eintritt (vgl. hierzu Anm. <sup>6</sup>, S. 208 ff.). Gehen wir zunächst von den freien Lichtwellen aus, so wird nach Gl. (3 a) das Gitter durch  $\mathfrak{E}$  zu erzwungenen Schwingungen angeregt. Es ergibt sich das bekannte Erscheinungsbild: Wenn die Lichtfrequenzen in der Nähe der Eigenfrequenzen  $\omega^0$  (= Dispersionsfrequenzen) von  $\mathfrak{w} = B^{11} \cdot \mathfrak{w}$  liegen, nimmt die Amplitude von  $\mathfrak{w}$  besonders große Werte an (Resonanz). Für die Schwingungen, die dann nur durch das gekoppelte System MAXWELLSche Gleichungen — Gittergrundgleichungen beschreibbar sind, ergibt sich ein besonders komplexes Erscheinungsbild. — Für Frequenzen  $\omega \gg \omega^0$  wird dagegen  $\mathfrak{w}$  so klein, daß es in den Grundgleichungen (3) vernachlässigt werden kann. Aus (3 b) folgt dann:

$$\mathfrak{P} = B^{22} \cdot \mathfrak{E} = \frac{(\varepsilon^\infty - I)}{4\pi} \cdot \mathfrak{E}. \quad (5a)$$

Die Polarisation beruht allein auf der Deformation der Elektronenhüllen durch das elektrische Feld. — Ist  $\omega \ll \omega^0$ , so darf  $\mathfrak{w}$  in (3 a) vernachlässigt werden:

$$\mathfrak{w} = - (B^{11})^{-1} \cdot B^{12} \cdot \mathfrak{E},$$

so daß aus (3 b) wird:

$$\mathfrak{P} = [ - (B^{12})^2 \cdot (B^{11})^{-1} + B^{22} ] \cdot \mathfrak{E} = \frac{(\varepsilon^0 - I)}{4\pi} \cdot \mathfrak{E}, \quad (5b)$$

letzteres nach (4). Die Polarisation beruht jetzt sowohl auf der Deformation der Elektronenhüllen wie auf den Verrückungen der Ionen. — In den beiden Grenzfällen (5 a) und (5 b) wirkt das Gitter wie ein normales doppelbrechendes Medium mit den frequenzunabhängigen dielektrischen Dyaden  $\varepsilon^\infty$  bzw.  $\varepsilon^0$ .

Umgekehrt gibt uns die Gl. (2 c) darüber Auskunft, für welche Wellenzahlvektoren die freien Schwingungen, wie sie in I behandelt wurden, durch das mit ihnen verknüpfte MAXWELLSche Feld modifi-

ziert werden. Es läßt sich damit auch der Wellenzahlbereich angeben, in dem die Gleichungen in I (elektrostatische Näherung) ihre volle Gültigkeit behalten. Letzteres ist nämlich genau dann der Fall, wenn das erste Glied in (2 c) vernachlässigt werden kann, so daß Gl. (2 c) mit der Grundgleichung (11), S. 49, von I identisch wird. Das erste Glied in (2 c) verschwindet nun exakt für streng longitudinale Schwingungen, der Brechungsindex fällt aus den Gleichungen heraus. Es folgt somit der bekannte Satz: Streng longitudinale Schwingungen lassen sich auch für beliebig kleine Wellenzahlen elektrostatisch berechnen und haben keinen Einfluß auf die Ultrarot-Dispersion.

Nun läßt sich aber auch bei beliebiger Polarisation das erste Glied in (2 c) vernachlässigen, wenn  $n \gg 1$ . Für nicht nahezu transversale Schwingungen folgt dies unmittelbar aus (2 c): Der erste Term ist gegen den zweiten vernachlässigbar. Verschwindet dagegen der zweite Term (transversale Schwingung), so ergibt sich die Behauptung sofort durch Einsetzen von  $\mathfrak{E} = 4\pi \mathfrak{P} / (n^2 - 1)$  und (3 b) in (3 a) [da  $B^{22}$  die Größenordnung eins hat, darf in (3 b) der Term mit  $\mathfrak{E}$  fortgelassen werden]:

$$\mathfrak{w} = \left( B^{11} + \frac{4\pi}{n^2 - 1} (B^{12})^2 \right) \cdot \mathfrak{w}.$$

Da  $B^{11}$  und  $(B^{12})^2$  gleiche Größenordnung besitzen [vgl. Gl. (4)], ist der zweite Summand vernachlässigbar. — Da zu den in I berechneten freien Gitterschwingungen ein Brechungsindex  $n = c k / \omega_G = c / \lambda \nu_G$  ( $\omega_G$  = Gittereigenfrequenz) gehört, folgt aus  $n \gg 1$  die Bedingung:

$$k \gg \omega_G / c \quad \text{oder} \quad \lambda \ll 2\pi c / \omega_G. \quad (6)$$

Da die Gittereigenfrequenzen  $\omega_G$  die Größenordnung  $10^{13} \text{ sec}^{-1}$  besitzen, bedeutet dies mit  $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm sec}^{-1}$ , daß für  $\lambda \ll 10^{-2} \text{ cm}$  die elektrostatische Näherung unbedenklich benutzt werden darf. Da sich andererseits die atomistische Struktur für Wellenlängen in der Größenordnung einiger Gitterkonstanten, d. h. für  $\lambda \approx 10^{-7} \text{ cm}$  bemerkbar macht, werden die optischen Gitterschwingungen durch die elektrostatische Näherung etwa für Wellenlängen  $10^{-3} > \lambda > 10^{-7} \text{ cm}$ , d. h. über einen Bereich von drei bis vier Zehnerpotenzen, genügend genau beschrieben. Für Wellenlängen  $\lambda \gtrsim 10^{-2} \text{ cm}$  werden die Schwingungen jedenfalls durch das MAXWELL-Feld so stark beeinflusst, daß die im folgenden Abschnitt 2 beschriebenen, vollständigeren Gleichungen zu benutzen sind.

<sup>6</sup> G. LEIBFRIED, Handbuch d. Physik, VII/1, Springer-Verlag, Berlin 1955.

Eine wichtige Eigenschaft des Spektrums von  $n$  ergibt sich schließlich, wenn wir beachten, daß der Einfluß des ersten Gliedes in (2 c) für nicht streng longitudinale Schwingungen erst exakt verschwindet, wenn  $n^2 = \pm \infty$ . Dies bedeutet: Genau bei den Gittereigenfrequenzen (aller nicht streng longitudinalen Schwingungen) treten Unendlichkeitsstellen des reellen Brechungsindex auf. Diese zeigen also für die hier behandelten Kristalle dieselbe Richtungsabhängigkeit wie die in I berechneten Gitterschwingungen.

## 2. Gestalt der Dispersionsformeln

Zur Aufstellung der Schwingungsgleichung für  $w$  setzen wir (3 b) in (2 b) ein, lösen nach  $\Phi$  auf

$$\Phi = f[I + f(T^* - I) \cdot B^{22}]^{-1} \cdot (I - T^*) \cdot B^{21} \cdot w = \Phi \cdot w \quad (7)$$

und eliminieren  $\Phi$  in (3 a). Mit  $\ddot{w} = -\omega^2 w$  folgt so die Schwingungsgleichung:

$$-\omega^2 w = (B^{11} + B^{12} \cdot \Phi) \cdot w$$

$$\text{oder } (B^{11} + B^{12} \cdot \Phi + \omega^2 I) \cdot w = 0 \quad (\text{s. Anm. } ^7). \quad (8 \text{ a})$$

Die Lösbarkeitsbedingung von (8 a) ist das Verschwinden der zugehörigen Determinante:

$$|B^{11} + B^{12} \cdot \Phi + \omega^2 I| = 0. \quad (8 \text{ b})$$

Da  $\Phi$  eine Funktion von  $n^2$  und  $\hat{s}$  ist, ergeben sich hieraus die gewünschten Dispersionsformeln:

$$n^2 = f(\omega^2, \hat{s}). \quad (9)$$

Zur Vereinfachung der Rechnung setzen wir zunächst  $B^{22} = 0$  (s. Anm. <sup>8</sup>), d. h. machen die Voraussetzung, daß die Polarisierbarkeit der Ionen vernachlässigbar ist. Wir werden später die so gewonnenen Ergebnisse leicht auf den Fall übertragen können, daß  $B^{22}$  nicht verschwindet, nur noch richtungsunabhängig ist. Der letztere Fall ist z. B. im allgemeinen in Kristallen mit Wurtzitstruktur nahezu verwirklicht. Für  $B^{22} = 0$  vereinfacht sich (8 b) zu

$$|B^{11} + f B^{12} \cdot (I - T^*) \cdot B^{21} + \omega^2 I| = 0. \quad (10 \text{ a})$$

<sup>7</sup> Wegen  $\lim_{n \rightarrow \infty} f(T^* - 1) = T$  gilt

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \Phi = -[I + T \cdot B^{22}]^{-1} \cdot T \cdot B^{21}.$$

Für  $n \rightarrow \infty$  stimmt daher Gl. (8 a), wie zu fordern, mit Gl. (14 a) bzw. (14 c) in I, S. 49, überein.

<sup>8</sup> Nach Gl. (4 c) ist dann  $\varepsilon^\infty = 1$ .

<sup>9</sup> Daß zweimal 1 statt wie in der allgemeinen Formel  $\varepsilon^\infty$  auftritt, beruht auf der Spezialisierung  $B^{22} = 0$ .

Für die Ausrechnung ist es bequem, diese Gleichung in der Form

$$|A - T^*| = 0 \quad (10 \text{ b})$$

zu schreiben, wobei  $A$  diagonal ist mit den Diagonalelementen

$$A_1 = A_2 = \frac{B_1^{11} + \omega^2}{f(B_1^{12})^2} + 1, \quad (11 \text{ a})$$

$$A_3 = \frac{B_3^{11} + \omega^2}{f(B_3^{12})^2} + 1. \quad (11 \text{ b})$$

Hierfür wurde noch die Beziehung  $B_\alpha^{21} = B_\alpha^{12}$  benutzt. — Die Determinante in (10) läßt sich in derselben Weise wie Gl. (15 c) bzw. Gl. (22 a), S. 50, in I ausrechnen:

$$A_1^2 A_3 - A_1^2 T_{33}^* - A_1 A_3 (T_{11}^* + T_{22}^*) = 0. \quad (12)$$

Hieraus liest man als erste Lösung ab:

$$A_1 = 0, \quad \frac{1}{f} = -\frac{(B_1^{12})^2}{B_1^{11} + \omega^2}. \quad (13)$$

$$n^2 = 1 - \frac{4\pi (B_1^{12})^2}{B_1^{11} + \omega^2} = 1 + \frac{(\varepsilon_1^0 - 1)(\omega_1^0)^2}{(\omega_1^0)^2 - \omega^2}.$$

Die erhaltene Dispersionsformel hat also die gewöhnliche, von kubischen Kristallen her bekannte klassische Form (Formel nach DRUDE ohne Dämpfungsglied)<sup>9</sup>. In Übereinstimmung mit der allgemeinen Aussage am Schluß des Abschnitts 1 wird  $n^2 = \pm \infty$ , wenn  $\omega$  gleich der Gittereigen(Dispersions-)frequenz  $\omega_1^0$  ist. In der Umgebung dieser Frequenz zeigt der Brechungsindex die bekannte starke Dispersion.

Es bleibt jetzt noch zu lösen:

$$A_1 A_3 - A_3 T_{33}^* - A_3 (T_{11}^* + T_{22}^*) = 0 \quad (14)$$

oder unter Beachtung von (11)

$$\left(\frac{B_1^{11} + \omega^2}{f(B_1^{12})^2} + 1\right) \left(\frac{B_3^{11} + \omega^2}{f(B_3^{12})^2} + 1\right) - \left(\frac{B_1^{11} + \omega^2}{f(B_1^{12})^2} + 1\right) T_{33}^* - \left(\frac{B_3^{11} + \omega^2}{f(B_3^{12})^2} + 1\right) (T_{11}^* + T_{22}^*) = 0.$$

Setzen wir (2 b') und (2 b'') ein, so läßt sich die Gleichung in der Form schreiben:

$$((n^2 - 1)(B_1^{11} + \omega^2) + 4\pi (B_1^{12})^2)((n^2 - 1)(B_3^{11} + \omega^2) + 4\pi (B_3^{12})^2) - 4\pi n^2 [((n^2 - 1)(B_3^{12})^2 (B_1^{11} + \omega^2) + 4\pi (B_1^{12})^2 (B_3^{12})^2) \cdot s_3^2 + ((n^2 - 1)(B_1^{12})^2 (B_3^{11} + \omega^2) + 4\pi (B_1^{12})^2 (B_3^{12})^2) \cdot s_0^2] = 0.$$

( $s_0 = \sqrt{s_1^2 + s_2^2}$  ist dabei die Komponente des Normalenvektors in der Ebene senkrecht zur Drehachse.)

Die Gleichung ist vom zweiten Grade in  $n^2$ :

$$a n^4 - 2b n^2 + c = 0,$$



$$\begin{aligned} \text{wobei } a &\equiv (B_1^{11} + \omega^2)(B_3^{11} + \omega^2) - 4\pi(B_1^{12})^2(B_3^{11} + \omega^2)s_0^2 - 4\pi(B_3^{12})^2(B_1^{11} + \omega^2)s_3^2 \\ &= (B_1^{11} - 4\pi(B_1^{12})^2 + \omega^2)(B_3^{11} + \omega^2) + [4\pi(B_1^{12})^2(B_3^{11} + \omega^2) - 4\pi(B_3^{12})^2(B_1^{11} + \omega^2)]s_3^2, \end{aligned} \quad (15 \text{ a})$$

$$\begin{aligned} b &\equiv \frac{1}{2}(B_1^{11} - 4\pi(B_1^{12})^2 + \omega^2)(B_3^{11} - 4\pi(B_3^{12})^2s_3^2 + \omega^2) \\ &\quad + \frac{1}{2}(B_1^{11} - 4\pi(B_1^{12})^2s_0^2 + \omega^2)(B_3^{11} - 4\pi(B_3^{12})^2 + \omega^2) \\ &= (B_1^{11} - 4\pi(B_1^{12})^2 + \omega^2)(B_3^{11} - 2\pi(B_3^{12})^2 + \omega^2) \\ &\quad + \frac{1}{2}[4\pi(B_1^{12})^2(B_3^{11} - 4\pi(B_3^{12})^2 + \omega^2) - 4\pi(B_3^{12})^2(B_1^{11} - 4\pi(B_1^{12})^2 + \omega^2)]s_3^2, \end{aligned} \quad (15 \text{ b})$$

$$\begin{aligned} c &\equiv (B_1^{11} + \omega^2)(B_3^{11} + \omega^2) - 4\pi(B_3^{12})^2(B_1^{11} + \omega^2) - 4\pi(B_1^{12})^2(B_3^{11} + \omega^2) + 16\pi^2(B_1^{12})^2(B_3^{12})^2 \\ &= (B_1^{11} - 4\pi(B_1^{12})^2 + \omega^2)(B_3^{11} - 4\pi(B_3^{12})^2 + \omega^2). \end{aligned} \quad (15 \text{ c})$$

Sie hat die Lösungen:

$$n^2 = \frac{1}{a} [b \mp \sqrt{b^2 - ac}]. \quad (15)$$

(15) zusammen mit (13) sind die gesuchten Dispersionsformeln. Sie gestatten, den Brechungsindex für jede Fortpflanzungsrichtung in Abhängigkeit von der Frequenz für die Näherung  $B^{22}=0$  zu berechnen. Welche der zu den drei Schwingungszweigen gehörigen Wellen im Kristall durch einfallende ultrarote Strahlung im Einzelfall angeregt wird, hängt von deren Polarisation ab und wird durch die Randbedingungen festgelegt. Dies wäre noch näher zu untersuchen.

Eine gewisse Kontrolle für die Richtigkeit der Gl. (15) ergibt sich durch die Prüfung, ob sich für  $n^2 = \pm \infty$  die Frequenzen der freien Gitterschwingungen ergeben: Dieser Grenzfall kann offenbar nur auftreten, wenn  $a \rightarrow 0$  geht. Falls dann nicht gleichzeitig  $b \rightarrow 0$ , darf man in (15) entwickeln:

$$\begin{aligned} n^2 &= \frac{1}{a} \left[ b \mp b \left( 1 - \frac{ac}{b^2} \right) \right], \\ n_1 &= \frac{c}{b}, \quad n_2 = \frac{2b}{a} - \frac{c}{b} \rightarrow \pm \infty. \end{aligned} \quad (16)$$

Für die Lösung  $n_2$  ergibt sich also eine Unendlichkeitsstelle des Brechungsindex. Die zugehörigen Frequenzen erhält man aus (15 a), wenn man dort nach Potenzen von  $\omega^2$  ordnet:

$$\begin{aligned} a &= \omega^4 - K\omega^2 + M = 0, \\ \text{d. h.} \quad \omega_G^2 &= \frac{1}{2}[K \mp \sqrt{K^2 - 4M}] \end{aligned} \quad (17)$$

mit

$$\begin{aligned} K &= -B_1^{11} - B_3^{11} + 4\pi(B_1^{12})^2s_0^2 + 4\pi(B_3^{12})^2s_3^2 \\ &= -B_1^{11} - B_3^{11} + 4\pi(B_1^{12})^2 \\ &\quad + 4\pi[(B_3^{12})^2 - (B_1^{12})^2]s_3^2, \end{aligned} \quad (17 \text{ a})$$

$$\begin{aligned} M &= B_1^{11}B_3^{11} - 4\pi(B_1^{12})^2B_3^{11}s_0^2 - 4\pi(B_3^{12})^2B_1^{11}s_3^2 \\ &= B_1^{11}B_3^{11} - 4\pi(B_1^{12})^2B_3^{11} \\ &\quad + 4\pi[(B_1^{12})^2B_3^{11} - (B_3^{12})^2B_1^{11}]s_3^2. \end{aligned} \quad (17 \text{ b})$$

Die erhaltenen Frequenzen stimmen, wie man aus dem Vergleich mit Gl. (25) und (26 a, b) in I sieht, in der Näherung  $B^{22}=0$  tatsächlich mit den Frequenzen der (ungekoppelten) Gittereigenschwingungen überein<sup>10</sup>.

Da die Umgebung einer Gittereigenfrequenz<sup>11</sup> ein Gebiet sehr starker Dispersion (anomale Dispersion) des Brechungsindex ist, enthalten die Gln. (13), (15) und (17) die Aussage: Im allgemeinen existieren für jede feste Richtung der Fortpflanzung im Innern des Kristalls drei Frequenzintervalle mit sehr starker Dispersion des Brechungsindex, die sich eventuell überlappen und in Grenzfällen zusammenfallen können, ein richtungsunabhängiges [nach Gl. (13)] und zwei richtungsabhängige [nach Gl. (15) in Verbindung mit Gl. (17)].

Für Anwendungen interessiert schließlich, wie sich die Gln. (15 a) – (15 c) und (17 a, b) nach (4) durch die Dispersionsfrequenzen und die Dielektrizitätskonstanten ausdrücken lassen:

$$\begin{aligned} a &= (\omega^2 - (\omega_1^0)^2)(\omega^2 - (\omega_3^0)^2) - (\epsilon_1^0 - 1)(\omega_1^0)^2(\omega^2 - (\omega_3^0)^2)s_0^2 - (\epsilon_3^0 - 1)(\omega_3^0)^2(\omega^2 - (\omega_1^0)^2)s_3^2 \\ &= (\omega^2 - \epsilon_1^0(\omega_1^0)^2)(\omega^2 - (\omega_3^0)^2) + [(\epsilon_1^0 - 1)(\omega_1^0)^2(\omega^2 - (\omega_3^0)^2) - (\epsilon_3^0 - 1)(\omega_3^0)^2(\omega^2 - (\omega_1^0)^2)]s_3^2, \end{aligned} \quad (15' \text{ a})$$

<sup>10</sup> Beim Vergleich beachte man die Beziehung  $T_{kk}=4\pi s_k^2$  ( $k=1, 2, 3$ ) und, daß nach I, Gl. (16),  $D=1$  ist.

<sup>11</sup> Streng longitudinale wieder ausgenommen.

$$b = \frac{1}{2} (\omega^2 - \varepsilon_1^0 (\omega_1^0)^2) (\omega^2 - [1 + (\varepsilon_3^0 - 1) s_3^2] (\omega_3^0)^2) + \frac{1}{2} (\omega^2 - [1 + (\varepsilon_1^0 - 1) s_1^2] (\omega_1^0)^2) (\omega^2 - \varepsilon_3^0 (\omega_3^0)^2) \quad (15' b)$$

$$= (\omega^2 - \varepsilon_1^0 (\omega_1^0)^2) (\omega^2 - \frac{1}{2} (\varepsilon_3^0 + 1) (\omega_3^0)^2) + \frac{1}{2} [(\varepsilon_1^0 - 1) (\omega_1^0)^2 (\omega^2 - \varepsilon_3^0 (\omega_3^0)^2) - (\varepsilon_3^0 - 1) (\omega_3^0)^2 (\omega^2 - \varepsilon_1^0 (\omega_1^0)^2)] s_3^2,$$

$$c = (\omega^2 - \varepsilon_1^0 (\omega_1^0)^2) (\omega^2 - \varepsilon_3^0 (\omega_3^0)^2); \quad (15' c)$$

und

$$K = (1 + (\varepsilon_1^0 - 1) s_0^2) (\omega_1^0)^2 + (1 + (\varepsilon_3^0 - 1) s_3^2) (\omega_3^0)^2$$

$$= \varepsilon_1^0 (\omega_1^0)^2 + (\omega_3^0)^2 + [(1 - \varepsilon_1^0) (\omega_1^0)^2 + (\varepsilon_3^0 - 1) (\omega_3^0)^2] s_3^2, \quad (17' a)$$

$$M = (\omega_1^0)^2 (\omega_3^0)^2 \{1 + (\varepsilon_1^0 - 1) s_0^2 + (\varepsilon_3^0 - 1) s_3^2\}$$

$$= (\omega_1^0)^2 (\omega_3^0)^2 \{\varepsilon_1^0 + [\varepsilon_3^0 - \varepsilon_1^0] s_3^2\}. \quad (17' b)$$

In den unterstrichenen Gleichungen sind die verschiedenen Glieder zu einem richtungsunabhängigen und einem richtungsabhängigen zusammengefaßt. Die Richtungsabhängigkeit im letzteren wird durch den Faktor  $s_3^2 = \cos^2 \vartheta$  gegeben, wobei  $\vartheta$  den Winkel zwischen dem Normalenvektor und der optischen Achse ( $x_3$ -Achse) darstellt.

Gln. (17' a) und (17' b) stimmen mit (27 b) bzw. (27 c) in I, S. 51, überein, sofern man dort speziell  $\varepsilon_1^\infty = \varepsilon_3^\infty = 1$  setzt wegen der Voraussetzung  $B^{22} = 0$ . Diese Spezialisierung der Formeln in I soll auch bei

den folgenden Vergleichen stillschweigend vorausgesetzt werden.

Für die Richtung der Hauptachsen seien die Dispersionsformeln etwas genauer betrachtet:

a)  $s_0 = 1, s_3 = 0$ , d. h. Fortpflanzung in Richtung senkrecht zur Drehachse (optischen Achse).

Die Gittereigenfrequenzen, für die Unendlichkeitenstellen des Brechungsindex zu erwarten sind, ergeben sich aus (17). Mit

$$K = -B_1^{11} - B_3^{11} + 4\pi (B_1^{12})^2 = \varepsilon_1^0 (\omega_1^0)^2 + (\omega_3^0)^2,$$

$$M = B_3^{11} (B_1^{11} - 4\pi (B_1^{12})^2) = \varepsilon_1^0 (\omega_1^0)^2 (\omega_3^0)^2$$

$$\text{folgt: } \omega_G^2 = \frac{1}{2} [-B_1^{11} - B_3^{11} + 4\pi (B_1^{12})^2 \mp \sqrt{(-B_1^{11} - B_3^{11} + 4\pi (B_1^{12})^2)^2 - 4 B_3^{11} (B_1^{11} - 4\pi (B_1^{12})^2)}]$$

$$= \frac{1}{2} (-B_1^{11} - B_3^{11} + 4\pi (B_1^{12})^2) \mp \frac{1}{2} (-B_1^{11} + B_3^{11} - 4\pi (B_1^{12})^2),$$

$$\omega_{G_1} = \omega_{tr} = \sqrt{-B_3^{11}} = \omega_3^0, \quad (18 a)$$

$$\omega_{G_2} = \omega_1 = \sqrt{-B_1^{11} + 4\pi (B_1^{12})^2} = \sqrt{\varepsilon_1^0} \omega_1^0. \quad (18 b)$$

Dies sind, wie man durch Vergleich Gl. (29 a) in I, S. 52, sieht, die Frequenzen der elektrostatisch berechneten transversalen bzw. longitudinalen Schwingungen. Dazu kommt die Frequenz  $\omega_{tr} = \omega_1^0$  nach (13) [bzw. Gl. (23) in I, S., 50]. Die zugehörigen Dispersionsformeln erhält man aus (15) bzw. (15').

$$\text{Es wird: } a = (\omega^2 - \varepsilon_1^0 (\omega_1^0)^2) (\omega^2 - (\omega_3^0)^2),$$

$$b = (\omega^2 - \varepsilon_1^0 (\omega_1^0)^2) (\omega^2 - \frac{1}{2} (\varepsilon_3^0 + 1) (\omega_3^0)^2),$$

$$c = (\omega^2 - \varepsilon_1^0 (\omega_1^0)^2) (\omega^2 - \varepsilon_3^0 (\omega_3^0)^2).$$

Der gemeinsame erste Faktor fällt beim Einsetzen in (15) heraus und darf deshalb fortgelassen werden. Mit dem Radikanden

$$b^2 - a c = (\omega^2 - \frac{1}{2} (\varepsilon_3^0 + 1) (\omega_3^0)^2)$$

$$- (\omega^2 - (\omega_3^0)^2) (\omega^2 - \varepsilon_3^0 (\omega_3^0)^2)$$

$$= \frac{1}{4} (\varepsilon_3^0 - 1)^2 (\omega_3^0)^4$$

folgt dann:

$$b \mp \sqrt{b^2 - a c} = (\omega^2 - \frac{1}{2} (\varepsilon_3^0 + 1) (\omega_3^0)^2) \mp \frac{1}{2} (\varepsilon_3^0 - 1) (\omega_3^0)^2$$

$$= \begin{cases} \omega^2 - \varepsilon_3^0 (\omega_3^0)^2 & \text{(negatives Wurzelvorzeichen)} \\ \omega^2 - (\omega_3^0)^2 = a & \text{(positives Wurzelvorzeichen),} \end{cases}$$

$$\text{und schließlich: } n_{tr}^2 = \frac{\omega^2 - \varepsilon_3^0 (\omega_3^0)^2}{a} = 1 + \frac{(\varepsilon_3^0 - 1) (\omega_3^0)^2}{(\omega_3^0)^2 - \omega^2} \quad \text{(negatives Wurzelvorzeichen)} \quad (19 a)$$

$$\text{bzw. } n_1^2 = \frac{a}{a} = 1 \quad \text{(positives Wurzelvorzeichen).} \quad (19 b)$$

Die Dispersionsformel (19 a) gehört zu den streng transversalen Schwingungen und hat die gewöhnliche klassische Form. Der Brechungsindex (19 b) gehört zu der streng longitudinalen Gitterschwingung. Der endliche Wert 1 des Brechungsindex scheint auf den ersten Blick im Widerspruch zu stehen zu der Eigenschaft der Frequenzen (17), einen unendlich großen Brechungsindex zu besitzen. Ein Widerspruch besteht aber deshalb nicht, weil gerade der Ausnahmefall  $b=0$  vorliegt. Da es sich um eine streng longitudinale Schwingung handelt, ist ein Brechungsindex 1 nach den allgemeinen Betrachtungen im Abschnitt 1 vielmehr unmittelbar verständlich; da die Lichtwellen nämlich mit den streng longitudinalen Gitterschwingungen nicht in Wechselwirkung treten und wegen der Voraussetzung  $B^{22}=0$  ( $\varepsilon^\infty=1$ ) auch die Ionen nicht polarisieren, laufen sie mit ihrer Vakuumgeschwindigkeit  $c$  durch den Kristall hindurch. Letzteres bedeutet aber gerade einen Brechungsindex 1.

b)  $s_3=1$ ,  $s_0=0$ , d. h. Fortpflanzung in Richtung der Drehachse.

Da die Indizes 1 und 3 jetzt nur zu vertauschen sind, folgt:

$$\omega_{G_1} = \omega_{tr} = \sqrt{-B_1^{11}} = \omega_1^0, \quad (20 a)$$

$$\omega_{G_3} = \omega_l = \sqrt{-B_3^{11} + 4\pi(B_3^{12})^2} = \sqrt{\varepsilon_3^0} \omega_3^0 \quad (20 b)$$

und die zugehörigen Dispersionsformeln lauten:

$$n_{tr}^2 = \frac{\omega^2 - \varepsilon_1^0 (\omega_1^0)^2}{a} = 1 + \frac{(\varepsilon_1^0 - 1) (\omega_1^0)^2}{(\omega_1^0)^2 - \omega^2}, \quad (21 a)$$

$$\text{bzw. } n_l^2 = a/a = 1. \quad (21 b)$$

Alle weiteren Aussagen lassen sich sinngemäß aus Fall a) übertragen.

Zusammengefaßt erhält man also durch Spezialisierung der allgemeinen Formeln auf die Kristallhauptrichtungen die zum Teil bekannten Aussagen: Für die Kristallhauptrichtungen fällt eine Unendlichkeitsstelle des Brechungsindex aus (streng longitudinale Schwingung). Dies sind singuläre Stellen der allgemeinen Gl. (17). Die zu den verbleibenden Unendlichkeitsstellen gehörigen Dispersionsformeln haben die gewöhnliche klassische Form [streng transversale Schwingungen, Gl. (13) und (19 a) bzw. (21 a)]. Da im Falle b) die beiden Formeln übereinstimmen, existiert hier nur eine Unendlichkeitsstelle.

Es mag noch interessieren, wieviele solcher singulären Richtungen existieren können, in denen für die durch Gl. (17) gegebenen Frequenzen eine Unendlichkeitsstelle des Brechungsindex ausfällt. Wie bereits erwähnt, ist hierzu neben  $a=0$  notwendig  $b=0$ . Da  $b$  ebenso wie  $a$  quadratisch in  $\omega^2$  ist, müssen diese Frequenzen neben Gl. (16) die Gleichung

$$b = \omega^4 - \tilde{K} \omega^2 + \tilde{M} = 0 \quad (22 a)$$

erfüllen, so daß gelten muß:

$$2 \omega_{\text{singulär}}^2 = K \mp \sqrt{K^2 - 4M} = \tilde{K} \mp \sqrt{\tilde{K}^2 - 4\tilde{M}}. \quad (22 b)$$

Da  $K, M, \tilde{K}, \tilde{M}$  linear sind in den Richtungsfaktoren  $s_0^2$  bzw.  $s_3^2$ , ergibt sich durch Quadrieren von (22 b) eine Gleichung vierten Grades in  $s_0^2$  und  $s_3^2$ , die höchstens vier Lösungen besitzt. Außer den bereits gefundenen singulären Richtungen<sup>12</sup> können folglich höchstens zwei weitere existieren. Von einer näheren Untersuchung sei jedoch hier abgesehen.

Wir wollen jetzt die einschränkende Voraussetzung  $B^{22}=0$  fallen lassen und nur noch verlangen, daß  $B^{22}$  skalar ist, d. h. wir setzen  $b^{22} \equiv B_1^{22} = B_2^{22} = B_3^{22}$ . Die Voraussetzung bedeutet nach (4 c), daß die optischen Brechungsindizes  $n_0 = \sqrt{\varepsilon_1^\infty}$ ,  $n_{a0} = \sqrt{\varepsilon_3^\infty}$  übereinstimmen<sup>13</sup>, d. h. daß der Anteil der Polarisation, der unter dem Einfluß des elektrischen Feldes durch Polarisation der Ionen entsteht, richtungsunabhängig ist.

$\Phi$  hat jetzt die Gestalt:

$$\Phi = f[I + f b^{22}(T^* - I)]^{-1} \cdot (I - T^*) \cdot B^{21} \\ = f_0[I + \tilde{T}]^{-1} \cdot (I - T^*) \cdot B^{21} \quad (23)$$

$$\text{mit den Abkürzungen } f_0 \equiv \frac{f}{1 - f b^{22}} \quad (23 a)$$

$$\text{und } \tilde{T} \equiv f_0 b^{22} T^* = \frac{f b^{22}}{1 - f b^{22}} T^* = N \tilde{s} \tilde{s}, \quad (23 b)$$

<sup>12</sup> Dabei sind unter Richtung alle gleichwertigen Richtungen verstanden mit übereinstimmenden  $s_0^2$ ,  $s_3^2$ , die also auf einem Doppelkegel mit der  $x_3$ -Achse als Kegelachse und dem Ursprung als Kegelspitze liegen.

<sup>13</sup> Dies trifft z. B. für viele Kristalle mit Wurtzitgitter fast zu. Es gilt nämlich für die Brechungsindizes:

Verbindung:	ZnO	ZnS	CdS	BeO
$n_0 = \sqrt{\varepsilon_1^\infty}$ :	2,008	2,356	2,506	1,719
$n_{a0} = \sqrt{\varepsilon_3^\infty}$ :	2,029	2,378	2,529	1,733

Die Zahlenwerte sind entnommen: D'ANS-LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1949, S. 214 ff. Nach neuesten Messungen von MASUMI<sup>13a</sup> wurde dagegen für CdS eine beträchtliche Anisotropie von  $\varepsilon_0$  gemessen:  $\varepsilon_1^0=10,8$ ,  $\varepsilon_3^0=7,8$ .

<sup>13a</sup> T. MASUMI, J. Phys. Soc., Japan 14, 1140 [1959].

wobei  $N(n^2) \equiv f_0 b^{22} n^2 = \frac{f b^{22}}{1-f b^{22}} n^2$ . (23 c)

(23 a) sei noch unter Berücksichtigung von (2 b') in der später benötigten Form geschrieben:

$$\frac{1}{f_0} = \frac{1}{f} - b^{22} = \frac{n^2-1}{4\pi} - b^{22}. \quad (23 a')$$

Zur weiteren Ausrechnung von  $\Phi$  benötigen wir die Determinante von  $I + \tilde{T}$ . Für sie ergibt sich:

$$D = |I + \tilde{T}| = \begin{vmatrix} 1 + \tilde{T}_{11} & \tilde{T}_{12} & \tilde{T}_{13} \\ \tilde{T}_{12} & 1 + \tilde{T}_{22} & \tilde{T}_{23} \\ \tilde{T}_{13} & \tilde{T}_{23} & 1 + \tilde{T}_{33} \end{vmatrix} \quad (24 a)$$

$$= 1 + \tilde{T}_{11} + \tilde{T}_{22} + \tilde{T}_{33} = 1 + N,$$

letzteres wegen  $s_1^2 + s_2^2 + s_3^2 = 1$ . Bei der Entwicklung wurde dabei von der beliebigen Vertauschbarkeit der unteren Indizes Gebrauch gemacht [vgl. hierzu Gl. (12 a, b) in I, S. 49]. — Ferner gilt

$$\tilde{T}^2 = N \tilde{T}. \quad (24 b)$$

Aus (24 a) und (24 b) folgt die Identität:

$$0 = \left(1 - \frac{1+N}{D}\right) \tilde{T} = \left(1 - \frac{1}{D}\right) \tilde{T} - \frac{\tilde{T}^2}{D}$$

$$= \left(I - \frac{\tilde{T}}{D}\right) \cdot (I + \tilde{T}) - I,$$

oder  $(I + \tilde{T})^{-1} = I - \frac{\tilde{T}}{D} = I - \frac{f_0 b^{22}}{D} T^*.$

(Das Inverse existiert, da  $D \neq 0$ .)

Damit ergibt sich:

$$(I + \tilde{T})^{-1} \cdot (I - T^*) = \left(I - \frac{f_0 b^{22}}{D} T^*\right) \cdot (I - T^*)$$

$$= I - \left(1 + \frac{f_0 b^{22}(1-n^2)}{D}\right) T^* \quad [(T^*)^2 = n^2 T^*]$$

$$= I - T', \quad (25)$$

wobei  $T' = c T^*$  (25 a)

mit  $c \equiv 1 - \frac{f_0 b^{22}(n^2-1)}{D}$ . (25 b)

Der Faktor  $c$  ist von  $n$  unabhängig. Da nach (24 a), (23 c), (23 a')

$$D = f_0 \left(\frac{1}{f_0} + b^{22} n^2\right) = f_0 \frac{n^2-1}{4\pi} (1 + 4\pi b^{22}),$$

folgt nämlich

$$c = 1 - \frac{4\pi b^{22}}{1 + 4\pi b^{22}} = \frac{1}{1 + 4\pi b^{22}} = \frac{1}{\varepsilon^\infty}. \quad (25 b')$$

Wegen (25) vereinfacht sich (23) jetzt zu

$$\Phi = f_0 (I - T') \cdot B^{21}. \quad (26)$$

Damit wird aus (8 b):

$$|B^{11} + f_0 B^{12} \cdot (I - T') \cdot B^{21} + \omega^2 I| = 0. \quad (27 a)$$

oder  $|A' - T'| = 0$ , (27 b)

wobei  $A'$  diagonal ist mit den Diagonalelementen:

$$A'_1 = A'_2 = \frac{B_1^{11} + \omega^2}{f_0 (B_1^{12})^2} + 1, \quad A'_3 = \frac{B_3^{11} + \omega^2}{f_0 (B_3^{12})^2} + 1. \quad (27 c)$$

Gegenüber dem Spezialfall  $B^{22} = 0$  [Gl. (10)] ist Gl. (27) nur an 2 Stellen abgeändert:  $f$  ist durch  $f_0$ ,  $T^*$  durch  $T'$  ersetzt. Der Zusammenhang zwischen den neuen und den früheren Größen läßt sich in eine einfache Form kleiden, wenn man definiert:

$$n' \equiv \frac{n}{\sqrt{1 + 4\pi b^{22}}} = \frac{n}{\sqrt{\varepsilon^\infty}}. \quad (28 a)$$

Dann läßt sich nämlich  $T'$  nach (25 a) und (25 b') in einer zu (2 b'') analogen Form schreiben:

$$T' = (n')^2 \tilde{s} \tilde{s}. \quad (28 b)$$

Definieren wir außerdem entsprechend zu Gl. (2 b'):

$$f' \equiv 4\pi / [(n')^2 - 1], \quad (28 c)$$

so erhält (23 a') die Gestalt:

$$\frac{1}{f_0} = \frac{(n')^2 - 1}{4\pi} (1 + 4\pi b^{22})$$

oder  $f_0 = f' / [1 + 4\pi b^{22}] = f' / \varepsilon^\infty$ . (29 a)

Beim Einsetzen in (27 c) läßt sich  $\varepsilon^\infty$  durch die Definition

$$\tilde{B}_\alpha^{12} \equiv \frac{B_\alpha^{12}}{\sqrt{\varepsilon^\infty}} = \sqrt{\frac{1}{4\pi} \left( \frac{\varepsilon_\alpha^0}{\varepsilon^\infty} - 1 \right)} \omega_\alpha^0 \quad (29 b)$$

in  $B_\alpha^{12}$  hineinziehen, so daß für die Nenner gilt:

$$f_0 (B_\alpha^{12})^2 = f' (\tilde{B}_\alpha^{12})^2. \quad (29 c)$$

(27 c) unterscheidet sich also nur dadurch von (11), daß  $n$  und  $B_\alpha^{12}$  durch  $n'$  bzw.  $\tilde{B}_\alpha^{12}$  ersetzt sind. Die neuen Ergebnisse lassen sich daher aus den früheren ablesen, wenn man in den letzteren ebenfalls diese Ersetzung vornimmt. Man erhält daher:

statt (13)  $n^2 = \varepsilon^\infty + \frac{(\varepsilon_1^0 - \varepsilon^\infty) (\omega_1^0)^2}{(\omega_1^0)^2 - \omega^2}$  (30)

und statt (15)  $n^2 = \frac{\varepsilon^\infty}{a'} [b' \mp \sqrt{b'^2 - a' c'}]$  (31)

und für die Gittereigenfrequenzen ( $a' = 0$ !)

statt (17)  $\omega_G^2 = \frac{1}{2} [K' \mp \sqrt{K'^2 - 4 M'}];$  (32)



$a', b', c'; K', M'$  sind dabei wie in (15 a), (15 b), (15 c); (17 a), (17 b) definiert, mit dem einen Unterschied, daß  $\hat{B}_\alpha^{12}$  statt  $B_\alpha^{12}$  zu setzen ist. Führt man

nach (4) wieder die Dielektrizitätskonstanten und Dispersionsfrequenzen ein, so ergibt sich entsprechend zu (15' a), (15' b), (15' c); (17' a), (17' b):

$$a' = \left( \omega^2 - \frac{\epsilon_1^0}{\epsilon_\infty} (\omega_1^0)^2 \right) (\omega^2 - (\omega_3^0)^2) + \left[ \left( \frac{\epsilon_1^0}{\epsilon_\infty} - 1 \right) (\omega_1^0)^2 (\omega^2 - (\omega_3^0)^2) - \left( \frac{\epsilon_3^0}{\epsilon_\infty} - 1 \right) (\omega_3^0)^2 (\omega^2 - (\omega_1^0)^2) \right] s_3^2, \quad (31 a)$$

$$b' = \left( \omega^2 - \frac{\epsilon_1^0}{\epsilon_\infty} (\omega_1^0)^2 \right) \left( \omega^2 - \frac{1}{2} \left( \frac{\epsilon_3^0}{\epsilon_\infty} + 1 \right) (\omega_3^0)^2 \right) + \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\epsilon_1^0}{\epsilon_\infty} - 1 \right) (\omega_1^0)^2 \left( \omega^2 - \frac{\epsilon_3^0}{\epsilon_\infty} (\omega_3^0)^2 \right) - \left( \frac{\epsilon_3^0}{\epsilon_\infty} - 1 \right) (\omega_3^0)^2 \left( \omega^2 - \frac{\epsilon_1^0}{\epsilon_\infty} (\omega_1^0)^2 \right) \right] s_3^2. \quad (31 b)$$

$$c' = \left( \omega^2 - \frac{\epsilon_1^0}{\epsilon_\infty} (\omega_1^0)^2 \right) \left( \omega^2 - \frac{\epsilon_3^0}{\epsilon_\infty} (\omega_3^0)^2 \right) \quad (31 c)$$

und

$$K' = (\omega_1^0)^2 + (\omega_3^0)^2 + \left( \frac{\epsilon_1^0}{\epsilon_\infty} - 1 \right) (\omega_1^0)^2 + \left[ \left( \frac{\epsilon_3^0}{\epsilon_\infty} - 1 \right) (\omega_3^0)^2 - \left( \frac{\epsilon_1^0}{\epsilon_\infty} - 1 \right) (\omega_1^0)^2 \right] s_3^2 \\ = \frac{1}{\epsilon_\infty} \{ \epsilon_1^0 (\omega_1^0)^2 + \epsilon_\infty (\omega_3^0)^2 + [(\epsilon_\infty - \epsilon_1^0) (\omega_1^0)^2 + (\epsilon_3^0 - \epsilon_\infty) (\omega_3^0)^2] s_3^2 \}, \quad (32 a)$$

$$M' = (\omega_1^0)^2 (\omega_3^0)^2 \left\{ 1 + \left( \frac{\epsilon_1^0}{\epsilon_\infty} - 1 \right) + \left[ \left( 1 - \frac{\epsilon_1^0}{\epsilon_\infty} \right) + \left( \frac{\epsilon_3^0}{\epsilon_\infty} - 1 \right) \right] s_3^2 \right\} \\ = \frac{(\omega_1^0)^2 (\omega_3^0)^2}{\epsilon_\infty} \{ \epsilon_1^0 + [\epsilon_3^0 - \epsilon_1^0] s_3^2 \}. \quad (32 b)$$

Daß die Frequenzen nach Gl. (32) wieder mit den Gittereigenfrequenzen aus I, Gln. (25) und (27), übereinstimmen, erkennt man sofort, wenn man in (32 a) und (32 b)  $K' = K/D$ ,  $M' = M/D$  mit  $D = \epsilon^\infty$  setzt und in Gl. (27 b, c) aus I die Spezialisierung  $\epsilon_1^\infty = \epsilon_3^\infty = \epsilon^\infty$  beachtet.

Auch nach der Erweiterung  $B^{22} \neq 0$  bleibt noch das Ergebnis bestehen, daß  $a'$  für zwei Frequenzen gleich Null, d. h.  $n$  unendlich groß wird. In realen Kristallen steigt  $n$  jedoch nur bis zu einem endlichen Wert an. Der Grund liegt bekanntlich darin, daß die Gitterschwingungen in Wirklichkeit gedämpft sind. Die Dämpfung läßt sich dabei in 1. Näherung durch ein zusätzliches, in  $\ddot{w}$  lineares Glied in der Schwingungsgleichung beschreiben, d. h. wir haben Gl. (3 a) zu ersetzen durch:

$$\ddot{w} = -\gamma \cdot \dot{w} + B^{11} \cdot w + B^{12} \cdot \mathfrak{E} \quad (33 a)$$

oder speziell für ebene Wellen

$$-\omega^2 w = (B^{11} + i \omega \gamma) \cdot w + B^{12} \cdot \mathfrak{E}, \quad (33 b)$$

wobei mit  $\gamma \equiv \begin{pmatrix} \gamma_1 & \\ & \gamma_1 \\ & & \gamma_3 \end{pmatrix} \quad (33 c)$

eine eventuelle Anisotropie der Dämpfung berücksichtigt ist. Offenbar sind jetzt in allen die  $B_\alpha^{ik}$  ent-

haltenden Formeln, speziell in den Endformeln (13) und (15), lediglich die  $B_\alpha^{11}$  durch

$$\widehat{B}_\alpha^{11} \equiv B_\alpha^{11} + i \omega \gamma_\alpha = -(\omega_\alpha^0)^2 + i \omega \gamma_\alpha \quad (\alpha = 1, 3) \quad (34)$$

zu ersetzen. Wie sich dadurch die Gestalt der Dispersionsformeln ändert, wollen wir hier nicht im einzelnen untersuchen; wie bei allen Dispersionsformeln unter Berücksichtigung der Dämpfung ergibt sich qualitativ, daß  $n$  nur noch bis zu einem endlichen Wert<sup>14</sup> ansteigt und die zu den Maxima des Realteils<sup>15</sup> und des Imaginärteils (= Absorptionskoeffizient  $n \propto$ ) gehörigen Frequenzen sowohl gegeneinander als auch gegen  $\omega_G$  etwas verschoben sind.

### 3. Diskussion der Richtungsabhängigkeit der Spektren

Um ein anschauliches, qualitatives Bild von der Richtungsabhängigkeit der Spektren zu erhalten, wollen wir im folgenden näher verfolgen, wie sich die Extrema der Spektren mit der Änderung der Fortpflanzungsrichtung der ebenen Wellen im Kristallinnern verschieben und wie sie sich dabei hinsichtlich ihrer Stärke verändern. Obwohl durch die ab-

<sup>14</sup>  $a=0$  erfordert die gleichzeitige Erfüllung von  $\Re(a)=0$  und  $\Im(a)=0$ , was jetzt im allgemeinen nicht mehr möglich ist.

<sup>15</sup> Beim Realteil tritt im allgemeinen auch noch ein Minimum auf der kurzwelligen Seite der Eigenfrequenz auf.

geleiteten Formeln nur die optischen Konstanten [(reeller) Brechungsindex  $n$  und Absorptionskoeffizient  $k = n\kappa$ ] direkt gegeben werden, wird sich ihre Richtungsabhängigkeit auch im Durchlässigkeits- und Reflexionsspektrum bemerkbar machen. Wir wollen deshalb verschiedentlich auch allgemein von Banden sprechen. Da die durch die Dämpfung bedingte, meist kleine Verschiebung der Extrema gegenüber den Eigenfrequenzen für eine qualitative Diskussion unerheblich sein wird, sei vereinfachend angenommen, daß die zu den richtungsabhängigen optischen Konstanten gehörigen Extrema genau bei den durch Gl. (17) bzw. Gl. (32) gegebenen Gittereigenfrequenzen liegen. Ausdrücklich sei noch hervorgehoben, daß man bei der Diskussion der Richtungsabhängigkeit stets im Auge behalte, daß zusätzlich eine normale, richtungsunabhängige Bande auftritt, die zu den durch Gl. (13) bzw. (30) gegebenen optischen Konstanten gehört. Sie braucht aber im folgenden nicht näher diskutiert zu werden.

Zunächst seien zwei Beispiele angeführt, die als charakteristisch für zwei mögliche Fälle angesehen werden können (die Zahlenwerte sind größenordnungsmäßig so gewählt, wie sie in realen Kristallen auftreten können, sonst aber willkürlich):

Beispiel 1:

$$\begin{aligned}\omega_{1,tr} &= \omega_1^0 = 5,00 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}, & \varepsilon_1^0 &= 8,0, \\ \omega_{3,tr} &= \omega_3^0 = 5,50 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}, & \varepsilon_3^0 &= 8,5, \\ \varepsilon^\infty &\equiv \varepsilon_1^\infty = \varepsilon_3^\infty = 5,0.\end{aligned}$$

Für die Frequenzen der longitudinalen Schwingungen in den Kristallhauptrichtungen folgt hieraus:

$$\begin{aligned}\omega_{1,l} &= \sqrt{(\varepsilon_1^0/\varepsilon^\infty)} \omega_1^0 = 6,32 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}, \\ \omega_{3,l} &= \sqrt{(\varepsilon_3^0/\varepsilon^\infty)} \omega_3^0 = 7,17 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1},\end{aligned}$$

und für die Koeffizienten in Gl. (3 a, b) nach Gl. (4):

$$\begin{aligned}B_1^{11} &= -25,00 \cdot 10^{26} \text{ sec}^{-2}, & B_1^{12} &= 2,44 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}, \\ B_3^{11} &= -30,25 \cdot 10^{26} \text{ sec}^{-2}, & B_3^{12} &= 2,90 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}, \\ b^{22} &\equiv B_1^{22} = B_3^{22} = 0,318, \\ 4\pi(\tilde{B}_1^{12})^2 &= 4\pi(B_1^{12}/b^{22})^2 = 15,00 \cdot 10^{26} \text{ sec}^{-2}, \\ 4\pi(\tilde{B}_3^{12})^2 &= 4\pi(B_3^{12}/b^{22})^2 = 21,18 \cdot 10^{26} \text{ sec}^{-2}.\end{aligned}$$

Nach Gl. (17 a) und (17 b) (man ersetze dort  $B_\alpha^{12}$  durch  $\tilde{B}_\alpha^{12}$ ) oder Gl. (32 a) und (32 b) ergibt sich für  $K'$  und  $M'$

$$\begin{aligned}K' &= 70,25 + 6,18 \cos^2 \vartheta [\text{sec}^{-2}], \\ M' &= 1210,00 + 75,75 \cos^2 \vartheta [\text{sec}^{-4}].\end{aligned}$$

Die hieraus nach Gl. (32)

$$\omega_G = \frac{1}{2} [K' \mp \sqrt{K'^2 - 4M'}]$$

berechneten Eigenfrequenzen (näherungsweise gleich den Stellen der Maxima der optischen Konstanten) sind in Abb. 1 dargestellt.

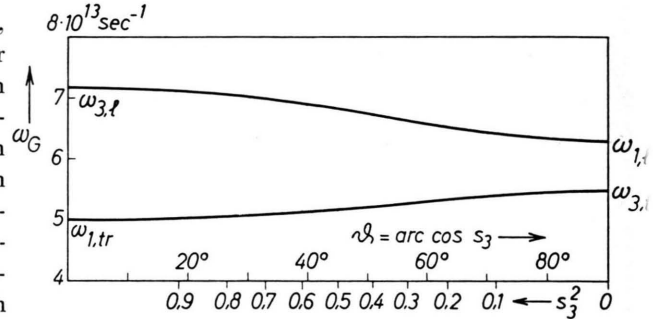


Abb. 1. Abhängigkeit der Eigenfrequenzen von der Fortpflanzungsrichtung der Wellen im Kristallinnern (Beispiel 1).  $\vartheta$  ist der Winkel zwischen Normalenrichtung und optischer Achse.

Beispiel 2:

$$\begin{aligned}\omega_{1,tr} &= \omega_1^0 = 5,00 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}, & \varepsilon_1^0 &= 8,0 \\ \omega_{3,tr} &= \omega_3^0 = 6,30 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}, & \varepsilon_3^0 &= 8,5, \\ \varepsilon^\infty &\equiv \varepsilon_1^\infty = \varepsilon_3^\infty = 6,5\end{aligned}$$

(Gegenüber Beispiel 1 ist nur der Wert von  $\omega_3^0$  und  $\varepsilon^\infty$  abgeändert worden.)

Für die Frequenzen der longitudinalen Schwingungen in den Kristallhauptrichtungen folgt hieraus:

$$\begin{aligned}\omega_{1,l} &= \sqrt{(\varepsilon_1^0/\varepsilon^\infty)} \omega_1^0 = 5,55 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}, \\ \omega_{3,l} &= \sqrt{(\varepsilon_3^0/\varepsilon^\infty)} \omega_3^0 = 7,21 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1},\end{aligned}$$

und für die Koeffizienten in Gl. (3 a, b) nach Gl. (4):

$$\begin{aligned}B_1^{11} &= -25,00 \cdot 10^{26} \text{ sec}^{-2}, & B_1^{12} &= 1,73 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}, \\ B_3^{11} &= -39,69 \cdot 10^{26} \text{ sec}^{-2}, & B_3^{12} &= 2,51 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}, \\ b^{22} &\equiv B_1^{22} = B_3^{22} = 0,438, \\ 4\pi(\tilde{B}_1^{12})^2 &= 4\pi(B_1^{12}/b^{22})^2 = 5,77 \cdot 10^{26} \text{ sec}^{-2}, \\ 4\pi(\tilde{B}_3^{12})^2 &= 4\pi(B_3^{12}/b^{22})^2 = 9,31 \cdot 10^{26} \text{ sec}^{-2}.\end{aligned}$$

Nach Gl. (17 a) und (17 b) (man ersetze dort  $B_\alpha^{12}$  durch  $\tilde{B}_\alpha^{12}$ ) oder Gl. (32 a) und (32 b) ergibt sich für  $K'$  und  $M'$

$$\begin{aligned}K' &= 70,46 + 6,45 \cos^2 \vartheta [\text{sec}^{-2}], \\ M' &= 1221,22 + 76,45 \cos^2 \vartheta [\text{sec}^{-4}].\end{aligned}$$

Die hieraus nach Gl. (32)

$$\omega_G = \frac{1}{2} [K' \mp \sqrt{K'^2 - 4M'}]$$

berechneten Eigenfrequenzen (näherungsweise gleich

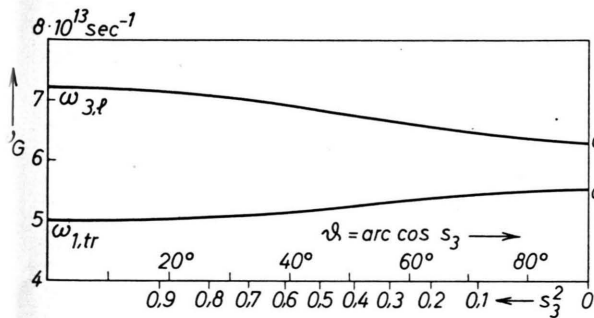


Abb. 2. Abhängigkeit der Eigenfrequenzen von der Fortpflanzungsrichtung der Wellen im Kristallinnern (Beispiel 2).  $\vartheta$  ist der Winkel zwischen Normalenrichtung und optischer Achse.

den Stellen der Maxima der optischen Konstanten) sind in Abb. 2 dargestellt.

Obwohl in beiden Fällen die Kurven angenähert gleichen Verlauf zeigen, unterscheiden sie sich doch wesentlich voneinander: Geht man in beiden Fällen von der optischen Achse als Fortpflanzungs(Normalen-)richtung kontinuierlich in eine zu ihr senkrechte Richtung über, so geht im Beispiel 1 die transversale Gittereigenschwingung in die transversale, die longitudinale in die longitudinale Schwingung der zur optischen Achse senkrechten Richtung über. Für die zu ihnen gehörigen Spektren ergibt sich daher nach der Theorie etwa folgendes Bild: Da zu der in den ausgezeichneten Normalenrichtungen rein transversalen Schwingung für die Zwischenrichtungen im allgemeinen nur eine kleine longitudinale Komponente hinzutritt, geht das zu der Wellennormalenrichtung parallel zur optischen Achse gehörige starke Extremum kontinuierlich in das zur Normalenrichtung senkrecht zur optischen Achse gehörige Extremum über, wobei letzteres auch für die Zwischenrichtungen stark bleibt. In polykristallinem Material müßte sich demnach zwischen den Frequenzen der transversalen Eigenschwingungen in den ausgezeichneten Richtungen ein Frequenzintervall z. B. starker Absorption und geringer Durchlässigkeit erstrecken. Anders verhält sich die in den ausgezeichneten Normalenrichtungen longitudinale Schwingung. Da sie in diesen beiden Richtungen rein longitudinal ist, erzeugt sie für die ausgezeichneten Richtungen überhaupt keine anomale Dispersion und keine Ultrarotbanden. Für die Zwischenrichtungen wird sich aber wegen der dann auftretenden, im allgemeinen kleinen transversalen Komponente ein mehr oder weniger schwaches Extremum bemerkbar machen.

Im Beispiel 2 ergibt sich ein wesentlich anderes Bild: Geht man nämlich wieder von der optischen Achse als Fortpflanzungsrichtung in eine zu ihr senkrechte Richtung über, so geht jetzt die transversale Gittereigenschwingung in die longitudinale, die longitudinale in die transversale der zur optischen Achse senkrechten Richtung über. Da die erstgenannte als transversale Schwingung zunächst ein starkes Extremum erzeugt, schließlich aber als longitudinale Schwingung überhaupt nicht mehr in Wechselwirkung mit den Lichtwellen tritt, ist zu erwarten, daß die zugehörige Bande beim Übergang schwächer und schwächer wird, bis sie für die Richtung senkrecht zur optischen Achse ganz verebbt ist. Genau umgekehrt verhält sich die in der Normalenrichtung parallel zur optischen Achse rein longitudinale Schwingung beim Übergang.

Das Beispiel 1 ist charakteristisch für den allgemeinen Fall 1, daß die Frequenzen der longitudinalen Schwingungen in den ausgezeichneten Normalenrichtungen beide größer sind als die der transversalen in diesen Richtungen, Beispiel 2 für den allgemeinen Fall 2, daß für eine der beiden ausgezeichneten Normalenrichtungen die Frequenz der longitudinalen Schwingung kleiner ist als die der transversalen in dieser Richtung. Weitere Fälle, nämlich daß die Frequenzen der longitudinalen Schwingungen in den ausgezeichneten Richtungen zwischen den beiden transversalen liegen oder umgekehrt, sind nicht möglich, da die Frequenz der longitudinalen Schwingung in einer der beiden ausgezeichneten Richtungen immer größer ist als die der transversalen in der anderen, dazu senkrechten Richtung<sup>16</sup> (ihre Polarisationsvektoren sind dann gleichgerichtet). Im Fall 1 geht immer die transversale Schwingung der einen ausgezeichneten Richtung kontinuierlich in die transversale, die longitudinale in die longitudinale der anderen Richtung über, im Fall 2 dagegen immer die transversale in die longitudinale und umgekehrt. Dies folgt allgemein schon daraus, daß die von beiden Frequenzen überstrichenen Frequenzintervalle (von dem unten angeführten Grenzfall abgesehen) immer getrennt bleiben. Würden sie das nämlich nicht tun, so müßten die beiden Frequenzen für mindestens eine Richtung übereinstimmen, für die der Radikand also verschwindet. Daß letzteres aber für keine Zwischenrichtung möglich ist, sieht

<sup>16</sup> Diese Behauptung läßt sich z. B. unmittelbar aus Gl. (18) und Gl. (20) ablesen.

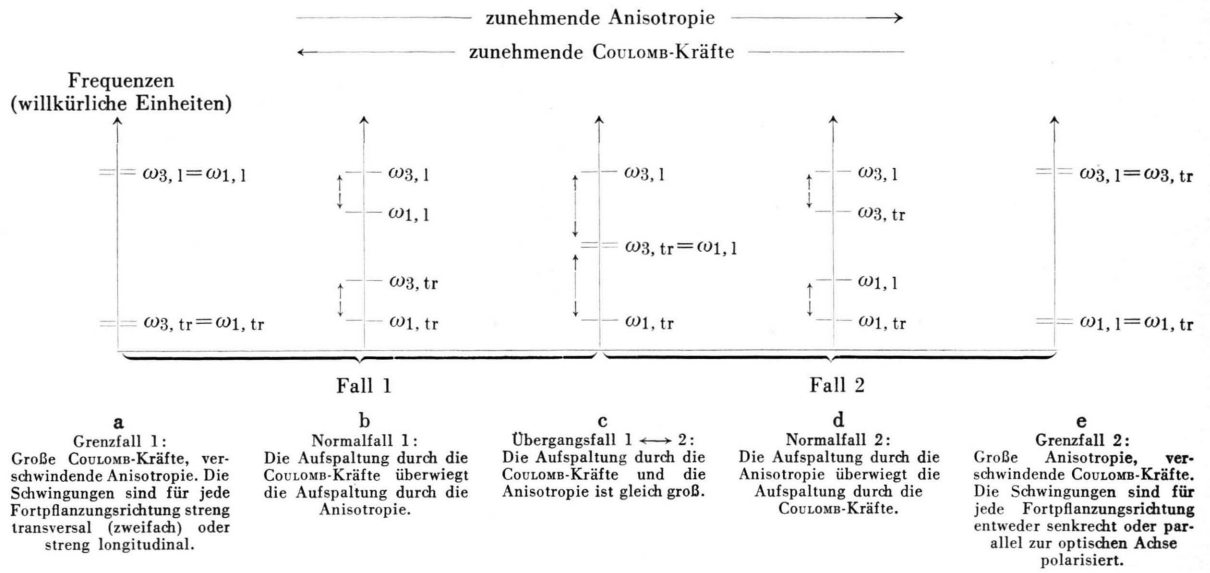


Abb. 3. Relative Lage der Gitterfrequenzen in den ausgezeichneten Kristallrichtungen parallel und senkrecht zur optischen Achse (Drehachse) in Abhängigkeit von der Größe der Coulomb-Kräfte und der Anisotropie der Bindungskräfte kurzer Reichweite (schematisch). (Die Doppelpfeile geben an, welche Schwingungen ineinander übergehen,  $\omega_{1,1}$  und  $\omega_{3,1}$  sind willkürlich festgehalten, die Indizes 1 und 3 beziehen sich auf die Polarisationsrichtung senkrecht bzw. parallel zur optischen Achse.)

man aus der Umformung des Radikanden in Gl. (17) bzw. Gl. (32)<sup>17</sup>:

$$K^2 - 4M = [-B_1^{11} + B_3^{11} + 4\pi(\hat{B}_1^{12})^2 s_0^2 - 4\pi(\hat{B}_3^{12})^2 s_3^2]^2 + 4(4\pi)^2 (\hat{B}_1^{12})^2 (\hat{B}_3^{12})^2 s_0^2 s_3^2.$$

Nur wenn zufällig<sup>18</sup> [vgl. Gln. (18 a, b) und Gln. (20 a, b)]:

$$\omega_{1,tr}^2 = -B_1^{11} = \omega_{3,1}^2 = -B_3^{11} + 4\pi(\hat{B}_3^{12})^2$$

$$\text{oder } \omega_{3,tr}^2 = -B_3^{11} = \omega_{1,1}^2 = -B_1^{11} + 4\pi(\hat{B}_1^{12})^2,$$

berühren sich die Frequenzintervalle, und zwar für die Wellennormalenrichtung parallel ( $s_0 = 0$ ,  $s_3 = 1$ ) bzw. senkrecht zur optischen Achse ( $s_0 = 1$ ,  $s_3 = 0$ ); Fall 1 und 2 gehen dann ineinander über (vgl. Abb. 3).

Wegen der Gültigkeit der Beziehung

$$\omega_{\alpha,1} = \sqrt{\varepsilon_\alpha^0 / \varepsilon_\alpha^\infty} \omega_{\alpha,tr} = \sqrt{\varepsilon_\alpha^0 / \varepsilon_\alpha^\infty} \omega_\alpha^0 \quad (\alpha = 1, 3)$$

[LYDDANE-SACHS-TELLER-Beziehung, vgl. Gl. (18) und (20), und Gl. (29) in I] für die ausgezeichneten

ten Richtungen kann man als Kriterium für Fall 1 ansehen, daß die beiden Ungleichungen erfüllt sind:

$$\sqrt{\varepsilon_3^0 / \varepsilon_3^\infty} > \omega_1^0 / \omega_3^0, \quad (33 a)$$

$$\sqrt{\varepsilon_1^0 / \varepsilon_1^\infty} > \omega_3^0 / \omega_1^0, \quad (33 b)$$

für Fall 2 dagegen, daß in einer der beiden Ungleichungen  $<$  statt  $>$  gilt. Da die Frequenzerhöhung der longitudinalen Schwingung gegenüber der Frequenz der zugehörigen<sup>19</sup> transversalen durch die Coulomb-Kräfte verursacht wird, lassen sich die beiden Fälle schließlich auch charakterisieren wie folgt: Fall 1 tritt auf bei starken Coulomb-Kräften und relativ schwacher Anisotropie der Kräfte kurzer Reichweite, Fall 2 bei starker Anisotropie und relativ schwachen Coulomb-Kräften. — Wie die beiden Fälle ineinander übergehen, ist in Abb. 3 schematisch dargestellt.

Nur in dem Falle e, in dem der Einfluß der Coulomb-Kräfte auf die Gitterschwingungen vollständig vernachlässigbar ist, gilt die Theorie nach

<sup>17</sup> Beim Einsetzen von Gl. (17 a) und (17 b) in Gl. (17) berücksichtigen wir den umfassenderen Fall  $B^{22} \neq 0$  dadurch, daß wir nach Gl. (29 b)  $B^{12}$  durch  $B^{12}$  ersetzen.

<sup>18</sup> Die unteren Indizes beziehen sich dabei auf die Polarisationsrichtung der Schwingungen, der Normalenvektor der transversalen Schwingung liegt also in der anderen ausgezeichneten Richtung.

<sup>19</sup> Zusammengehörig sollen dabei zwei Schwingungen heißen, deren Frequenzen durch  $\omega_{\alpha,1} = \sqrt{\varepsilon_\alpha^0 / \varepsilon_\alpha^\infty} \cdot \omega_{\alpha,tr}$  (LYDDANE-SACHS-TELLER-Beziehung) verknüpft sind. Ihre Polarisationsvektoren sind also gleichgerichtet, der Normalenvektor der transversalen Schwingung liegt aber in der jeweils anderen Richtung als der der longitudinalen.



BRESTER<sup>20</sup> exakt, wonach die Polarisierung der Gitterschwingungen allein durch die Kristallsymmetrie bestimmt wird. Dann verschwindet aber auch das durch Gitterschwingungen verursachte Ultrarotspektrum praktisch vollständig.

<sup>20</sup> C. J. BRESTER, Z. Phys. **24**, 324 [1924].

Herrn Prof. Dr. E. KRAUTZ möchte ich für die Möglichkeit danken, diese Arbeit in der OSRAM-Studiengesellschaft Augsburg durchführen zu können. Besonderen Dank schulde ich Herrn Prof. Dr. W. FRANZ, Hamburg, für verschiedene wertvolle Hinweise bei der Durchführung dieser Arbeit. Herrn Dr. E. GUTSCHE, Berlin, gilt mein Dank für anregende Diskussionen über verschiedene hier behandelte Fragen.

## Oberflächenleitung und Oberflächenrekombination an der Grenze Silicium-Elektrolyt

Von H.-U. HARTEN

Aus dem Philips-Zentrallaboratorium Hamburg  
(Z. Naturforsch. **16 a**, 459–466 [1961]; eingegangen am 9. Dezember 1960)

Measurements of surface conductivity and surface recombination on silicon samples contacted by different electrolytes are reported. From these observations the following conclusions can be drawn:

1. The surface conductivity can be measured without noticeable disturbance due to the electrolyte.
2. A voltage applied between silicon and electrolyte forms accumulation and exhaustion layers at the silicon surface, but no inversion layers. Instead of them depletion layers are formed in which the concentration of both electrons and holes are reduced (non-equilibrium).
3. It is possible that the barrier layer completely takes over a variation  $\Delta U_{EI}$  of the applied voltage. Especially in the exhaustion region the surface potential follows  $\Delta U_{EI}$  exactly.
4. Very thin oxide layers already take over part of the applied voltage  $U_{EI}$ . For small voltages it is proportional to  $U_{EI}$ , for large voltages it is constant.
5. The measurements of surface recombination on n-type silicon point to an acceptor-type recombination centre about 1 eV above the middle of the band gap.

Die Rekombination überschüssiger Ladungsträger an der Oberfläche von Halbleitern ist bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen<sup>1</sup>. Verursacht wird diese „Oberflächenrekombination“ durch sogenannte „Rekombinationszentren“, über deren chemische oder atomistische Natur so gut wie nichts bekannt ist. Über ihre elektrischen Eigenschaften erhält man jedoch einigen Aufschluß, wenn man die Abhängigkeit der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit vom Oberflächenpotential – d. h. von der Bandaufwölbung in der Raumladungsrandschicht an der Oberfläche – ausmißt. Diese Abhängigkeit hat grundsätzlich die Form einer Glockenkurve („STEVENSON-KEYES-Kurve“)<sup>2</sup>. Um das Oberflächenpotential willkürlich zu beeinflussen, legt man meist ein elektrisches Feld senkrecht zur Oberfläche an, das zusätzliche Ladungsträger durch Influenz in die

Raumladungsrandschicht hineinzieht („Feldeffekt“). Die Folge ist eine Änderung der Bandaufwölbung, außerdem aber auch eine Änderung der Leitfähigkeit parallel zur Oberfläche. Der Zusammenhang zwischen dieser „Oberflächenleitfähigkeit“ und der Bandaufwölbung läßt sich berechnen<sup>3</sup> und wird deshalb im allgemeinen zur Bestimmung des Oberflächenpotentials benutzt.

Diese Überlegungen gelten zunächst nur für Halbleiter, die sich in Gas oder Vakuum befinden. Es hat sich aber gezeigt, daß auch bei Silicium-Elektroden, die in einen Elektrolyten getaucht sind, eine Oberflächenrekombination nachgewiesen werden kann<sup>4</sup>. Sie läßt sich durch eine von außen angelegte Spannung zwischen Silicium und Elektrolyt in hohem Maße beeinflussen, und zwar in Form einer Glockenkurve<sup>5</sup>. Dies deutet auf eine Abhängigkeit der Band-

<sup>1</sup> A. MANY, J. Phys. Chem. Solids **8**, 87 [1959].

<sup>2</sup> D. T. STEVENSON u. R. J. KEYES, Physica **20**, 1041 [1954].

<sup>3</sup> R. H. KINGSTON u. S. F. NEUSTADTER, J. Appl. Phys. **26**, 718 [1955]. — V. O. MOVERY, J. Appl. Phys. **29**, 1753 [1957].

<sup>4</sup> H.-U. HARTEN, Proc. Instn. Elect. Engrs **106 B**, 906 [1959].

<sup>5</sup> H.-U. HARTEN, J. Phys. Chem. Solids **14**, 220 [1960].