

Zur Gittertheorie der piezoelektrischen und elastischen Eigenschaften von Kristallen mit Zinkblendestruktur unter Berücksichtigung der elektronischen Polarisation

I. Allgemeine aufgrund der Kristallsymmetrie geltende Beziehungen

Von LUDWIG MERTEN

OSRAM-Studiengesellschaft, Augsburg

(Z. Naturforschg. 17 a, 174—180 [1962]; eingegangen am 23. November 1961)

Benutzt man zur gittertheoretischen Berechnung der elastischen und piezoelektrischen Konstanten die Methode der langen Wellen nach BORN und berücksichtigt z. B. nur Kräfte mit nächsten Nachbarn und COULOMB-Kräfte, wobei die Ladungen im Kern lokalisiert gedacht sind, so ergibt sich für ZnS eine um rund einen Faktor 5 zu große piezoelektrische Konstante. Da Kräfte von zweiten Nachbarn nicht eingehen und nicht-COULOMBSche Kräfte von dritten Nachbarn sicherlich zu vernachlässigen sind, wird die Ursache der großen Diskrepanz auf die Vernachlässigung der elektronischen Polarisation zurückgeführt.

Im vorliegenden ersten Teil werden deshalb unter Berücksichtigung der elektronischen Polarisation zunächst allgemeine Beziehungen der elastischen Konstanten und der piezoelektrischen Konstante mit Koeffizienten der Schwingungsgleichungen für Kristalle mit Zinkblendestruktur hergeleitet, die sich bei Anwendung der Methode der langen Wellen schon allein durch Ausnutzung der Kristallsymmetrie ergeben. Die erhaltenen Ergebnisse gelten daher unabhängig von speziellen Modellvorstellungen. Insbesondere zeigt sich, daß nur e_{14} und c_{44} , dagegen nicht die elastischen Konstanten c_{11} und c_{12} von der elektronischen Polarisation beeinflusst werden.

Im zweiten Teil * werden die Gleichungen für konkrete, die Polarisation betreffende Modellvorstellungen spezialisiert. Näheres hierzu siehe in der Zusammenfassung zu Teil II.

Die Gittertheorie der elastischen und piezoelektrischen Eigenschaften der Kristalle hat das Ziel, die elastischen und piezoelektrischen Konstanten mit Hilfe atomistischer Parameter [Kraftkonstanten (Kopplungsparameter), effektive Ionenladung, Polarisierbarkeiten u. a.] zu berechnen. Sie wurde in ihren Grundlagen von BORN und Mitarb.¹ entwickelt. Während aber die elastischen Konstanten besonders der Alkalihalogenide auf diese Weise sehr befriedigend dargestellt werden konnten, kann man von einer quantitativ befriedigenden Darstellung der piezoelektrischen Konstanten² und damit einer zufriedenstellenden Deutung der piezoelektrischen Eigenschaften im Sinne einer Mikrotheorie überhaupt bisher nicht sprechen, obwohl die ersten Arbeiten hierzu bereits über 40 Jahre zurückliegen. Da die Kristalle mit Zinkblendestruktur unter den Kristallen mit piezoelektrischen Eigenschaften den einfachsten Gitterbau besitzen, sind diese Kristalle Modellsubstanzen zur atomistischen Deutung des Piezoeffektes geworden. Auch alle obengenannten Versuche beziehen sich auf diesen Kristalltyp. Da

die wegen der kubischen Symmetrie einzige piezoelektrische Konstante e_{14} leider bisher nur für ZnS selbst gemessen wurde, blieben notwendigerweise alle numerischen Vergleiche bisher auf diese eine Verbindung beschränkt, was auch für die vorliegende Arbeit zutrifft.

In den meisten Modellen, die zur Deutung der piezoelektrischen Konstante zugrunde gelegt wurden, ist die Polarisation der Gitteratome nicht oder nur ungenügend berücksichtigt. Wie von vornherein zu erwarten und worauf bereits BORN und BORMANN^{2b} hinwiesen, und was auch die nachfolgenden Rechnungen explizit zeigen, ist der Wert der piezoelektrischen Konstante aber besonders empfindlich gegenüber den bei der Deformation entstehenden Dipolmomenten, im Gegensatz zu den elastischen Konstanten, in die die Dipolmomente zum Teil gar nicht eingehen, wie sich streng beweisen läßt.

Im folgenden soll deshalb zunächst untersucht werden, welche allgemeinen Aussagen sich bei Berücksichtigung der elektronischen Polarisation schon aus der Kristallsymmetrie, d. h. ohne spezielle Mo-

* L. MERTEN, Z. Naturforschg. 17 a [1962], im Druck.

¹ Als Zusammenfassung siehe z. B.: M. BORN u. K. HUANG, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon Press, Oxford 1954.

² Als erste Arbeiten hierzu vgl.: a) M. BORN, Dynamik der Kristallgitter, Teubner, Leipzig-Berlin 1915; b) M. BORN u. E. BORMANN, Ann. Phys., Lpz. 62, 218 [1920].



dellannahmen, ergeben. Es zeigt sich dabei u. a., daß nur c_{44} und e_{14} , dagegen nicht die elastischen Konstanten c_{11} und c_{12} von der Polarisation beeinflußt werden.

Zur Berechnung der piezoelektrischen Konstante und der elastischen Konstanten wenden wir dabei die Methode der langen Wellen nach BORN an. Da diese makroskopischen Konstanten nämlich in die Schwingungsgleichung für die elastischen Festkörperschwingungen eingehen, läßt sich der Zusammenhang zwischen den mikroskopischen Kristallkonstanten und den elastischen Konstanten bzw. der piezoelektrischen Konstante rein analytisch finden, indem man in den allgemeinen Gleichungen für die Gitterschwingungen durch Grenzübergang zu großen Wellenlängen zu den elastischen Festkörperschwingungen übergeht. Dabei werden automatisch die Koeffizienten in der richtigen Ordnung berücksichtigt. In der Schwingungsgleichung sind dabei jetzt zusätzlich die Kräfte zu berücksichtigen, welche von den bei der Deformation entstehenden Dipolen ausgeübt werden und u. a. weitreichende COULOMB-Kräfte sind³. Sie lautet dann

$$m_k \omega^2 \mathbf{u}(k) = \sum_{k'=1,2} \{C(kk') \cdot \mathbf{u}(k') + M(kk') \cdot \mathbf{m}(k')\} - e_k \mathbf{E} \quad (1)$$

($k=1, 2$)

Diese Gleichung⁴ hat bereits die vereinfachte Form, die sich aus der allgemeinen Schwingungsgleichung durch den Ansatz ebener Wellen ergibt. $\mathbf{u}(k)$, $\mathbf{m}(k)$, \mathbf{E} bedeuten wie im folgenden stets Amplitudenvektoren, die Phasenfaktoren sind in die Koeffizienten $C(kk')$ und $M(kk')$ hineingezogen. Die einzelnen Summen der rechten Seite haben dabei folgende Bedeutung: Die erste Summe⁵ beschreibt die (Zusatz-)Kräfte, die durch die Auslenkung $\mathbf{u}(k')$ der Atome k' auf das Gitteratom k ausgeübt werden, die zweite diejenigen Kräfte, die durch die Deformationsdipole $\mathbf{m}(k')$ hervorgerufen werden, das dritte Glied schließlich die Kraft, die das mit den Gitterschwingungen verknüpfte makroskopische elektrische Feld auf das Gitteratom k ausübt. Der Einfluß der elektronischen Polarisation ist auch im elek-

trischen Felde implizit enthalten. Die durch die erste Summe dargestellten Kräfte lassen sich ebenfalls als Dipolkräfte auffassen, nämlich der Auslenkungs- oder Verrückungsdipole

$$\mathbf{p}(k') \equiv e_{k'} \mathbf{u}(k'). \quad (1'a)$$

Durch sie ausgedrückt, erhält die erste Summe die Gestalt

$$\sum_{k'=1,2} C'(kk') \cdot \mathbf{p}(k') \quad (1'b)$$

$$\text{mit} \quad C'(kk') \equiv C(kk')/e_{k'}. \quad (1'c)$$

Die Berücksichtigung der Polarisation in Gl. (1) bedeutet natürlich eine Modifikation des gesamten, z. B. in⁶ und⁷ untersuchten Schwingungsspektrums der Kristalle mit ZnS-Struktur, worin nur allgemeine Kräfte kurzer Reichweite und COULOMB-Kräfte der als punktförmig gedachten, am Ort des Kerns lokalisierten Ionenladungen berücksichtigt wurden. In dem erweiterten Modell wird hier zunächst nur der besonders wichtige Spezialfall der langen Wellen untersucht*. — Durch Einbeziehung der elektronischen Polarisation in die Mikrotheorie des Piezoeffekts erhält man u. a. Antwort auf die Frage, welchen Deformationszustand die Gitterbausteine in einem im Kristall wirkenden makroskopischen elektrischen Feld annehmen. Von dem Deformationszustand hängen ja andererseits die elektrischen und optischen Eigenschaften zum Teil ab.

Im zweiten Teil der Arbeit werden die erhaltenen Ergebnisse spezialisiert auf bestimmte Modellvorstellungen hinsichtlich der Ursache der Polarisation. Es zeigt sich dabei, daß die Annahme einer Polarisation durch das elektrische Feld (Feldpolarisation) allein nicht zu einer quantitativen Deutung ausreicht.

BIRMAN⁸ machte nun die Annahme, sich auf ein Modell von v. HIPPEL⁹ stützend, daß sogenannte Bindungsmomente, d. h. in Richtung der vier nächsten Nachbarn weisende Dipolmomente, die der teilweise homöopolaren Bindung zuzuordnen sind, und deren Änderung mit der Auslenkung der Atome einen wesentlichen Einfluß auf den Piezoeffekt haben. — An weiteren Arbeiten sind zu nennen¹⁰⁻¹²,

³ Zur Vereinfachung der Schreibweise ist die Abhängigkeit der Tensoren $C(kk')$ und $M(kk')$ von \mathbf{q} in den Symbolen nicht ausgedrückt, im Gegensatz z. B. zu¹ und⁶.

⁴ Vgl. auch z. B. Gl. (35,16) in¹, S. 275.

⁵ Oft ist es zweckmäßig wie in¹,⁶ $C(kk')$ noch in den Term $C_N(kk')$ für die Kräfte kurzer Reichweite und einen $B(kk') = -e_k e_{k'} Q(kk')$ für die weitreichenden COULOMB-Kräfte aufzuspalten: $C(kk') = C_N(kk') - e_k e_{k'} Q(kk')$.

⁶ L. MERTEN, Z. Naturforschg. **13 a**, 662, 1067 [1958].

⁷ A. K. RAJAGOPAL u. R. SRINIVASAN, Z. Phys. **158**, 471 [1960].

* Die Durchführung der Rechnung im einzelnen erfolgt im Abschnitt 1.

⁸ J. L. BIRMAN, Phys. Rev. **111**, 1510 [1958].

⁹ A. v. HIPPEL, Z. Phys. **133**, 158 [1952].

¹⁰ H. JAFFE, Phys. Rev. **66**, 357 [1944].

¹¹ B. D. SAKSENA, Phys. Rev. **81**, 1012 [1951].

¹² Y. LE CORRE, Bull. Soc. Franç. Minér. Crist. **78**, 33, 54 [1955].

die aber alle nicht zu voll befriedigenden Ergebnissen führten und sich auf mehr oder weniger fragliche Modellannahmen stützen. Wegen einiger kritischer Bemerkungen siehe auch BIRMAN^{8, 13}.

In der vorliegenden Arbeit soll nun in Spezialisierung der allgemeinen Gleichungen gezeigt werden, daß auch bei Zugrundelegung des sogenannten Hüllen-Modells (shell-model) der Wert der piezoelektrischen Konstante gegenüber dem Modell der reinen Feldpolarisation in der richtigen Richtung beeinflusst wird und daß die berechneten Werte zumindest die richtige Größenordnung im Vergleich zu den Meßwerten annehmen. Ob das Modell auch zu einer quantitativ befriedigenden Bestimmung der piezoelektrischen Konstanten ausreicht, läßt sich im Augenblick leider noch nicht sicher entscheiden, da die benötigten Werte der aus anderen Materialkonstanten bestimmten mikroskopischen Parameter sich nicht genügend genau festlegen lassen und das Ergebnis, wie sich zeigt, äußerst empfindlich von einigen der Parameter abhängt.

Beim Hüllen-Modell, das von DICK und OVERHAUSER¹⁴ eingeführt wurde, wird angenommen, daß die Hülle der Valenzelektronen sich starr sowohl unter der Wirkung des elektrischen Feldes als auch der nicht-COULOMBSchen Bindungskräfte der nächsten Nachbarn gegenüber dem zugehörigen Kern verschiebt. Da die Ladungsschwerpunkte von Hülle und Kern jetzt nicht mehr zusammenfallen, entstehen am Orte der Kerne zusätzliche (Deformations-)Dipole und somit zusätzliche weitreichende COULOMB-Kräfte, die in den früheren Arbeiten nicht berücksichtigt worden sind. Dieses Modell wurde insbesondere von COCHRAN¹⁵ erfolgreich zur Deutung der Gitterschwingungen von Ge^{15a} und der Alkalihalogenide, speziell NaJ^{15b}, angewandt. Nähere Einzelheiten hierzu folgen im Teil II. Hervorzuheben ist schließlich noch, daß in den Zielen verwandt eine neueste Arbeit von TOLPYGO¹⁶ ist. Ein Vergleich mit der vorliegenden Arbeit ist insofern schwierig, als hier mit allgemeineren Kopplungsparametern und mehr anschaulichen Modellen gerechnet wird, wogegen die bei TOLPYGO benutzten Größen wellenmechanisch definiert und aus früheren Arbeiten des genannten Autors zur wellenmechanischen Darstellung des Gitterpotentials (tight binding approximation) hervorgehen.

1. Allgemeine Gleichungen für die piezoelektrische Konstante und die elastischen Konstanten von Kristallen mit Zinkblendestruktur unter Berücksichtigung der elektronischen Polarisation

Um den Übergang zu den elastischen Festkörperschwingungen in der allgemeinen Gl. (1) durchzuführen, hat man alle \mathbf{q} -abhängigen Größen, d. h. alle Vektoren und Tensoren, nach $\mathbf{q} = (q_1, q_2, q_3)$ zu entwickeln, z. B.

$$C(k, k') = C^{(0)}(k, k') + C^{(1)}(k, k') + C^{(2)}(k, k') + \dots$$

Dabei sind immer die konstanten (von q_i unabhängigen) Größen mit dem oberen Index (0) (in den späteren Gleichungen wird dieser Index allerdings meist fortgelassen), die in den q_i linearen mit dem oberen Index (1), schließlich die in q_i quadratischen durch einen Index (2) gekennzeichnet.

Zur Berechnung der elastischen Schwingungen hat man aus Gl. (1) die Gleichung nullter bis zweiter Ordnung in q_i zu bilden. Dabei verschwindet die linke Seite in der Gleichung nullter und erster Ordnung, da ja für akustische Schwingungen $\omega^{(0)} = 0$. Die Gleichung nullter Ordnung wird identisch erfüllt durch

$$\mathbf{u}^{(0)} \equiv \mathbf{u}^{(0)}(1) = \mathbf{u}^{(0)}(2), \quad (\text{I, 1a})$$

$$\mathbf{m}^{(0)}(1) = \mathbf{m}^{(0)}(2) = 0, \quad \mathbf{E}^{(0)} = 0.$$

Dies bedeutet eine reine Translation des Gitters als Ganzes. In den folgenden Gleichungen erster und zweiter Ordnung können folglich alle Summanden mit $\mathbf{m}^{(0)}(1)$, $\mathbf{m}^{(0)}(2)$ und $\mathbf{E}^{(0)}$ fortgelassen werden. Als Gleichung erster Ordnung ergibt sich somit:

$$0 = \sum_{k'=1,2} \{ C^{(1)}(k, k') \cdot \mathbf{u}^{(0)} + C^{(0)}(k, k') \cdot \mathbf{u}^{(1)}(k') + M^{(0)}(k, k') \cdot \mathbf{m}^{(1)}(k') \} - e_k \mathbf{E}^{(1)} \quad (k, k' = 1, 2). \quad (\text{I, 1b})$$

Die Faktoren nullter Ordnung (q_i -unabhängig) müssen wegen der kubischen Kristallstruktur Skalare sein. Die Tensoren (Dyaden) erster Ordnung haben, wie aus der Kristallsymmetrie folgt und im Anhang gezeigt wird, alle die Gestalt:

$$A^{(1)}(k, k') = i a^1 q^{(1)}, \quad (\text{I, 2})$$

wobei a^1 ein skalarer Faktor ist und

$$q^{(1)} \equiv \begin{pmatrix} 0 & q_3 & q_2 \\ q_3 & 0 & q_1 \\ q_2 & q_1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{I, 2a})$$

¹³ J. L. BIRMAN, Phys. Rev. **98**, 1567 (a) [1955].

¹⁴ B. J. DICK u. A. W. OVERHAUSER, Phys. Rev. **111**, 747 [1958].

^{15a} W. COCHRAN, Proc. Roy. Soc., Lond. A **253**, 260 [1959].

^{15b} A. D. B. WOODS, W. COCHRAN u. B. N. BROCKHOUSE, Phys.

Rev. **119**, 980 [1960].

¹⁶ K. B. TOLPYGO, Fiz. Tverdogo Tela **2**, 2655 [1960]. Von dieser Arbeit erfuhr der Verfasser erst während der Zusammenstellung des Manuskriptes.

Wie ebenfalls im Anhang gezeigt wird, verschwinden überdies im allgemeinen diejenigen Tensoren erster Ordnung, welche Wechselwirkungen zwischen Atomen desselben Teilgitters beschreiben, d. h.

$$A^{(1)}(11) = A^{(1)}(22) = 0.$$

Zu bemerken ist noch, daß in (I, 1b) die Gln. für $k=1$ und $k=2$ identisch sind. Man sieht nämlich sofort, daß die Faktoren von $\mathbf{u}^{(0)}$, $\mathbf{u}^{(1)}(k')$ und $\mathbf{E}^{(1)}$ in beiden Gleichungen entgegengesetztes Vorzeichen besitzen (dies folgt für $\mathbf{u}^{(0)}$ z. B. unmittelbar aus ⁶ [Gl. (IV, 3), S. 671], für $\mathbf{u}^{(1)}(k')$ aus den Beziehungen

$$\begin{aligned} C^{(0)}(11) &= -C^{(0)}(21), \\ C^{(0)}(22) &= -C^{(0)}(12), \end{aligned} \quad (\text{I, 2b})$$

die sich unmittelbar aus ⁶ [Gl. (IV, 2b) in Verbindung mit Gl. (IV, 7a), S. 669] ergeben, für $\mathbf{E}^{(1)}$ schließlich aus $e_1 = -e_2$. Nach Addition der beiden Gleichungen bleibt daher nur:

$$\begin{aligned} [M^{(0)}(11) + M^{(0)}(21)] \cdot \mathbf{m}^{(1)}(1) \\ + [M^{(0)}(12) + M^{(0)}(22)] \cdot \mathbf{m}^{(1)}(2) = 0. \end{aligned}$$

Da aber in Gl. (1) $\mathbf{m}(1)$ und $\mathbf{m}(2)$ als unabhängig zu betrachten sind, muß also auch gelten:

$$M^{(0)}(11) + M^{(0)}(21) = 0$$

$$\text{und} \quad M^{(0)}(12) + M^{(0)}(22) = 0. \quad (\text{I, 2c})$$

Damit ist die Identität der beiden Gln. (I, 1b) gezeigt.

Als Gleichung zweiter Ordnung erhält man:

$$\begin{aligned} m_k(\omega^{(1)})^2 \mathbf{u}^{(0)}(k) & \quad (\text{I, 1c}) \\ = \sum_{k'=1,2} \{ C^{(2)}(k k') \cdot \mathbf{u}^{(0)}(k') + C^{(1)}(k k') \cdot \mathbf{u}^{(1)}(k') \\ & + C^{(0)}(k k') \cdot \mathbf{u}^{(2)}(k') + M^{(1)}(k k') \cdot \mathbf{m}^{(1)}(k') \\ & + M^{(0)}(k k') \cdot \mathbf{m}^{(2)}(k') \} - e_k \mathbf{E}^{(2)}. \end{aligned}$$

Nach Summation dieser Gleichungen zweiter Ordnung für $k=1$ und $k=2$ bleibt jedoch nur (der obere Index von ω kann fortgelassen werden):

$$\begin{aligned} (m_1 + m_2) \omega^2 \mathbf{u}^{(0)} &= C^{(2)} \cdot \mathbf{u}^{(0)} + C^{(1)} \cdot \mathbf{u}^{(1)} \quad (\text{I, 3}) \\ &+ M_1^{(1)} \cdot \mathbf{m}^{(1)}(1) + M_2^{(1)} \cdot \mathbf{m}^{(1)}(2). \end{aligned}$$

Dabei wurden folgende Abkürzungen benutzt, wobei man beachte, daß ein Teil der Tensoren erster Ordnung nach den obigen Bemerkungen verschwin-

det:

$$C^{(2)} \equiv C^{(2)}(11) + C^{(2)}(22) + 2 C^{(2)}(12), \quad (\text{I, 3a})$$

$$C^{(1)} \equiv C^{(1)}(12) = -C^{(1)}(21), \quad (\text{I, 3b})^{17}$$

$$M_1^{(1)} \equiv M^{(1)}(21), \quad M_2^{(1)} \equiv M^{(1)}(12). \quad (\text{I, 3c})$$

Die Vektoren zweiter Ordnung, nämlich $\mathbf{u}^{(2)}(k')$, $\mathbf{m}^{(2)}(k')$ und $\mathbf{E}^{(2)}$, heben sich wegen (I, 2b), (I, 2c) und $e_1 = -e_2$ nach der Summation heraus. Außerdem ist es zweckmäßig, $\mathbf{u}^{(1)} \equiv \mathbf{u}^{(1)}(2) - \mathbf{u}^{(1)}(1)$ einzuführen. Die $\mathbf{u}^{(1)}(k)$ treten nämlich in allen Gleichungen nur in dieser Differenz auf¹⁸. In der obigen Gl. (I, 3) folgt dies sofort aus Gl. (I, 3b). In allen weiteren Gleichungen ergibt sich dies wie folgt: $\mathbf{u}^{(1)}(1)$ und $\mathbf{u}^{(1)}(2)$ werden nämlich darin stets mit Faktoren nullter Ordnung multipliziert:

$$\dots + U^{(0)}(1) \cdot \mathbf{u}^{(1)}(1) + U^{(0)}(2) \cdot \mathbf{u}^{(1)}(2) + \dots$$

Betrachten wir jeweils die zugehörige Gleichung nullter Ordnung, so verschwinden in dieser $\mathbf{m}(k)$ und \mathbf{E} , so daß wegen $\mathbf{u}^{(0)}(1) = \mathbf{u}^{(0)}(2) = \mathbf{u}^{(0)}$ allein bleibt:

$$[U^{(0)}(1) + U^{(0)}(2)] \cdot \mathbf{u}^{(0)} = 0,$$

$$\text{d. h.} \quad U^{(0)}(1) = -U^{(0)}(2),$$

womit sich also der obige Ausdruck in der Form schreiben läßt:

$$U^{(0)}(2) \cdot [\mathbf{u}^{(1)}(2) - \mathbf{u}^{(1)}(1)] = U^{(0)}(2) \cdot \mathbf{u}^{(1)}.$$

Um die Verknüpfung mit den elastischen und piezoelektrischen Konstanten zu finden, hat man nun noch $\mathbf{u}^{(1)}$ und $\mathbf{m}^{(1)}(k')$ in Abhängigkeit von $\mathbf{u}^{(0)}$ und $\mathbf{E}^{(1)}$ zu ermitteln und in (I, 3) zu eliminieren. Die erste Bestimmungsgleichung hierzu ist die Gleichung erster Ordnung von Gl. (1), also Gl. (I, 1b), die wir für $k=1$ in der Form schreiben können (die Gleichung für $k=2$ ist, wie oben bemerkt, mit ihr identisch, $e \equiv e_1 = -e_2$)

$$\begin{aligned} -C \mathbf{u}^{(1)} &= C^{(1)} \cdot \mathbf{u}^{(0)} + M_1 \mathbf{m}^{(1)}(1) \quad (\text{I, 1'b}) \\ &+ M_2 \mathbf{m}^{(1)}(2) - e \mathbf{E}^{(1)}, \end{aligned}$$

wobei die Skalare C , M_1 , M_2 durch

$$C I = -C^{(0)}(11) = C^{(0)}(12),$$

$$M_1 I = M^{(0)}(11) = -M^{(0)}(21), \quad (\text{I, 1''b})$$

$$M_2 I = M^{(0)}(12) = -M^{(0)}(22)$$

und $C^{(1)}$ wie in (I, 3b) definiert sind.

darf man auch in Gittern mit mehr als zwei Atomen in der Elementarzelle die Verrückung eines der Atome, z. B. $\mathbf{u}^{(1)}(1)$, in erster Ordnung willkürlich gleich Null setzen.

¹⁷ Zum Beweis von Gl. (I, 3b) siehe z. B. wieder ⁶, Gl. (IV, 3), S. 671.

¹⁸ Formal darf man also z. B. $\mathbf{u}^{(1)}(1) = 0$ setzen und nur $\mathbf{u}^{(1)}(2) (= \mathbf{u}^{(1)})$ beibehalten. Wie in ¹, S. 234, gezeigt ist,

Nun sind auch die $\mathbf{m}(k')$ eine Funktion sowohl des elektrischen Feldes \mathbf{E} als auch der Verrückungen $\mathbf{u}(k)$. In erster Ordnung liefert diese Funktion die zweite Bestimmungsgleichung:

$$\begin{aligned}\mathbf{m}^{(1)}(1) &= K_1 \mathbf{E}^{(1)} + L_1 \mathbf{u}^{(1)} + L_1^{(1)} \cdot \mathbf{u}^{(0)}, \\ \mathbf{m}^{(1)}(2) &= K_2 \mathbf{E}^{(1)} + L_2 \mathbf{u}^{(1)} + L_2^{(1)} \cdot \mathbf{u}^{(0)}.\end{aligned}\quad (\text{I, 4})$$

K_k, L_k ($k=1, 2$) sind wieder Skalare. Die Darstellung der Faktoren durch mikroskopische Parameter ergibt sich erst aus den Modellvorstellungen.

Nach Einsetzen von (I, 4) in (I, 1'b) erhält man:

$$\mathbf{u}^{(1)} = U^{(1)} \cdot \mathbf{u}^{(0)} + U \mathbf{E}^{(1)} \quad (\text{I, 5})$$

mit den Abkürzungen:

$$U^{(1)} \equiv - \frac{C^{(1)} + M_1 L_1^{(1)} + M_2 L_2^{(1)}}{C + M_1 L_1 + M_2 L_2}, \quad (\text{I, 5a})$$

$$U \equiv - \frac{M_1 K_1 + M_2 K_2 - e}{C + M_1 L_1 + M_2 L_2}. \quad (\text{I, 5b})$$

Gl. (I, 4) nimmt nach Einsetzen von Gl. (I, 5) die Gestalt an:

$$\mathbf{m}^{(1)}(1) = V_1^{(1)} \cdot \mathbf{u}^{(0)} + V_1 \mathbf{E}^{(1)}, \quad (\text{I, 6a})$$

$$\mathbf{m}^{(1)}(2) = V_2^{(1)} \cdot \mathbf{u}^{(0)} + V_2 \mathbf{E}^{(1)} \quad (\text{I, 6b})$$

$$\text{mit} \quad V_1^{(1)} \equiv L_1 U^{(1)} + L_1^{(1)}, \quad (\text{I, 6c})$$

$$V_1 \equiv L_1 U + K_1 \quad (\text{I, 6d})$$

und entsprechend für den unteren Index 2.

Aus den Gln. (I, 5) und (I, 6) folgen bereits die Darstellungen der piezoelektrischen und dielektrischen Konstante. Die dielektrische Polarisation wird nämlich gegeben durch **:

$$\begin{aligned}\mathbf{P} &= (1/v_a) [\mathbf{m}^{(1)}(1) + \mathbf{m}^{(1)}(2) - e \mathbf{u}^{(1)}] \quad (\text{I, 7}) \\ &= i \frac{v_1^{(1)} + v_2^{(1)} - e u^1}{v_a} q^{(1)} \cdot \mathbf{u} + (V_1 + V_2 - e U) \mathbf{E},\end{aligned}$$

wobei der Index (0) bei \mathbf{u} und der Index (1) bei \mathbf{E} jetzt fortgelassen werden darf. Die Tensoren erster Ordnung wurden dabei in den Darstellungen nach (I, 2) eingesetzt, z. B. $V_1^{(1)} = i v_1^{(1)} q^{(1)}$. Andererseits folgt für die mit den elastischen Schwingungen ver-

bundene Polarisation aus den Grundgleichungen der Elastizitätstheorie piezoelektrischer Kristalle:

$$\mathbf{P} = i e_{14} q^{(1)} \cdot \mathbf{u} + \frac{\varepsilon_0 - 1}{4\pi} \mathbf{E}. \quad (\text{I, 8})^{19}$$

Durch Vergleich liest man ab:

$$e_{14} \equiv e_{1,23} = (1/v_a) (v_1^{(1)} + v_2^{(1)} - e u^1) \quad (\text{I, 9})$$

und

$$\frac{\varepsilon_0 - 1}{4\pi} = \frac{1}{v_a} (V_1 + V_2 - e U). \quad (\text{I, 10})$$

Die Beziehungen mit den elastischen Konstanten und eine zweite Verknüpfungsgleichung mit der piezoelektrischen Konstante lassen sich ebenfalls sofort ablesen, wenn man (I, 5) und (I, 6) in (I, 3) einsetzt und gleichzeitig mit v_a dividiert [$q = (m_1 + m_2)/v_a$]:

$$\begin{aligned}q \omega^2 \mathbf{u}^{(0)} &= (1/v_a) [C^{(2)} + U^{(1)} \cdot C^{(1)} + V_1^{(1)} \cdot M_1^{(1)} \\ &\quad + V_2^{(1)} \cdot M_2^{(1)}] \cdot \mathbf{u}^{(0)} \quad (\text{I, 11}) \\ &\quad + (1/v_a) [U C^{(1)} + V_1 M_1^{(1)} + V_2 M_2^{(1)}] \cdot \mathbf{E}.\end{aligned}$$

Diese Gleichung ist mit der auf das Zinkblendegitter spezialisierten Schwingungsgleichung für elastische Wellen zu vergleichen [vgl. z. B. ¹, Gl. (32, 6), S. 263, oder ⁶, Gl. (VII, 9), S. 1073]:

$$q \omega^2 \mathbf{u} = K(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{u} + i e_{14} \mathbf{q}^{(1)} \cdot \mathbf{E} \quad (\text{I, 12})$$

$$\text{mit} \quad K_{\alpha\gamma}(\mathbf{q}) = \sum_{\beta\delta} C_{\alpha\beta, \gamma\delta} q_\beta q_\delta.$$

Für e_{14} liest man ab [die Tensoren erster Ordnung denke man sich in (I, 11) wieder in der Form (I, 2) eingesetzt]:

$$e_{14} \equiv e_{1,23} = (1/v_a) [U c^1 + V_1 m_1^1 + V_2 m_2^1]. \quad (\text{I, 13})$$

Die zwei Gln. (I, 9) und (I, 13) unterscheiden sich allerdings nur äußerlich²⁰. Wie im Anhang zu Teil II gezeigt wird, gelten nämlich zwischen den Koeffizienten der Grundgleichungen Beziehungen, aus denen die Identität der beiden Gln. (I, 9) und (I, 13) sofort folgt. Letztere bedeuten also keine neue Bedingung für die mikroskopischen Konstanten. — In den Anwendungen gehen wir durchweg von der Formel (I, 13) aus.

** Das negative Vorzeichen von $e u^{(1)}$ hat reine Definitionsgründe. Man würde statt dessen ein positives Vorzeichen erhalten, wenn man z. B. $e \equiv e_2$ statt $e \equiv e_1$ oder $\mathbf{u}^{(1)} \equiv \mathbf{u}^{(1)}(1) - \mathbf{u}^{(1)}(2)$ statt wie oben $\mathbf{u}^{(1)} \equiv \mathbf{u}^{(1)}(2) - \mathbf{u}^{(1)}(1)$ einführt.

¹⁹ Vgl. z. B. Gl. (32, 14), S. 264, in ¹ (I, 8) unterscheidet sich von ihr nur formal durch die Vektordarstellung und die Spezialisierung auf das Zinkblendegitter, außerdem beachte man den Zusammenhang $q_\alpha = 2\pi y_\alpha$.

²⁰ Die in (I, 9) enthaltene Ausgangsgleichung ist die Beziehung $P_\alpha = \sum_{\beta\gamma} e_{\alpha, \beta\gamma} \varepsilon_{\beta\gamma}$, die in (I, 12) enthaltene dagegen die den umgekehrten Piezoeffekt beschreibende Beziehung $\sigma_{\alpha\beta} = - \sum_{\gamma} e_{\gamma, \alpha\beta} E_\gamma$ [($\sigma_{\alpha\beta}$) Spannungstensor, ($\varepsilon_{\alpha\beta}$) Dehnungstensor].

Die erste eckige Klammer in (I, 11) bestimmt die Beziehung mit den elastischen Konstanten. Aus der Gestalt der in ihr enthaltenen Matrizen lassen sich sofort allgemeine Aussagen über den Einfluß der Deformationsdipole auf die elastischen Konstanten gewinnen. Da nämlich die drei hinteren Summanden, in welche offensichtlich die Deformationsdipole allein eingehen, aus Produkten je zweier Dyaden erster Ordnung bestehen und letztere sämtlich, bis auf einen skalaren Faktor, die Gestalt besitzen [vgl. (I, 2a) und den Beweis im Anhang]

$$q^{(1)} = \begin{pmatrix} 0 & q_3 & q_2 \\ q_3 & 0 & q_1 \\ q_2 & q_1 & 0 \end{pmatrix},$$

ist die Summe der drei Glieder, wiederum bis auf einen skalaren Faktor, von der Form:

$$[q^{(1)}]^2 = \begin{pmatrix} q_2^2 + q_3^2 & q_1 q_2 & q_3 q_1 \\ q_1 q_2 & q_3^2 + q_1^2 & q_2 q_3 \\ q_3 q_1 & q_2 q_3 & q_1^2 + q_2^2 \end{pmatrix}. \quad (\text{I, 14})$$

Die elastische Konstante $c_{11} = c_{11,11}$ ergibt sich nun z. B. als Faktor zu q_1^2 im Element 11. Da aber in (I, 14) q_1^2 in diesem Element gar nicht auftritt, folgt: Die Deformation der Ionen hat keinen Einfluß auf die elastische Konstante c_{11} , nur $C^{(2)}$ liefert einen Beitrag, die erhaltene Beziehung ist mit Gl. (VII, 13a) bzw. (VII, 14a) in ⁶ [S. 1074/75] identisch. Auch der Wert von $c_{12} = c_{11,22}$ wird, wie ebenfalls aus der Gestalt von (I, 14) folgt, durch die Deformationsdipole nicht beeinflusst. Offensichtlich wird nämlich der Beitrag $c'_{44} = c'_{12,12}$ dieser drei Summanden zu c_{44} z. B. durch den Faktor von q_2^2 im Element 11 und der Beitrag $c'_{12} + c'_{44} = c'_{11,22} + c'_{12,21}$ zu $c_{12} + c_{44}$ z. B. durch den Faktor von $q_1 q_2$ im Element 12 gegeben. Diese Faktoren sind aber offensichtlich gleich, d. h.

$$c'_{44} = c'_{12} + c'_{44}, \quad (\text{I, 15})$$

woraus $c'_{12} = 0$ folgt. Die Beziehung (VII, 13c) bzw. (VII, 14c) in ⁶, S. 1075, gilt also ebenfalls unverändert.

Wir haben somit zusammengefaßt das Ergebnis: Die Ionendeformation hat keinen Einfluß auf die elastischen Konstanten c_{11} und c_{12} , nur in c_{44} und e_{14} gehen die Deformationsdipolmomente ein. Im Gegensatz zu den Kristallen mit Tetraedersymmetrie und einem Symmetriezentrum, bei denen nach ^{15b} die Polarisation überhaupt keinen Einfluß auf die elastischen Konstanten hat, ist bei den Kristallen mit Zinkblendestruktur das Fehlen eines Symmetriezentrums der Grund, daß jetzt eine der drei elastischen Konstanten, nämlich c_{44} , durch die Polaris-

tion beeinflusst wird. Was wir hier im übrigen streng gezeigt haben, wurde im wesentlichen bereits 1920 von BORN und BORMANN (siehe ^{2b}, S. 224) ausgesprochen, nämlich „daß . . . e_{14} und $c_{12} - c_{44}$ von Drehungen und Deformationen der Atome viel stärker beeinflusst werden als c_{11} und c_{12} “.

Die explizite Gestalt von c_{44} wollen wir hier indes nicht im einzelnen betrachten. Im Teil II soll vielmehr die uns hier besonders interessierende piezoelektrische Konstante näher untersucht und in verschiedenen Modellen dargestellt werden. Bei der numerischen Berechnung zeigt sich, daß das Hüllmodell nach DICK und OVERHAUSER zu einer befriedigenden Deutung auszureichen scheint.

Anhang

Beweis der Gl. (I, 2)

Es ist zu zeigen, daß alle Dyaden (Tensoren) 1. Ordnung als Funktion von q die Gestalt besitzen:

$$A^{(1)} = i a^{(1)} q^{(1)}$$

mit

$$q^{(1)} = \begin{pmatrix} 0 & q_3 & q_2 \\ q_3 & 0 & q_1 \\ q_2 & q_1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{A, 1})$$

Die Dyaden 1. Ordnung verknüpfen in allen Gleichungen einen Vektor 1. Ordnung mit einem Vektor nullter Ordnung:

$$a^{(1)} = A^{(1)} \cdot a^{(0)}, \quad (\text{A, 2})$$

wobei a mit u , m oder E zu identifizieren ist. $A^{(1)}$ hängt dabei auf Grund seiner Definition linear von $i q$ ab, d. h. jedes Element $A_{\alpha\beta}^{(1)}$ hat die allgemeine Form:

$$A_{\alpha\beta}^{(1)} = \sum_{\gamma=1}^3 a_{\alpha\beta,\gamma} q_{\gamma}. \quad (\text{A, 3})$$

Nun denken wir uns eine Deckoperation T ausgeführt, bei der das Gitter in sich selbst übergeht. In (A, 2) sind dann alle Vektoren x durch $T \cdot x$ zu ersetzen:

$$T \cdot a^{(1)} = A'^{(1)} \cdot T \cdot a^{(0)},$$

oder

$$a^{(1)} = (T^{-1} \cdot A'^{(1)} \cdot T) \cdot a^{(0)}. \quad (\text{A, 4})$$

Durch Vergleich mit (A, 2) folgt

$$A^{(1)} = T^{-1} \cdot A'^{(1)} \cdot T. \quad (\text{A, 5})$$

Dabei deutet der obere Strich in $A'^{(1)}$ an, daß q in $A^{(1)}$ noch durch $T \cdot q$ zu ersetzen ist.

Zum Beweis von (A, 1) führen wir als erste Deckoperation eine Drehung um 180° um die x_1 -Achse aus:

$$T_1 = \begin{pmatrix} 1 & & \\ & -1 & \\ & & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{A, 6})$$

Dann ergibt sich als rechte Seite von (A, 5) offensichtlich die Matrix:

$$\begin{pmatrix} A'_{11}^{(1)} & -A'_{12}^{(1)} & -A'_{13}^{(1)} \\ -A'_{21}^{(1)} & A'_{22}^{(1)} & A'_{23}^{(1)} \\ -A'_{31}^{(1)} & A'_{32}^{(1)} & A'_{33}^{(1)} \end{pmatrix}. \quad (\text{A, 5'})$$

Zu beachten ist noch, daß gegenüber den Elementen $A'_{\alpha\beta}^{(1)}$ die Komponenten (q_1, q_2, q_3) durch $T \cdot \mathbf{q} = (q_1, -q_2, -q_3)$ ersetzt sind. Durch Koeffizientenvergleich liest man somit ab, im Element 11:

$$a_{11,2} = a_{11,3} = 0. \quad (\text{A, 7a})$$

ebenso im Element 22 bzw. 33:

$$a_{22,2} = a_{22,3} = 0, \quad (\text{A, 7b})$$

$$a_{33,2} = a_{33,3} = 0.$$

Aus den Elementen 12, 13, 21 bzw. 31 ergeben sich schließlich die Bedingungen

$$a_{12,1} = a_{13,1} = a_{21,1} = a_{31,1} = 0 \quad (\text{A, 7c})$$

und aus den Elementen 23 und 32

$$a_{23,2} = a_{23,3} = a_{32,2} = a_{32,3} = 0. \quad (\text{A, 7d})$$

Die Gültigkeit der restlichen Behauptungen ergibt sich, indem man zusätzlich z. B. eine Drehung von 120° hat um die dreizählige Drehachse $x_1 = x_2 = x_3$ ausführt:

$$T_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{A, 8})$$

Wie man durch Einsetzen von (A, 5) sieht, werden durch diese Transformation die Elemente $A'_{\alpha\beta}$ bezüglich ihrer Stellung sowohl in Zeile als in Spalte zyklisch vertauscht, d. h. das Element $A'_{\alpha\beta}$ wird zum Element $\alpha+1, \beta+1$, so daß nach (A, 5):

$$A_{\alpha+1, \beta+1} = A'_{\alpha\beta}. \quad (\text{A, 9})$$

Da außerdem in A' die Komponenten

$$T \cdot \mathbf{q} = (q_2, q_3, q_1)$$

an Stelle von (q_1, q_2, q_3) , d. h. $q_{\gamma+1}$ statt q_γ einzusetzen sind, lautet die Bedingung für die Koeffizienten:

$$a_{\alpha+1, \beta+1, \gamma+1} = a_{\alpha\beta, \gamma}. \quad (\text{A, 10})$$

Dieses Ergebnis ist auch ohne Rechnung zu fordern, da bei kubischer Symmetrie die Achsen und damit die zugehörigen Indizes zyklisch vertauscht werden dürfen. Aus (A, 7) und (A, 10) folgt nun sofort, daß alle $a_{\alpha\beta, \gamma}$, die in zwei oder drei Indizes übereinstimmen, verschwinden und daß die restlichen sechs Koeffizienten einander gleich sind:

$$a^1 \equiv a_{12,3} = a_{13,2} = a_{21,3} = a_{23,1} = a_{31,2} = a_{32,1}.$$

$A^{(1)}$ hat also die in (A, 1) bzw. (I, 2) behauptete Form.

Schließlich soll noch gezeigt werden, daß $A^{(1)}(11)$ und $A^{(1)}(22)$, also diejenigen Tensoren, die nur Wechselwirkungen zwischen Atomen ein und desselben Teilgitters beschreiben, im allgemeinen verschwinden. Denkt man sich nämlich die Teilgitter 1 bzw. 2 zunächst isoliert, so bildet jeder ihrer Gitterpunkte ein Symmetriezentrum, d. h. für die isolierten Teilgitter ist $T_{\text{Inv.}} = \begin{pmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & -1 \end{pmatrix}$ eine Deckoperation. Bei Anwendung dieser Deckoperation in (A, 5) ergibt sich dann mit $T_{\text{Inv.}} \cdot \mathbf{q} = -\mathbf{q}$

$$A^{(1)} = T_{\text{Inv.}}^{-1} \cdot (-A^{(1)}) \cdot T_{\text{Inv.}} = -A^{(1)}, \quad (\text{A, 11})$$

d. h. alle Koeffizienten müssen verschwinden. Dies wird zwar wegen des in Wirklichkeit gleichzeitig vorhandenen Teilgitters und damit des Verlustes der strengen Inversionssymmetrie der Teilgitter nicht mehr für das allgemeinste Kraftmodell streng gelten, aber es ist zu erwarten, daß die eventuell auftretenden Koeffizienten höchstens kleine Korrekturgrößen darstellen.

Bei allen im Teil II zugrunde gelegten Modellen verschwinden im übrigen alle diese Tensoren, die nur Wechselwirkungen zwischen Atomen desselben Teilgitters beschreiben, streng. Das Verschwinden von $C^{(1)}(11)$ und $C^{(1)}(22)$ folgt unmittelbar aus Gl. (IV, 3) in ⁶, S. 671, und der Tatsache, daß sie symmetrisch sind, das Verschwinden von $M^{(1)}(11)$ und $M^{(1)}(22)$, weil die in ihnen enthaltenen COULOMB-Terme [$Q^{(1)}(11) = 0$, $Q^{(1)}(22) = 0$] streng verschwinden und von den nicht-COULOMBSchen Kräften nur solche mit nächsten Nachbarn, also mit Atomen des jeweils anderen Teilgitters, berücksichtigt werden.