

Die hier dargestellten Überlegungen haben ihren Ursprung in einer Anregung von Herrn Prof. G. SIMON. Dafür und für die kritischen Diskussionen, mit denen er die Durchführung der Arbeit förderte, möchte ich ihm hier danken. Mein Dank gilt ebenso den Mitglie-

dern des Kältelabors der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, Herrn Dr. W. RÜHL, Herrn Dr. P. HILSCH und Herrn Dr. W. NEUBERT, die in zahlreichen Gesprächen viele Anregungen für die Gestaltung gaben.

## Dispersion der ordentlichen und außerordentlichen Polaritonen in $\alpha$ -Quarz

L. MERTEN

Physikalisches Institut der Universität Münster

(Z. Naturforsch. 24 a, 1878—1882 [1969]; eingegangen am 10. September 1969)

Es werden die Polariton-Dispersionszweige von  $\alpha$ -Quarz berechnet und diskutiert. Die Polariton-Zweige von  $\alpha$ -Quarz unterteilen sich in 9 *ordentliche* *richtungsunabhängige* Zweige und 13 *außerordentliche* *richtungshängige* Zweige. Die *ordentlichen* Polariton-Wellen sind streng transversal, die *außerordentlichen* dagegen streng transversal oder longitudinal nur für die Winkel  $\vartheta=0^\circ$  und  $\vartheta=90^\circ$  und gemischt transversal-longitudinal für die Zwischenwinkel  $0^\circ < \vartheta < 90^\circ$  (mit  $\vartheta$  als Winkel zwischen Wellenvektor und optischer Achse). Für die Zwischenwinkel  $0^\circ < \vartheta < 90^\circ$  sind Schnittpunkte der *außerordentlichen* Polariton-Zweige verboten. — Für die Richtung der optischen Achse ( $\vartheta=0^\circ$ ) entarten die *ordentlichen* Polaritonen mit den *transversalen* *außerordentlichen*.

Die ultrarot-aktiven langen optischen Gitterwellen (Phononen) und elektromagnetischen Wellen (Photonen) koppeln im Bereich kleiner Wellenvektoren  $\mathbf{k}$  ( $k \lesssim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) miteinander. Nach HOPFIELD<sup>1</sup> werden diese mechanisch-elektromagnetisch gemischten Wellen (gekoppelte Phononen-Photonen) auch kurz als Polaritonen bezeichnet. Polaritonen in ein- und zweiachsigen Kristallen sind dabei von besonderem Interesse wegen ihrer im allgemeinen ausgeprägten anisotropen Eigenschaften.

Polaritonen wurden im Raman-Effekt kürzlich in einer Reihe von Arbeiten direkt nachgewiesen (GaP<sup>2</sup>, ZnO<sup>3</sup>,  $\alpha$ -Quarz<sup>4</sup>, BaTiO<sub>3</sub><sup>5</sup>, LiNbO<sub>3</sub><sup>6</sup>). Unter geeigneten experimentellen Bedingungen ist auch ein *stimulierter* Raman-Effekt, der auf Polaritonen-Erzeugungs- bzw. Vernichtungsprozessen beruht, zu erwarten, jedoch scheinen solche stimulier-

ten Übergänge bisher nur in einem Falle (LiNbO<sub>3</sub><sup>7</sup>) \* beobachtet worden zu sein.

Beim Vergleich mit der Theorie wurde die Dispersion von Polaritonen bisher stets als isotrop vorausgesetzt. Polaritonen in ein- und zweiachsigen Kristallen zeigen jedoch im allgemeinen<sup>8</sup> eine ausgeprägte Richtungsdispersion. Um diese Richtungsdispersion zu erfassen, hat man von den vollständigen Dispersionsgleichungen auszugehen. Im folgenden werden diese Gleichungen speziell auf  $\alpha$ -Quarz angewandt. (Zur Diskussion der Polariton-Dispersion im tetragonalen BaTiO<sub>3</sub> vgl. auch<sup>9</sup>.)

### I. Dispersionsgleichungen der Polaritonen

Die vollständigen Dispersionsgleichungen für die Frequenzen  $\omega(\mathbf{k})$  der Polaritonen lassen sich aus einer verallgemeinerten Fresnelschen Normalengleichung gewinnen. Für einachsige Kristalle spaltet die Dispersionsgleichung auf in die zwei Gleichungen<sup>8</sup>:

$$\varepsilon_{\perp}^{\infty} \omega^2 \prod_{j=1}^v ((\omega_{\perp j}^l)^2 - \omega^2) - c^2 k^2 \prod_{j=1}^v (\omega_{\perp j}^2 - \omega^2) = 0 \quad (1)$$

Sonderdruckanforderungen erbeten an Dozent Dr. L. MERTEN, Physikalisches Institut der Universität Münster, D-4400 Münster (Westf.), Schloßplatz 7.

<sup>1</sup> J. J. HOPFIELD, Phys. Rev. **112**, 1555 [1958].

<sup>2</sup> C. H. HENRY u. J. J. HOPFIELD, Phys. Rev. Letters **15**, 964 [1965].

<sup>3</sup> S. P. S. PORTO, B. TELL u. T. C. DAMEN, Phys. Rev. Letters **16**, 450 [1966].

<sup>4</sup> J. F. SCOTT, L. E. CHEESMAN u. S. P. S. PORTO, Phys. Rev. **162**, 834 [1967].

<sup>5</sup> A. PINCZUK, E. BURSTEIN u. S. USHIODA, Solid State Commun., to be published.

<sup>6</sup> H. E. PUTHOFF, R. H. PANTELL, B. G. HUTH u. M. A. CHACON, J. Appl. Phys. **39**, 2144 [1968].

<sup>\*</sup> Anm. b. d. Korr.: Inzwischen wurde ein *stimulierter* Polariton-Raman-Effekt an mehreren Linien in LiNbO<sub>3</sub> auch beobachtet von GELBWACHS et al. <sup>7a</sup>.

<sup>7</sup> S. K. KURTZ u. J. A. GIORDMAINE, Phys. Rev. Letters **22**, 192 [1969].

<sup>7a</sup> J. GELBWACHS, R. H. PANTELL, H. E. PUTHOFF u. J. M. YARBOROUGH, Appl. Phys. Letters **14**, 258 [1969].

<sup>8</sup> L. MERTEN, Phys. Status Solidi **30**, 449 [1968].

<sup>9</sup> L. MERTEN, erscheint in: Proc. European Meeting of Ferroelectricity, Saarbrücken 1969.



und

$$\varepsilon_{\perp}^{\infty} \prod_{j=1}^v ((\omega_{\perp j}^l)^2 - \omega^2) \left[ \varepsilon_{\parallel}^{\infty} \omega^2 \prod_{k=1}^w ((\omega_{\parallel k}^l)^2 - \omega^2) - c^2 k^2 \prod_{k=1}^w (\omega_{\parallel k}^2 - \omega^2) \right] s_{\perp}^2 + \varepsilon_{\parallel}^{\infty} \prod_{k=1}^w ((\omega_{\parallel k}^l)^2 - \omega^2) \left[ \varepsilon_{\perp}^{\infty} \omega^2 \prod_{j=1}^v ((\omega_{\perp j}^l)^2 - \omega^2) - c^2 k^2 \prod_{j=1}^v (\omega_{\perp j}^2 - \omega^2) \right] s_{\parallel}^2 = 0, \quad (2)$$

oder in einer äquivalenten Form:  $\prod_{j=1}^{v+1} ([\omega_{\perp j}^p(k)]^2 - \omega^2) = 0 \quad (3)$

bzw.  $\varepsilon_{\perp}^{\infty} s_{\perp}^2 \prod_{j=1}^v ((\omega_{\perp j}^l)^2 - \omega^2) \prod_{k=1}^{w+1} ([\omega_{\parallel k}^p(k)]^2 - \omega^2) + \varepsilon_{\parallel}^{\infty} s_{\parallel}^2 \prod_{j=1}^{v+1} ([\omega_{\perp j}^p(k)]^2 - \omega^2) \prod_{k=1}^w ((\omega_{\parallel k}^l)^2 - \omega^2) = 0. \quad (4)$

Die eingeführten  $\omega_{\perp j}^p(k)$  und  $\omega_{\parallel k}^p(k)$ , nämlich die Nullstellen von (1) bzw. der eckigen Klammern in (2), bedeuten die Frequenzen der Polaritonen mit  $\mathbf{k}$ -Vektoren senkrecht bzw. parallel zur optischen Achse, wobei sich der Index  $\perp$  hier wie im folgenden stets auf die Richtungen senkrecht und der Index  $\parallel$  auf die Richtung parallel zur optischen Achse bezieht.  $\omega_{\perp j}$  und  $\omega_{\parallel k}$  sind die (Dispersions-) Frequenzen der transversalen,  $\omega_{\perp j}^l$  und  $\omega_{\parallel k}^l$  die der longitudinalen Wellen.  $s_{\perp}$  und  $s_{\parallel}$  bedeuten die Richtungskosinus,  $\varepsilon_{\perp}^0$  und  $\varepsilon_{\parallel}^0$  die Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstanten.

Die Polaritonen nach (1) bzw. (3) heißen *ordentliche*, die Polaritonen nach (2) bzw. (4) *außerordentliche* Polaritonen. Die *ordentlichen* Polaritonen, die für alle Richtungen des Wellenvektors streng transversal sind, hängen nur vom Betrage, aber nicht von der Richtung des Wellenvektors, die *außerordentlichen* dagegen sowohl von seiner Richtung wie von seinem Betrage ab. Die Polarisationsvektoren der *außerordentlichen* Polaritonen sind für allgemeine Richtungen gemischt transversal-longitudinal.

## II. Dispersionszweige der Polaritonen in $\alpha$ -Quarz

Die benötigten Eingangsdaten der Rechnung, die den Messungen von SPITZER und KLEINMAN<sup>10</sup> und Tab. 2 in<sup>8, 11</sup> entnommen sind, sind in Tab. 1 zusammengestellt ( $\varepsilon_{\perp}^0$  und  $\varepsilon_{\parallel}^0$  bedeuten die statischen Dielektrizitätskonstanten):

<sup>10</sup> W. G. SPITZER u. D. A. KLEINMAN, Phys. Rev. **121**, 1324 [1961].

<sup>11</sup> Die Werte der  $\omega_{\perp j}^l$ ,  $\omega_{\parallel k}^l$  wurden ebenfalls in<sup>12</sup>, Tab. IV, und<sup>13</sup>, Tab. I, berechnet. Die Werte der verschiedenen Autoren unterscheiden sich jedoch nur sehr geringfügig voneinander.

$\varepsilon_{\perp}^{\infty} = 2,356$	$\perp$
$\varepsilon_{\parallel}^0 = 4,32$	
$\omega_{\perp 1} = 128,3 \text{ cm}^{-1}$	$\omega_{\perp 1}^l = 129,0 \text{ cm}^{-1}$
$\omega_{\perp 2} = 265 \text{ cm}^{-1}$	$\omega_{\perp 2}^l = 270,2 \text{ cm}^{-1}$
$\omega_{\perp 3} = 394 \text{ cm}^{-1}$	$\omega_{\perp 3}^l = 402,7 \text{ cm}^{-1}$
$\omega_{\perp 4} = 450 \text{ cm}^{-1}$	$\omega_{\perp 4}^l = 509,8 \text{ cm}^{-1}$
$\omega_{\perp 5} = 697 \text{ cm}^{-1}$	$\omega_{\perp 5}^l = 699,0 \text{ cm}^{-1}$
$\omega_{\perp 6} = 797 \text{ cm}^{-1}$	$\omega_{\perp 6}^l = 809,7 \text{ cm}^{-1}$
$\omega_{\perp 7} = 1072 \text{ cm}^{-1}$	$\omega_{\perp 7}^l = 1160 \text{ cm}^{-1}$
$\omega_{\perp 8} = 1163 \text{ cm}^{-1}$	$\omega_{\perp 8}^l = 1237 \text{ cm}^{-1}$
$\varepsilon_{\parallel}^{\infty} = 2,383$	$\parallel$
$\varepsilon_{\parallel}^0 = 4,56$	
$\omega_{\parallel 1} = 364 \text{ cm}^{-1}$	$\omega_{\parallel 1}^l = 387,9 \text{ cm}^{-1}$
$\omega_{\parallel 2} = 495 \text{ cm}^{-1}$	$\omega_{\parallel 2}^l = 547,7 \text{ cm}^{-1}$
$\omega_{\parallel 3} = 778 \text{ cm}^{-1}$	$\omega_{\parallel 3}^l = 789,8 \text{ cm}^{-1}$
$\omega_{\parallel 4} = 1080 \text{ cm}^{-1}$	$\omega_{\parallel 4}^l = 1239 \text{ cm}^{-1}$

Tab. 1. Benötigte Eingangsdaten für  $\alpha$ -Quarz.

Die Berechnungen wurden auf den elektronischen Rechenanlagen CDC 6400 der Technischen Hochschule Aachen und IBM 360/50 der Universität Münster durchgeführt.

Die ordentlichen Polariton-Dispersionszweige für  $\alpha$ -Quarz sind in der Abb. 1, die außerordentlichen in den Abb. 2 a–2 g dargestellt. Im folgenden wollen wir uns auf eine mehr phänomenologische Diskussion dieser Polariton-Zweige beschränken und bezüglich der zugehörigen algebraischen Beweise auf<sup>8, 14</sup> verweisen.

Alle *ordentlichen* Zweige sind *richtungsunabhängig*. Die Polarisationsvektoren sind für jede Richtung des Wellenvektors transversal und liegen in der Basisebene ( $\perp$  zur optischen Achse). Die Frequenzen nähern sich für  $k \rightarrow 0$  ( $k \lesssim 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) den Grenzwerten  $\omega = \omega_{\perp j}^l$  bzw.  $\omega = 0$  (tiefster Zweig), für

<sup>12</sup> J. F. SCOTT u. S. P. S. PORTO, Phys. Rev. **161**, 903 [1967].

<sup>13</sup> M. M. ELCOMBE, Proc. Phys. Soc. London **91**, 947 [1967].

<sup>14</sup> G. LAMPRECHT u. L. MERTEN, Phys. Status Solidi **35**, 353 [1969].

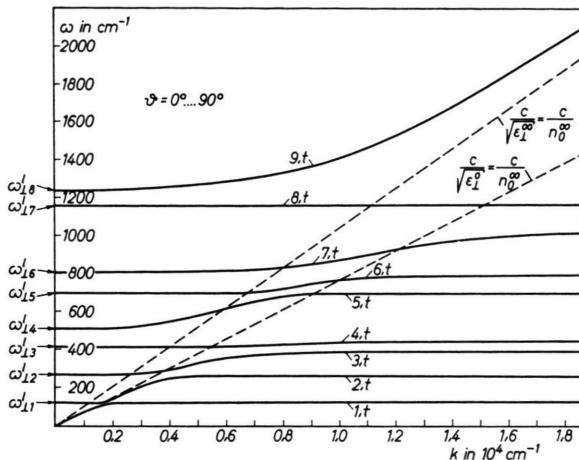


Abb. 1. Dispersionszweige der *ordentlichen* Polaritonen von  $\alpha$ -Quarz (richtungsunabhängig, streng transversal).

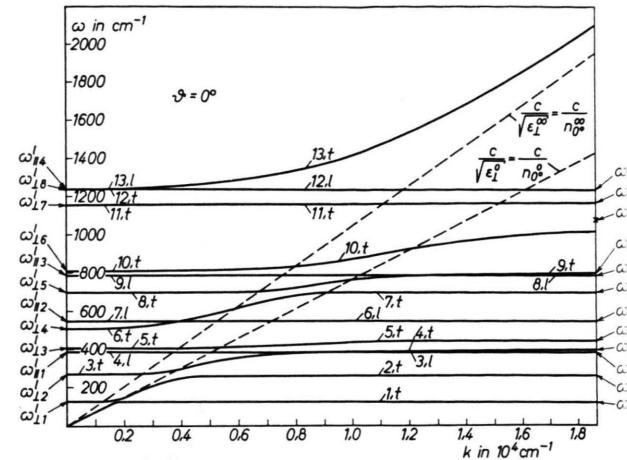


Abb. 2 a.

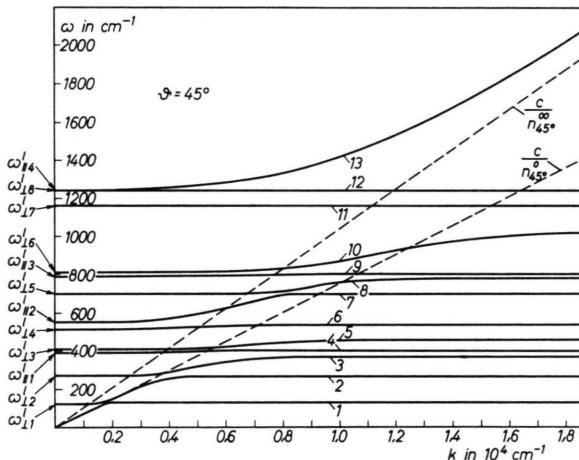


Abb. 2 d.

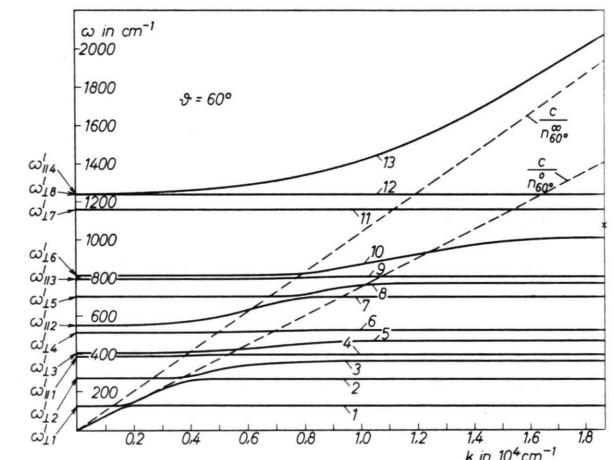


Abb. 2 e.

$k \rightarrow \infty$  ( $k \gtrsim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) den Grenzwerten  $\omega = \omega_{\perp j}$  bzw.  $\omega = \infty$  (höchster Zweig). — Die Dispersion der ordentlichen Polariton-Zweige, die sich nicht wesentlich von denen in kubischen Kristallen unterscheiden, konnte kürzlich von SCOTT, CHEESMAN und PORTO<sup>4</sup> im Raman-Effekt direkt gemessen werden, wobei gute Übereinstimmung mit dem theoretisch zu erwartenden Verlauf gefunden wurde.

Die *außerordentlichen* Zweige sind alle mehr oder weniger *richtungsabhängig*. Für Winkel  $0^\circ < \vartheta < 90^\circ$  (mit  $\vartheta$  als Winkel zwischen  $\mathbf{k}$ -Vektor und optischer Achse) sind die Polariton-Wellen gemischt transversal-longitudinal und nur für die Hauptrichtungen  $\vartheta = 0^\circ$  (Wellenvektor parallel zur optischen Achse) und  $\vartheta = 90^\circ$  (Wellenvektor in der Basisebene)

streng transversal oder longitudinal. Da die longitudinalen Wellen nicht mit dem Maxwell'schen Feld koppeln, zeigen sie keine Dispersion. Die zugehörigen Zweige werden daher in den Hauptrichtungen durch horizontale Geraden dargestellt. Für  $\vartheta = 0^\circ$  fallen die transversalen außerordentlichen Zweige mit den ordentlichen zusammen (zweifache Entartung).

Für  $k \rightarrow 0$  werden die außerordentlichen Zweige mit Ausnahme des untersten unabhängig von Richtung und Betrag des Wellenvektors, mit  $\omega = \omega_{\perp j}^l$  und  $\omega = \omega_{\parallel k}^l$  als Grenzfrequenzen. Für  $k \rightarrow \infty$  gehen die Polaritonen in die langen optischen Gitterwellen über<sup>15</sup>, die in diesem Grenzfall zwar von der

<sup>15</sup> L. MERTEN, Phys. Status Solidi 28, 111 [1968].

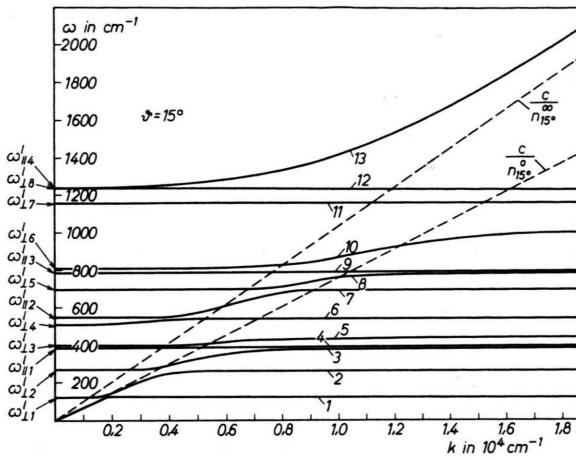


Abb. 2 b.

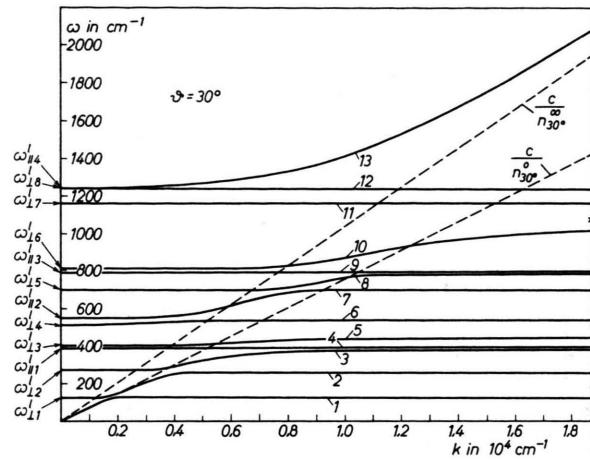


Abb. 2 c.

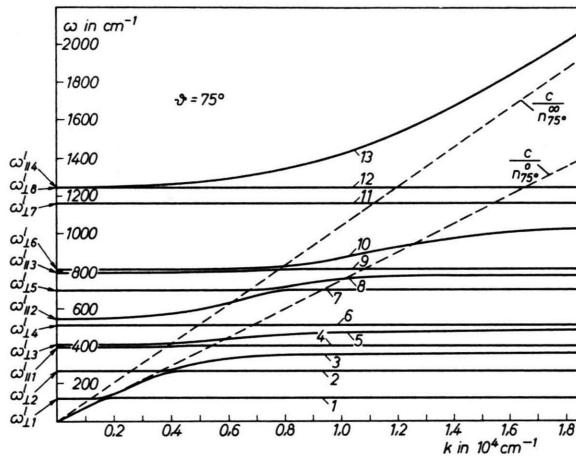


Abb. 2 f.

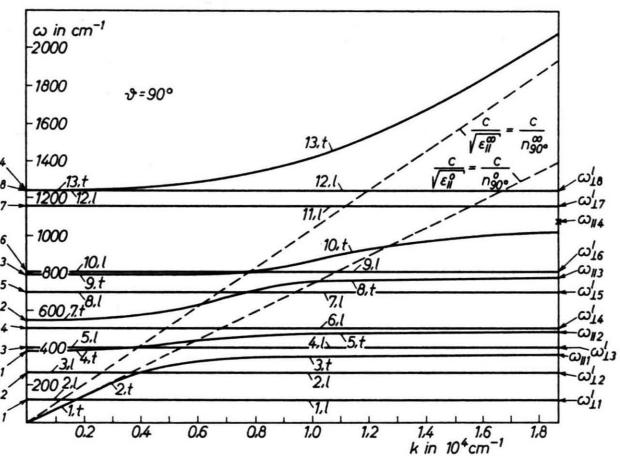


Abb. 2 g.

Abb. 2 a – 2 g. Dispersionszweige der außerordentlichen Polaritonen von  $\alpha$ -Quarz (richtungsabhängig, für  $0^\circ < \vartheta < 90^\circ$  gemischt transversal-longitudinal) (t: transversal, l: longitudinal).

Zu den Abbildungen: Für  $\vartheta = 0^\circ$  sind die ordentlichen und transversalen außerordentlichen Polaritonen miteinander entartet: Den Kurven 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 der ordentlichen Polaritonen entsprechen in dieser Reihenfolge die transversalen (Teil-) Kurven 1, 2, 3+4, 5, 6+7, 8+9, 10, 11, 12+13 der außerordentlichen Polaritonen. Die Grenzfrequenzen für  $k \rightarrow 0$  sind durch Pfeile auf der linken Ordinate, die Grenzfrequenzen für  $k \rightarrow \infty$  auf der rechten Ordinate markiert. Mit Ausnahme von Zweig 7 der ordentlichen bzw. Zweig 10 der außerordentlichen Polaritonen werden die Grenzfrequenzen in dem gewählten  $k$ -Bereich auch praktisch schon erreicht. – Die (strichlierten) Asymptoten des obersten bzw. untersten Zweiges geben die  $\omega$ - $k$ -Abhängigkeit der elektromagnetischen Wellen (Lichtwellen) an, wenn das Gitter nicht mehr (Phasengeschwindigkeit  $c/n^\infty$ ) bzw. in Phase (Phasengeschwindigkeit  $c/n^0$ ) mitschwingen würde. Die Brechungsindizes  $n^\infty$  und  $n^0$  sind dabei durch

$$n_0^\infty = \sqrt{\epsilon_\perp^\infty} \text{ bzw. } n_0^0 = \sqrt{\epsilon_\perp^0} \quad \text{für die ordentlichen Wellen}$$

und  $n_\vartheta^\infty = \sqrt{\frac{\epsilon_\perp^\infty \epsilon_\parallel^\infty}{\epsilon_\perp^\infty \sin^2 \vartheta + \epsilon_\parallel^\infty \cos^2 \vartheta}}$  bzw.  $n_\vartheta^0 = \sqrt{\frac{\epsilon_\perp^0 \epsilon_\parallel^0}{\epsilon_\perp^0 \sin^2 \vartheta + \epsilon_\parallel^0 \cos^2 \vartheta}}$  für die außerordentlichen Wellen gegeben.

Richtung, jedoch nicht vom Betrage des Wellenvektors abhängen.

Im gesamten Winkelbereich  $0^\circ < \vartheta < 90^\circ$  treten, wie die Abbildungen zeigen, keine Schnitt- oder Be-

rührungspunkte der Polariton-Zweige auf. Dies ist eine allgemeine Eigenschaft der außerordentlichen Zweige<sup>14</sup> in einachsigen Kristallen. Die für die Hauptrichtungen  $\vartheta = 0^\circ$  (Abb. 2 a) und  $\vartheta = 90^\circ$

(Abb. 2 g) auftretenden „Schnittpunkte“ der Dispersionskurven der streng transversalen und der longitudinalen Wellen sind daher in Wirklichkeit singuläre Punkte der Dispersionsfläche, nämlich Doppelpunkte, an denen sich zwei benachbarte Blätter verzweigen. In der lokalen Umgebung dieser Verzweigungspunkte hat die  $\omega(k, \vartheta)$ -Fläche über der  $k_3, k_0$ -Ebene ( $k_3 \equiv k \cos \vartheta, k_0 \equiv k \sin \vartheta$ ) die Gestalt eines Doppelkegels, mit dem Doppelpunkt (Verzweigungspunkt) als Kegelspitze. Die 13 Blätter (Zweige) lassen sich nur noch durch gedachte Schnitte eindeutig definieren, indem man sich die Fläche z. B. an den Doppelkegelspitzen aufgeschnitten und getrennt denkt. Dies entspricht der in den Abbildungen gewählten Numerierung.

Für die Kurven in den Hauptrichtungen (Abb. 2 a und Abb. 2 g) bedeutet dies insbesondere: Schreitet man z. B. entlang einer Kurve zu einer transversalen Welle über einen der „Schnittpunkte“ hinaus, so tritt man in ein benachbartes Blatt über. Möchte man dagegen auf demselben Blatt bleiben, so hat man die Kurve *nicht* entlang des transversalen Teils der Dispersionskurve, sondern entlang des longitudinalen fortzusetzen. Im „Kurvenschnittpunkt“ (Kegelspitze)

besitzt die Kurve dann jedoch eine Unstetigkeitsstelle des Anstiegs, oder physikalisch: Die Polarisationsvektoren der Welle klappen unstetig von der transversalen in die longitudinale Richtung um. Für ebene Schnitte  $\vartheta = \text{const}$ , die etwas von  $\vartheta = 0^\circ$  bzw.  $\vartheta = 90^\circ$  abweichen, wandelt sich in der Nähe der Kegelspitze die „quasi“-transversale Welle zwar jetzt stetig in eine „quasi“-longitudinale bzw. umgekehrt um, jedoch erfolgt der Übergang in einem relativ sehr kleinen  $k$ -Intervall. Ein Übertritt in ein benachbartes Blatt, d. h. die Erhaltung des „quasi“-transversalen (bzw. „quasi“-longitudinalen) Polarisationszustandes der Welle, ist für diese Richtungen nicht mehr möglich.

Messungen der außerordentlichen Polariton-Dispersionszweige, z. B. mit Hilfe des Raman-Effekts, liegen bisher nicht vor.

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziell unterstützt. Fräulein B. STEHR, Aachen, und Herrn Dipl.-Phys. F. LEISTNER, Münster, danke ich für die Hilfe beim Programmieren, Herrn Dr. G. LAMPRECHT vom Rechenzentrum und Herrn Doz. Dr. K.-H. SPALLEK vom I. Mathematischen Institut der Universität Münster für Diskussionen zu den singulären Punkten der Polariton-Dispersionsfläche.