

# Mikroskopisches Modell eines Ionenkristalles mit einem Brown'schen Untergitter

## I. Allgemeine Theorie

C. H. Tillmanns, L. Merten,  
Fachbereich Physik der Universität Münster

und G. Borstel  
Fachbereich 4 der Universität Osnabrück\*

Z. Naturforsch. **33a**, 808–814 (1978); eingegangen 8. März 1978

The rigid ion model is extended to ionic crystals with a Brownian sublattice. This sublattice is formed by particles which have the possibility to assume at least two positions along a direction overcoming a potential barrier. Such a Debye relaxation process is connected with a spontaneous dipole moment. Taking into account this additional dipole moment in the equation of motion for ionic crystals we get the corresponding equation for ionic crystals with a Brownian sublattice.

In part II of this paper this complex system of equations, which depends on temperature, is solved for a simple model of a diatomic ionic crystal.

### Einleitung

Ein ferroelektrischer Kristall weist auch bei Abwesenheit eines äußeren elektrischen Feldes ein elektrisches Dipolmoment auf. Diese spontane Polarisation verschwindet oberhalb einer gewissen Umwandlungstemperatur  $T_C$  (Curie-Temperatur), der Kristall wird paraelektrisch. Die statische Dielektrizitätskonstante wird am Phasenumwandlungspunkt theoretisch unendlich groß. In der Praxis hat sie bei der Phasenumwandlungstemperatur ein Maximum [1, 2].

Cochran und Cowley erklären diesen ferroelektrischen Phasenübergang durch ein transversal optisches Phonon, dessen Frequenz bei Annäherung an die Übergangstemperatur gegen Null strebt („soft mode“). Im Rahmen der harmonischen Näherung sind in diesem Falle die kurzreichweiten Wechselwirkungskräfte und die langreichweiten Coulombkräfte gleich groß und der Kristall wird instabil, da keine resultierende Rückstellkraft auftritt. Das Anwachsen der statischen Dielektrizitätskonstanten folgt aus der Lyddane-Sachs-Teller-Relation, wenn man dort die Frequenz des transversal optischen Phonons gegen Null gehen lässt.

Bei experimentellen Untersuchungen an ferroelektrischen Kristallen hat man Phononen ge-

funden, deren Frequenz bei Annäherung an die Curie-Temperatur des Kristalles gegen Null geht [3]. Allerdings stellte man in den letzten Jahren fest, nachdem man die Meßmethoden verfeinert hatte, daß diese Phononenfrequenzen bei den meisten ferroelektrischen Kristallen nicht exakt Null werden, sondern, wie bei  $\text{BaTiO}_3$  und  $\text{NaNO}_2$ , zwar in der Umgebung der Umwandlungstemperatur absinken, aber von Null verschieden bleiben („hard core“-Frequenz) [4–7].

Die experimentellen Befunde deuten darauf hin, daß zumindest einige der wichtigen ferroelektrischen Kristalle ein sog. Brownsches Untergitter besitzen [8]. In diesen Brownschen Untergittern können bestimmte Ionen zwei (z.B.  $\text{N}^{3+}$ -Ion in  $\text{NaNO}_2$  [9]) oder mehrere (z.B.  $\text{Ti}^{4+}$ -Ion in  $\text{BaTiO}_3$  [10]) gleichwertige Lagen einnehmen. Das Hin- und Herspringen des Ions zwischen äquivalenten Lagen führt zu einer Debye-Relaxation [11] (Dipol-Relaxation).

Diese Dipol-Relaxation koppelt in Ionenkristallen mit den ultrarotaktiven Schwingungen. Der Mechanismus der Phasenumwandlung von Ferroelektrika wird wesentlich bestimmt durch dieses gekoppelte System Phonon-Debye-Relaxation, wie insbesondere in [12–14] für optische Phononen in der Umgebung von  $\mathbf{k}=0$  gezeigt wurde.

Diese Ergebnisse legen die Vermutung nahe, daß nicht nur die Phononen im Zentrum der Brillouin-Zone, sondern auch außerhalb des Zentrums und am Rande der Brillouin-Zone stark mit den Relaxationen koppeln und daß auch diese gekoppelten Systeme den Mechanismus der Phasen-

Reprint requests to Prof. Dr. L. Merten, Fachbereich Physik, Physikalisches Institut, Universität Münster, Schloßplatz 7, D-4400 Münster (Westf.).

\* Dr. G. Borstel, Fachbereich 4 der Universität, Albrechtstraße 28, D-4500 Osnabrück.



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 digitized 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.

übergänge wesentlich mitbestimmen können. Diese Frage näher zu untersuchen, ist das Ziel der vorliegenden Arbeit.

Im vorliegenden ersten Teil wird die allgemeine Bewegungsgleichung für einen Ionenkristall mit einem Brownschen Untergitter hergeleitet. Bei dem jetzigen Stand der Experimente und der Theorie ist es nicht möglich, so komplexe Kristalle wie BaTiO<sub>3</sub> und NaNO<sub>2</sub> quantitativ zu behandeln, da insbesondere die numerischen Werte für die mikroskopischen Gitterparameter (Kraftkonstanten, effektive Ladungen u. a.) nicht vollständig bzw. zu unsicher sind. Deswegen werden die allgemeinen Bewegungsgleichungen in Teil II auf die einfachsten piezoelektrischen Kristalle, nämlich die Kristalle mit Zinkblendestruktur, angewandt. Diese einfachen Modellkristalle reichen aus, um die prinzipiellen Fragen des Einflusses des gekoppelten Systems Phonon-Debye-Relaxation auf die Phasenübergänge zu untersuchen.

## Gitterdynamik der Ionenkristalle mit Brownschem Untergitter

### 1. Bewegungsgleichung für Ionenkristalle

Da die Gitterbausteine in Ionenkristallen elektrisch geladen sind, treten bei Verrückungen der Ionen neben den mechanischen, insbesondere homöopolaren, Bindungskräften noch Coulomb-Kräfte auf. Der langreichweite Teil dieser Coulomb-Kräfte ruft ein makroskopisches Feld im Kristall hervor. Berücksichtigt man dieses makroskopische Feld in der Bewegungsgleichung und faßt den kurzreichweiten Anteil der Coulomb-Kräfte mit den mechanischen Kräften in dem Tensor  $\tilde{C}_{\alpha\beta}(gg'|\mathbf{k})$  zusammen, so erhält die Bewegungsgleichung die Form ([15], S. 258, Gl. (31.19))

$$\begin{aligned} \omega_j^2(\mathbf{k}) w_\alpha(g|\mathbf{k}, j) & \quad (1) \\ = \sum_{g'\beta} \tilde{C}_{\alpha\beta}(gg'|\mathbf{k}) w_\alpha(g|\mathbf{k}, j) - \frac{e_g}{(m_g)^{1/2}} E_\alpha. \end{aligned}$$

Hierin numerieren die  $g$  und  $g'$  die einzelnen Untergitter ( $g, g' = 1, 2, \dots, r$ , bei  $r$  Atomen in der Einheitszelle). Die griechischen Buchstaben stehen für die einzelnen Koordinaten und durchlaufen die Werte 1, 2, 3.  $j$  numeriert die Eigenlösungen der Dynamischen Matrix (das entspricht der Anzahl der Dispersionszweige,  $j = 1, 2, \dots, 3$ ). Die übrigen

Größen bedeuten:

- $\mathbf{k}$  Wellenvektor,
- $w$  Eigenvektoren (normierte Verrückungsvektoren),
- $\omega_j$  Eigenwerte (Frequenz),
- $e_g$  Elementarladung des  $g$ -ten Untergitters,
- $m_g$  Masse der Atome des  $g$ -ten Untergitters,
- $E$  makroskopisches Feld.

Für das makroskopische Feld gilt ([15], S. 257, Gl. (31.14)):

$$E_\alpha = -\frac{4\pi}{v_a} \sum_\beta \frac{k_\alpha k_\beta}{|\mathbf{k}|^2} \sum_{g'} \frac{e_{g'}}{(m_{g'})^{1/2}} w_\beta(g'|\mathbf{k}, j). \quad (2)$$

Zusätzlich zu den bereits definierten Größen ist  $v_a$  das Volumen der Elementarzelle und  $|\mathbf{k}|$  der Betrag des Wellenvektors  $\mathbf{k}$ . Berücksichtigt man noch, daß das Verrückungsdipolmoment  $\mathbf{p}(g)$  gegeben ist durch:

$$p_\beta(g) = \frac{e_g}{(m_g)^{1/2}} w_\beta(g|\mathbf{k}, j), \quad (3)$$

so kann man (2) auch in der Form

$$E_\alpha = -\frac{4\pi}{v_a} \sum_\beta \frac{k_\alpha k_\beta}{|\mathbf{k}|^2} \sum_{g'} p_\beta(g') \quad (2a)$$

schreiben.

Neben den mechanischen Kräften umfaßt der Tensor  $\tilde{C}_{\alpha\beta}(gg'|\mathbf{k})$  in (1) auch den kurzreichweiten Anteil der Coulomb-Kräfte [16]:

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{\alpha\beta}(gg'|\mathbf{k}) &= R_{\alpha\beta}(gg'|\mathbf{k}) + \delta_{gg'} \frac{e_g}{m_g} \sum_{g''} e_{g''} \\ &\cdot Q_{\alpha\beta}(gg''|0) - \frac{e_g e_{g'}}{(m_g m_{g'})^{1/2}} Q_{\alpha\beta}(g g'|\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (4)$$

mit

- $R_{\alpha\beta}(gg'|\mathbf{k})$  Tensor der Kräfte kurzer Reichweite,
- $Q_{\alpha\beta}(gg'|\mathbf{k})$  Lorentz-Tensor für  $\mathbf{k} \neq 0$ ,
- $Q_{\alpha\beta}(gg'|0)$  Lorentz-Tensor für  $\mathbf{k} = 0$ .

Faßt man die ersten beiden Terme in  $\tilde{C}_{\alpha\beta}(gg'|\mathbf{k})$  mit  $C_{\alpha\beta}(gg'|\mathbf{k})$  zusammen, so erhält man anstelle von Gleichung (1):

$$\begin{aligned} \omega_j^2(\mathbf{k}) w_\alpha(g|\mathbf{k}, j) &= \sum_{g'\beta} C_{\alpha\beta}(gg'|\mathbf{k}) \cdot w_\beta(g'|\mathbf{k}, j) - \frac{e_g}{(m_g)^{1/2}} \cdot \\ &\cdot \left[ E_\alpha + \sum_{g'\beta} \frac{e_{g'}}{(m_{g'})^{1/2}} Q_{\alpha\beta}(g g'|\mathbf{k}) \cdot w_\beta(g'|\mathbf{k}, j) \right]. \quad (5) \end{aligned}$$

Für die eckige Klammer kann man mit Hilfe der Lorentz-Beziehung ([16], S. 210, Gl. (6.2.51))

$$F_\alpha(g) = E_\alpha + \sum_{g'\beta} \frac{e_{g'}}{(m_{g'})^{1/2}} \cdot Q_{\alpha\beta}(g g' | \mathbf{k}) \cdot w_\beta(g' | \mathbf{k}, j) \quad (6)$$

in der Bewegungsgleichung (5) das lokale Feld  $F_\alpha(g)$  einführen:

$$\begin{aligned} \omega_j^2(\mathbf{k}) w_\alpha(g | \mathbf{k}, j) & \quad (7) \\ &= \sum_{g'\beta} C_{\alpha\beta}(g g' | \mathbf{k}) \cdot w_\beta(g' | \mathbf{k}, j) - \frac{e_g}{(m_g)^{1/2}} F_\alpha(g). \end{aligned}$$

Es erweist sich als zweckmäßig, die Bewegungsgleichung in dieser Form im folgenden zu benutzen. Kennt man in dem jeweiligen speziellen Fall das lokale Feld  $F_\alpha(g)$ , so kann man nach (7) die entsprechende Bewegungsgleichung aufstellen. Die Berechnung des lokalen Feldes lässt sich noch vereinfachen, wenn man Gl. (2) in der Lorentz-Beziehung (6) berücksichtigt:

$$\begin{aligned} F_\alpha(g) &= \sum_{g'\beta} \frac{e_{g'}}{(m_{g'})^{1/2}} \cdot \\ &\cdot \left[ -\frac{4\pi}{v_a} \frac{k_\alpha k_\beta}{|\mathbf{k}|^2} + Q_{\alpha\beta}(g g' | \mathbf{k}) \right] \cdot w_\beta(g' | \mathbf{k}, j). \end{aligned} \quad (8)$$

Mit der Abkürzung

$$Q_{\alpha\beta}^S(g g' | \mathbf{k}) = Q_{\alpha\beta}(g g' | \mathbf{k}) - \frac{4\pi}{v_a} \frac{k_\alpha k_\beta}{|\mathbf{k}|^2} \quad (9)$$

und (3) erhält man schließlich

$$\begin{aligned} F_\alpha(g) &= \sum_{g'\beta} Q_{\alpha\beta}^S(g g' | \mathbf{k}) \frac{e_{g'}}{(m_{g'})^{1/2}} w_\beta(g' | \mathbf{k}, j) \\ &= \sum_{g'\beta} Q_{\alpha\beta}^S(g g' | \mathbf{k}) p_\beta(g'). \end{aligned} \quad (10)$$

Hierbei gelten für die  $Q_{\alpha\beta}^S(g g' | \mathbf{k})$  dieselben Symmetrieverelationen wie für die  $Q_{\alpha\beta}(g g' | \mathbf{k})$  ([15], S. 254), da der Zusatzterm reell, symmetrisch in  $\alpha$  und  $\beta$  und von  $g$  und  $g'$  unabhängig ist. Mit Hilfe von (10) kann man das lokale Feld berechnen, falls man die Dipolmomente  $p_\beta(g)$  der einzelnen Untergitter kennt.

## 2. Modell eines Ionenkristalles mit Brownschem Untergitter (Debye-Relaxation)

In einem kubischen Gitter seien abwechselnd positive und negative Ionenkomplexe angeordnet. Dabei habe ein Ion des negativen Ionenkomplexes die Möglichkeit verschiedene, gleichwertige Lagen anzunehmen. Es befindet sich also in einem Poten-

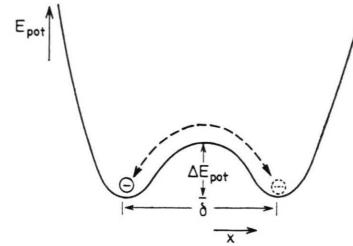


Abb. 1. Teilchen in einem Doppelpotential.

tial von der in Abb. 1 gezeigten Form (Doppelpotential).

Das Teilchen muß, um von der ursprünglichen Lage in eine um  $\delta$  entfernte äquivalente Lage zu gelangen, eine Potentialschwelle  $\Delta E_{\text{pot}}$  (Aktivierungsenergie) überwinden. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen einen solchen Übergang macht, wird durch

$$\tau_d^{-1} = 2\tau_0^{-1} \exp\{-\Delta E_{\text{pot}}/\varkappa T\} \quad (11)$$

gegeben. Hier ist  $\tau_d$  die Relaxationszeit,  $T$  die Temperatur und  $\varkappa$  die Boltzmann-Konstante (Debye-Relaxation) [11, 17]. Ein solcher Relaxationsprozeß eines Brownschen Teilchens ist mit einem Dipolmoment  $\mu$  verknüpft [17–19]. Die negativen Ionenkomplexe, in denen sich das Doppelpotential befindet, bilden das Brownsche Untergitter des Modellkristalles.

Die Ionenkomplexe des Modellgitters sind als starr gegenüber den äußeren mechanischen Kräften zwischen den beiden Untergittern angenommen. Insbesondere soll das Hin- und Herspringen des Ions im Doppelpotential von diesen mechanischen Kräften unbeeinflußt bleiben. Diese Voraussetzung ist z. B. für die sog. Librationen in Molekülkristallen gut erfüllt [24].

Das Brownsche Untergitter enthält neben dem Verrückungsdipolmoment noch ein zusätzliches Dipolmoment, das seine Ursache in den Dipolmomenten der Doppelpotentiale hat. In linearer Näherung erhält man für dieses Debye-Mason-Dipolmoment  $\mathbf{p}^D(g)$  [12]:

$$\mathbf{p}^D(g) = \frac{\mathbf{B} \cdot \mathbf{F}(g)}{1 + i \omega \tau_d}. \quad (12)$$

Hierbei enthält  $\mathbf{B}$  Größen, die das Doppelpotential und die damit verbundene temperaturabhängige Bewegung beschreiben [12]:

$$B = v_a N \mu^2 (\varkappa T)^{-1}, \quad (13)$$

wobei  $N$  die Zahl der springenden Teilchen pro Volumeneinheit ist. Nur durch dieses Debye-Mason-Dipolmoment wird die Dipol-Relaxation (Debye-Relaxation) in Ionenkristallen an die ultra-rotaktiven Schwingungen gekoppelt [12].

Das kubische Modellgitter hat also zwei Untergitter. Das eine ( $g=1$ ) besteht aus positiven Ionenkomplexen. Es habe die effektive Ladung  $e_1=e$ . Das andere ( $g=2$ ) (Brownsches Untergitter) setzt sich aus negativen Ionenkomplexen zusammen, in denen ein Ion die Möglichkeit habe, verschiedene, gleichwertige Lagen anzunehmen. Damit das Gesamtgitter neutral ist ( $\sum_g e_g = 0$ ), gilt:  $e_2 = -e$ . Das Debye-Mason-Dipolmoment  $\mathbf{p}^D(2)$  tritt additiv zum Verrückungsdiopolmoment  $\mathbf{p}(2)$  des Untergitters 2 hinzu und ändert das Dipolmoment zu:

$$\mathbf{p}^N(2) = \mathbf{p}(2) + \mathbf{p}^D(2). \quad (14)$$

Im Untergitter 1 existiert wie bisher nur ein Verrückungsdiopolmoment  $\mathbf{p}(1)$ . Nach (3) gilt für das Verrückungsdiopolmoment allgemein:

$$p_\alpha(g) = \frac{e_g}{(m_g)^{1/2}} w_\alpha(g | \mathbf{k}, j). \quad (15)$$

An die Stelle des ursprünglichen Dipolmomentes  $\mathbf{p}(2)$  tritt also überall das durch das Debye-Mason-Dipolmoment veränderte Dipolmoment  $\mathbf{p}^N(2)$ . Da das lokale Feld vom jeweiligen Dipolmoment abhängt (vgl. (10)), tritt auch hier eine Veränderung auf. Das gleiche gilt auch für die Bewegungsgleichung (7). Diese neuen Beziehungen sollen im folgenden hergeleitet werden. Um die Bewegungsgleichung für einen Ionenkristall mit einem Brownschen Untergitter aufzustellen, muß man das lokale Feld  $\mathbf{F}(g)$  kennen.

### 3. Lokales Feld eines Ionenkristalles mit Brownschem Untergitter

Um einen geschlossenen Ausdruck für das lokale Feld zu erhalten, ist es sinnvoll, zunächst die lokalen Felder für die beiden Untergitter getrennt zu betrachten. Nach (10), (14) und (12) gilt:

$$\begin{aligned} F_\alpha(1) &= \sum_\beta Q_{\alpha\beta}^S(11 | \mathbf{k}) \frac{e_1}{(m_1)^{1/2}} w_\beta(1 | \mathbf{k}, j) + \sum_\beta Q_{\alpha\beta}^S(12 | \mathbf{k}) \frac{e_2}{(m_2)^{1/2}} w_\beta(2 | \mathbf{k}, j) \\ &\quad + \frac{B}{1 + i \omega \tau_d} \sum_\beta Q_{\alpha\beta}^S(12 | \mathbf{k}) F_\beta(2) \end{aligned} \quad (16a)$$

und

$$\begin{aligned} F_\alpha(2) &= \sum_\beta Q_{\alpha\beta}^S(21 | \mathbf{k}) \frac{e_1}{(m_1)^{1/2}} w_\beta(1 | \mathbf{k}, j) + \sum_\beta Q_{\alpha\beta}^S(22 | \mathbf{k}) \frac{e_2}{(m_2)^{1/2}} w_\beta(2 | \mathbf{k}, j) \\ &\quad + \frac{B}{1 + i \omega \tau_d} \sum_\beta Q_{\alpha\beta}^S(22 | \mathbf{k}) F_\beta(2). \end{aligned} \quad (16b)$$

Diese beiden Gleichungen unterscheiden sich von denjenigen ohne Debye-Mason-Dipolmoment durch den jeweils letzten Summanden. In diese gehen auch nur die Größen  $B$  und  $\tau_d$  ein, die für das Debye-Mason-Dipolmoment charakteristisch sind. Durch diese Summanden werden die Gl. (16a) und (16b) miteinander verknüpft. Die lokalen Felder der beiden Untergitter sind nicht mehr voneinander unabhängig.

Faßt man in (16b)  $F_\alpha(2)$  und  $F_\beta(2)$  zusammen, so erhält man:

$$\frac{1}{1 + i \omega \tau_d} \sum_\beta [(1 + i \omega \tau_d) \delta_{\alpha\beta} - B Q_{\alpha\beta}^S(22 | \mathbf{k})] F_\beta(2) = \sum_{g'\beta} Q_{\alpha\beta}^S(2g' | \mathbf{k}) \frac{e_{g'}}{(m_{g'})^{1/2}} w_\beta(g' | \mathbf{k}, j) \quad (17)$$

oder

$$F_\alpha(2) = (1 + i \omega \tau_d) \left[ \sum_{g'\beta\gamma} L_{\alpha\gamma} Q_{\gamma\beta}^S(2g' | \mathbf{k}) \frac{e_{g'}}{(m_{g'})^{1/2}} w_\beta(g' | \mathbf{k}, j) \right]. \quad (18)$$

Dabei wurde mit der Matrix  $L_{\alpha\gamma}$  multipliziert und über  $\gamma$  summiert.  $L_{\alpha\gamma}$  ist die inverse Matrix zu der symmetrischen Matrix, mit der  $F_\beta(2)$  in (17) multipliziert wird (eckige Klammer in (17)). Es gilt also:

$$\sum_\gamma L_{\alpha\gamma} [\delta_{\gamma\beta} (1 + i \omega \tau_d) - B Q_{\gamma\beta}^S(22 | \mathbf{k})] = \delta_{\alpha\beta}. \quad (19)$$

Setzt man (18) in (16a) ein, so ergibt sich für  $F_\alpha(1)$ :

$$F_\alpha(1) = \sum_{g'\beta} Q_{\alpha\beta}^S(1g'|\mathbf{k}) \frac{e_{g'}}{(m_{g'})^{1/2}} w_\beta(g'|\mathbf{k}, j) + B \sum_{\delta\gamma} Q_{\alpha\delta}^S(12|\mathbf{k}) L_{\delta\gamma} \sum_{g'\beta} Q_{\gamma\beta}^S(2g'|\mathbf{k}) \frac{e_{g'}}{(m_{g'})^{1/2}} w_\beta(g'|\mathbf{k}, j). \quad (20)$$

Schreibt man  $F_\alpha(2)$  aus (18) in der Form

$$\begin{aligned} F_\alpha(2) &= \sum_{g'\beta} Q_{\alpha\beta}^S(2g'|\mathbf{k}) \frac{e_{g'}}{(m_{g'})^{1/2}} w_\beta(g'|\mathbf{k}, j) \\ &\quad + \sum_\gamma [(1 + i \omega \tau_d) L_{\alpha\gamma} - \delta_{\alpha\beta}] \sum_{g'\beta} Q_{\gamma\beta}^S(2g'|\mathbf{k}) \frac{e_{g'}}{(m_{g'})^{1/2}} w_\beta(g'|\mathbf{k}, j), \end{aligned} \quad (21)$$

so kann man die eckige Klammer im letzten Summanden mit Hilfe von

$$L_{\alpha\beta}(1 + i \omega \tau_d) - \delta_{\alpha\beta} = B \sum_\gamma L_{\alpha\gamma} Q_{\gamma\beta}^S(22|\mathbf{k}) = B \sum_\gamma Q_{\gamma\beta}^S(22|\mathbf{k}) L_{\gamma\beta} = B \sum_\gamma Q_{\alpha\gamma}^S(22|\mathbf{k}) L_{\gamma\beta} \quad (22)$$

(wegen (19) und der Symmetrie von  $Q_{\alpha\beta}^S(22|\mathbf{k})$  und  $L_{\alpha\beta}$ ) so umwandeln, daß  $F_\alpha(2)$  dieselbe Form wie  $F_\alpha(1)$  (in (20)) hat:

$$F_\alpha(2) = \sum_{g'\beta} Q_{\alpha\beta}^S(2g'|\mathbf{k}) \frac{e_{g'}}{(m_{g'})^{1/2}} w_\beta(g'|\mathbf{k}, j) + B \sum_{\delta\gamma} Q_{\alpha\delta}^S(22|\mathbf{k}) L_{\delta\gamma} \sum_{g'\beta} Q_{\gamma\beta}^S(2g'|\mathbf{k}) \frac{e_{g'}}{(m_{g'})^{1/2}} w_\beta(g'|\mathbf{k}, j). \quad (23)$$

Man erhält dann eine verallgemeinerte Lösung für das lokale Feld  $\mathbf{F}(g)$  ( $g = 1, 2$ ):

$$F_\alpha(g) = \sum_{g'\beta} Q_{\alpha\beta}^S(gg'|\mathbf{k}) \frac{e_{g'}}{(m_{g'})^{1/2}} w_\beta(g'|\mathbf{k}, j) + B \sum_{\delta\gamma} Q_{\alpha\delta}^S(g2|\mathbf{k}) L_{\delta\gamma} \sum_{g'\beta} Q_{\gamma\beta}^S(2g'|\mathbf{k}) \frac{e_{g'}}{(m_{g'})^{1/2}} w_\beta(g'|\mathbf{k}, j). \quad (24)$$

Die hier hergeleitete Gleichung für das lokale Feld gilt allgemein für einen Ionenkristall mit beliebig vielen Untergittern ( $g = 1, 2, \dots$ ), wobei eines der Untergitter (z.B. das Untergitter 2) vom Brownschen Typ ist. Für Kristalle mit mehreren Brownschen Untergittern läßt sich die Gleichung für das lokale Feld nicht mehr auf eine so einfache und übersichtliche Form bringen, da im allgemeinen Fall ein inhomogenes Gleichungssystem für die  $F_\alpha(g)$  zu lösen ist.

#### 4. Bewegungsgleichung eines Ionenkristalles mit Brownschem Untergitter

Setzt man nun in der Bewegungsgleichung (7) den Ausdruck (24) für das lokale Feld  $F_\alpha(g)$  ein, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \omega_j^2(\mathbf{k}) w_\alpha(g|\mathbf{k}, j) &= \sum_{g'\beta} C_{\alpha\beta}(gg'|\mathbf{k}) w_\beta(g'|\mathbf{k}, j) - \frac{e_g}{(m_g)^{1/2}} \sum_{g'\beta} Q_{\alpha\beta}^S(gg'|\mathbf{k}) \frac{e_{g'}}{(m_{g'})^{1/2}} w_\beta(g'|\mathbf{k}, j) \\ &\quad - \frac{e_g}{(m_g)^{1/2}} B \sum_{g'\delta\gamma\beta} Q_{\alpha\delta}^S(g2|\mathbf{k}) L_{\delta\gamma} Q_{\gamma\beta}^S(2g'|\mathbf{k}) \frac{e_{g'}}{(m_{g'})^{1/2}} w_\beta(g'|\mathbf{k}, j) \end{aligned} \quad (25)$$

oder nach Ausklammerung der Eigenvektoren  $w_\beta(g'|\mathbf{k}, j)$ :

$$\begin{aligned} \omega_j^2(\mathbf{k}) w_\alpha(g|\mathbf{k}, j) &= \sum_{g'\beta} \left\{ C_{\alpha\beta}(gg'|\mathbf{k}) - \frac{e_g e_{g'}}{(m_g m_{g'})^{1/2}} Q_{\alpha\beta}^S(gg'|\mathbf{k}) \right. \\ &\quad \left. - \frac{e_g e_{g'} B}{(m_g m_{g'})^{1/2}} \sum_{\delta\gamma} Q_{\alpha\delta}^S(g2|\mathbf{k}) L_{\delta\gamma} Q_{\gamma\beta}^S(2g'|\mathbf{k}) \right\} w_\beta(g'|\mathbf{k}, j). \end{aligned} \quad (26)$$

Für die spätere Anwendung auf das Zinkblendegitter ist es sinnvoll, diese Gleichung unter Einführung von

$$v_\alpha(\mathbf{k}, j) = (m_{g'})^{-1/2} w_\alpha(g'|\mathbf{k}, j) \quad (27)$$

umzuformen in

$$\begin{aligned} m_g \omega_j^2(\mathbf{k}) v_\alpha(\mathbf{k}, j) &= \sum_{g' \beta} \{(m_g m_{g'})^{1/2} C_{\alpha \beta}(g g' | \mathbf{k}) - e_g e_{g'} Q_{\alpha \beta}^S(g g' | \mathbf{k}) \\ &\quad - B e_g e_{g'} \sum_{\delta \gamma} Q_{\alpha \delta}^S(g 2 | \mathbf{k}) L_{\delta \gamma} Q_{\gamma \beta}^S(2 g' | \mathbf{k})\} v_\beta(\mathbf{k}, j). \end{aligned} \quad (28)$$

Führt man die Größen

$$C_{\alpha \beta}^N(g g' | \mathbf{k}) = (m_g m_{g'})^{1/2} C_{\alpha \beta}(g g' | \mathbf{k}) \quad (29a)$$

und

$$C_{\alpha \beta}^C(g g' | \mathbf{k}) = \frac{4\pi}{v_a} \frac{k_\alpha k_\beta}{|\mathbf{k}|^2} - Q_{\alpha \beta}(gg' | \mathbf{k}) = -Q_{\alpha \beta}^S(g g' | \mathbf{k}) \quad (29b)$$

ein, so erhält man schließlich die Bewegungsgleichung (26) in der Form:

$$\begin{aligned} m_g \omega_j^2(\mathbf{k}) v_\alpha(\mathbf{k}, j) &= \sum_{g' \beta} [C_{\alpha \beta}^N(g g' | \mathbf{k}) + e_g e_{g'} C_{\alpha \beta}^C(g g' | \mathbf{k}) \\ &\quad - B e_g e_{g'} \sum_{\delta \gamma} C_{\alpha \delta}^C(g 2 | \mathbf{k}) L_{\delta \gamma} C_{\gamma \beta}^C(2 g' | \mathbf{k})] v_\beta(\mathbf{k}, j). \end{aligned} \quad (30)$$

Zum Schluß dieses Abschnittes soll die Bewegungsgleichung (25) noch mit der allgemeinen Bewegungsgleichung für Ionenkristalle (1) verglichen werden. Dazu wird in (25) nach Gl. (2) und (9) wieder das makroskopische Feld  $E_\alpha$  eingeführt. Man erhält dann:

$$\begin{aligned} \omega_j^2(\mathbf{k}) w_\alpha(g | \mathbf{k}, j) &= \sum_{g' \beta} C_{\alpha \beta}(g g' | \mathbf{k}) w_\beta(g' | \mathbf{k}, j) - \frac{e_g}{(m_g)^{1/2}} \sum_{g' \beta} Q_{\alpha \beta}(g g' | \mathbf{k}) \frac{e_{g'}}{(m_{g'})^{1/2}} w_\beta(g' | \mathbf{k}, j) \\ &\quad - \frac{e_g}{(m_g)^{1/2}} E_\alpha - B \frac{e_g}{(m_g)^{1/2}} \sum_{\delta \gamma} Q_{\alpha \delta}^S(g 2 | \mathbf{k}) L_{\delta \gamma} \left\{ E_\gamma + \sum_{g' \beta} Q_{\gamma \beta}(2 g' | \mathbf{k}) \frac{e_{g'}}{(m_{g'})^{1/2}} w_\beta(g' | \mathbf{k}, j) \right\}. \end{aligned} \quad (31)$$

Faßt man nun die Glieder, die von  $E_\alpha$  bzw.  $w_\beta(g' | \mathbf{k}, j)$  abhängig sind, in jeweils einen Summanden zusammen und beachtet noch (4), so erhält man schließlich:

$$\begin{aligned} \omega_j^2(\mathbf{k}) w_\alpha(g | \mathbf{k}, j) &= \sum_{g' \beta} \left\{ \tilde{C}_{\alpha \beta}(g g' | \mathbf{k}) - \frac{e_g e_{g'}}{(m_g m_{g'})^{1/2}} B \sum_{\gamma \delta} Q_{\alpha \delta}^S(g 2 | \mathbf{k}) L_{\delta \gamma} Q_{\gamma \beta}(2 g' | \mathbf{k}) \right\} w_\beta(g' | \mathbf{k}, j) \\ &\quad - \frac{e_g}{(m_g)^{1/2}} \sum_\gamma \{ \delta_{\alpha \gamma} + B \sum_\delta Q_{\alpha \delta}^S(g 2 | \mathbf{k}) L_{\delta \gamma} \} E_\gamma. \end{aligned} \quad (32)$$

Hier hat  $\tilde{C}_{\alpha \beta}(gg' | \mathbf{k})$  dieselbe Bedeutung wie in Gleichung (4). Beim Übergang zu Ionenkristallen ohne Doppelpotential ( $B=0$ ) werden alle Glieder, die durch  $B$  und  $L_{\delta \gamma}$  von der Temperatur und der Relaxationszeit  $\tau_d$  abhängen, Null, und man erhält wieder die Bewegungsgleichung (1) für einfache Ionenkristalle.

##### 5. Makroskopische Polarisation eines Ionenkristalles mit Brownschem Untergitter

Da die makroskopische Polarisation als die durch das Volumen der Elementarzelle dividierte Summe der Dipolmomente  $p_\alpha^N(g)$  der einzelnen Untergitter definiert ist ([16], Seite 207, Gl. 6.2.33)

$$P_\alpha = \frac{1}{v_a} \sum_g p_\alpha^N(g) \quad (33)$$

und diese Dipolmomente sich für das beschriebene Modellgitter ändern, ändert sich auch damit die makroskopische Polarisation  $P_\alpha$ . Für die Dipol-

momente der beiden Untergitter gilt nach Gl. (14) und (15):

$$\begin{aligned} p_\alpha^N(1) &= p_\alpha(1) \quad \text{und} \\ p_\alpha^N(2) &= p_\alpha(2) + p_\alpha^D(2), \end{aligned} \quad (34)$$

$$\text{mit } p_\alpha(g) = \frac{e_g}{(m_g)^{1/2}} w_\alpha(g | \mathbf{k}, j). \quad (35)$$

Setzt man (34) und (35) in (33) unter Berücksichtigung von (12) ein, so ergibt sich für die makroskopische Polarisation:

$$P_\alpha = \frac{1}{v_a} \sum_g \frac{e_g}{(m_g)^{1/2}} w_\alpha(g | \mathbf{k}, j) + \frac{1}{v_a} \frac{B F_\alpha(2)}{1 + i \omega \tau_d}. \quad (36)$$

Ersetzt man  $F_\alpha(2)$  durch Gl. (18), so folgt:

$$P_\alpha = \frac{1}{v_a} \sum_g \frac{e_g}{(m_g)^{1/2}} w_\alpha(g|k, j) + \frac{1}{v_a} B \sum_{g\gamma\beta} L_{\alpha\gamma} Q_{\gamma\beta}^S(2g|k) \frac{e_g}{(m_g)^{1/2}} w_\beta(g|k, j) \quad (37)$$

oder

$$P_\alpha = \frac{1}{v_a} \sum_{g\beta} \frac{e_g}{(m_g)^{1/2}} \{ \delta_{\alpha\beta} + B \sum_\gamma L_{\alpha\gamma} Q_{\gamma\beta}^S(2g|k) \} w_\beta(g|k, j). \quad (38)$$

Vergleicht man die Vorfaktoren von  $w_\beta(g|k, j)$  in (38) und von  $E_\gamma$  in (32), so sieht man, daß sie bis auf die Reihenfolge von  $L_{\alpha\gamma}$  und  $Q_{\gamma\beta}^S(2g|k)$  im zweiten Term übereinstimmen. Das bedeutet aber nichts anderes, als daß der Tensor, der vor  $w_\beta(g|k, j)$  steht (in (38)), zu dem, der vor  $E_\gamma$  (in (32)) steht, transponiert ist [19]. Zusätzlich hängt die makroskopische Polarisation jetzt über das Debye-Mason-Dipolmoment explizit vom makroskopischen Feld  $\mathbf{E}$  ab. Ersetzt man nämlich  $Q_{\gamma\beta}^S(2g|k)$  mit Hilfe der Definitionsgleichung (9) und führt nach (2) das makroskopische Feld  $E$ , ein, so folgt:

$$\begin{aligned} P_\alpha &= \frac{1}{v_a} \sum_{g\beta} \frac{e_g}{(m_g)^{1/2}} \\ &\cdot \{ \delta_{\alpha\beta} + B \sum_\gamma L_{\alpha\gamma} Q_{\gamma\beta}(2g|k) \} w_\beta(g|k, j) \\ &+ \frac{1}{v_a} B \sum_\gamma L_{\alpha\gamma} E_\gamma. \end{aligned} \quad (39)$$

Diese Abhängigkeit tritt in Ionenkristallen ohne Brownsches Untergitter ( $B=0$ ) nicht auf, wenn man wie hier die elektronische Polarisation vernachlässigt. Über  $B$  wird die makroskopische Polarisation auch temperaturabhängig.

Auch hier kann man wieder wie bei der Bewegungsgleichung auf beliebig viele Untergitter verallgemeinern, wobei jedoch nur eines vom Brownschen Typ sein soll. Den Fall ohne ein solches Untergitter erhält man wieder, wenn man  $B$  gleich Null setzt.

Bis hierher sind die abgeleiteten Gleichungen allgemeingültig. Um eine quantitative Aussage über das Verhalten des Kristalles machen zu können, muß man die in den Gln. (32) und (38) auftretenden mikroskopischen Größen kennen. Eine geschlossene Darstellung in einfacher algebraischer Form ist aber auch dann nur für Richtungen hoher Symmetrie, z.B. die (010)-Richtung, möglich.

Dies wird im Teil II im einzelnen dargestellt.

- [1] W. Cochran, Adv. Phys. **9**, 387 (1960); W. Cochran, Adv. Phys. **10**, 401 (1961); W. Cochran, Adv. Phys. **18**, 157 (1969).
- [2] R. A. Cowley, Proc. Roy. Soc. A **268**, 109 (1962); R. A. Cowley, Proc. Roy. Soc. A **268**, 121 (1962).
- [3] J. F. Scott, Rev. Mod. Phys. **46**, 83 (1974).
- [4] C. M. Hartwig, E. Wiener-Avenar u. S. P. S. Porto, Phys. Rev. **B5**, 79 (1972).
- [5] P. da R. Andrade, A. P. Prasad Rao, R. S. Katiyar u. S. P. S. Porto, Solid State Commun. **12**, 847 (1973).
- [6] P. da R. Andrade u. S. P. S. Porto, Solid State Commun. **13**, 1249 (1973). P. da R. Andrade u. S. P. S. Porto, Solid State, Commun. **14**, 547 (1974).
- [7] A. Scalabrin, A. S. Chaves, D. S. Shim u. S. P. S. Porto, phys. stat. sol. (b) **79**, 731 (1977).
- [8] P. da R. Andrade u. S. P. S. Porto, Ann. Rev. Mater. Sci. Vol. IV 187 (1974).
- [9] S. Sawada, S. Namura, S. Fujii u. I. Yoshida, Phys. Rev. Lett. **1**, 320 (1958).
- [10] W. P. Mason u. B. T. Matthias, Phys. Rev. **74**, 1622 (1948).
- [11] P. Debye, Polare Molecules, New York; Cham. Cat. Co. (1929).
- [12] L. Merten u. P. da R. Andrade, phys. stat. sol. (b) **62**, 641 (1974).
- [13] P. da R. Andrade, G. Borstel u. L. Merten, phys. stat. sol. (b) **67**, 129 (1975).
- [14] G. Borstel, P. da R. Andrade u. L. Merten, phys. stat. sol. (b) **70**, 641 (1975).
- [15] M. Born u. K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon Press, Oxford 1954 (Ausgabe 1966).
- [16] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss u. I. P. Ipatova, Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation. Academic Press, New York 1971, Second Edition.
- [17] A. H. Kramers, Physica **7**, 284 (1940).
- [18] A. Einstein, Ann. Phys. **17**, 549 (1905).
- [19] W. P. Mason, Phys. Rev. **72**, 854 (1947).
- [20] B. Schrader, Das Schwingungsspektrum von Molekülkristallen — Grundlagen und Aussagen, Habilitations-schrift, Münster 1968.