

RAMANINTENSITÄTEN DER PHONON-POLARITONEN VON  $\text{LiNbO}_3$

Inaugural-Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
des  
Fachbereichs Physik  
der  
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von  
Michael Nippus  
aus  
Rosenheim

## Die Materia des Philosophischen Steins. /116/

Es ist ein Ding (versteh mich frey.)  
Vnd seind jhr doch zwey/vnd auch drey.  
Vnd diese alle seind nur eins:  
Verstehstus nicht/so triffstu keins.  
Nicht thewer ist der einig Drach/  
Dann er ist trág/verliehrt sein Krafft.  
Jedoch thut dieser innen habn/  
Des Königs Brunn vnd reiche gabn.  
Zween Mercurii seind: geschwind  
Flüchtig vnd Fix zusammen bind:  
Es ist ein Seel/ein Leib/ein Geist:  
Dahin Kunst vnd Natur dich weist.

### XIII. Figur.



1. Berichterstatter: Dr. Dr. habil. R. Claus

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Walther

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juli 1977

## INHALTSVERZEICHNIS

1	<u>Einleitung</u>	Seite 1
2	<u>Dispersionseffekte polarer optischer Wellen in einachsigen Kristallen</u>	2
2.1	Grundgleichungen der Polaritonentheorie	2
2.2	Polaritonen in einachsigen Kristallen	9
2.3	Beobachtung von Phonon-Polaritonen durch Raman- streuexperimente	13
2.4	Streuintensitäten der Phonon-Polaritonen	16
3	<u>Experimente zur Polaritonentheorie am <math>\text{LiNbO}_3</math></u>	21
3.1	Bestimmung der Frequenzen und Streuintensitäten der langwelligen optischen Phononen	21
3.2	Experimentelle Anordnung für Rückwärtsstreuung	27
3.3	Auswertung der Ramanspektren	31
3.41	Ergebnisse	36
3.42	Bestimmung der Vorzeichen der Ramantensorelemente	39
3.5	Phononenspektren von $\text{LiNbO}_3$ bei 80 K	45
3.6	Experimentelle Anordnung für nahe Vorwärtsstreuung	52
3.7	$\nu(k)$ -Diagramme, bzw. Verifizierung der Polarito- nendispersionsrelationen	60
3.8	Streuintensitäten und Dämpfungen: $\chi(\nu)$ - bzw. $2\Gamma(\nu)$ -Diagramme von $\text{LiNbO}_3$	64
3.81	Polaritonen der Rasse $A_1$	66
3.82	Polaritonen der Rasse E	85
3.9	Zusammenhang der Dämpfung von Phononen und Po- laritonen in $\text{LiNbO}_3$	101
3.91	$A_1$ -Polaritonen	102
3.92	E-Polaritonen	104
4	<u>Zeitliche und örtliche Änderungen der Ramaninten- sitäten der Phonon-Polaritonen von <math>\text{LiNbO}_3</math></u>	106
4.1	Einführung	106
4.2	Experimente zur Bestimmung der zeitlichen und örtlichen Abhängigkeiten der Ramanintensitäten	106
4.3	Experimente zur Bestimmung der Zeitabhängigkeit der Geometrie des Ramanstreucentrums	111
4.4	Zusammenhang zwischen der zeitlichen Verformung des Ramanstreucentrums und den Ramanintensitäten	115

4.5	Zeitliche Abhängigkeit der Polaritonenintensitäten	121
4.6	Zusammenfassung der beobachteten zeitlichen Intensitätsänderungen	125
4.7	Lichtinduzierte Änderung des Brechungsindex bei ferroelektrischen Kristallen: "Optical Damage"	126
4.8	Modell für die lichtinduzierte Änderung des Brechungsindex nach Chen und Johnston	127
4.9	Die Form des Ramanstreucentrums in $\text{LiNbO}_3$ nach Ausbildung eines radialsymmetrischen Brechungsindexgradienten	130
5	<u>Zusammenfassung</u>	138
	Anerkennung, Lebenslauf	140
	<u>Literaturverzeichnis</u>	141
	<u>Anhang: Datensammlung physikalischer Eigenschaften von <math>\text{LiNbO}_3</math></u>	146

#### Abkürzungen in den Abbildungsbeschreibungen

s	spektrale Spaltbreite in $\text{cm}^{-1}$
S	integrierte Streuintensität
$I_0$	Peakintensität
$R_m$	maximale Zählrate in cps
RC	Zeitkonstante in sec
v	Scangeschwindigkeit in $\text{cm}^{-1}/\text{min}$
$\varphi$	Streuwinkel im Kristall
$\zeta$	Divergenz des beobachteten Streulichts
$t_{\text{PM}}$	Temperatur des Photomultipliers
$P_L$	Laserleistung in mW
K1,2	Kristall Nr.1 und 2
i	Streudreieck liegt in der optisch isotropen Ebene
a	" " " " " anisotropen "
$\nu$	Ramanverschiebung in $\text{cm}^{-1}$
R	Rückstreuphonon
f	Brennweite der verwendeten Linsen in cm

## 1 Einleitung

Die nichtlinearen optischen Eigenschaften von kristallinem  $\text{LiNbO}_3$  werden seit einigen Jahren technisch verwendet wie etwa bei Laserfrequenzverdopplern und in parametrischen Oszillatoren. Der Kristall wurde daher mehrfach in theoretischen Arbeiten als Modell für numerische Berechnungen derartiger optischer Eigenschaften herangezogen. In neuerer Zeit zeigte sich jedoch, daß die für die meisten dieser Rechnungen zugrundegelegten experimentellen Meßergebnisse älterer Arbeiten, wie etwa die von Kaminow und Johnston /34/, Schaufele und Weber /40/ und Barker und Loudon /36/, dringend einer Korrektur bedurften. So wurde von Claus, Borstel, Wiesendanger und Steffan 1972 /35/ eine vollständige Zuordnung aller polarer Phononen aufgrund von Richtungsdispersionsmessungen im Ramaneffekt bestimmt. Die Meßdaten bezüglich relativer Streuintensitäten der langwelligen Phononen aus den älteren Arbeiten sind daher ebenfalls dringend korrekturbedürftig. Bisläng sind jedoch keine derartigen Messungen veröffentlicht worden. Die vorliegende Arbeit will diese Lücke schließen.

Über die Kopplung von polaren Gitterschwingungen mit elektromagnetischen Wellen, "Phonon-Polaritonen", sind eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht worden. Einen neuesten Überblick über diese Phänomene geben Claus, Merten, und Brandmüller /32/. Darin ist auch eine Theorie zur Berechnung der relativen Streuintensitäten der Polaritonen von kubischen und einachsigen Kristallen enthalten. Da systematische Intensitätsmessungen an Polaritonen für Wellenvektoren  $k < 30000 \text{ cm}^{-1}$  bis heute sehr selten /107/ durchgeführt wurden, sollen in dieser Arbeit erstmals detaillierte Experimente zur Verifizierung der in /32/ zusammengefaßten Theorien vorgelegt werden, und zwar sowohl bezüglich der Dispersionsrelationen  $\omega(\vec{k})$  als auch bezüglich der Streuintensitäten in Abhängigkeit von  $k$ , bzw.  $\omega$ . Die experimentelle Anordnung für die Ramanmessungen wurde besonders hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Intensitäten und der Auflösung der Polaritonenspektren verbessert.

## 2. Dispersionseffekte polarer optischer Wellen in einachsigen Kristallen

### 2.1 Grundgleichungen der PolaritONENTHEORIE

Über die Theorie der optischen Gitterwellen in Kristallen ist in den letzten Jahren eine Fülle von Veröffentlichungen erschienen. Für die hier zu behandelnden Dispersionseigenschaften polarer Wellen am optisch anisotropen, einachsigen  $\text{LiNbO}_3$  Kristall soll nur ein kurzer Abriß der Theorie wiedergegeben werden. Die neuesten Zusammenfassungen befinden sich in /32/45/.

Die Frequenzen polarer optischer Phononen von nichtleitenden Kristallen liegen im Infraroten. Die Größe der Wellenvektoren  $\vec{k}$  von Photonen, die mit solchen Phononen wechselwirken können, bewegt sich im Bereich von  $10^3$  bis  $2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Im Vergleich zur Größe der ersten Brillouin-Zone mit  $k \sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet man optische Phononen und deren Kopplung mit Photonen ("Polaritonen") bei sehr viel kleineren Wellenvektoren  $k \sim 0$  im Zentrum der ersten Brillouin-Zone. Klassisch wird die Ausbreitung ebener elektromagnetischer Wellen in anisotropen Kristallen durch die Fresnel'sche Gleichung beschrieben:

$$(1) \sum_{\alpha=1}^3 \frac{s_{\alpha}^2}{(1/n^2) - (1/\epsilon_{\alpha})} = 0 .$$

$\vec{s} = (s_1, s_2, s_3)$  ist der Einheitsvektor in Richtung der Wellenausbreitung,  $n$  der Brechungsindex.  $\epsilon_{\alpha}$  sind die frequenzunabhängig angenommenen Dielektrizitätskonstanten für die drei kristallographischen Hauptrichtungen  $\alpha=1,2,3=x,y,z$  im Kristall. In der klassischen Theorie für die Absorption elektromagnetischer Strahlung sind harmonische Oszillatoren wie etwa Elektronen oder das gesamte Kristallgitter für die Dispersionseigenschaften der Materie verantwortlich, was wiederum zu frequenzabhängigen Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon = \epsilon(\omega)$  führt. Setzt man diese in Gleichung (1) ein, so gelangt man zu einer allgemeinen Beschreibung der Polaritonen effekte.

Cochran und Cowley /37/publizierten 1962 einen Ansatz für die potentielle Energiedichte  $\Phi$  in einem mehratomigen Kristall, der in der harmonischen Näherung lautet:

$$(2) \quad \Phi = (1/2) \vec{u} L \vec{u} - \vec{u} M \vec{E} - (1/2) \vec{E} N \vec{E} .$$

$\vec{u}$  ist ein Verschiebungsvektor der  $l$  Atome in der Einheitszelle mit der Dimension  $3l$ .  $L$  ist eine  $(3l \times 3l)$ -Matrix,  $M$  eine  $(3l \times 3)$ -Matrix und  $N$  eine  $(3 \times 3)$ -Matrix. Nur die infrarotaktiven Gitterwellen zeigen Polaritonenefekte, wodurch  $3p$  Komponenten des Verrückungsvektors  $\vec{u}$  weggelassen werden können, da sie zu den nur Raman-aktiven Schwingungen und den sogenannten "silent modes" \*) gehören. Ferner können die Komponenten der nicht polaren akustischen Schwingungen gestrichen werden. Alle Komponenten der entsprechenden  $3p+3$  Zeilen in der Matrix  $M$  sind 0. Damit erhält der Vektor  $\vec{u}$  die Dimension  $3n = 3l - 3p - 3$  und die Matrizen  $L, M$  und  $N$  bekommen die Formen  $(3n \times 3n)$ ,  $(3n \times 3)$  und  $(3 \times 3)$ . Aus der Thermo- und Elektrodynamik ist bekannt, daß die Bewegungsgleichung und die makroskopische Polarisation des harmonischen Oszillators aus den folgenden partiellen Ableitungen der Energiedichte gewonnen werden können /96/:

$$(3) \quad \rho \ddot{\vec{u}} = - \frac{\partial \Phi}{\partial \vec{u}} ,$$

$$(4) \quad \vec{P} = - \frac{\partial \Phi}{\partial \vec{E}} .$$

$\rho$  ist eine  $(3n \times 3n)$ -Diagonalmatrix mit den Diagonalelementen  $\rho_i = m_i/v_a$ , den Dichten der Teilgitter. Die  $m_i$  sind die Atommassen und  $v_a$  das Volumen der Einheitszelle. Weil es drei Freiheitsgrade gibt, sind jeweils drei aufeinander folgende Diagonalelemente gleich. Sie gehören zum selben Teilgitter der insgesamt  $n$  Teilgitter. Die  $\rho_i$  lassen sich durch die Einführung eines verallgemeinerten Verrückungsvektors  $\vec{u}'$  mit den Komponenten  $u'_i = \sqrt{\rho_i} u_i$  und durch Einführen folgender Matrixelemente eliminieren:  $L'_{ij} = L_{ij} \sqrt{\rho_i \rho_j}$  und  $M'_{i\alpha} = M_{i\alpha} \sqrt{\rho_i}$  sind Elemente der Matrizen  $L'$  und  $M'$ . Wie bei der Behandlung der Normalkoordinaten in der Molekül-

\*) "silent modes" sind weder IR- noch Ramanaktiv.

physik kann man  $L'$  diagonalisieren um so den rein mechanischen Anteil der Energiedichte zu beschreiben. Dies erfolgt mit Hilfe einer linearen orthogonalen Transformation  $-A^{-1}L'A = B^{11}$ , wobei die inverse Matrix  $A^{-1}$  gleich der transponierten  $A^+$  ist. Das zweite gemischte Glied in der Gleichung (2) liefert einen beträchtlichen Anteil der Energiedichte, welcher von der Kopplung der Normalkoordinaten an das elektrische Feld herrührt, wodurch diese nicht linear unabhängig voneinander sind. Die  $\vec{Q} = A^{-1}\vec{u}$  werden deshalb als "Quasinormalkoordinaten" bezeichnet. Die übrigen Koeffizientenmatrizen werden  $B^{12} = A^{-1}M'$  und  $B^{22} = N$ . Mit dieser Nomenklatur erhalten die Gleichungen (2), (3) und (4) die Form

$$(5) \quad \phi = -(1/2) \vec{Q} B^{11} \vec{Q} - \vec{Q} B^{12} \vec{E} - (1/2) \vec{E} B^{22} \vec{E},$$

$$(6) \quad \ddot{\vec{Q}} = - \frac{\partial \phi}{\partial \vec{Q}} = B^{11} \vec{Q} + B^{12} \vec{E},$$

$$(7) \quad \vec{P} = - \frac{\partial \phi}{\partial \vec{E}} = B^{21} \vec{Q} + B^{22} \vec{E}, \text{ mit } B^{21} = (B^{12})^+.$$

Die Gleichungen (6) und (7) wurden für den Spezialfall kubischer zweiatomiger Kristalle von Huang /97/ bereits 1951 angegeben. Elektromagnetische Wellen pflanzen sich mit endlicher Ausbreitungsgeschwindigkeit im Kristall fort, dh. die Kräfte, welche an einem Ort  $\vec{r}$  zum Zeitpunkt  $t$  wirken, sind bestimmt durch Zustände des gesamten Kristalls an früheren Zeitpunkten. Diese "Retardierung" macht es erforderlich, für die exakte Behandlung der Dispersionseffekte im unmagnetischen, nichtleitenden Kristall alle vier Maxwell'schen Gleichungen

$$(8) \quad \begin{aligned} \operatorname{div} \vec{D} &= \operatorname{div} (\vec{E} + 4\pi\vec{P}) = 0, \\ \operatorname{div} \vec{H} &= 0, \\ \operatorname{rot} \vec{E} &= - \dot{\vec{H}}/c, \\ \operatorname{rot} \vec{H} &= (\dot{\vec{E}} + 4\pi\dot{\vec{P}})/c \end{aligned}$$

mit den Huang'schen Gleichungen (6) und (7) zu kombinieren. In der rein elektrostatischen Näherung wird nur  $\operatorname{div} \vec{D} = 0$  berücksichtigt und mit  $\operatorname{rot} \vec{E} = 0$  eine unendliche Lichtausbreitungsgeschwindigkeit vorausgesetzt. Mit einem Ansatz für ebene Wellen, dh.  $Q, E$  und  $P \sim \exp(-i\omega t + i\vec{k}\vec{r})$  ge-

hen die beiden letzteren Maxwell'schen Gleichungen bei Vernachlässigung der optischen Aktivität in die aus der Kristalloptik geläufige Gleichung über:

$$(9) \quad \vec{D} = n^2 \left[ \vec{E} - \vec{s}(\vec{s} \cdot \vec{E}) \right] .$$

$n$  ist der Brechungsindex des Kristalls und  $\vec{s}$  ist wieder ein Einheitsvektor parallel zum Wellenvektor  $\vec{k}$ . Wegen  $\vec{s} \perp \vec{D}$  folgt aus  $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}$

$$(10) \quad \vec{s} \cdot \vec{E} = -4\pi\vec{s} \cdot \vec{P} \quad \text{und mit Gleichung (9)}$$

$$(11) \quad \vec{E} = \frac{4\pi}{n^2-1} \left[ \vec{P} - n^2 \vec{s}(\vec{s} \cdot \vec{P}) \right] .$$

Mit den Gleichungen (6), (7) und (11) besitzt man nun die Grundgleichungen für die Beschreibung der Polaritonen-effekte in allgemeinen Kristallen. Wenn man auch in (6) und (7) ebene Wellen ansetzt, erhalten diese Gleichungen die Form:

$$(12) \quad -\omega^2 \vec{Q} = B^{11} \vec{Q} + B^{12} \vec{E} ,$$

$$(13) \quad \vec{P} = B^{12} \vec{Q} + B^{22} \vec{E} .$$

Die Koeffizienten  $B^{\mu\nu}$  dieser Gleichungen können mikroskopisch interpretiert werden /32/. Um sie jedoch einem Experiment zugänglich zu machen, ist die makroskopische Bedeutung der Koeffizienten zu ermitteln. Beschränkt man sich auf Kristallsysteme, deren Einheitszelle von einem orthogonalen System von Basisvektoren mit den drei Hauptrichtungen  $\alpha = 1, 2, 3$  beschrieben werden kann, so lassen sich die Gleichungen (12) und (13) wie folgt in Komponenten anschreiben:

$$(14) \quad -\omega^2 Q_{\alpha i} = B_{\alpha i i}^{11} Q_{\alpha i} + B_{\alpha i}^{12} E_{\alpha} ,$$

$$(15) \quad P_{\alpha} = \sum_{i=1}^{n_{\alpha}} B_{\alpha i}^{12} Q_{\alpha i} + B_{\alpha}^{22} E_{\alpha} .$$

Diese Gleichungen beziehen sich wegen der oben genannten Voraussetzung nur auf kubische, einachsige und orthorhombische Kristallsysteme. In monoklinen und triklinen Kristallen sind die Hauptachsen allgemein nicht mehr orthogonal. Bei orthogonalen Hauptachsen beschreibt jede Quasinormalkoordinate  $Q_{\alpha i}$  eine Schwingung in einer der drei

Hauptachsenrichtungen  $\alpha = 1, 2, 3 = x, y, z$ . Die Komponenten von  $\vec{Q}$  und die Zeilen der  $B^{\mu\nu}$  in (14) und (15) lassen sich so anordnen, daß die ersten  $n_1 = n_x$  Koordinaten Schwingungen in x-Richtung, die nächsten  $n_2 = n_y$  Koordinaten Schwingungen in y-Richtung und schließlich die  $n_3 = n_z$  Koordinaten Schwingungen in z-Richtung beschreiben. Die Gesamtzahl der polaren Schwingungen ist also  $n = n_1 + n_2 + n_3$ . Für Wellenvektoren  $\vec{k}$  parallel zu einer der Hauptrichtungen  $\alpha$  existieren somit je zwei Gruppen transversal optischer und eine Gruppe longitudinal optischer Wellen (TO- und LO-Wellen).

Aus der bekannten Beziehung  $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} = \epsilon\vec{E}$  erhält man in Komponentenform  $\epsilon_\alpha = 1 + 4\pi P_\alpha / E_\alpha$  und mit den Gleichungen (14) und (15) eine Beziehung für

$$(16) \quad \epsilon_\alpha(\omega) = 1 + 4\pi B_{\alpha\alpha}^{22} + \sum_{i=1}^{n_\alpha} \frac{4\pi (B_{\alpha i}^{12})^2}{B_{\alpha i i}^{11} - \omega^2} .$$

Die dielektrische Funktion  $\epsilon_\alpha(\omega)$  ist in einer analogen Form bekannt aus der Dispersionstheorie der Elektrodynamik:

$$(17) \quad \epsilon_\alpha(\omega) = \epsilon_{\alpha\infty} + \sum_{i=1}^{n_\alpha} \frac{S_i \omega_{\alpha Ti}^2}{\omega_{\alpha Ti}^2 - \omega^2} .$$

Darin bedeuten  $S_i = 4\pi\rho_i$  die Oszillatorstärken der IR-aktiven Wellen und  $\omega_{\alpha Ti}$  die Frequenz der i-ten TO-Welle in Richtung  $\alpha$ . Kurosawa /46/ gab 1961 eine faktorisierte Form der dielektrischen Funktion an:

$$(18) \quad \epsilon_\alpha(\omega) = \epsilon_{\alpha\infty} \prod_{i=1}^{n_\alpha} \frac{\omega_{\alpha Li}^2 - \omega^2}{\omega_{\alpha Ti}^2 - \omega^2} .$$

Wie in (17) ist auch hier  $\epsilon_{\alpha\infty} = \epsilon_\alpha(\infty)$  die als konstant angenommene dielektrische Funktion für hohe Frequenzen  $\omega \rightarrow \infty$ .  $\omega_{\alpha Li}$  bezeichnet entsprechend die Frequenz der i-ten fundamentalen LO-Welle in Richtung  $\alpha$ . Setzt man in (18)  $\omega = 0$ , so ergibt sich die verallgemeinerte Lyddane-Sachs-Teller (LST)-Relation mit  $\epsilon_\alpha(0) = \epsilon_{\alpha 0}$  :

$$(19) \quad \frac{\epsilon_{\alpha 0}}{\epsilon_{\alpha \infty}} = \prod_{i=1}^{n_{\alpha}} \frac{\omega_{\alpha L i}^2}{\omega_{\alpha T i}^2} .$$

$\epsilon_{\alpha 0}$  bezeichnet mithin die statische Dielektrizitätskonstante für die Hauptrichtung  $\alpha$ . Vergleicht man die beiden Resonanznenner in (16) und (17), so folgt sofort  $B_{\alpha i i}^{11} = -\omega_{\alpha T i}^2$ . Ferner folgt mit  $\omega \rightarrow \infty$  aus (16) und (17), daß  $B_{\alpha \alpha}^{22} = (\epsilon_{\alpha \infty} - 1)/4\pi$ . Mit diesen beiden Konstanten und mit der Frequenz der k-ten TO-Welle  $\omega = \omega_{\alpha T k}$  lassen sich aus den Gleichungen (16) und (18) die übrigen Koeffizienten bestimmen:

$$(20) \quad (B_{\alpha k}^{12})^2 = \frac{\epsilon_{\alpha \infty}}{4\pi} \frac{\prod_{j=1}^{n_{\alpha}} (\omega_{\alpha L j}^2 - \omega_{\alpha T k}^2)}{\prod_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^{n_{\alpha}} (\omega_{\alpha T j}^2 - \omega_{\alpha T k}^2)} .$$

Die Koeffizienten in den Gleichungen (14) und (15) können also experimentell durch die Bestimmung aller n polaren Schwingungsfrequenzen  $\omega_{\alpha T j}$  und  $\omega_{\alpha L j}$  und der dielektrischen Konstanten  $\epsilon_{\alpha \infty}$  ermittelt werden. Die Oszillatorstärke  $S_k$  der k-ten Welle kann man durch Vergleich der Zähler in (16) und (17) sofort als Funktion der  $B_{\alpha k}^{12}$  angeben:

$$(21) \quad S_k = (B_{\alpha k}^{12})^2 \cdot 4\pi / \omega_{\alpha T k}^2 .$$

Mit Gleichung (20) ist die k-te Modenstärke bestimmt zu

$$(22) \quad S_k = (\omega_{\alpha L k}^2 - \omega_{\alpha T k}^2) \frac{\epsilon_{\alpha \infty}}{\omega_{\alpha T k}^2} \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^{n_{\alpha}} \frac{(\omega_{\alpha L j}^2 - \omega_{\alpha T k}^2)}{(\omega_{\alpha T j}^2 - \omega_{\alpha T k}^2)} .$$

Man kann daher zur Berechnung der Koeffizienten  $B^{\mu\nu}$  anstelle der LO-Frequenzen auch die Modenstärken, die mit Hilfe von IR-Intensitätsmessungen bestimmt werden, heranziehen. Damit besitzt man die Möglichkeit sowohl über Ramanmessungen als auch IR-Messungen die  $B^{\mu\nu}$  zu erhalten.

Zur Lösung der Grundgleichungen (11), (14) und (15) für Polaritonen in Kristallen mit orthorhombischer und höherer Symmetrie faßt man die Vektoren  $\vec{Q}$ ,  $\vec{E}$  und  $\vec{P}$  zu einem  $(n + 3 + 3)$ -dimensionalen Vektor  $\vec{X} = (\vec{Q}, \vec{E}, \vec{P})$  zusammen. Das Gleichungssystem reduziert sich so zu  $A \cdot \vec{X} = 0$ .

Die Matrix A ist vom Typ  $(n + 6) \times (n + 6)$ :

$$A = \begin{pmatrix} B^{11} + \omega^2 I & B^{12} & 0 \\ (B^{12})^+ & B^{22} & -I \\ 0 & -I & T \end{pmatrix}.$$

I ist die Einheitsmatrix, 0 eine Nullmatrix und  $T = 4\pi(n^2 - 1)^{-1} \cdot (I - n^2 \vec{s} \vec{s})$ , wobei n hier den Brechungsindex bezeichnet. Die Bedingung für eine nichttriviale Lösung der Gleichung (23) ist  $\det A = 0$ . Daraus erhält man eine verallgemeinerte Fresnel'sche Gleichung, welche sich von der aus der Kristalloptik bekannten Gleichung (1) durch die nunmehr frequenzabhängigen  $\epsilon_\alpha = \epsilon_\alpha(\omega)$  unterscheidet:

$$(23) \quad \sum_{\alpha=1}^3 \frac{s_\alpha^2}{1/n^2 - 1/\epsilon_\alpha(\omega)} = 0.$$

Die Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Funktionen  $\epsilon_\alpha(\omega)$  wird zB. beschrieben durch die Kurosawa Relation (18) oder durch Gleichung (17). (23) läßt sich dann umformen in

$$(24) \quad \sum_{\alpha=1}^3 \epsilon_\alpha(\omega) s_\alpha^2 \prod_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^3 (\epsilon_\beta(\omega) - n^2) = 0.$$

Der Brechungsindex n ist definitionsgemäß  $n = c/v$  mit  $v = \omega/k$  als Phasengeschwindigkeit des Lichtes in einem Medium, c ist die Vakuumlichtgeschwindigkeit. Damit kann man (24) anschreiben in der Form

$$(25) \quad \sum_{\alpha=1}^3 \epsilon_\alpha(\omega) s_\alpha^2 \prod_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^3 (\epsilon_\beta(\omega) - c^2 k^2/\omega^2) = 0.$$

Diese Gleichung ist die allgemeine Dispersionsrelation von Polaritonen in kubischen, einachsigen und orthorhombischen Kristallen. Die Abhängigkeit der Frequenzen  $\omega$  vom Betrag des  $\vec{k}$ -Vektors ist durch den Lösungsansatz ebener Wellen in den Gleichungen (14) und (15) zustande gekommen, während durch die Einführung der Ausbreitungsrichtung  $\vec{s} = (s_1, s_2, s_3) = \vec{k}/k$  mit der Gleichung (11) die optische Anisotropie be-

rücksichtigt wurde. Gleichung (25) beschreibt mithin die Dispersion von Phonon-Polaritonen sowohl bezüglich des Betrages als auch bezüglich der Richtung des  $\vec{k}$ -Vektors im Kristall.

## 2.2 Polaritonen in einachsigen Kristallen

In einachsigen Kristallen wie  $\text{LiNbO}_3$  sind die dielektrischen Funktionen für zwei Kristallhauptrichtungen  $\alpha=1=x$  und  $\alpha=2=y$  gleich, dh.

$$(26) \quad \varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_2(\omega) \doteq \varepsilon_{\perp}(\omega) \quad .$$

Die Ebene, die von diesen beiden Koordinatenachsen aufgespannt wird, bezeichnet man als optisch isotrope Ebene. Die dielektrische Funktion parallel zur 3 (= z)-Achse unterscheidet sich von (26):

$$(27) \quad \varepsilon_3(\omega) = \varepsilon_{\parallel}(\omega) \neq \varepsilon_{\perp}(\omega) \quad .$$

Die z-Achse wird als optische Achse bezeichnet. Daher unterscheidet man mit  $\perp$  und  $\parallel$  Richtungen senkrecht und parallel zur optischen Achse. Die Anzahl der polaren Schwingungen für die beiden Hauptrichtungen 1 und 2 in der optisch isotropen Ebene ist gleich:  $n_1 = n_2 = n_{\perp}$ . Bei beliebiger Ausbreitungsrichtung  $\vec{s}$  des Wellenvektors  $\vec{k}$  im Kristall können die Vektoren  $\vec{Q}, \vec{E}$  und  $\vec{P}$  in linear unabhängige Komponenten zerlegt werden, welche senkrecht zu oder in der von  $\vec{s}$  und der optischen Achse aufgespannten Ebene liegen. Erstere werden als "ordentliche" (o), letztere als "außerordentliche" (eo) Komponenten bezeichnet. Da die Gesamtzahl aller polaren Wellen  $n = n_1 + n_2 + n_3 = 2n_{\perp} + n_{\parallel}$  ist, erhält man die Vektorkomponenten

$$\begin{aligned} \vec{Q} &= \begin{pmatrix} \vec{Q}_o \\ \vec{Q}_{eo} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q_{\perp 1}, Q_{\perp 2}, \dots, Q_{\perp n_{\perp}} \\ Q_{\perp n_{\perp}+1}, Q_{\perp n_{\perp}+2}, \dots, Q_{\perp 2n_{\perp}}; Q_{\parallel 2n_{\perp}+1}, \dots, Q_{\parallel n} \end{pmatrix} \\ \vec{E} &= \begin{pmatrix} \vec{E}_o \\ \vec{E}_{eo} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2, E_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{\perp} \\ E_{\perp}, E_{\parallel} \end{pmatrix} \\ \vec{P} &= \begin{pmatrix} \vec{P}_o \\ \vec{P}_{eo} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2, P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_{\perp} \\ P_{\perp}, P_{\parallel} \end{pmatrix} \quad . \end{aligned}$$

Entsprechend werden ordentliche und außerordentliche Polaritonen durch die drei Grundgleichungen (11), (14) und (15) getrennt beschrieben, wenn man die Koeffizientenmatrizen  $B^{\mu\nu}$  gemäß der Komponenten von  $\vec{Q}$  in ordentliche  $B_o^{\mu\nu}$  und außerordentliche  $B_{eo}^{\mu\nu}$  aufteilt.

Für das elektrische Feld ergeben sich aus (11) die beiden Beziehungen

$$(28) \quad \vec{E}_o = \vec{P}_o \frac{4\pi/n^2 - 1}{n^2} \quad \text{und}$$

$$(29) \quad \vec{E}_{eo} = \left[ \vec{P}_{eo} - n^2 \vec{s} \cdot (\vec{s} \cdot \vec{P}_{eo}) \right] \frac{4\pi/n^2 - 1}{n^2} .$$

Bei ord. Moden steht  $\vec{P}_o$  immer senkrecht auf  $\vec{s}$ . Die Ausbreitungsrichtung der Wellen geht wegen  $\vec{s} \cdot \vec{P} \neq 0$  nicht mehr in das Gleichungssystem der ordentlichen Polaritonen ein. Sie unterliegen keiner Richtungsdispersion. Bei den außerordentlichen Polaritonen wird der Ausdruck  $\vec{s} \cdot \vec{P}_{eo}$  im allgemeinen nicht verschwinden, da die Komponente  $P_{||}$  von 0 verschieden sein kann. Die außerordentlichen Polaritonen unterliegen gemäß (29) der Richtungsdispersion. In der Gruppentheorie werden Schwingungen mit Verrückungsvektoren senkrecht zur optischen Achse als zweifach entartete E-Schwingungen bezeichnet, während die Gitterauslenkungen parallel zur optischen Achse totalsymmetrische Schwingungen der Rasse A sind. Ordentliche Polaritonen sind daher für alle Ausbreitungsrichtungen  $\vec{s}$  rein transversale Wellen der Rasse E. Die außerordentlichen Polaritonen haben entsprechend der Komponenten von  $\vec{Q}_{eo}$  gemischte E- und A-Symmetrie für beliebige Wellenvektorrichtungen. Die Dispersionsrelation der Polaritonen in einachsigen Kristallen kann direkt durch Einsetzen der entsprechenden dielektrischen Funktionen (26) und (27) in die allgemeine Polaritongleichung (25) ermittelt werden:

$$(30) \quad \left\{ \omega^2 \varepsilon(\omega) - c^2 k^2 \right\} \left[ \varepsilon_{\perp}(\omega) (\omega^2 \varepsilon_{||}(\omega) - c^2 k^2) s_{\perp}^2 + \varepsilon_{||}(\omega) (\omega^2 \varepsilon(\omega) - c^2 k^2) s_{||}^2 \right] = 0 .$$

Ist die erste geschwungene Klammer gleich Null, so erhält man die Dispersionsrelation ordentlicher Polaritonen der Rasse E:

$$(31) \quad c^2 k^2 / \omega^2 = \varepsilon_{\perp}(\omega) = n_{\perp}^2 .$$

Diese Gleichung hängt nur von der Größe des  $\vec{k}$ -Vektors ab und liefert mit den experimentell bestimmten Werten  $\epsilon_{\perp\infty}$ ,  $\omega_{\perp Ti}$  und  $\omega_{\perp Li}$  über die Kurosawa-Relation (18) die Abhängigkeit der Polaritonenfrequenz  $\omega$  von  $k$ : Die  $\omega(k)$ -Funktion der ordentlichen E-Polaritonen:

$$(32) \quad c^2 k^2 / \omega^2 = \epsilon_{\perp\infty} \prod_{i=1}^{n_{\perp}} \frac{\omega_{\perp Li}^2 - \omega^2}{\omega_{\perp Ti}^2 - \omega^2} .$$

Für  $k=0$  liefert (32)  $\omega_{\perp Li} = \omega$ , dh. die Polaritonenfrequenzen gehen in die der LO-Phononen über. Der niederfrequenteste Polaritonenzweig geht gegen Null. In Abb.1 ist ein  $\omega(k)$ -Diagramm für einen Kristall mit 2 TD- und 2 LO-Moden, also zwei Reststrahlbanden, dargestellt.

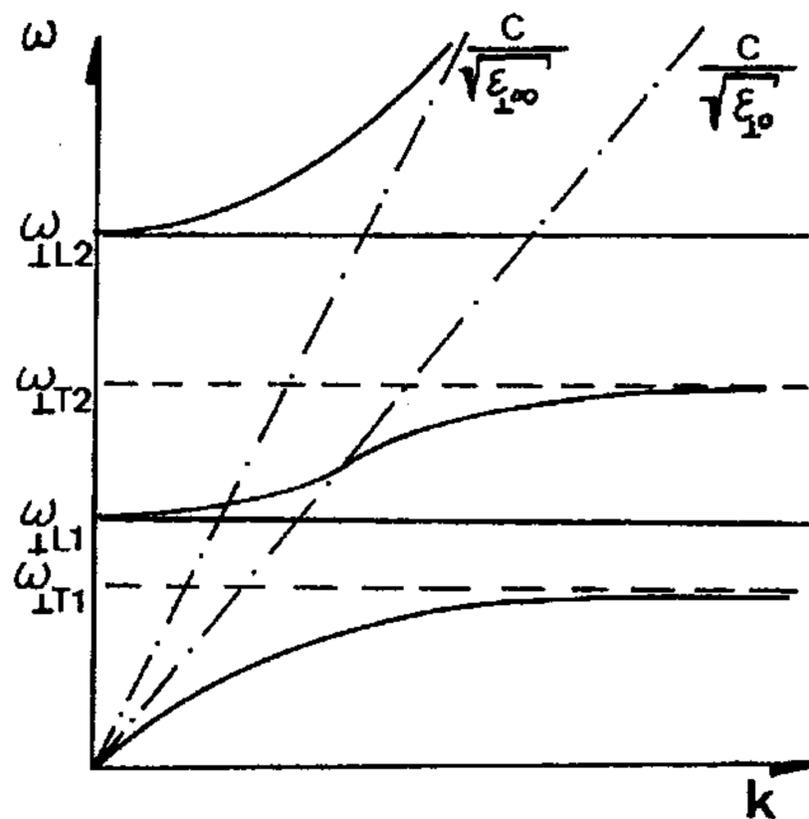


Abb.1:  $\omega(k)$ -Diagramm der ordentlichen Polaritonen eines Kristalls mit zwei Reststrahlbanden ( $n_{\perp}=2$ )

Schreibt man Gleichung (32) um in

$$(33) \quad \frac{1}{\omega^2} \prod_{i=1}^{n_{\perp}} \frac{\omega_{\perp Ti}^2 - \omega^2}{\omega_{\perp Li}^2 - \omega^2} = \epsilon_{\perp\infty} / c^2 k^2 ,$$

so läßt sich sofort der Grenzfall für  $k \rightarrow \infty$  diskutieren: Die Polaritonenzweige gehen in die TO-Phononenfrequenzen über. Der oberste Zweig läuft gegen unendlich. Die gestrichelten Geraden in Abb.1 mit den Steigungen  $c/\sqrt{\epsilon_{\perp\infty}}$  und  $c/\sqrt{\epsilon_{\perp 0}}$  stellen

die Asymptote des obersten und die Steigung des untersten Polaritonenzweiges im Ursprung dar. Die Asymptote des obersten Zweiges ist die Dispersionsgerade für reine Photonen, welche mit der Phasengeschwindigkeit  $c/\sqrt{\epsilon_{\perp\infty}}$  das Medium durchlaufen. Das  $\vec{E}$ -feld der transversalen Wellen verschwindet für  $k \rightarrow \infty$ , vgl. Gleichung (11), die Wellen gehen in rein mechanische Phononen über.

Ist die zweite eckige Klammer der Gleichung (30) gleich Null, so bekommt man die Dispersionsrelation der außerordentlichen Polaritonen. Neben den dielektrischen Funktionen und dem Betrag des  $\vec{k}$ -Vektors gehen in diese Beziehung auch die Richtungen des Wellenvektors  $\vec{s} = (s_{\perp}, s_{\parallel})$  ein mit  $s_{\perp} = \sqrt{s_1^2 + s_2^2}$  und  $s_{\parallel} = s_3$ . Da  $|\vec{s}| = 1$  kann man für die Komponenten schreiben:  $s_{\perp}^2 = \sin^2 \vartheta$  und  $s_{\parallel}^2 = \cos^2 \vartheta$ , wenn  $\vartheta$  der Winkel zwischen  $\vec{s}$  und der z-Achse ist. Damit erhält man:

$$(34) \quad \epsilon(\omega, \vartheta) = c^2 k^2 / \omega^2 = \frac{\epsilon_{\perp}(\omega) \epsilon_{\parallel}(\omega)}{\epsilon_{\perp}(\omega) \sin^2 \vartheta + \epsilon_{\parallel}(\omega) \cos^2 \vartheta} .$$

Mit den entsprechenden Kurosawa-Relationen gemäß Gleichung (18) berechnet man wiederum  $\omega(k, \vartheta)$ -Diagramme. Der zusätzliche Richtungsparameter  $\vartheta$  ist jedoch bei den außerordentlichen Polaritonen zu berücksichtigen. Für  $k \rightarrow \infty$  geht Gleichung (34) über in

$$(35) \quad \operatorname{tg}^2 \vartheta = -\epsilon_{\parallel}(\omega) / \epsilon_{\perp}(\omega) .$$

Das bedeutet, daß die rein mechanischen Gitterschwingungen, Phononen, zwar keine Betragsdispersion mehr aufweisen, aber untereinander noch gekoppelt sind aufgrund von Richtungsdispersion. Das Bild der Dispersionsrelation der außerordentlichen Polaritonen stimmt für  $\vartheta = 0^{\circ}$  mit dem der ordentlichen, Abb.1, überein, wie aus (34) sofort zu entnehmen ist, dh. ordentliche und außerordentliche Polaritonen entarten (vgl. Gleichung (31)). Für  $\vartheta = 90^{\circ}$  erhält man eine Dispersionsrelation, welche qualitativ wieder durch Abb.1 veranschaulicht wird, lediglich der Index  $\perp$  ist jeweils durch  $\parallel$  zu ersetzen.

### 2.3 Beobachtung von Phonon-Polaritonen durch Ramanstreuexperimente

Der Wellenvektor  $\vec{k}$  ist definitionsgemäß bestimmt durch die Richtung der Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle im Vakuum. Er hat den Betrag  $|\vec{k}| = \omega/c$ , wobei  $\omega$  als die Kreisfrequenz  $\omega = 2\pi\nu = 2\pi c/\lambda$  einer elektromagnetischen Welle der Vakuumwellenlänge  $\lambda$  bezeichnet wird und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ist. Der Betrag des Wellenvektors im Vakuum ist folglich  $k = 2\pi/\lambda$ . In einem dielektrischen Medium muß die Vakuumlichtgeschwindigkeit  $c$  durch die Phasengeschwindigkeit  $c/n$  ersetzt werden mit  $n$  als dem Brechungsindex des Mediums. Der Wellenvektorbetrag im Medium ergibt sich folglich zu  $k = 2\pi n/\lambda$ . Der Impuls eines Photons  $p = mc$  und die Photonenenergie  $\hbar\omega = mc^2$  führen auf die Beziehung  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ .

Die inelastische Streuung von Lichtquanten, der Raman-effekt, muß einem Impuls- und Energieerhaltungsgesetz gehorchen. Das führt auf die beiden elementaren Grundgleichungen für Ramanstreuexperimente:

$$(36) \quad \vec{k}_i = \vec{k}_s \pm \vec{k} ,$$

$$(37) \quad \omega_i = \omega_s \pm \omega .$$

$i$  bezieht sich auf einfallende,  $s$  auf gestreute Photonen. Bei der Streuung an mechanischen Gitterwellen ist  $\vec{k}$  der Wellenvektor des Phonons der Frequenz  $\omega$ . Im Ramanexperiment kann man die Beobachtungsrichtung der gestreuten Photonen bezüglich der Richtung der einfallenden Photonen im Raum beliebig variieren. Abb.2 zeigt drei solche Möglichkeiten in Form der resultierenden Streudreiecke gemäß Gleichung (36). Die Vorzeichen  $+$  und  $-$  beziehen sich auf Stokes'sche bzw. Anti-Stokes'sche Ramanstreuung. In Abb.2 ist der Stokes'sche Fall dargestellt. Die Größen der Wellenvektoren  $\vec{k}$  lassen sich leicht für  $180^\circ$ - bzw.  $90^\circ$ -Ramanstreuung abschätzen: Mit Ramanerregung im sichtbaren Spektralbereich und für Substanzen mit Brechungsindizes von  $n$  ungefähr 1 bis 2 ist  $k_i$  von der Größenordnung  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Für Phononen mit Frequenzen im Bereich von 0 bis  $1000 \text{ cm}^{-1}$

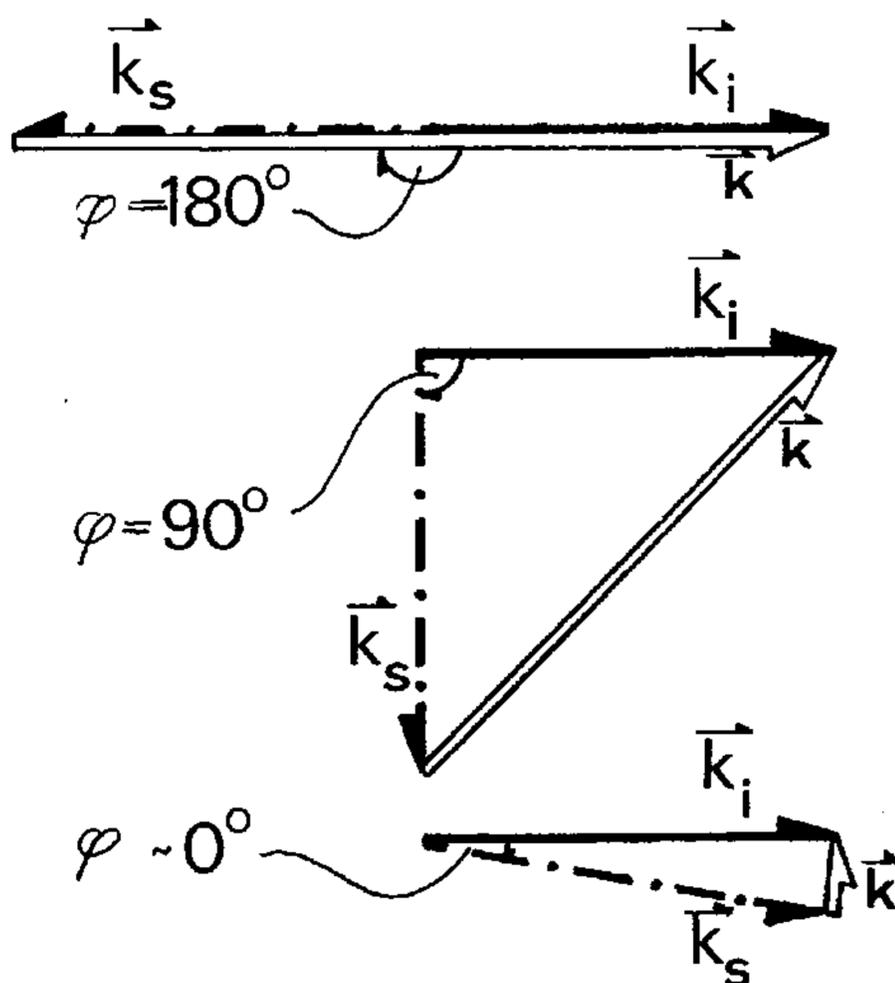


Abb.2 Streudreiecke für Rückwärts-, Rechtwinkel- und nahe Vorwärtsstreuung

wird  $\omega_i \cong \omega_s$  und entsprechend  $k_i \cong k_s$ . Bei Rückwärts- bzw. Rechtwinkelstreuung ist folglich  $k \cong 2k_i$  bzw.  $\sqrt{2} k_i$  und damit immer noch von der Größenordnung  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Phononenwellenvektoren am Rand der ersten Brillouinzone liegen in der Größenordnung von  $10^8 \text{ cm}^{-1}$ . Man beobachtet im Ramaneffekt somit Phononen mit Wellenvektoren, die um drei Größenordnungen kleiner sind als jene am Rand der ersten Brillouinzone. Das entspricht der Forderung  $k \cong 0$ , welche für die Gültigkeit der gruppentheoretischen Behandlung der Eigenschwingungen von Kristallgittern notwendig ist /98/. Die Zuordnung der fundamentalen optischen Gitterwellen zu den jeweiligen Symmetrierassen ist demzufolge mit der Bedingung verknüpft, daß die Phononen im Zentrum der ersten Brillouinzone dispersionsfrei verlaufen. Für polare Kristalle ist dies jedoch nicht zutreffend, wie oben dargestellt wurde. So ist für die Verifizierung der  $k$ -Abhängigkeit der optischen polaren Eigenschwingungen im Zonenzentrum eine Erweiterung des beobachtbaren  $k$ -Bereichs nach unten zu Größenordnungen von  $10^3$  bis  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  wünschenswert. Das läßt sich beim Ramaneffekt im sichtbaren Spektralbereich mit

naher Vorwärtsstreuung ( $\varphi \approx 0^\circ$ ) erreichen. Aus dem entsprechenden Streudreieck in Abb.2 ist die Abhängigkeit des Betrags von  $\vec{k}$  vom Streuwinkel  $\varphi$  zu entnehmen:

$$(38) \quad k^2 = k_i^2 + k_s^2 - 2k_i k_s \cos \varphi \quad .$$

Man bezeichnet  $\nu_{i,s} = 1/\lambda_{i,s}$  als die Wellenzahlen des eingestrahlten, bzw. gestreuten Lichtes der Wellenlänge  $\lambda$ .

(38) läßt sich umschreiben in

$$(39) \quad k^2 = (2\pi n_i \nu_i)^2 + (2\pi n_s \nu_s)^2 - 8\pi^2 n_i n_s \nu_i \nu_s \cos \varphi \quad .$$

Mit der algebraischen Beziehung  $(k_i - k_s)^2 = k_i^2 + k_s^2 - 2k_i k_s$  kann man (38) umformen zu

$$(40) \quad k^2 = (k_i - k_s)^2 + 2k_i k_s (1 - \cos \varphi) \quad .$$

Nähert man den Brechungsindex  $n = c (dk/d\omega) \omega_i = c[(k_i - k_s)/(\omega_i - \omega_s)]$ , so wird aus (40)

$$(41) \quad k^2 = (n^2/c^2)\omega^2 + 2k_i k_s (1 - \cos \varphi) \quad .$$

Diese Gleichung beschreibt Hyperbeln im  $\omega, k$ -Raum mit dem Streuwinkel  $\varphi$  als Parameter. Die Schnittpunkte dieser Hyperbeln mit den durch die Grundgleichungen (25) und (18) gewonnenen Dispersionskurven  $\omega(k)$  entsprechen den mit dem Streuwinkel  $\varphi$  beobachtbaren Polaritonenfrequenzen  $\omega(\varphi)$ . Die Gleichung (41) gilt nur, wenn die Brechungsindizes von eingestrahltem und gestreutem Licht gleich sind. Der Kristall muß außerdem optisch isotrop sein. Speziell beim einachsigen  $\text{LiNbO}_3$  gilt (41) mit der Näherung  $n(\omega_i) = n(\omega_s)$  für die totalsymmetrischen  $A_1(T)$ -Polaritonen, dh. bei Streuprozessen aufgrund der diagonalen Elemente des Ramanstreuensors (siehe unten). Für  $\varphi=0^\circ$  wird (41) zu

$$(42) \quad k = \pm n\omega/c \quad , \quad \text{bzw.} \quad \omega = \pm kc/n \quad , \quad \text{und mit} \quad \omega = 2\pi c\nu \quad \text{erhält man}$$

$$(43) \quad \nu = \pm k/2\pi n \quad .$$

Diese Gleichung bestimmt eine Gerade mit der Steigung  $1/2\pi n$ . Die Schnittpunkte der Geraden mit den Polaritonendispersionszweigen im  $\nu(k)$ -Diagramm entsprechen den größtmöglichen Frequenzverschiebungen der Phonon-Polaritonen, die bei exakter Vorwärtsstreuung und gegebenem Brechungsindex für die eingestrahlten Photonen beobachtbar sind.

Ordentliche E-Polaritonen lassen sich am besten bezüglich der nichtdiagonalen Elemente des Ramanensors beobachten. Die Brechungsindizes sind dann aufgrund der Doppelbrechung i.A. nicht gleich. Das führt zu einer modifizierten Gleichung für das Streudreieck. Die Brechungsindizes hängen nunmehr auch vom Streuwinkel  $\varphi$  ab:

$$(44) \quad k = 2\pi \left[ n_s^2 \nu^2 + 2n_s \nu_i (n_i \cos \varphi - n_s) \nu + \nu_i^2 (n_i^2 + n_s^2 - 2n_i n_s \cos \varphi) \right]^{1/2}.$$

Für exakte Vorwärtsstreuung  $\varphi = 0^\circ$  ergeben sich wieder die Gleichungen der Asymptoten, die die maximalen Polaritonenverschiebungen der zweifachentarteten Gitterwellen bestimmen:

$$(45) \quad \nu = \pm k / 2\pi n_s + \nu_i (n_s - n_i) / n_s.$$

Auch Gleichung (44) stellt wieder Hyperbeln im  $\omega, k$ -Raum dar ( $\omega = 2\pi c \nu$ ) mit dem Streuwinkel  $\varphi$  als Parameter. Der Grenzfall (45) sind wieder Geraden, die die Dispersionskurven analog oben schneiden. Die Parameter der Geraden (43) und (45) für  $\text{LiNbO}_3$  und Krypton-Lasererregung werden in Kap. 3.7 angegeben.

#### 2.4 Streuintensitäten der Phonon-Polaritonen

Die Intensität der elektromagnetischen Strahlung, die von einem schwingenden Dipol  $\vec{M}$  ausgesandt wird, beschreibt man klassisch durch die Formel von Hertz:

$$(46) \quad S \sim \overline{(d^2 \vec{M} / dt^2)^2}.$$

Der Querstrich bedeutet Mittelung über die Zeit. Das Dipolmoment  $\vec{M}$  wird durch die einfallende elektromagnetische Welle  $E \sim \exp(-i\omega_0 t)$  induziert:

$$(47) \quad \vec{M} = \chi \vec{E}.$$

Der Suszeptibilitätstensor  $\chi$  ist für eine polare Gitterwelle in Isolatoren eine Funktion der Quasinormalkoordinaten  $\vec{Q}$  und des elektrischen Feldes  $\vec{E}$ . In Analogie zur Polarisierbarkeitstheorie von Placzek /71/ kann man  $\chi$  in eine Taylorreihe mit zwei Variablen entwickeln und für die Betrachtung des linearen Ramaneffekts alle Glieder höherer als erster Ordnung vernachlässigen /31/:

$$(48) \quad \chi(\omega) = (\partial\chi(\omega_0)/\partial\vec{Q})_{\vec{E}} \vec{Q}(\omega) + (\partial\chi(\omega_0)/\partial\vec{E})_{\vec{Q}} \vec{E}(\omega) \\ = a(\omega_0) \vec{Q}(\omega) + b(\omega_0) \vec{E}(\omega) \quad .$$

Das Glied nullter Ordnung, verantwortlich für die Rayleighstreuung wurde weggelassen. Die Ableitung des Suszeptibilitätstensors nach den Normalkoordinaten wird als "atomarer Verschiebungstensor" bezeichnet, kurz  $a(\omega_0)$ ; die Ableitung nach den  $\vec{E}$ -Feldkomponenten,  $b(\omega_0)$ , als "elektronischer Anteil des elektrooptischen Tensors" (siehe Kap. 3.42). Die Abhängigkeit dieser Tensoren von der Erregerfrequenz  $\omega_0$  soll im Folgenden unberücksichtigt bleiben, dh. Resonanz-Ramaneffekte werden ausgeschlossen. Der erste Summand in (48) stellt den "mechanischen Anteil" der Polari-tonenstreuintensität dar, der zweite Summand den "elektromagnetischen Anteil". Zur Streuintensität einer Polaritonenwelle in einem mehratomigen Kristall tragen alle  $n$  Quasinormalkoordinaten bei. Man muß (48) daher ergänzen zu

$$(49) \quad \chi(\omega) = \sum_j^n a^{(j)} \vec{Q}_j(\omega) + b \vec{E}(\omega) \quad .$$

Mit den Bezeichnungen für die drei kristallographischen Hauptrichtungen  $\alpha, \beta, \gamma$  lautet (49) für ein Polariton der Frequenz  $\omega$ :

$$(50) \quad \chi(\omega) = \sum_j^n \left\{ \begin{matrix} a_{x,\beta\gamma}^{(j)} \\ a_{y,\beta\gamma}^{(j)} \\ a_{z,\beta\gamma}^{(j)} \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} Q_{xj}(\omega) \\ Q_{yj}(\omega) \\ Q_{zj}(\omega) \end{pmatrix} + \\ + \left\{ \begin{matrix} b_{x,\beta\gamma} \\ b_{y,\beta\gamma} \\ b_{z,\beta\gamma} \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} E_x(\omega) \\ E_y(\omega) \\ E_z(\omega) \end{pmatrix} \quad .$$

Die relative Streuintensität, bzw. der Ramantensor des Polaritons der Frequenz  $\omega$  kann vorausberechnet werden, wenn die  $a$ ,  $\vec{Q}$ ,  $b$  und  $\vec{E}$  bekannt sind. Die Eigenvektoren  $\vec{Q}$  und  $\vec{E}$  wurden für kubische und einachsige Kristalle analytisch berechnet /56/32/. Die Form des atomaren Verschiebungstensors und die des elektrooptischen Tensors folgt aus gruppentheoretischen Betrachtungen und kann Tabellen

entnommen werden /32/. Die numerischen Werte der Tensor-elemente  $b_{\alpha,\beta\gamma}$  können durch Experimente der nichtlinearen Optik bestimmt werden. Sie hängen unmittelbar mit den Elementen des SHG-Tensors (Second Harmonic Generation) wie folgt zusammen:  $b_{\alpha,\beta\gamma} = 4d_{\alpha,\beta\gamma}(\text{SHG})$ . Gemäß Gleichung (14) und (21) lassen sich die Komponenten  $Q_{\alpha j}$  der Normalkoordinaten durch diejenigen des elektrischen Feldes ausdrücken:

$$(51) \quad Q_{\alpha j}(\omega) = \sqrt{\rho_{\alpha j}} \omega_{\alpha T j} E_{\alpha}(\omega) / (\omega_{\alpha T j}^2 - \omega^2) .$$

$E_x(\omega)$ ,  $E_y(\omega)$  und  $E_z(\omega)$  sind dabei die elektrischen Feldstärken der rein transversalen Polaritonen mit den Polarisationsrichtungen  $x$ ,  $y$  und  $z$ . Im einachsigen  $\text{LiNbO}_3$  ist zB.  $E_z(\omega)$  das Feld der totalsymmetrischen Gitterwellen der Rasse  $A_1$ , während  $E_x(\omega)$  und  $E_y(\omega)$  dasjenige der zweifach entarteten E-Rassen beschreiben. Setzt man (51) in (50) ein, so hängt  $\chi(\omega)$  nicht mehr explizit von den  $Q_{\alpha j}(\omega)$  ab.

Die elektrischen Feldstärken  $E_{\alpha}(\omega)$  sind im Polaritonenbereich stark frequenzabhängig. Sie besitzen Nullstellen jeweils bei den Frequenzen der transversalen optischen Phononen, also bei  $\omega = \omega_{\alpha T j}$ . Diese Frequenzabhängigkeit kann gemäß einem Ansatz von Burstein et al./31/ wie folgt abgespalten werden.

Die Energiedichte elektromagnetischer Wellen im dispersionsfreien (unmagnetischen) Medium ist gegeben durch

$$(52) \quad U = E_{\alpha T}^2(\omega) \epsilon_{\infty} / 4\pi .$$

Die Energiedichte im dispergierenden Medium, wie es im Polaritonenbereich vorliegt, hingegen wird beschrieben durch

$$(53) \quad U' = E_{\alpha}^2(\omega) c \sqrt{\epsilon(\omega)} / 4\pi v_g .$$

Dabei ist  $v_g$  die Gruppengeschwindigkeit der Wellen. Eine Herleitung dieser Relation ist etwa in /96/§63 gegeben. Betrachtet man formal  $E_{\alpha T}(\omega)$  als die Feldstärke derjenigen Photonen, die bei Abwesenheit von Polaritonenresonanzen im betreffenden Frequenzbereich existieren würden, so kann man die tatsächlich vorliegende Feldstärke  $E_{\alpha}(\omega)$  durch dieses gedachte Feld  $E_{\alpha T}(\omega)$  wie folgt ausdrücken:

$$(54) \quad E_{\alpha}^2(\omega) = E_{\alpha T}^2(\omega) v_g \epsilon_{\infty} / v_p \epsilon(\omega) \quad .$$

Hierin ist  $v_p = \omega/k = c/\sqrt{\epsilon(\omega)}$  die Phasengeschwindigkeit der Wellen.  $v_g = d\omega/dk$  läßt sich aus der Dispersionsrelation (17) ermitteln. Mit  $S_{\alpha j} = 4\pi\rho_{\alpha j}$  erhält man

$$(55) \quad v_g = \frac{v_p \epsilon_{\alpha}(\omega)}{\epsilon_{\alpha\infty}} \left( \frac{\epsilon_{\alpha}(\omega)}{\epsilon_{\alpha\infty}} + \sum_j \frac{4\pi\rho_{\alpha j} \omega_{\alpha T j}^2 \omega^2}{\epsilon_{\alpha\infty} (\omega_{\alpha T j}^2 - \omega^2)^2} \right)^{-1},$$

so daß der gesuchte Zusammenhang lautet:

$$(56) \quad E_{\alpha}(\omega) = E_{\alpha T}(\omega) \left( 1 + \sum_j \frac{4\pi\rho_{\alpha j} \omega_{\alpha T j}^4}{\epsilon_{\alpha\infty} (\omega_{\alpha T j}^2 - \omega^2)^2} \right)^{-1/2} .$$

Für die transversalen  $A_1$ -Polaritonen beispielsweise lauten damit die Suszeptibilitätstensorkomponenten

$$(57) \quad \chi_{\beta\gamma}(\omega) = \left( \sum_j \frac{a_{\beta\gamma}^{(j)} \sqrt{\rho_{zj}} \omega_{zTj}}{\omega_{zTj}^2 - \omega^2} + b_{\beta\gamma} \right) \left( 1 + \sum_j \frac{4\pi\rho_{zj} \omega_{zTj}^4}{\epsilon_{z\infty} (\omega_{zTj}^2 - \omega^2)^2} \right)^{-1/2} E_{\alpha T}(\omega) .$$

Das formal eingeführte Feld  $E_{\alpha T}(\omega)$  muß nun so normiert werden, daß für  $\omega \rightarrow \omega_{zTk}$   $\chi_{\beta\gamma}(\omega_{zTk}) \equiv a_{\beta\gamma}^{(k)}$  wird. Diese Bedingung folgt direkt aus dem Ansatz (48). Die k-te Normalkoordinate  $Q_{zk}$  wird dabei  $\equiv 1$ . Eine Kopplung der verschiedenen Normalkoordinaten über ein elektrisches Feld wie im Polaritonenbereich ("Quasinormalkoordinaten") liegt im Phononenbereich nicht mehr vor, vgl. /32/ Kap.4.11 und 4.12. Für große Wellenvektoren wird definitionsgemäß jeweils eine der  $Q_{zj} \equiv 1$ , während alle anderen verschwinden. Gerade dies ist ja die gewünschte Grundeigenschaft linear unabhängiger Normalkoordinaten. Schreibt man  $E_{zT}(\omega) = A(\omega) \cdot E_{zT0}$ , so liefert der Grenzfall  $\omega \rightarrow \omega_{zTk}$

$$(58) \quad A(\omega_{zTk}) = \omega_{zTk} \sqrt{4\pi/\epsilon_{z\infty}},$$

so daß man allgemein ansetzen kann:

$$(59) \quad E_{\alpha T}(\omega) = E_{\alpha T0} \omega \sqrt{4\pi/\epsilon_{\alpha\infty}}, \quad (\alpha = x, y, z) .$$

Die drei Größen  $E_{\alpha T0}$  werden im folgenden als konstant im Polaritonenbereich betrachtet. Es sei erwähnt, daß man zwei der elektrischen Feldkomponenten jeweils durch die

dritte ausdrücken kann /56/, so daß auch für die Berechnung des Suszeptibilitätstensors bei außerordentlichen Polaritonen nur eine derartige Normierungskonstante benötigt wird.

Die Intensität einer Ramanlinie der Wellenzahl  $\nu_m$  läßt sich mit Hilfe des oben diskutierten Suszeptibilitätstensors wie folgt berechnen /71/:

$$(60) \quad S^{(m)} = A \left[ \vec{e}_i \chi(\nu_m) \vec{e}_s \right]^2 n_m(T) / \nu_m .$$

$\vec{e}_i$  und  $\vec{e}_s$  sind die Einheitsvektoren in Richtung der Polarisation des eingestrahlten und beobachteten Lichts. A ist hier eine Funktion der Laserfrequenz, Laserleistung und der Abmessungen des Streuvolumens. Der Bose-Einstein-Faktor  $n_m(T)$  beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Streuintensität.

Bei den rein transversalen optischen Phononen verschwindet das elektrische Feld. Aus diesem Grund können die relativen Tensorelemente  $a_{\alpha, \beta \gamma}^{(k)}$  bis auf das Vorzeichen durch Ramanintensitätsmessungen bestimmt werden: die Formel für die Streuintensität des k-ten TO-Phonons in Richtung  $\alpha$  lautet gemäß oben

$$(61) \quad S^{(k)} \sim \left[ \vec{e}_i (a_{\alpha, \beta \gamma}^{(k)}) \vec{e}_s \right]^2 .$$

Die Vorzeichen der  $a_{\alpha, \beta \gamma}^{(j)}$  lassen sich durch Intensitätsmessungen der LO-Phononen mit Hilfe von Gleichung (57) ermitteln. Sie ergeben sich jedoch auch zwangsläufig aus dem gemessenen qualitativen Verlauf der Polaritonenintensitätskurven (Abnahme oder Zunahme der Intensität bei abnehmendem Wellenvektor).

### 3 Experimente zur Polaritonentheorie am Modellkristall $\text{LiNbO}_3$

#### 3.1 Bestimmung der Frequenzen und Streuintensitäten der langwelligen optischen Phononen

$\text{LiNbO}_3$  ist ein polarer einachsiger Kristall, der der Kristallklasse  $C_{3v}$  ( $=3m$ ) angehört. Gemäß Faktorgruppenanalyse sind im Ramaneffekt und gleichzeitig im IR 4 Phononen der Rasse  $A_1$  und 9 der Rasse E erlaubt /36/. Aufgrund der Existenz weitreichender elektrostatischer Felder wird die TO-LO-Entartung der Moden aufgehoben, so daß insgesamt die Frequenzen 13 transversaler bzw. 13 longitudinaler optischer Phononen beobachtet werden können. Die relativen Streuintensitäten  $S$  errechnen sich nach Gl.(60).  $\text{LiNbO}_3$  kann man ein orthogonales System von Hauptachsenrichtungen im Kristall zuordnen:  $x$ ,  $y$  und  $z$ . Der Suszeptibilitätstensor  $\chi(\omega)$  bestimmt aufgrund seiner Symmetrieeigenschaften, welche Schwingungsrasse man bei verschiedenen Streugeometrien im Ramaneffekt beobachten kann. Für die Berechnung der Polaritonendispersionskurven nach den Gleichungen (18), (31) und (34) benötigt man die Frequenzen aller  $n$  polaren Grundschwingungen  $\omega_{Tj}$  und  $\omega_{Lj}$  für  $k$ -Vektoren, die klein sind gegenüber der ersten Brillouinzone, siehe Kap.2.3. Für die Bestimmung der frequenzabhängigen Polaritonendispersionskurven benötigt man als Ausgangsdaten die integrierten Intensitäten der Phononen. Man wird zu diesem Zweck die Grundschwingungen für die Hauptrichtungen entweder in Reckwinkel- oder Rückwärtsstreuung messen. Wie in Kap.2.3 erläutert, sind die Beträge der Phononenwellenvektoren bei diesen Streugeometrien von der Größenordnung  $k \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Sie erfüllen damit einerseits die Bedingung der Gruppentheorie  $k \approx 0$ , andererseits ist  $k \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$  groß im Vergleich zum Polaritonenbereich ( $k \approx 10^3 \dots 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ). Die so registrierten Frequenzen stimmen mit den Grenzfrequenzen für " $k \rightarrow \infty$ " in der Polaritonentheorie überein. Die Tensoren der atomaren Verschiebung und die benötigten elektrooptischen Tensoren haben die gleichen Symmetrieeigenschaften /32/. Gelegentlich kann man die Gleichung (50) insofern vereinfachen, als man beide Tensoren  $a$  und  $b$  zu

einem Tensor R zusammenfassen kann:

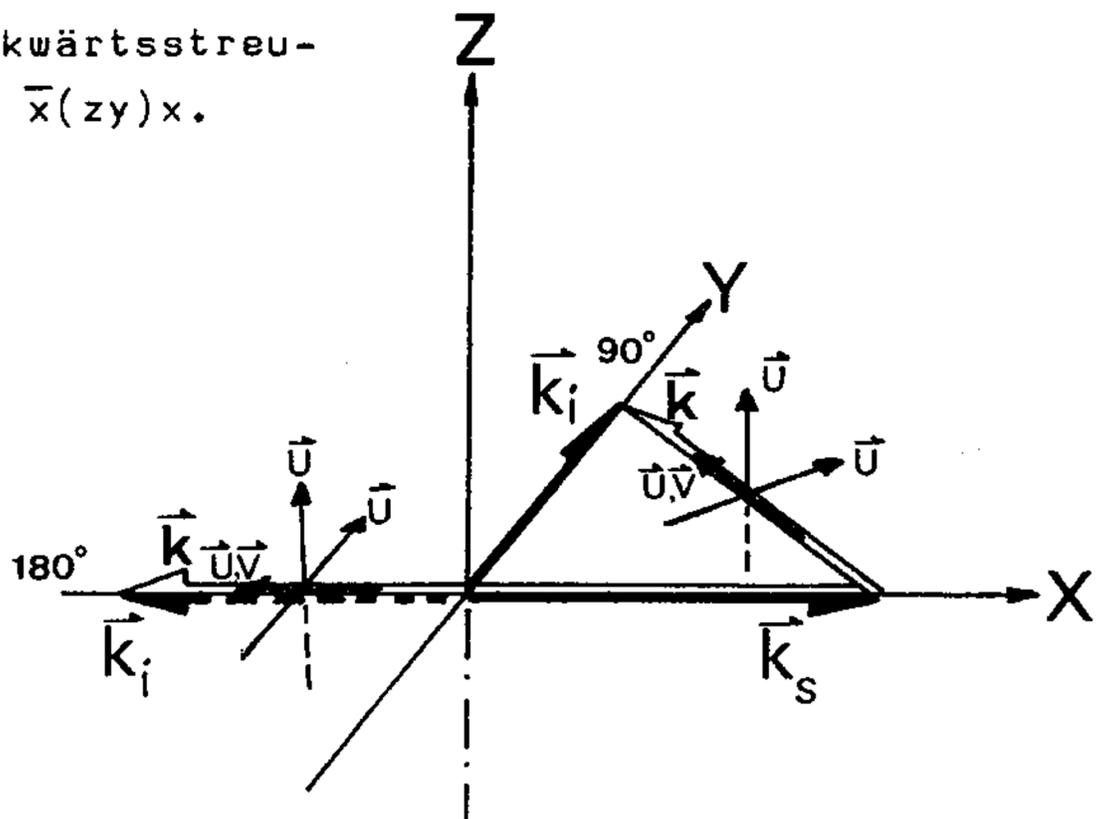
$$(62) \quad \chi = \left\{ (R_{x,\mu\nu}), (R_{y,\mu\nu}), (R_{z,\mu\nu}) \right\} \left[ \alpha \begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{pmatrix} + \beta \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix} \right].$$

Gleichung (62) wurde in dieser Form von Loudon /99/ angegeben. Man beachte, daß sie so nur für zweiatomige einachsige Kristalle allgemein gilt, für mehratomige Kristalle jedoch nur in den Hauptrichtungen gültig ist.  $\vec{u}$  und  $\vec{v}$  sind Einheitsvektoren in Richtung der mechanischen Gitterauslenkung bzw. in Richtung des elektrischen Feldes.  $\alpha$  und  $\beta$  sind Konstanten, die den rein mechanischen und den elektrooptischen Tensor numerisch unterscheiden. Der Raman-tensor der Kristallklasse  $C_{3v}$  lautet in dieser Schreibweise /32/:

$$(63) \quad R = \left\{ (R_{x,\mu\nu}), (R_{y,\mu\nu}), (R_{z,\mu\nu}) \right\} = \left\{ \begin{pmatrix} 0 & d & xz \\ d & 0 & 0 \\ zx & 0 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & xz \\ 0 & zx & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & zz \end{pmatrix} \right\}.$$

$R_{x,\mu\nu}$  und  $R_{y,\mu\nu}$  sind die Streutensoren der zweifach entarteten E-Rassen.  $R_{z,\mu\nu}$  ist verantwortlich für Lichtstreuung an Gitterwellen der totalsymmetrischen  $A_1$ -Rassen. Die Koordinaten x, y und z bezeichnen die Richtung des für die Infrarotaktivität verantwortlichen Dipolmoments.

Abb.3 Geometrien für Rechtwinkel- und Rückwärtsstreuung:  $y(z\bar{y})x$  und  $\bar{x}(zy)x$ .



Streugeometrien bei Kristallen mit orthogonalen Hauptachsen werden in der Ramanspektroskopie allgemein durch folgende Symbolik ausgedrückt:  $\vec{s}_i(\vec{e}_i \vec{e}_s)\vec{s}_s$ .  $\vec{s}$  ist die Richtung des eingestrahlten (i) bzw. beobachteten (s) Lichtes und  $\vec{e}_{i,s}$  die jeweils zugehörige Polarisationsrichtung. Beobachtet man zB. in der Streugeometrie  $y(z)y_x$ , so liegt das Streudreieck, das aus der Quasiimpulserhaltung folgt, wie in Abb.3 dargestellt im Kristallkoordinatensystem.

Gleichung (62) kann mit (63) ausführlich folgendermaßen angeschrieben werden:  $\chi =$

$$(64) \begin{pmatrix} d(\alpha u_y + \beta v_y) + a(\alpha u_z + \beta v_z) & d(\alpha u_x + \beta v_x) & xz(\alpha u_x + \beta v_x) \\ d(\alpha u_x + \beta v_x) & -d(\alpha u_y + \beta v_y) + a(\alpha u_z + \beta v_z) & xz(\alpha u_y + \beta v_y) \\ zx(\alpha u_x + \beta v_x) & zx(\alpha u_y + \beta v_y) & zz(\alpha u_z + \beta v_z) \end{pmatrix}.$$

Wegen (60) ist die Ramanintensität für die  $y(z)y_x$ -Streugeometrie proportional  $zx(\alpha u_y + \beta v_y)^2$ . Weiter ist  $u_y = v_y = 2^{-1/2}$ , da der Betrag von  $\vec{u}$  und  $\vec{v}$  gleich 1 und  $k_i \approx k_s$  ist. Es folgt, daß in dieser Streugeometrie sowohl TO- wie LO-Phononen mit Gitterauslenkungen in der isotropen Ebene (E-Phononen) zu beobachten sind. Für die rein transversalen E-Phononen in dieser Geometrie ist die Intensität  $S_T \sim zx^2 \alpha^2 / 2$ , da  $\beta=0$  ist. Die Intensität der E(LO)-Phononen ist  $S_L \sim zx^2 (\alpha + \beta)^2 / 2$ . Im letzten Fall verschwindet das elektrische Feld nicht, siehe oben!

Beobachtet man in Rückwärtsstreuung bezüglich desselben effektiven Ramantensorelements, dh. in der Geometrie  $\bar{x}(z)y_x$  (der Querstrich bedeutet negative x-Richtung), so verifiziert man leicht, daß die Einheitsvektorkomponente  $u_y$  (Abb.3) nur E(TO)-Phononen beschreibt. Man beobachtet die Intensität  $S_T \sim zx^2 \alpha^2$ . Um im Experiment eine möglichst optimale Trennung aller Schwingungsrassen zu erreichen, ist es sinnvoll bezüglich sämtlicher Tensorelemente in Rückwärtsstreuung zu beobachten. Ein besonderer Vorzug der  $180^\circ$ -Streugeometrie liegt darin, daß Störungen durch die

Richtungsdispersion vermieden werden: Die Größe der Phononenwellenvektoren entspricht mit  $10^5 \text{ cm}^{-1} \quad k \rightarrow \infty$  in der Polaritonentheorie. Das bedeutet gemäß Gleichung (35), daß die Phononenfrequenzen lediglich vom Winkel  $\vartheta$  zwischen  $\vec{k}$  und der optischen Achse z abhängig sind. Bei Rechtwinkelstreuung zB. in der z(yy)x-Geometrie ist  $\vartheta$  wegen  $k_i \approx k_s$  ungefähr  $45^\circ$ . Die so beobachteten außerordentlichen Phononen besitzen sowohl gemischten longitudinal-transversalen Charakter als auch gemischte  $A_1$ - und E-Symmetrie. Ihre Frequenzen sind gegenüber denen der rein transversalen bzw. longitudinalen Phononen verschoben. Setzt man in Gleichung (35) die entsprechenden Kurosawarelationen (18) ein, so ergibt sich

$$(65) \quad \sin^2 \vartheta \varepsilon_{\infty} \prod_{i=1}^{n_{\perp}} (\omega_{\perp Li}^2 - \omega^2) \prod_{j=1}^{n_{\parallel}} (\omega_{\parallel Tj}^2 - \omega^2) + \\ + \cos^2 \vartheta \varepsilon_{\infty} \prod_{j=1}^{n_{\parallel}} (\omega_{\parallel Lj}^2 - \omega^2) \prod_{i=1}^{n_{\perp}} (\omega_{\perp Ti}^2 - \omega^2) = 0 .$$

Gleichung (65) nach  $\omega$  aufgelöst beschreibt explizit diese Richtungsdispersion. Sie wird graphisch in einem  $\omega(\vartheta)$  - Diagramm dargestellt, wie es für  $\text{LiNbO}_3$  in /32/ reproduziert wurde. Aus Fig.17 in /32/ ist zu entnehmen, daß gerade im Bereich von  $\vartheta \approx 45^\circ$  die Richtungsdispersion am stärksten ist, dh. die beobachteten Ramanlinien sind gegenüber den eigentlichen Grundfrequenzen für die Hauptrichtungen hier am stärksten frequenzverschoben. Besitzt man einen würfelförmigen Kristall, dessen 3 Kanten so geschnitten sind, daß sie mit dem orthogonalen Kristallachsensystem zusammenfallen, so kann man durch Rückwärtsstreuung längs jeder Hauptachse bezüglich maximal drei verschiedener Tensorelemente beobachten, wenn man  $\vec{e}_i$  parallel  $\vec{e}_s$  bzw.  $\vec{e}_i$  senkrecht  $\vec{e}_s$  wählt. Dabei ist zu beachten, daß der Raman-tensor (64) symmetrisch ist. In Tab.1 sind diejenigen Streugeometrien zusammengestellt, die die bestmögliche getrennte Registrierung der transversalen und longitudinalen Moden der Symmetrien  $A_1$  und E in  $\text{LiNbO}_3$  ermöglichen. Le-

Nr.	Streugeometrie	$A_1(T)$	$A_1(L)$	$E(T)$	$E(L)$
1	$\bar{x}(zz)x$	$(zz)^2 \alpha^2$			
2	$\bar{x}(yz)x$			$(xz)^2 \alpha^2$	
3	$y(xx)\bar{y}$	$a^2 \alpha^2$			$d^2 (\alpha + \beta)^2$
4	$y(zx)\bar{y}$			$(zx)^2 \alpha^2$	
5	$z(yy)\bar{z}$		$a^2 (\alpha + \beta)^2$	$d^2 \alpha^2$	
6	$z(xy)\bar{z}$			$d^2 \alpha^2$	
7	$y(zy)x$			$(zx)^2 \alpha^2 / 2$	$(zx)^2 (\alpha + \beta)^2 / 2$

Tab.1 Streugeometrien für die bestmögliche Trennung aller optischen Phononen in  $\text{LiNbO}_3$ .

diglich die longitudinalen E-Phononen sind bezüglich des  $zx$ -Tensorelements in Rückwärtsstreuung nicht beobachtbar. Bei Nr.7 in Tab.1 ist deshalb die oben genannte  $90^\circ$ -Streugeometrie mit  $y(zy)x$  angeführt. Der Winkel  $\vartheta$  zwischen der optischen Achse  $z$  und dem Wellenvektor  $\vec{k}$  des jeweils beobachteten Phonons ist bei all diesen Geometrien entweder  $0^\circ$  oder  $90^\circ$ . Damit ist bei den sieben Streugeometrien in Tab.1 gewährleistet, daß keine Richtungsdispersion die Grundfrequenzen verändert. Ferner sind die Geometrien so gewählt, daß die Polarisationsrichtung des gestreuten Lichts in Bezug auf den Spektrographen für alle Spektren dieselbe bleibt. Der Einfluß der Gerätepolarisation auf die registrierten Streuintensitäten kann so eliminiert werden. Die verschiedenen Geometrien werden nur über die Polarisation des einfallenden Lichtes  $\vec{e}_i$  und über die Orientierung des Kristalls gegenüber der Apparatur eingestellt. Die Streugeometrien Nr.2 und 4, bzw. Nr.5 und 6 müssen bezüglich der  $E(T)$ -Intensitäten paarweise dieselben Resultate liefern und können deshalb zur Kontrolle der Justierung und zur Fehlerabschätzung verwendet werden. Zur Normierung aller Phononenintensitäten benutzt man zweckmäßigerweise eine Mode der Rasse  $E(T)$ , bei der  $S \sim \chi_{zx}^2$  ist, da so auch der direkte Vergleich mit dem  $90^\circ$ -Spektrum Nr.7 möglich wird. Die Proportionalitätskonstante

A in Gleichung (60) enthält sämtliche Größen, die bei der Bestimmung der relativen Streuintensitäten konstant gehalten werden müssen.

Bei einer idealen Trennung aller Schwingungsrassen sollten die Polarisationsvektorkomponenten, die in Gleichung (60) bzw. (61) auftreten, im Experiment auch tatsächlich allein maßgebend sein. So wäre zB. bei der Realisierung des Einheitsvektors  $\vec{e}_i = (0,0,1)$  vom Experiment zu fordern, daß die eingestrahlte Laserwelle ideal linear in z-Richtung polarisiert ist. Analoges gilt für Richtungen der eingestrahlten und beobachteten Lichtwellen bezüglich der Kristallachsen: Die Wellenvektoren  $\vec{k}_i$  und  $\vec{k}_s$  aller am Streuprozeß beteiligten Photonen sollten streng parallel zu den jeweiligen Hauptachsen verlaufen. Diese Bedingungen sind in der Praxis aber nur unvollkommen zu verwirklichen. Der zunächst hohe Polarisationsgrad des Lasers von mehr als 1000:1 wird durch Einfügen von optischen Elementen wie Linsen, Umlenkspiegeln und Quarzplatten zur Drehung der Polarisationsrichtung verschlechtert. Die jeweils störende Polarisationskomponente senkrecht zur gewünschten Komponente wird dadurch immer größer. Der Polarisationsgrad verschlechtert sich auf ca. 100:1. Dasselbe gilt für die Polarisation des gestreuten Lichtes, wenn sie mit den in der Ramanspektroskopie allgemein üblichen dichroitischen Polarisationsfolien herausgefiltert wird. Man beobachtet wegen des schwachen Auftretens von störenden Polarisationsrichtungen daher immer bezüglich mehrerer Ramantensorelemente gleichzeitig. Ein entsprechender Effekt wird durch die endliche Divergenz des Laserstrahls und die Geometrie der Beobachtungsoptik bewirkt: Man beobachtet realiter auch Streuprozesse von Photonen mit  $\vec{k}$ -Vektoren, die nicht nur parallel zu einer Hauptachsenrichtung verlaufen. Die Wellenvektoren besitzen deshalb auch kleine Komponenten parallel zu den übrigen Koordinatenachsen. Derartige Effekte können einerseits durch Verwendung von Glan-Thompson-Prismen, andererseits durch Beobachtungsoptiken mit hoher Blendenzahl bzw. geringem Öffnungsverhältnis einge-

schränkt werden. Die Maßnahmen lassen sich allerdings nur auf Kosten der Intensität bzw. des Signal-Rausch-Verhältnisses der Ramanlinien ergreifen. Letzten Endes ist immer noch die Probe selbst als störendes optisches Element zu betrachten: Unebenheiten der Eintritts- und Austrittsflächen des Kristalls, Unreinheiten des Kristallinneren, örtliche Brechungsindexschwankungen (siehe Kap.4), Mehrfachreflexionen der Photonen im Kristall, Rayleighstreuung und Ähnliches bewirken eine mehr oder weniger diffuse Verteilung der beteiligten Wellenvektor- und Polarisationskomponenten auf alle drei Raumrichtungen. Solche Effekte werden im Folgenden als "diffuse Ramanstreuung" bezeichnet.

### 3.2 Experimentelle Anordnung für Rückwärtsstreuung

Die Ramanstreuordnung für Rückwärtsstreuung ist schematisch in Abb.4 dargestellt. Zur Erregung wurde ein Kryptonionenlaser (L) mit einer maximalen Ausgangsleistung von 500 mW bei  $6471 \text{ \AA}$  verwendet. Ein Geradsichtprisma (G) in Verbindung mit einer Lochblende (B) eliminierte die Plasmalinen des Lasers, die bei Rückwärtsstreuung besonders stark zu erwarten waren. Zur Drehung der Polarisationsrichtung  $\vec{e}_1$  um  $90^\circ$  diente eine Quarzplatte (Q). Über die Umlenkspiegel ( $S_1$  und  $S_2$ ) erreichte der Laser unfokussiert den Kristall. Der Spiegel  $S_2$  war auf seiner Rückseite zur Ausblendung intensiver Rayleigh-Reflexe geschwärzt. Beobachtet wurde die in Halbkugel HK gestreute Strahlung. Der Öffnungswinkel war durch die Abbildungsoptik auf etwa  $14^\circ$  begrenzt. Im Kristall betrug er wegen  $n \cong 2,2$  nur etwa  $7^\circ$ . Mit Hilfe des Streudreiecks in Abb.4, das sich aus der Quasiimpulserhaltung ergibt, konnte man ermitteln, daß die Abweichung der Phononenwellenvektorrichtung von der Richtung der optischen Achse der Apparatur höchstens  $\pm 2^\circ$  war.  $\vec{k}$  verlief deshalb in allen Streuexperimenten innerhalb von  $\pm 2^\circ$  senkrecht oder parallel zur optischen Achse z des  $\text{LiNbO}_3$  Kristalls. Störende Richtungsdispersion war somit weitgehend ausgeschlossen.

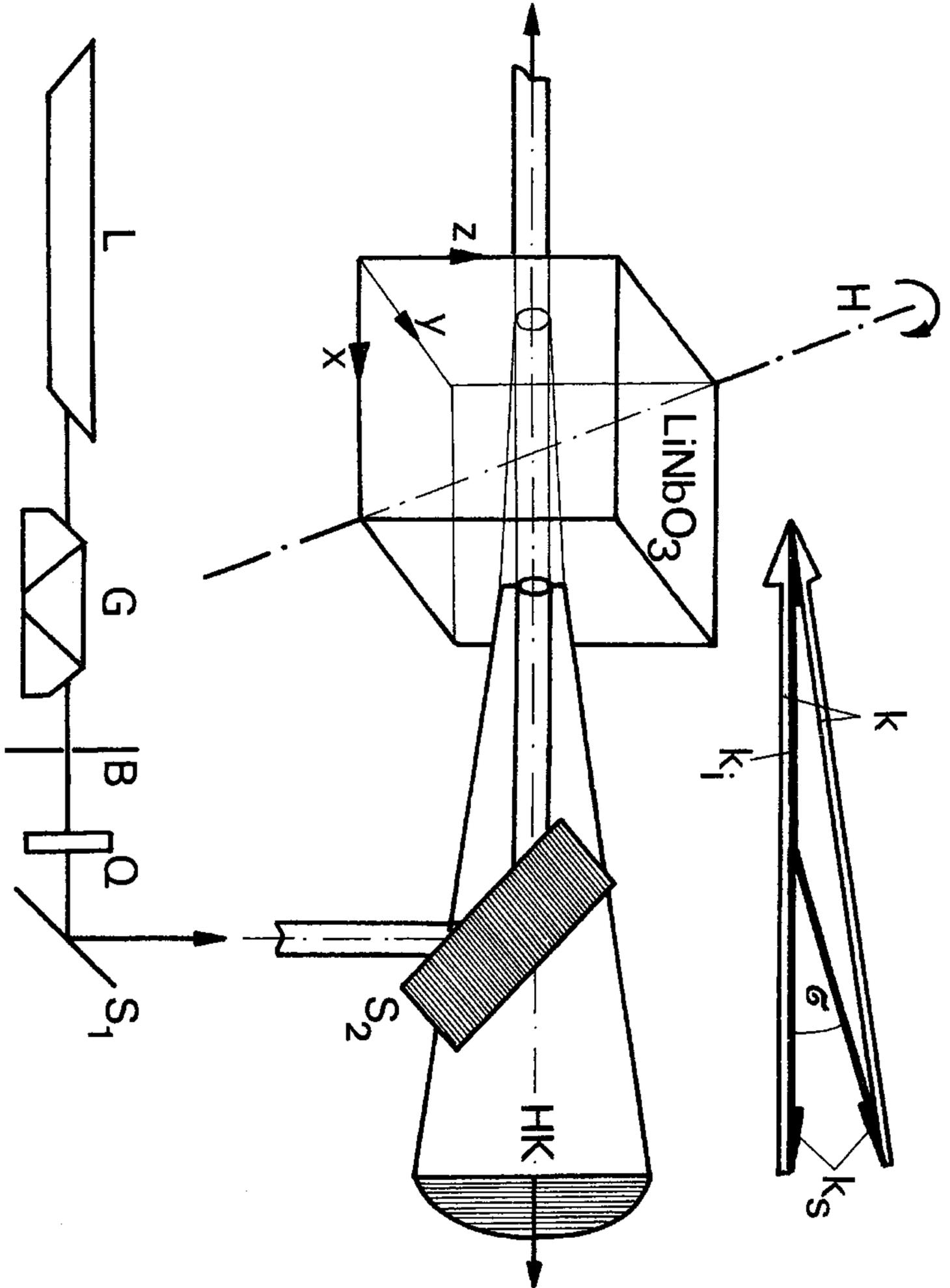


Abb.4 Experimentelle Anordnung für Rückwärtsstreuung, vgl. Text.

Der Kristall wurde parallel zu den Hauptachsen geschnitten und hatte exakte Würfelform (Kantenlänge 9 mm). Aus diesem Grund brauchten keine Korrekturen der Ramanintensitäten wegen verschiedener Streuvolumina erfolgen. Die Probe wurde in dem von Nippus /33/ beschriebenen Kristallhalter untersucht. Dieser erlaubte es, daß alle nötigen Orientierungen allein durch Drehen des Kristalls um die Achse H (Abb.4) gut reproduzierbar eingestellt werden konnten. Die Streukegelform konnte damit bei allen Experimenten konstant gehalten werden. Für das  $90^\circ$ -Ramanspektrum wurde der Spiegel  $S_2$  entfernt und der Erregerstrahl mit dem Spiegel  $S_1$  direkt auf die Probe gerichtet. Wegen der jeweils gleichen Lage des Kristalls im Strahlengang war auch die Gitterausleuchtung bei der Registrierung aller Spektren nahezu gleich, was zusätzliche Intensitätsstörungen verhinderte. Der Doppelmonochromator (Jarrell-Ash 25-100) hatte Gitter mit 1180 Strichen pro mm, optimiert für  $7000\text{\AA}$ . Die bei der Registrierung der Spektren benutzte Spaltbreite war  $5\text{ cm}^{-1}$ . Der S-20 Photomultiplier (ITT: FW 130) hatte durch magnetische Defokussierung eine effektive lichtempfindliche Fläche von  $1 \times 10\text{ mm}^2$ . Der Dunkelstrom bei Zimmertemperatur lag bei 30 cps. Linearität der Anzeige von Photonen zähler und Schreiber waren bei allen Empfindlichkeitsstufen gesichert. Die spektrale Empfindlichkeit des gesamten optischen Systems wurde mit einer geeichten Wolframbandlampe bei 2200 K gemessen. Der Durchmesser des unfokussierten Erregerlichtstrahls lag bei 1,5 mm an den " $1/e^2$ -Punkten". Dadurch überdeckte das zylinderförmige Streuvolumen einen relativ großen Teil des Kristalls, so daß Oberflächen- oder Gitterfehler im Mittel ausgeglichen wurden. Mit der Registrierung der Ramanspektren wurde jeweils erst etwa 20 Minuten nach Einstellung einer neuen Streugeometrie begonnen, damit die Intensitätsschwankungen aufgrund der Änderung der Doppelbrechung, "Optical Damage" (siehe Kap.4), in einen stationären Zustand übergehen konnten. Abb.5 zeigt erstmals eine Übersicht über die relativen Intensitäten nahezu aller optischen Phononen von  $\text{LiNbO}_3$

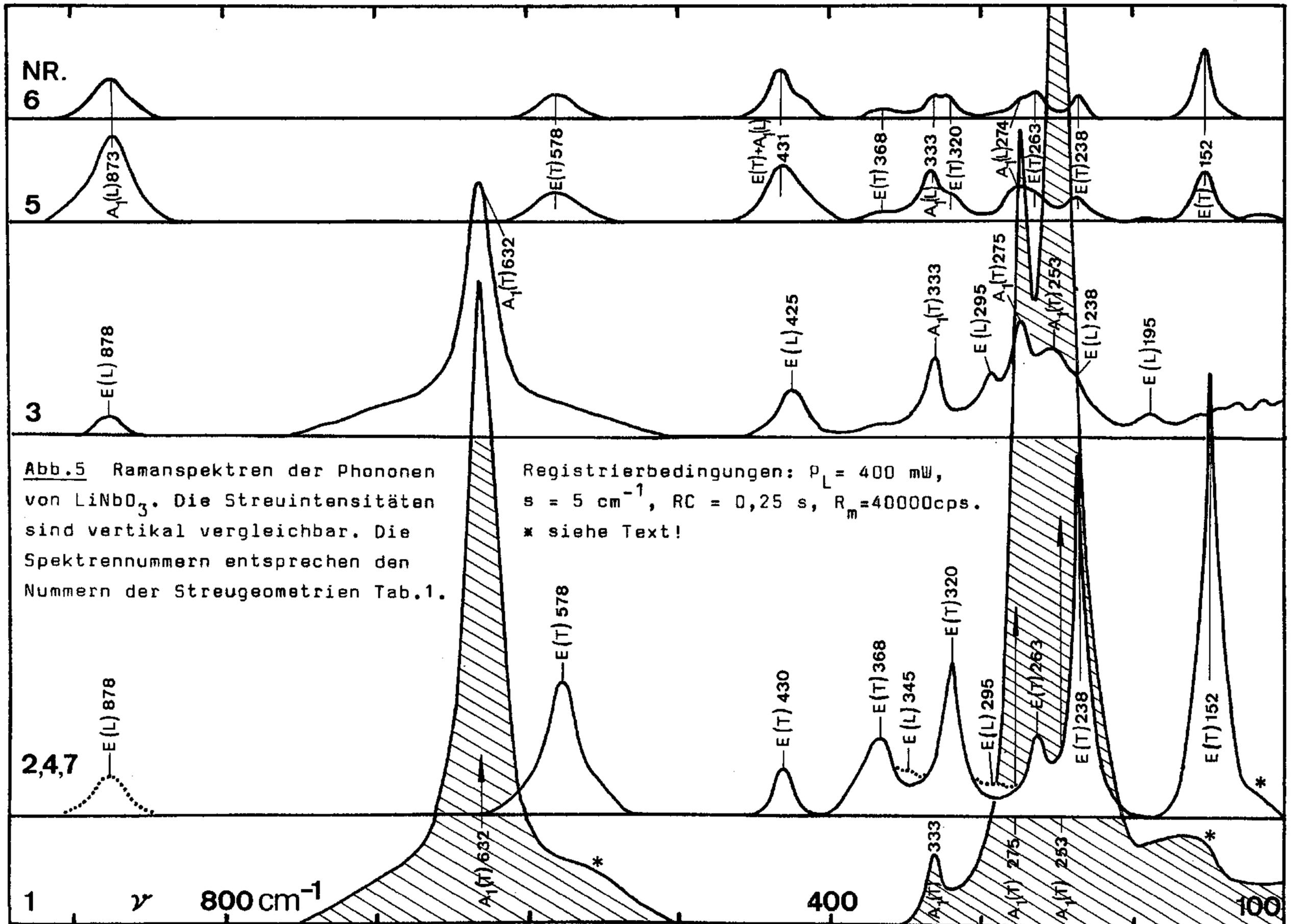


Abb.5 Ramanspektren der Phononen von  $\text{LiNbO}_3$ . Die Streuintensitäten sind vertikal vergleichbar. Die Spektrennummern entsprechen den Nummern der Streugeometrien Tab.1.

Registrierbedingungen:  $P_L = 400 \text{ mW}$ ,  
 $s = 5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $RC = 0,25 \text{ s}$ ,  $R_m = 40000 \text{ cps}$ .  
 \* siehe Text!

im Ramaneffekt und zwar bezüglich sämtlicher Ramantensorelemente. Der Intensitätsmaßstab ist für alle Streugeometrien derselbe. Die spektrale Durchlässigkeit der Apparatur fällt in erster Näherung im Bereich von 100 bis  $900 \text{ cm}^{-1}$  von 100% auf 50% linear ab. Bei den mit \* bezeichneten niederfrequenten Flanken einiger Linien handelt es sich um Polaritonen in Rückstreuung, vgl. hierzu Kap. 3.6. Die Abkürzungen für die Registrierbedingungen werden nach dem Inhaltsverzeichnis dieser Arbeit erklärt.

### 3.3 Auswertung der Ramanspektren

Bei der experimentellen Bestimmung der integrierten Streuintensitäten der Ramanlinien

$$(66) \quad S = \int_0^{\infty} I(\nu) d\nu.$$

wurde je nach Streugeometrie die größtmögliche Empfindlichkeit der Elektronik verwendet. Die Form der einzelnen Linien im Spektrum wird vornehmlich in den Flügeln gut durch ein Lorentzprofil beschrieben:

$$(67) \quad I(\nu) = I_0 \Gamma^2 \left[ (\nu_0 - \nu)^2 + \Gamma^2 \right]^{-1}.$$

Mit entsprechenden Rechnungen konnten Störungen durch Phononen zweiter Ordnung oder verbotene Moden durch diffuse Ramanerregung in der Probe weitgehend identifiziert und ausgesondert werden. Diese Methode erfordert eine genaue Kenntnis der Halbwertsbreite  $2\Gamma$ , der Peakwellenzahl  $\nu_0$  und der Peakintensität  $I_0$ . Bei intensiven, gut isolierten Linien wie in den Spektren Nr. 1, 2, 4, 7 in Abb. 5 kann man die Halbwertsbreiten relativ genau bestimmen. Diese Werte wurden dann für Spektren, wo dieselben Linien gemäß eines anderen Tensorelements schwächer und von anderen Moden überlagert auftraten, übernommen. In Tab. 2 sind diese Werte mit "ü" gekennzeichnet. Mit dieser Methode konnte die Willkür bei der Bestimmung der Streuintensitäten in gewissen Grenzen gehalten werden, wenn Linien von zunächst unbekannter Halbwertsbreite von anderen bekannter Halbwertsbreite teilweise überdeckt waren. Das Ergebnis des

Tab. 2. Relative Intensitäten der optischen Phononen von LiNbO<sub>3</sub> bezüglich der in Tab. 1 genannten Raman-Tensorelemente. Halbwertsbreiten  $2\Gamma$  in cm<sup>-1</sup>, „ü“ siehe Text.

Phonon cm <sup>-1</sup>	Streugeometrie 1		2/4		3		5		6		7	
	S	2Γ	S	2Γ	S	2Γ	S	2Γ	S	2Γ	S	2Γ
E(T) 152			1240	12			150	12	210	12 ü	1240	12
E(L) 195					30	12						
E(T) 238			935	11			80	11 ü	80	11 ü	935	11
E(L) 238					40	12						
A <sub>1</sub> (T) 253	6800	26			580	26 ü						
E(T) 263			210	13			20	13 ü	40	13 ü	210	13
A <sub>1</sub> (L) 274							170	18	100	18 ü		
A <sub>1</sub> (T) 275	1400	12			260	12 ü						
E(L) 295					120	12					100	16
E(T) 320			550	15			40	15 ü	50	15 ü	550	15
A <sub>1</sub> (L) 333							160	12	90	12 ü		
A <sub>1</sub> (T) 333	160	11			220	11 ü						
E(L) 345											80	11
E(T) 368			400	22			60	22 ü	90	22 ü	400	22
E(L) 425					220	16						
E(T) 430			150	12			}380 30	}	300 20	}	150	12
A <sub>1</sub> (L) 431											340	37!
E(T) 578			1000	22								
A <sub>1</sub> (T) 632	5300	24			2200	24 ü						
A <sub>1</sub> (L) 873							970	26	480	26		
E(L) 878					140	23					440	24

Tab. 3. Relative Raman-Tensorelemente der optischen Phononen von LiNbO<sub>3</sub> bezogen auf (z z)α von A<sub>1</sub>(T) 253 cm<sup>-1</sup>.

A <sub>1</sub> -Rassen cm <sup>-1</sup>	Rel. Raman-Tensor	E-Rassen cm <sup>-1</sup>	Rel. Raman-Tensor
(T) 253	0,29 0 0 0 0,29 0 0 0 1,00	(T) 152	0,16 0,16 0,43 0,16 -0,16 0,43 0,43 0,43 0
(L) 274	0,16 0 0 0 0,16 0 0 0 0	(L) 195	0,07 0,07 0 0,07 -0,07 0 0 0 0
(T) 275	0,20 0 0 0 0,20 0 0 0 0,45	(T) 238	0,11 0,11 0,37 0,11 -0,11 0,37 0,37 0,37 0
(L) 333	0,15 0 0 0 0,15 0 0 0 0	(L) 238	0,08 0,08 0,28 0,08 -0,08 0,28 0,28 0,28 0
(T) 333	0,18 0 0 0 0,18 0 0 0 0,15	(T) 263	0,07 0,07 0,18 0,07 -0,07 0,18 0,18 0,18 0
(L) 431	0,24 0 0 0 0,24 0 0 0 0	(L) 295	0,13 0,13 0,12 0,13 -0,13 0,12 0,12 0,12 0
(T) 632	0,57 0 0 0 0,57 0 0 0 0,88	(T) 320	0,08 0,08 0,28 0,08 -0,08 0,28 0,28 0,28 0
(L) 873	0,38 0 0 0 0,38 0 0 0 0	(L) 345	0 0 0,11 0 0 0,11 0,11 0,11 0
		(T) 368	0,11 0,11 0,24 0,11 -0,11 0,24 0,24 0,24 0
		(L) 425	0,18 0,18 0 0,18 -0,18 0 0 0 0
		(T) 430	0,11 0,11 0,15 0,11 -0,11 0,15 0,15 0,15 0
		(T) 578	0,21 0,21 0,38 0,21 -0,21 0,38 0,38 0,38 0
		(L) 878	0,14 0,14 0,25 0,14 -0,14 0,25 0,25 0,25 0

Verfahrens ist in den Ausschnittspektren Nr.3,5 und 6 der Abbildungen 6 und 7 dargestellt. Die numerischen Werte der Linienprofile sind Tab.4 zu entnehmen. Mit einem Planimeter wurden die gewonnenen Flächen je 5 mal ausgemessen. Die Fehlerstatistik für die Flächenmessung ergab bei großem Signal-Rausch-Verhältnis (ca. 100) und voller Ausnutzung der Papierbreite (ca. 25 cm) eine Standardabweichung von weniger als 1 %. Bei den schwachen Phononen mit einem Signal-Rausch-Verhältnis von ca. 3 ergab sich ein Fehler von weniger als 5 %. Die Normierung der Intensitäten erfolgte auf das E(T)-Phonon bei  $578 \text{ cm}^{-1}$  mit  $S \approx 1000$ . Die relativen Intensitäten aller übrigen Ramanlinien sind Tab.2 zu entnehmen. Tab.3 enthält die daraus bestimmten relativen effektiven Ramanstosselemente, bezogen auf die stärkste Linie  $A_1(T)$   $253 \text{ cm}^{-1}$  mit  $(zz)\alpha = 1$ . Tab.2 und 3 sind einer vorveröffentlichten Arbeit des Verfassers entnommen /117/.

$\Gamma$ in $\text{cm}^{-1}$	$(\nu_0 - \nu) \text{ cm}^{-1}$											
	5	10	15	20	30	40	50	60	70	80	90	120
5	0,50	0,20	0,10	0,06	0,03	0,02	0,01					
6	0,59	0,26	0,14	0,08	0,04	0,02	0,01					
7	0,66	0,33	0,18	0,11	0,05	0,03	0,02	0,01				
8	0,72	0,39	0,22	0,14	0,07	0,04	0,02	0,02	0,01			
9	0,76	0,45	0,26	0,17	0,08	0,05	0,03	0,02	0,02	0,01		
10	0,80	0,50	0,31	0,20	0,10	0,06	0,04	0,03	0,02	0,02	0,01	
11	0,83	0,55	0,35	0,23	0,12	0,07	0,05	0,03	0,02	0,02	0,01	
12	0,85	0,59	0,39	0,26	0,14	0,08	0,05	0,04	0,03	0,02	0,02	0,01
13	0,87	0,63	0,42	0,30	0,16	0,10	0,06	0,04	0,03	0,03	0,02	0,01
14	0,89	0,66	0,47	0,33	0,18	0,11	0,07	0,05	0,04	0,03	0,02	0,01
15	0,90	0,69	0,50	0,36	0,20	0,12	0,08	0,06	0,04	0,03	0,03	0,02

Tab.4 Lorentzfaktoren für Ramanlinienprofile, geordnet nach Halbwertsbreiten und relativer Verschiebung von der Peakwellenzahl  $\nu_0$ .

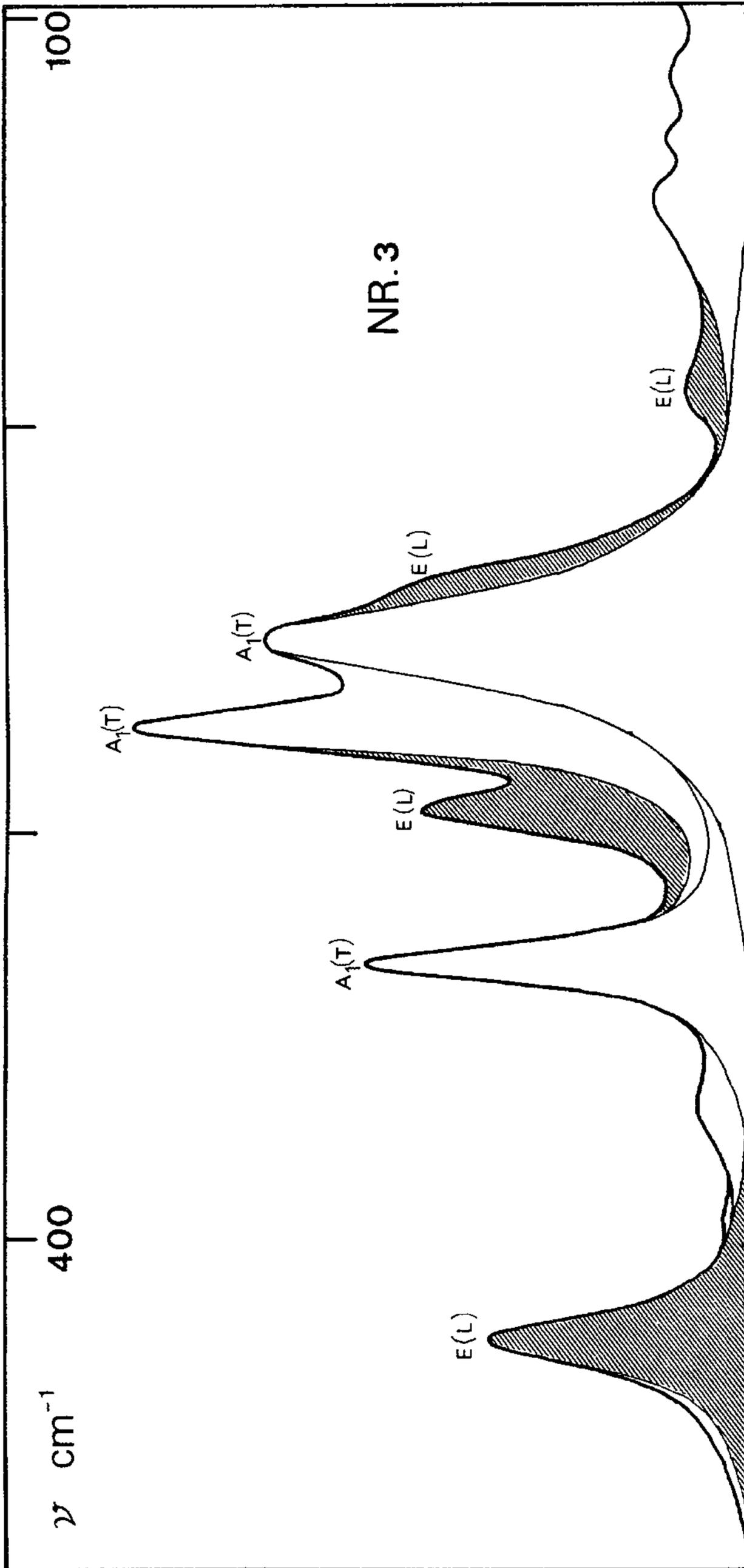


Abb.6 Graphische Entzerrung von  $A_1(T)$ - und  $E(L)$ -Phononen (schraffiert) in der Streugeometrie  $\gamma(x\bar{x})\bar{\gamma}$  (Nr.3 gem. Tab.1). Die Halbwertsbreiten der  $A_1(T)$  Linien wurden dem Spektrum Nr.1, Abb.5, entnommen. Registrierbedingungen:  $K1$ ,  $P_L=400$  mW,  $s=5$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $RC=0,25$  s,  $R_m=4096$  cps.

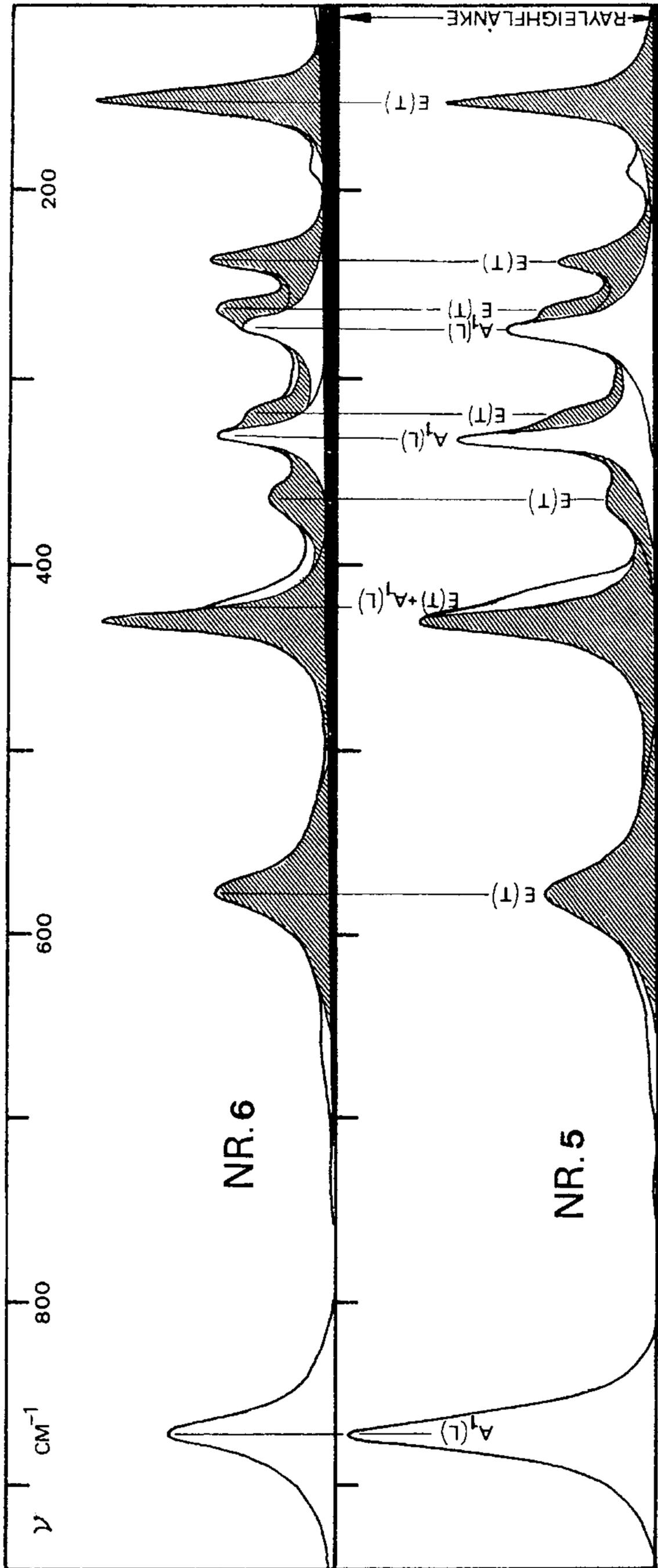


Abb.7 Graphische Entzerrung der  $A_1(L)$ - und  $E(T)$ -Phononen (schraffiert) der Streugeometrien  $z(yy)\bar{z}$  und  $z(xy)\bar{z}$  (Nr.5 und 6 gem. Tab.1). Die Halbwertsbreiten der  $E(T)$ -Linien wurden den Spektren Nr.2,4 und 7, Abb.5, entnommen. Registrierbedingungen wie Abb.6 außer  $R_m=8192$  cps.

### 3.41 Ergebnisse

Aus dem Vergleich der E(T)-Phononen in den Spektren Nr.2 und 4 in Abb.5 ergab sich  $S_2/S_4 = 0,97 \pm 0,07$ . Da die Intensitäten von Nr.1 und Nr.7 in der gleichen Größenordnung liegen, kann die Standardabweichung von 7 % auch für die  $A_1(T)$ -Phononen im Spektrum Nr.1 und die E(L)-Phononen in Nr.7 angenommen werden. Die Gegenüberstellung der Intensitäten der E(T)-Phononen von Nr.5 und Nr.6 ergab  $S_5/S_6 = 0,93 \pm 0,37$ . Die Streuung von etwa 40 % ist hauptsächlich durch die Entzerrung der sich vielfach überschneidenden Linienprofile verursacht. Die Standardabweichung der in Tab.2 angegebenen Halbwertsbreiten wurde auf  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$  geschätzt. Ein Vergleich mit den in /34/ angegebenen Intensitäten zeigt, daß die relativen Werte für die Phononen der Spektren Nr.1,2 und 4 (Abb.5) innerhalb von  $\pm 30 \%$  übereinstimmen, während die übrigen Werte mehr als 500% (!) voneinander abweichen können. Da in /34/ nur Daten angegeben sind, die in Rechtwinkelstreuung gemessen wurden, mußten dort entweder mehrere verschieden geschnittene Kristalle verwendet werden, was die Normierung der Meßwerte sicher erschwerte, oder es wurde an nur einem Kristall gemessen und die Richtungsdispersion in Kauf genommen, wenn der Phononenwellenvektor etwa  $45^\circ$  gegen die z-Achse geneigt ist (siehe Seite 24). Bei solchen Experimenten ist allerdings eine Entzerrung der Linienprofile sehr schwierig, da die gemischten Moden sehr intensiv sind und die viel schwächeren unverschobenen Phononen überdecken.

Die Halbwertsbreiten gemäß /34/ sind durchschnittlich um den Faktor 2 zu klein, dh. dort sind offenbar die halben Halbwertsbreiten angegeben. In einer späteren Arbeit von Johnston und Kaminov /59/ werden die Halbwertsbreiten von /34/ als "30 % zu klein" angegeben. Im Spektrum Nr.6 der Abb.5 und 7 haben die  $A_1(L)$ -Phononen einen Depolarisationsgrad von etwa 0,6 gegenüber Spektrum Nr.5, was vermutlich durch diffuse Ramanstreuung verursacht wurde. Die  $A_1(L)$ -Moden dürften im Spektrum Nr.6 eigentlich nicht erscheinen.

Die Wellenzahlen aller registrierten und zugeordneten Phononen sind in der vorliegenden Arbeit im Mittel um  $-2 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber denen von /35/ verschoben. Die Standardabweichung von  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$  stimmt mit der Fehlerangabe von /35/ überein. Die Linearität der Wellenzahlenanzeige des Doppelmonochromators, die Synchronisierung mit dem Schreiberantrieb und die Einstellung auf die Rayleighlinie war bis auf  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$  genau. So scheinen die Wellenzahlen der starken Linien der Spektren Nr.1,2,4 und 7 in Abb.5 mit dieser Genauigkeit festzustehen. Die Genauigkeit der übrigen wird auf  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$  geschätzt. In /35/ wurde ein E(L)-Phonon bei  $371 \text{ cm}^{-1}$  festgestellt, während IR-Messungen /36/ eine Linie der Rasse E(L) bei  $345 \text{ cm}^{-1}$  ergeben. Diese letzte Zuordnung konnte durch das Ramanspektrum Nr.7 bestätigt werden.

Eine gewisse Kontrolle der Zuordnung der Ramanwellenzahlen kann mit Hilfe der LST-Relation (19) vorgenommen werden.

$$(68) \quad \prod_{j=1}^{j=4} \nu_{Lj}^2 / \nu_{Tj}^2 = \epsilon_{\parallel 0} / \epsilon_{\parallel \infty} \text{ für die } A_1\text{-Rassen,}$$

$$(69) \quad \prod_{j=1}^{j=9} \nu_{Lj}^2 / \nu_{Tj}^2 = \epsilon_{\perp 0} / \epsilon_{\perp \infty} \text{ für die E-Rassen.}$$

Die in dieser Arbeit gemessenen Werte für die  $A_1$ -Rassen ergeben  $\epsilon_{\parallel 0} / \epsilon_{\parallel \infty} = 5,5$ . Mit der oben genannten Standardabweichung von  $1 \text{ cm}^{-1}$  für die  $A_1(T)$ -Phononen und dem Wert  $2 \text{ cm}^{-1}$  für die longitudinalen Phononen kann man mit dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz auf eine Genauigkeit der Zuordnung von  $\pm 5 \%$  schließen. Das  $A_1(L)$ -Phonon bei  $431 \text{ cm}^{-1}$  ist wegen der unmittelbaren Nähe des E(T)-Phonons bei  $430 \text{ cm}^{-1}$  als einzige totalsymmetrische Mode nur innerhalb von  $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$  genau zu bestimmen. Zur Berechnung der statischen Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_{\parallel 0}$  benötigt man den Brechungsindex  $n_{e0} = \sqrt{\epsilon_{\parallel \infty}}$  für den Spektralbereich innerhalb der Bandlücke von  $\text{LiNbO}_3$ . Im Bereich von  $1,9$  bis  $2,8 \mu\text{m}$  ist die Dispersion  $dn/d\lambda$  am geringsten /36/38/39/ und der Kristall zeigt zwischen der ersten kurzwelligen Elek-

tronenabsorption bei  $9000 \text{ cm}^{-1}$  /10/ und einer Absorptionsbande bei etwa  $3500 \text{ cm}^{-1}$  /41/ keine merkliche Absorption. So scheint die Verwendung von Werten für die Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_{\parallel\infty}$  und  $\epsilon_{\perp\infty}$  aus diesem Spektralbereich für die Berechnung von  $\epsilon_{\parallel 0}$  und  $\epsilon_{\perp 0}$  vernünftig zu sein. Bei  $\omega = 2 \cdot 10^{14}$  Hz erhält man:  $n_o^\infty = 2,18 \pm 0,01$  und  $\epsilon_{\perp\infty} = 4,75$ ,  $n_{e0}^\infty = 2,12 \pm 0,01$  und  $\epsilon_{\parallel\infty} = 4,49$ . Die so gewonnene statische Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{\parallel 0} = 24,7 \pm 1,2$  fällt in den Streubereich der entsprechenden Messungen im Mikrowellen- bzw. Millimeterbereich /42/. Dort erhält man wiederum im Bereich der geringsten Dispersion  $\epsilon_{\parallel 0} = 27,5 \pm 3,6$  bei  $\omega = 3 \cdot 10^{11}$  Hz. Ein Vergleich mit Werten, die in der Gegend von  $10^5$  bis  $10^9$  Hz gemessen wurden /36/43/44/, ist wegen der auftretenden piezoelektrischen und akustischen Resonanzen /42/ wenig sinnvoll. Die Bestimmung der statischen Dielektrizitätskonstanten für senkrecht zur optischen Achse z polarisierte elektromagnetische Wellen nach Gleichung (69) führt wegen der sehr viel größeren Unsicherheit der Ramanwellenzahlen zu einem schlechteren Ergebnis:  $\epsilon_{\perp 0} / \epsilon_{\perp\infty} = 8,1 \pm 10 \%$ . Zur Berechnung wurden die in dieser Arbeit bestimmten Wellenzahlen der E-Phononen mit den oben genannten Standardabweichungen verwendet. Die fehlenden Linien wurden aus /35/ korrigiert um  $-2 \text{ cm}^{-1}$  übernommen und mit einer Unsicherheit von  $\pm 30 \text{ cm}^{-1}$  in der Fehlerrechnung berücksichtigt. Mit  $\epsilon_{\perp\infty}$  aus dem og. IR-Bereich erhält man  $\epsilon_{\perp 0} = 40,5 \pm 4$ . Dieser Wert fällt ebenfalls in den Unsicherheitsbereich von /42/, wo  $\epsilon_{\perp 0} = 46 \pm 6$  angegeben wird. Eine klare Aussage über die Qualität der Ramanmessungen und der Zuordnung der Linien mit Hilfe der LST-Relation ist jedoch auch grundsätzlich nicht möglich, da die Dielektrizitätskonstanten wegen ihrer nicht vernachlässigbaren Dispersion im Grenzbereich hoher und niedriger Frequenzen in Wahrheit keine Konstanten sind. Man beachte, daß sich die Definitionen für  $\epsilon_0 = \epsilon(0)$  und  $\epsilon_\infty = \epsilon(\infty)$  im vorliegenden Fall des  $\text{LiNbO}_3$  auf Frequenzen beziehen, die sich nur um etwa 3 Größenordnungen unterscheiden, dh. " $\infty$ "  $\hat{=}$   $2 \cdot 10^{14}$  Hz und " $0$ "  $\hat{=}$   $3 \cdot 10^{11}$  Hz.

### 3.42 Bestimmung der Vorzeichen der Ramantensorelemente aus den relativen Phononenintensitäten

Die Gleichungen (57), (59) und (60) beschreiben die Intensität eines Phonon-Polaritons der Frequenz  $\omega$ . Da  $S_j = 4\pi\rho_j$  die Modenstärken der Oszillatoren sind und  $4\pi(B_j^{12})^2 = S_j\omega_{Tj}^2 = 4\pi\rho_j\omega_{Tj}^2$  ist, lassen sich die Koeffizienten  $B_j^{12} = \sqrt{S_j}\omega_{Tj}$  wie folgt in den Suszeptibilitätstensor einführen:

$$(70) \chi_{\beta\gamma} = \left( \sum_j \frac{a_{\beta\gamma}^{(j)} B_j^{12}}{\omega_{Tj}^2 - \omega^2} + b_{\beta\gamma} \right) \left( 1 + \sum_j \frac{4\pi(B_j^{12})^2\omega_{Tj}^2}{\epsilon_\infty(\omega_{Tj}^2 - \omega^2)^2} \right)^{-1/2} \omega \sqrt{\frac{4\pi}{\epsilon_\infty}} E_{TO}.$$

In dieser Form gilt  $\chi_{\beta\gamma}$  jeweils für eine der Kristallhaupttrichtungen. Der Index  $\alpha$  wurde deshalb weggelassen. Wir ermitteln nun den Wert von  $\chi_{\beta\gamma}$  für rein longitudinale Wellen. In der Mitte der ersten Brillouinzone existieren für jede Kristallhaupttrichtung eine bestimmte Anzahl diskreter, wellenvektorbetragsunabhängiger Frequenzen der LO-Phononen. Es seien dies im vorliegenden Fall die Werte  $\omega_{Lm}$ ,  $m=1,2,\dots$ . Für  $k \rightarrow 0$  entarten die Frequenzen der transversalen Polaritonen bekanntlich mit diesen  $\omega_{Lm}$ , vgl. Abb. 1. Transversale und longitudinale Wellen sind bei verschwindendem Wellenvektorbetrag ununterscheidbar. Aus Gleichung (11) läßt sich leicht ablesen, daß auch die makroskopischen elektrischen Felder beider Wellentypen gleich sind. Für die TO-Wellen gilt wegen  $\vec{s} \perp \vec{P}$  und  $n^2 = 0$  (letzteres folgt für  $k \rightarrow 0$  aus Gleichung (31)):  $\vec{E} = -4\pi\vec{P}$ . Andererseits gilt für LO-Wellen wegen  $\vec{s} \parallel \vec{P}$  ebenfalls:

$$\vec{E} = (\vec{P} - n^2\vec{P}) 4\pi/(n^2 - 1) = \vec{P}(1 - n^2) 4\pi/(n^2 - 1) = -4\pi\vec{P}.$$

Der Suszeptibilitätstensor der LO-Phononen ergibt sich daher aus demjenigen der rein transversalen Polaritonen im Grenzfall  $k=0$ . Führt man zur Abkürzung folgende Bezeichnungen ein:

$$(71) B_j^{12}/(\omega_{Tj}^2 - \omega_{Lm}^2) \doteq C_{mj},$$

$$(72) \left( 1 + \sum_j \frac{4\pi(B_j^{12})^2\omega_{Tj}^2}{\epsilon_\infty(\omega_{Tj}^2 - \omega_{Lm}^2)^2} \right)^{-1/2} \omega_{Lm} \sqrt{\frac{4\pi}{\epsilon_\infty}} \doteq G_m,$$

so erhält man für die Suszeptibilitätstensorcomponenten des m-ten LO-Phonons:

$$(73) \quad \chi_{\beta\gamma}^{(m)} = \left( \sum_j a_{\beta\gamma}^{(j)} c_{mj} + b_{\beta\gamma} \right) G_m .$$

Der Normierungsfaktor  $\epsilon_{T0}$  wurde dabei gleich 1 gesetzt. Die Streuintensitäten der transversalen und longitudinalen Phononen lauten gemäß Gleichung (60) explizit, wenn man eine Streugeometrie mit zB.  $\vec{e}_i = \vec{e}_s = (1,0,0)$  betrachtet:

$$(74) \quad S_T^m = A \frac{n_{Tm}}{\gamma_{Tm}} \left[ a_m \right]^2 \quad \text{und}$$

$$(75) \quad S_L^m = A \frac{n_{Lm}}{\gamma_{Lm}} \left[ \left( \sum_j a_j c_{mj} + b \right) G_m \right]^2 .$$

Es sei darauf hingewiesen, daß es durch die Wahl geeigneter Streugeometrien ( $\vec{e}_i$  und  $\vec{e}_s$ ) immer möglich ist, Ramanstreuung aufgrund nur einzelner Suszeptibilitätstensorelemente zu beobachten.  $\vec{e}_i = \vec{e}_s = (1,0,0)$  führt demgemäß hier auf  $\chi_{xx}$  mit  $a_{xx}^{(j)} = a_j$  und  $b_{xx} = b$ . Die Größen  $a_{\beta\gamma}^{(j)}$  lassen sich bis auf das Vorzeichen nacheinander gemäß Gleichung (74) bestimmen. Die Größen  $b_{\beta\gamma}$  sind andererseits aus nichtlinearen optischen Experimenten bekannt /100 bis 105/, allerdings mit einem Fehler von ca. 20 %. Dieser liegt im Fehlerbereich von Ramanintensitätsmessungen. Die  $b_{\beta\gamma}$  hängen über die einfache Beziehung  $b_{\beta\gamma} = 4d_{\beta\gamma}$  mit den Elementen des "second harmonic generation (SHG)"-Tensors zusammen. Die Anpassung der Vorzeichen der  $a_j$  kann gemäß (74) und (75) wie folgt geschehen. Division beider Gleichungen durcheinander ergibt:

$$(76) \quad \pm D_m \doteq \pm \left( \frac{S_L^m \gamma_{Lm} n_{Tm}}{S_T^m \gamma_{Tm} n_{Lm}} \right)^{1/2} = \frac{\left( \sum_j a_j c_{mj} + b \right) G_m}{a_m} .$$

Die Größen  $D_m$  sind experimentell direkt bestimmbar und die Werte von  $G_m$  eindeutig berechenbar. Die Gleichungen

$$\pm D_m / G_m = \left( \sum_j a_j c_{mj} + b \right) / a_m$$

lassen sich für die vier Phononenpaare der totalsymmetrischen Schwingungsrasse  $A_1$  des  $\text{LiNbO}_3$  wie folgt anschreiben:

(78)

$$\begin{pmatrix} C_{11} \pm D_1/G_1 & C_{12} & C_{13} & C_{14} \\ C_{21} & C_{22} \pm D_2/G_2 & C_{23} & C_{24} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} \pm D_3/G_3 & C_{34} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} \pm D_4/G_4 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} b \\ b \\ b \\ b \end{pmatrix} .$$

Die Werte der  $a_m$  kann man eindeutig für jede Vorzeichenwahl der  $D_m/G_m$  bestimmen. Als korrekte Vorzeichenwahl wird diejenige angesehen, die Werte für die  $a_m$  liefert, welche gemäß Gleichung (74) auf relative Streuintensitäten der TO-Phononen führen, die mit dem Experiment übereinstimmen. Darüberhinaus muß der qualitative Intensitätsverlauf des jeweils  $m$ -ten Polaritonzweigs (Intensitätszunahme oder Abnahme bei abnehmendem  $k$ ) durch die ermittelten  $a_j$ -Werte korrekt beschrieben werden.

Zur Veranschaulichung soll das beschriebene Verfahren auf die  $A_1(T)$ -Phononen und ihre Streuintensität bezüglich des Tensorelements  $\chi_{zz}$  angewandt werden. Da bei den  $A_1$ -Phononen generell eine im Gegensatz zur Streuintensität der transversalen Phononen außerordentlich geringe Streuintensität der longitudinalen Phononen beobachtet wird, können wir die (allerdings grobe) Näherung  $D_m=0$  für alle  $m=1,2,3,4$  machen. Das Gleichungssystem (78) kann dann eindeutig gelöst werden. Darüberhinaus verschwindet auch die Modenstärke  $S_3$  der Gitterwelle  $A_1(T)$   $333 \text{ cm}^{-1}$  innerhalb der Meßgenauigkeit. Es gilt gemäß (21)  $B_3^{12}=0$  und wegen (71)  $C_{m3}=0$ ,  $j=1,2,3,4$ . Gleichung (78) wird zu

$$(79) \quad \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & 0 & C_{14} \\ C_{21} & C_{22} & 0 & C_{24} \\ C_{31} & C_{32} & 0 & C_{34} \\ C_{41} & C_{42} & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} b \\ b \\ b \\ b \end{pmatrix} .$$

Dies sind vier Gleichungen für die drei Unbekannten  $a_1$ ,  $a_2$  und  $a_4$ . Die ersten drei genügen zur Bestimmung der  $a_i$ , die vierte dient zur Kontrolle. Wir lösen daher das System

$$(80) \quad \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{14} \\ C_{21} & C_{22} & C_{24} \\ C_{31} & C_{32} & C_{34} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_4 \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} b \\ b \\ b \end{pmatrix} .$$

Multiplikation der ersten Zeile mit  $-C_{21}/C_{11}$  mit nachfolgender Addition zur zweiten Zeile und dieselbe Operation mit der ersten und dritten Zeile (Gaußsches Verfahren /106/) ergibt

$$(81) \quad \begin{pmatrix} C_{22} - C_{12}C_{21}/C_{11} & C_{24} - C_{14}C_{21}/C_{11} \\ C_{32} - C_{22}C_{31}/C_{21} & C_{34} - C_{24}C_{31}/C_{21} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_2 \\ a_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} bC_{21}/C_{11} - 1 \\ bC_{31}/C_{21} - 1 \end{pmatrix}$$

oder mit entsprechenden Abkürzungen

$$(81a) \quad \begin{pmatrix} A & B \\ D & E \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_2 \\ a_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} bC \\ bF \end{pmatrix} .$$

Daraus erhält man

$$(81b) \quad a_4 = b \frac{F - CD/A}{E - BD/A} ,$$

$$(81c) \quad a_2 = (-Ea_4 + bF)/D ,$$

$$(81d) \quad a_1 = -b - a_2C_{12} - a_4C_{14} .$$

Die Koeffizienten  $C_{mj}$  sind durch die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{\infty}$  und die Frequenzen  $\omega_{Tj}$  und  $\omega_{Lj}$  gemäß Gleichung (20) und (71) bestimmt. Die Koeffizientenmatrix von (79) ergibt sich mit den Eingangsdaten gemäß Tab.A9 des Anhangs zu

$$(81e) \quad \begin{pmatrix} -0,02654 & 0,11438 & 0 & 0,00089 \\ -0,00627 & -0,00178 & 0 & 0,00100 \\ -0,00042 & -0,00009 & 0 & -0,00079 \\ -0,00042 & -0,00009 & 0 & -0,00079 \end{pmatrix} .$$

Der mittlere Fehler der  $C_{mj}$  wird weitgehend von der Unsicherheit der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_{\infty}$  beeinflusst, oder besser gesagt von der Frequenzabhängigkeit  $\epsilon_{\infty}(\omega)$ , die durch Exzitonen verursacht wird. Diese Unsicherheit kann für  $\text{LiNbO}_3$  mit etwa 10 % veranschlagt werden. Daraus ergibt sich

gemäß Fehlerfortpflanzung für die Koeffizienten A, B, D und E (81a) eine Standardabweichung von etwa 10 % und für die Werte von C und F eine von 15 %. Da auch b auf etwa 20 % genau festliegt /101 bis 104/ folgt für die Werte  $a_i$  eine Standardabweichung von 50, 70 und 90%!

Die Ergebnisse lauten:

$$\begin{array}{lll} a_1 = 317 b & & a_1 = -5,4 \cdot 10^{-7} \quad 1/V \\ a_2 = 56 b & \text{bzw.} & a_2 = -9,6 \cdot 10^{-8} \quad " \\ a_4 = 1091 b & & a_4 = -1,9 \cdot 10^{-6} \quad " \end{array},$$

mit  $b = b_{33} = 4d_{33}(\text{SHG}) = -1,7 \cdot 10^{-9} \text{ cm/V}$  /101/. Mit diesen Daten errechnet sich ein Wert für das elektrooptische Tensorelement  $r_{33}$  in der Form gemäß /105/

$$(82) \quad r_{33} = r_{zz} = - \frac{4\pi}{\epsilon_{\infty||}^2} \left( b_{zz} + \sum_j a_{zz}^{(j)} B_j^{12} / \omega_j^2 \right) = 3,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm/V.}$$

Der Wert nach /102/ beträgt  $3 \cdot 10^{-9} \text{ cm/V}$ .

Es soll noch ein Vergleich mit den gemessenen  $A_1(T)$ -Phononenintensitäten, bzw. mit den effektiven Tensorelementen  $\chi_{\text{eff}}$  gemäß Tab.3 erfolgen. Diese Werte enthalten den Bosefaktor und die Phononenfrequenz, dh. wegen (60) sind die  $a_i$

$$(83) \quad a_i = \chi_{\text{eff}} \sqrt{\nu_i / n_i(T)}$$

Normiert auf  $a_1 = 1$  kann man beide Verfahren, also die gerechneten Werte aus den obigen Gleichungen und die Werte aus den im Experiment gefundenen Intensitäten, miteinander vergleichen. Man erhält:

$A_1(T)$	$a_{\text{calc}}$	$a_{\text{exp}}$
253	1	1
275	0,17	0,45
632	1,86	0,88

Es sei noch einmal daran erinnert, daß diese Rechnungen unter der Annahme durchgeführt wurden, daß das Ramantensorelement  $\chi_{zz}$  für die  $A_1(L)$ -Phononen verschwindet. Experimentell wären diese LO-Phononen durch  $90^\circ$ -Streuung an einem Kristall zu messen, dessen optische Achse  $z$   $45^\circ$  gegen eine geometrische Achse des Probenwürfels geneigt ist. Dabei treten jedoch zusätzlich die  $A_1(T)$ - und die E-Phononen auf,

was eine einigermaßen genaue Intensitätsbestimmung nahezu unmöglich macht. Man kann andererseits rückwärts die  $A_1(L)$ -Phononenintensitäten aufgrund des  $\chi_{zz}$ -Elements mit Hilfe der experimentell bestimmten Werte  $a_{1,2,4}$  aus Gleichung (76) berechnen. Es ergaben sich für die Größen  $D_{1,2,4}^2$  Werte kleiner als ein Tausendstel. Damit wären die LO-Intensitäten zu klein, um aus einem Ramanspektrum noch sicher bestimmt zu werden.

Auf eine entsprechende Rechnung für die  $A_1(T)$ -Phononen bezüglich Ramantensorelement  $\chi_{xx}$  bzw.  $\chi_{yy}$  wurde verzichtet, da man hier die LO-Intensitäten und somit die  $D_m$  von Gleichung (76) nicht vernachlässigen kann. Es tritt also eine zusätzliche Vorzeichenunsicherheit in der Spur der Koeffizientenmatrix in Gleichung (78) auf.  $2^3$  Vorzeichenkombinationen müßten im Gleichungssystem (78) durchgerechnet werden um die optimale Vorzeichenkombination der  $a_{1,2,4}$  zu ermitteln. Dafür und natürlich für die entsprechenden Rechnungen bei den E-Phononen, wo  $2^9=512$  Vorzeichenkombinationen existieren, ist ein Computerprogramm erforderlich. Es ist aber schon aus dem sehr vereinfachten Fall, der oben beschrieben wurde, ersichtlich, mit welcher Unsicherheit diese Vorzeichenbestimmung behaftet ist. Die Computerberechnungen von Johnston /105/ für die Vorzeichenbestimmung der  $a_{1,2,4}$  bezüglich  $\chi_{zz}$  konnten bestätigt werden. Dies war zu erwarten, da sowohl die Zuordnung der  $A_1$ -Phononen als auch deren Frequenzen und Ramanintensitäten mit den im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessenen gut übereinstimmen. Obukhovskii et al./80/, Montgomery und Giallorenzi /64/ führten ähnliche Computerberechnungen durch, basierend auf den Ramanintensitäten von Kaminov und Johnston /34/. Ein Vergleich der Ergebnisse für das wahrscheinlichste Vorzeichen der Größe  $(a/d)_{\beta\gamma}$  soll die Unsicherheit besonders bei den E-Moden wegen deren ebenfalls geringer LO-Intensitäten dokumentieren, siehe Tab.5.

A <sub>1</sub> (T)-Phononen cm <sup>-1</sup>	sig(a/d) <sub>zz</sub>			E(T)-Phononen cm <sup>-1</sup>	sig(a/d) <sub>zy</sub>		
	/80/	/105/	hier		/80/	/105/	/64/
253	+	+	+	152	+	+	+
275	+	+	+	238	+	+	+
333	±	+	±	263	+	+	+
632	-	+	+	320	+	-	+
				368	+	-	-
				430	-	-	+
				578	+	+	+

Tab.5 Relative Vorzeichen der atomaren Verschiebungstensorelemente nach verschiedenen Autoren.

### 3.5 Phononenspektren von LiNbO<sub>3</sub> bei 80 K

Die Ramanspektren bei Rechtwinkelstreuung lassen bei Zimmertemperatur im niederfrequenten Bereich um etwa 100 cm<sup>-1</sup> eine breite Struktur erkennen\*. Die Struktur führte im Laufe der letzten Jahre zu einigen Diskussionen über deren Zuordnung. Kaminov und Johnston /34/59/ beobachteten Linien bei 92, 95 und 117 cm<sup>-1</sup> in Streugeometrien, bei denen die E(T)- und E(L)-Phononen erlaubt sind. Sie folgerten wegen der beobachteten Temperaturabhängigkeit der Streuintensität S dieser Struktur, die gemäß dem Bose-Einstein-Koeffizienten für Phononen erster und zweiter Ordnung verläuft

$$(84) \quad S \sim n_m(T) = \left[ \pm 1 \mp \exp(\mp hc \nu_m / kT) \right]^{-1} \text{ (bzw. } -2 \text{ für 2.Ord.)}$$

daß sie die niederfrequentesten Grundtöne der E-Phononen erster Ordnung darstellen. Daß diese Struktur auch in den totalsymmetrischen Streugeometrien auftrat mit Peaks bei denselben Frequenzen, führten die Autoren in /59/ auf Spannungseffekte von Gitterfehlstellen ("Sauerstoff-Löcher") zurück, welche eine Mischung der E- mit den A<sub>1</sub>-Rassen verursachen. Claus et al. /35/ konnten durch sorgfältige Richtungsdispersionsmessungen diese Zuordnung widerlegen. Ein mehr qualitativer Vergleich der Streuintensitäten in /35/

\*) Bei Rückwärtsstreuung wird diese Struktur vom breitbandigen Polaritonenuntergrund überdeckt wegen Vorwärtsstreuung durch Laserreflexion an der zweiten Kristallfläche, "Rückpolariton". Siehe auch Abb.5.

und die Feststellung, daß die fragliche Struktur bei Abkühlung auf 133 K stärker abnimmt als die Intensität der Linien erster Ordnung, führte zu der Annahme, daß hier Differenztöne zweiter Ordnung als sogenannte "Hot Bands" vorliegen. Die Messungen wurden ohne Analysator vorgenommen. Es waren also  $A_1$ - und E-Rassen gleichzeitig erlaubt. Tatsächlich kann man bei Kombination aller gemessenen Phononenwellenzahlen erster Ordnung eine Vielzahl von Differenztönen postulieren, die den niederfrequenten Spektralbereich von 0 bis  $150\text{ cm}^{-1}$  völlig überdecken, wenn man Dämpfung mit berücksichtigt, siehe Tab.6. Eine Erklärung

Grundschiwingungen $\text{cm}^{-1}$		Differenzschwiwingungen $\text{cm}^{-1}$																		
152	43																			
195	43	86																		
238	43	58	101	111																
253	15	25	68	79	122	123														
263	10	21	36	37	80	123	168													
274	11	21	22	37	80	225	139	181	193											
274	1	12	22	37	82	95	139	150	193	216										
275	4	46	57	67	80	92	107	130	173	230	273	278								
320	45	46	59	70	82	92	115	130	187	230	235	278	279							
333	13	59	70	71	94	105	162	172	177	192	193	236	259	302	426					
345	12	25	42	93	150	151	156	167	168	178	201	216	259	383	426	480				
368	23	35	92	105	110	155	156	157	168	191	201	325	340	394	437					
425	57	80	85	97	98	111	134	179	180	191	315	325	379							
425	5	62	85	86	98	121	134	258	303	304	358	358								
430	5	6	63	86	109	121	245	299	312	357										
431	1	6	86	109	210	233	287	299	312											
454	23	24	148	153	207	264														
454	124	147	201	202	207															
578	54	178																		
632	54																			

**Tab.6** Mögliche Differenztöne von  $\text{LiNbO}_3$  im Bereich von 0 bis  $500\text{ cm}^{-1}$

obiger Art ist somit möglich. Der Intensitätsvergleich der schwachen Struktur erfolgte in /35/ bezogen auf die Peak-Intensitäten der Phononen erster Ordnung. Es wurde die Dämpfung nicht berücksichtigt. Dies ist aber laut Tab.4 sicher unzulässig, da die Flügel der Phononenlinien erster Ordnung bis in den Bereich von  $100\text{ cm}^{-1}$  merklich zum "Untergrund" des Ramanspektrums beitragen. Zur Klärung der Frage über den Ursprung der niederfrequenten Struktur wurden daher in dieser Arbeit Intensitätsmessungen mit Rücksicht auf die Dämpfung und auf eindeutige Streugeometrie

vorgenommen. Die Tieftemperaturspektren wurden mit einem Glaskryostat bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs gewonnen. Die Grundspektren der Streugeometrien Nr.1 und 2, Tab.1, S.25, mußten allerdings in  $90^\circ$ -Streugeometrie registriert werden, da bei Rückwärtsstreuung im besagten niederfrequenten Bereich das echte Signal durch breitbandige Polaritonenstreuung ("Rückpolaritonen") wegen der Laserreflexion im Kristall überlagert wird (\* in Abb.5, S.30). Die Eigenpolarisation der Ramanapparatur blieb wie in Kap.3.2 erläutert konstant. Die einzelnen Linienprofile wurden gemäß Kap.3.3 aus den gemessenen Halbwertsbreiten und den Peakintensitäten in Lorentz-Form gebracht. Den niederfrequenten Ausschnitt dieser Spektrenserie zeigt Abb.8.

Als erstes muß festgestellt werden, daß die besagte Struktur (schraffiert) vorwiegend in  $A_1$ -Symmetrie auftaucht, ganz im Gegensatz zu den Messungen von /34/59/. In E-Symmetrie sind keine klaren Peaks zu erkennen, sondern eine sehr breite Bande ( $2\Gamma = 80 \text{ cm}^{-1}$ ) mit Zentrum bei 80 bis  $90 \text{ cm}^{-1}$ . Das würde die Unsicherheit der Frequenzangaben von /34/59/ erklären. Weiter ist eine Bande ( $2\Gamma = 20 \text{ cm}^{-1}$ ) bei  $190 \text{ cm}^{-1}$  mit sowohl  $A_1$ - wie E-Symmetrie festzustellen, welche in Frequenz und Halbwertsbreite nicht mit dem im  $90^\circ$ -Spektrum erlaubten E(L)-Phonon bei  $195 \text{ cm}^{-1}$  identisch ist. Das im (zz)-Spektrum wegen der divergenten Streugeometrie, siehe Kap.3.1, auftretende E(T)-Phonon bei  $152 \text{ cm}^{-1}$  kann aufgrund der Kenntnis seiner Halbwertsbreite als Kontrolle dienen für die Bestimmung der Größe des Untergrunds aus dem Lorentz-Profil des erlaubten  $A_1$ (T)-Phonons bei  $253 \text{ cm}^{-1}$ . Abkühlung der Probe auf 80 K bewirkt ein Ansteigen der Phononenfrequenzen um ca.  $5 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  bei den  $A_1$ (T)-Phononen und eine Erhöhung der Peakintensitäten um den Faktor  $1,4 \pm 0,1$ . Die entsprechenden Werte für die E(T)-Phononen sind  $+3 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  für die Wellenzahlen, bzw. für die Peakintensitäten  $+1,3 \pm 0,2$ . Alle Halbwertsbreiten gehen um den Faktor  $0,6 \pm 0,1$  zurück. Die Integration der Gleichung (66) mit (67)

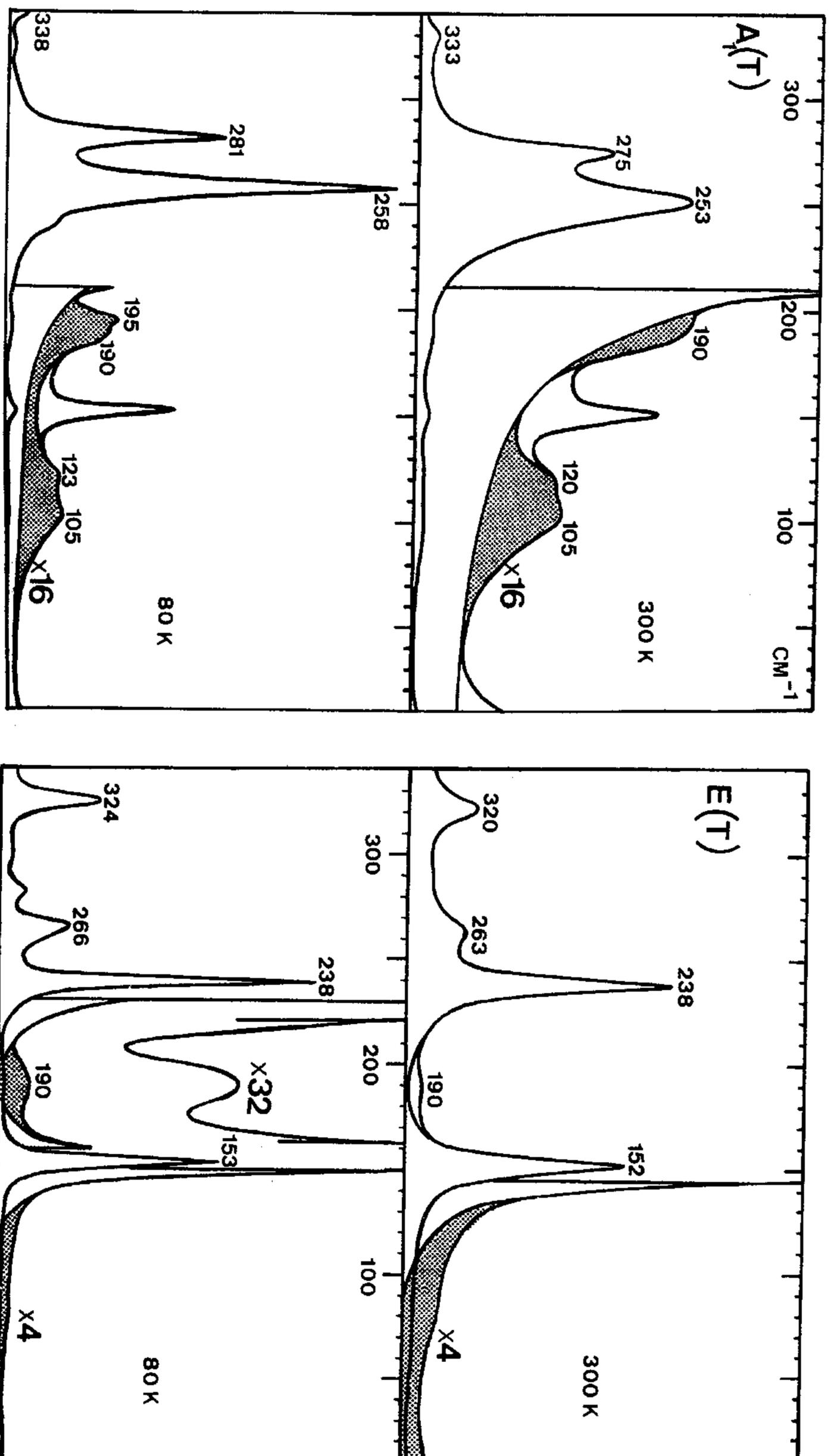


Abb. 8 Niederfrequenter Phononenbereich von  $\text{LiNbO}_3$ .  $A_1(T)$ -Phononen in  $\gamma(xz)x$ -Geometrie,  $E(T)$ -Phononen in  $\gamma(xz)x$ -Geometrie. Registrierdaten: K1,  $s=4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $R_m=30 \text{ Kcps}$ ,  $RC=0,25 \text{ s}$ ,  $P_L=500 \text{ mW}$ ,  $t_{PM}=-30^\circ\text{C}$ .

ergibt für die Intensität einer Ramanlinie mit Lorentz-Profil

$$(85) \quad S = \int_0^{\infty} I(\nu) d\nu = \pi I_0 \Gamma .$$

Der Faktor  $S'$ , um den die integrierte Intensität einer Ramanlinie bei Abkühlung von 300 auf 80 K abnimmt, lautet also:

$$(86) \quad S' = I_0^{80} \Gamma^{80} / I_0^{300} \Gamma^{300} = S^{80} / S^{300} .$$

Die obengenannten Werte ergeben somit für eine mittlere Phononenfrequenz von  $350 \text{ cm}^{-1}$  (gewonnen aus allen beobachteten TO-Frequenzen) ein  $S' = 0,8 \pm 0,2$ . Setzt man die obengenannten Temperaturwerte in die Gleichung (84) ein und berechnet man das  $S'$  nach (86) für den Stokes'schen Fall, (obere Vorzeichen in (84)) so erhält man für ein hypothetisches Phonon erster Ordnung der Frequenz  $350 \text{ cm}^{-1}$  den theoretischen Wert 0,81. Die obengenannte Vergleichsmethode wurde ergänzt durch die schon bekannte Bestimmung der integrierten Intensitäten mit Hilfe eines Planimeters und die anschließende Ermittlung des wellenzahlabhängigen  $S'$ . Bei 9 Linienvergleichen wurde ein mittleres  $S' = 0,7 \pm 0,3$  errechnet. So ist mit Hilfe von Intensitätsmessungen bei Berücksichtigung der Dämpfung die relative Änderung des Bose-Einstein-Faktors innerhalb von einer Standardabweichung von etwa 30 % für beide Methoden verifizierbar. Man beachte, daß die Verwendung der Peakintensitäten zu völlig falschen  $S'$  führt (Intensitätszunahme!), daß somit bei Vergleichen von temperaturabhängigen Intensitäten die Dämpfung mit berücksichtigt werden muß.

Die integrierte Intensität des Dubletts bei  $110 \text{ cm}^{-1}$  ändert sich um den Faktor 0,85 beim Übergang von 300 nach 80 K, siehe Abb.8, während der theoretische Wert für eine Grundschiwingung bei  $110 \text{ cm}^{-1}$   $S' = 0,5$  und für einen Differenzton derselben Wellenzahl den Wert  $S'' = S'^2 = 0,25$  ergibt. Bei letzterem Fall läge der gemessene Wert 240 % über dem Sollwert. Da nun der Bose-Einstein-Faktor innerhalb von 30 % zu verifizieren ist und  $S''(110)$  um 70 % unter dem

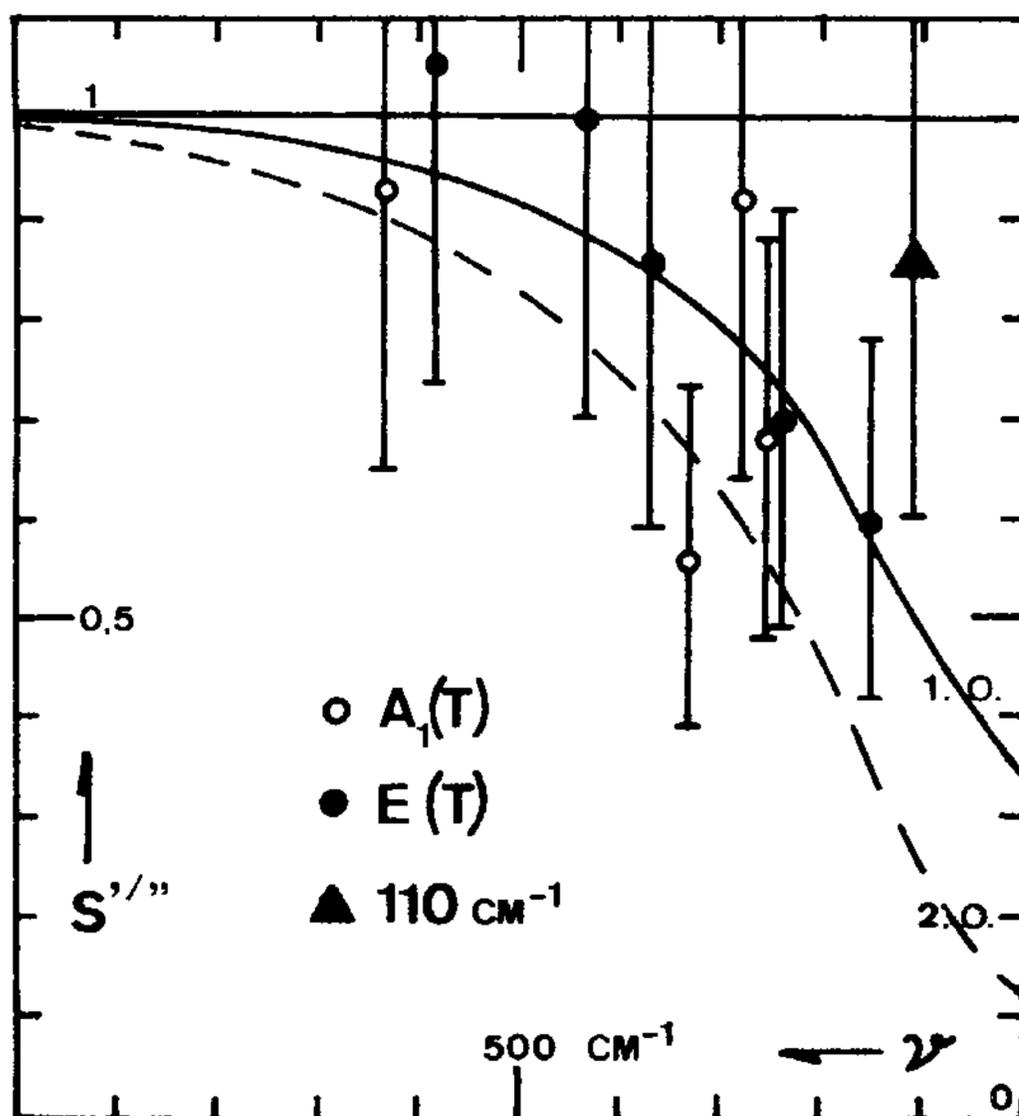


Abb.9 Experimentelle Werte der relativen Ramanintensitäten  $S' = S^{80}/S^{300}$ . Theoretische Kurven  $S'$  und  $S''(\gamma)$  für Ramanlinien erster und zweiter Ordnung beim Übergang von 300 zu 80 K.

Meßwert liegt, ist die Wahrscheinlichkeit ziemlich gering begründet, anzunehmen, daß die Linien bei  $110 \text{ cm}^{-1}$  nur durch Ramaneffekt zweiter Ordnung verursacht sind.

Die Intensitätsmessungen für die Bande bei  $190 \text{ cm}^{-1}$  führen zu demselben Ergebnis. Für diese Linie aber läßt sich deren Herkunft aus den Richtungsdispersionsspektren von  $\text{LiNbO}_3$  /32/45/ herleiten: Wegen der Winkeldivergenz der Beobachtungsoptik von ca.  $\pm 2^\circ$ , siehe Kap.3.2, verläuft der Phononenwellenvektor mit eben dieser Abweichung senkrecht zur z-Achse. Eine solche Abweichung aber läßt eine Linie zu, welche geringfügig von dem E(L)-Phonon bei  $195 \text{ cm}^{-1}$  abweicht. Seine Intensität müßte bei exakt  $\vartheta = 90^\circ$  verschwinden, dh. man beobachtet wegen der immer vorhandenen Apparatedivergenz eine Verschiebung aufgrund von Richtungsdispersion. Daß sich dennoch bei 80 K das Maximum ge-

gen  $195 \text{ cm}^{-1}$  bewegt, ist durch diffuse Ramanstreuung (siehe Seite 26,27) zu erklären. Für die Struktur bei  $110 \text{ cm}^{-1}$  ist jedoch keine derartige Rechtfertigung zu finden. Die folgenden Kapitel über das Verhalten der Polaritonenintensitäten  $S(\nu)$ , welche experimentell bestimmt wurden, behandeln mehrere Resonanzeffekte. Das zum totalsymmetrischen  $A_1(T)$ -Phonon bei  $253 \text{ cm}^{-1}$  gehörige Polariton wird im Bereich von  $110 \text{ cm}^{-1}$  breit und seine Peakintensität durchläuft ein Minimum. So bekommt man auch über dieses "dynamische" Verfahren - Verschieben der Polaritonenfrequenz über den fraglichen Bereich - Information über das Vorhandensein einer Resonanzstelle in der Polaritonendispersionsrelation  $\nu(k)$ . Da der Einfluß offenbar nicht von zweiter Ordnung ist, kann auch Fermiresonanz nicht angenommen werden /54/. Eine mögliche Erklärung könnte elektronischer Ramaneffekt sein /60/61/: Die in Kap.4 dargestellte Theorie über die Ursachen der optisch induzierten Änderung des Brechungsindex in  $\text{LiNbO}_3$  beinhaltet im wesentlichen die Anregung, räumliche Umverteilung und Rekombination elektronischer Zustände von Eisenverunreinigungen, die energetisch dicht unterhalb des Leitungsbandes liegen. Nach den mehr qualitativen Berechnungen der Energieniveaus dieser Donor- und Akzeptorbänder von Clark et al./10/ kann man eine geringfügige Aufspaltung im Bereich von 10 bis  $100 \text{ cm}^{-1}$  erwarten. Die theoretische Berechnung möglicher niederenergetischer Elektronenniveaus ist aber mangels experimenteller Information überaus unsicher. Andererseits müßte das Temperaturverhalten der niederfrequenten Ramanlinien des  $\text{LiNbO}_3$  noch durch verfeinerte Messungen, dh. mehr Meßpunkte bei noch tieferen Helium-Temperaturen gesichert werden. Das war im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht möglich. Eine weitere Information könnte noch durch Wahl anderer Erregerlinien erreicht werden. Dabei muß aber unbedingt auf die großen Unsicherheiten hingewiesen werden, die bei der Festlegung des Untergrunds der Flügel der starken Ramanlinien bleiben. Sie werden vom Ausläufer der Rayleighlinie, vom Dunkelstrom des Photomultipliers und vom Streulichtuntergrund des Spektrographen verfälscht.

### 3.6 Experimentelle Anordnung für nahe Vorwärtsstreuung

Wegen der Quasiimpulserhaltung (Kap.2.3, Gl.(36)) bei den Lichtstreuexperimenten und wegen der Tatsache, daß die Größenordnung von eingestrahlttem und gestreutem Wellenvektor gleich ist, kann man im Ramaneffekt bei Vorwärtsstreuung Polaritonen für  $k \rightarrow 0$  beobachten. Die Variation des Winkels  $\varphi$  zwischen  $\vec{k}_i$  und  $\vec{k}_s$  führt auf eine kontinuierliche Änderung der Größe des Wellenvektors vom Polariton, was aus dem Streudreieck folgt. In Abb.10 ist ein solches weiß dargestellt. Die Qualität, also das Signal-

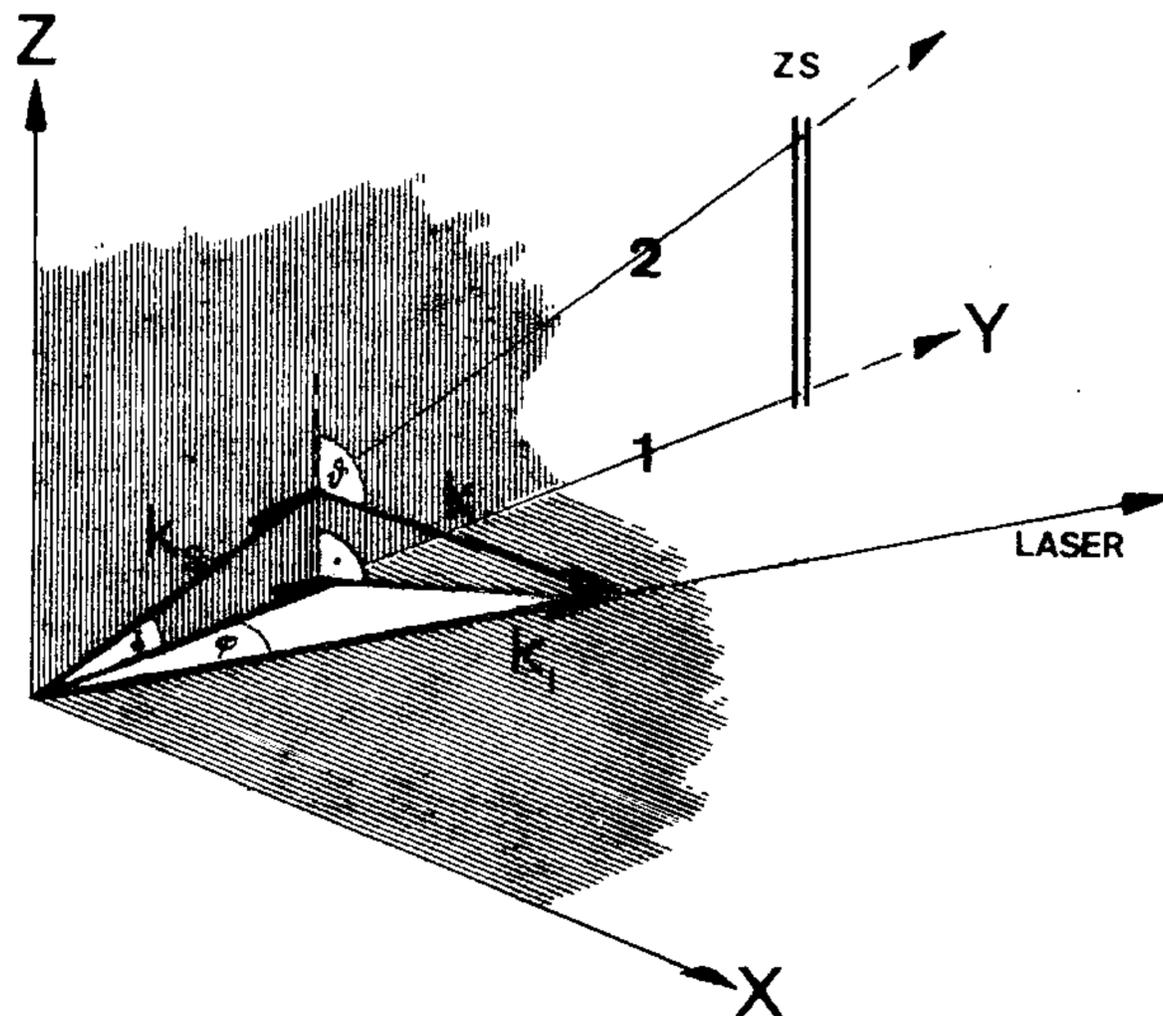


Abb.10 Polaritonenstreudreieck: Räumlicher Fehler bei Beobachtung mit Streudreiecken, die nicht in der optisch isotropen Ebene (xy) liegen ( $\varphi \neq 90^\circ$ ).

Rausch-Verhältnis und die Auflösung der Polaritonen-Raman-spektren hängt fast ausschließlich davon ab, wie genau man im Experiment ein solches Streudreieck bezüglich der Orientierung im Kristallkoordinatensystem x,y,z und bezüglich der (im Idealfalle gegen Null gehenden) Divergenz der gesamten Optik realisieren kann. Bei einem unendlich dünnen

einfallenden Laserstrahl, dessen Eigendivergenz vernachlässigbar ist, liegen die Wellenvektoren  $\vec{k}$  für einen vorgegebenen Winkel  $\varphi$  rotationssymmetrisch auf einem Kegel um den Laserstrahl. Man kann folglich mit ringförmigen Blenden das Streulicht für verschiedene  $\varphi$  durch Variation des Radius solcher Öffnungen bekommen, wobei die Auflösung oder Halbwertsbreite der Polaritonenlinien durch die Breite der Öffnungen bestimmt wird. Einige Autoren bedienten sich dieser Methode /62/63/. Sie hat aber den großen Nachteil, daß eine endliche Anzahl von einzelnen Blenden mit verschiedenen Ringöffnungen angefertigt werden muß, was eine kontinuierliche Winkeländerung verhindert. Außerdem verlaufen die Wellenvektoren  $\vec{k}$  nicht in einer definierten Hauptebene des Kristalls, sondern auf dem oben genannten Kegelmantel. Deshalb stört gerade bei optisch anisotropen Kristallen die Richtungsdispersion merklich, wenn der Winkel  $\vartheta$  zwischen  $\vec{k}$  und der optischen z-Achse von  $90^\circ$  abweicht. Dieses Dilemma ist vermeidbar, wenn das gestreute Licht durch einen geraden Zwischenspalt ZS (Abb.10) gesammelt wird. Dann verliert man aber einen großen Teil des zum Winkel  $\varphi$  gehörigen Streulichtes, da nur noch ein schmaler Streifen des ganzen Lichtkegels zum Spektrographen gelangt. Die Variation von  $\varphi$  erfolgt einfach durch Verschieben des Zwischenspalt in der Streuebene, wie etwa in Abb.10 in x-Richtung. Solche Anordnungen werden u.a. in den Arbeiten /64/65/ beschrieben. Untersucht man Kristalle mit relativ großem Brechungsindex, wie beispielsweise  $\text{LiNbO}_3$  mit  $n=2,3$ , so wird der äußere Streulichtwinkel mehr als doppelt so groß wie der innere im Kristall. Um in einem k-Bereich von 0 bis  $30000 \text{ cm}^{-1}$  Polaritonenstreuung beobachten zu können, wird daher das Streulicht im Extremfall unter einem Winkel von etwa  $20^\circ$  gegen die optische Achse des Spektrographen austreten. Dabei ist aber eine optimale Ausleuchtung der Gitter nicht mehr gewährleistet. Aus diesem Grunde liegt es näher, nicht die Beobachtungsrichtung des gestreuten Lichtes zu variieren, sondern die des einfallenden Laserstrahls, damit der gestreute Lichtstrom unter konstanten (Gauß'schen) Bedingungen axial in den Monochromator abge-

bildet werden kann. Claus /32/66/67/ konnte dies mit einer eleganten Methode verwirklichen. Alle oben genannten Nachteile - schiefer Strahlengang im Spektrographen, Fehler durch Richtungsdispersion - konnten ausreichend gut vermieden werden. Intensitätsmessungen und Auflösung der natürlichen Linienbreite der Polaritonen waren jedoch aus prinzipiellen Gründen kaum möglich. Ahrens et al./68/ konnten für die genannte Streuanordnung durch numerische Berechnungen die Einflüsse verschiedener Apparateparameter voraussagen, welche mit den Experimenten sehr gut übereinstimmten. Die Intensität des eingestrahlten Laserlichts variiert im wesentlichen wegen der Fresnelschen Reflexion der strahlversetzenden Glasplatte. Die Ramanintensitäten müßten entsprechend korrigiert werden. Die relativ kurz-brennweitigen Zylinderlinsen ( $f=8$  cm) verursachen eine zu starke Divergenz des Erregerlichtes. Das stört besonders bei Polaritonenuntersuchungen im Bereich kleiner Streuwinkel  $\varphi$  und beim Übergang zu den Grenztangenten der Dispersionskurven  $\omega(k)$ , wo der elektromagnetische Charakter der Polaritonen den mechanischen überwiegt. Man betrachte besonders die Ramanspektren des zum Phonon  $A_1(T)$   $253\text{ cm}^{-1}$  gehörigen Polaritons in  $\text{LiNbO}_3$  /32/ oder auch die Polaritonenpektren anderer Kristalle im Bereich starker Dispersion, welche mit der Claus'schen Anordnung gemessen wurden /69/70/. Um bei schlechter optischer Auflösung von Polaritonenramanspektren die natürlichen Dämpfungsfunktionen  $\Gamma(\omega)$  aus den gemessenen  $\Gamma$  zu erhalten, sind umfangreiche Rechnungen erforderlich. Sie sind von Ushioda et al./65/ für GaP durchgeführt worden. Je mehr Korrekturen eine Messung bedarf, desto unübersichtlicher werden die Fehlereinflüsse. Daher wurde bei den vorliegenden Messungen der Polaritonen des  $\text{LiNbO}_3$  eine möglichst einfache Streuanordnung gewählt. Sie ist in Abb.11a schematisch dargestellt.

Der einfallende Laserstrahl durchläuft wie bei den Intensitätsmessungen der Phononen in Kap.3.2 zunächst ein Geradsichtprisma G nach Amici und eine Lochblende B zur Ausblendung der Laserplasmalinien. Die Platte Q

Abb. 11a Polaritonenstreuordnung.  
Erklärung im Text.

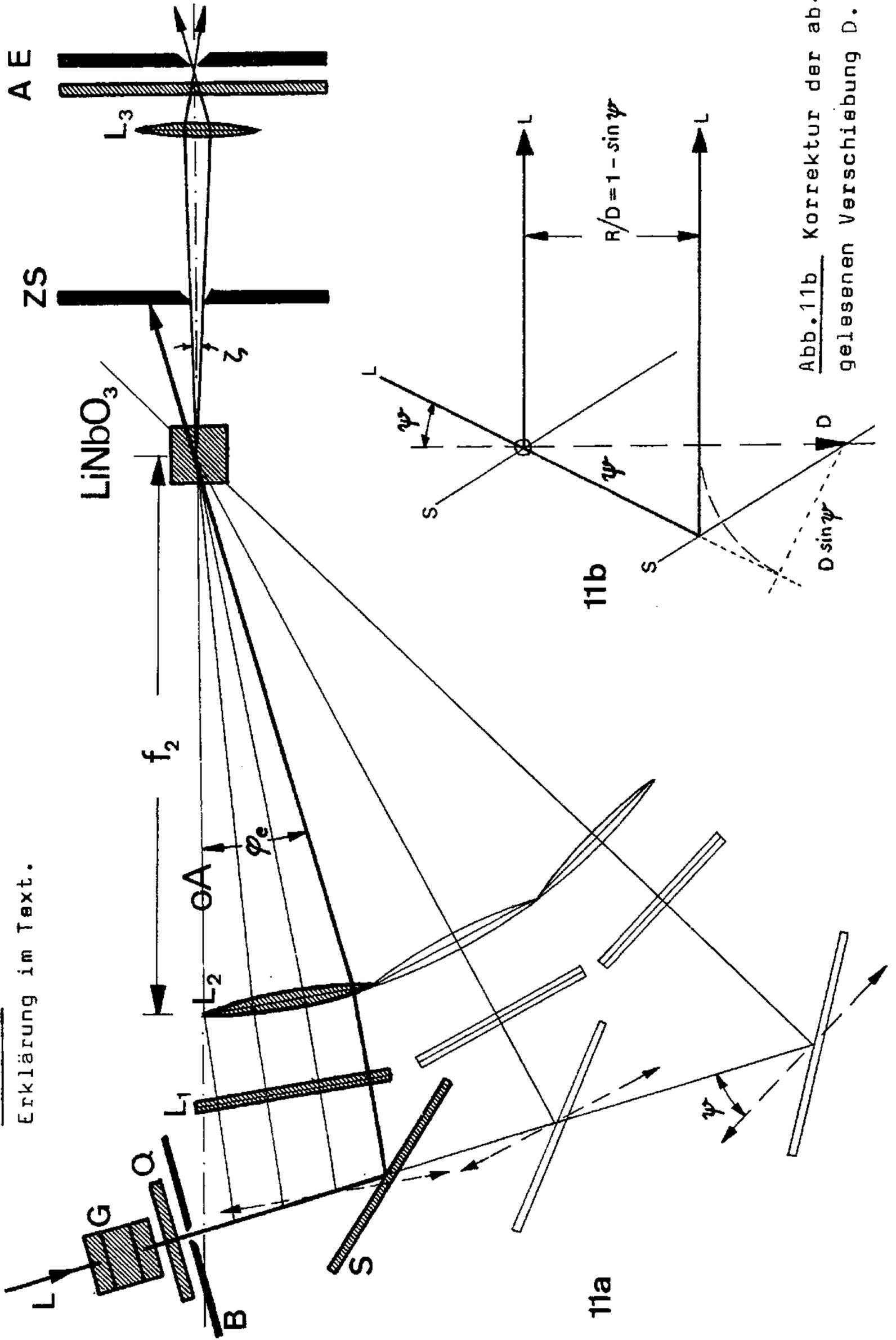


Abb. 11b Korrektur der abgelesenen Verschiebung  $D$ .

dient zur Drehung der Polarisationsrichtung  $\vec{e}_i$  um  $90^\circ$ . Ein Umlenkspiegel S richtet den Laserstrahl durch die beiden Linsen  $L_1$  und  $L_2$  auf den Kristall. S,  $L_1$  und  $L_2$  sind auf einer 50 cm langen optischen Bank montiert, die auf einer Granitplatte um das Zentrum der Probe gedreht werden kann. Diese Drehung bewirkt die Grobeinstellung des zu messenden Winkelbereichs. Die feine und reproduzierbare Winkeleinstellung erfolgt durch Verschieben des Umlenkspiegels S senkrecht zur optischen Achse des Linsensystems  $L_1, L_2$ , was in der Abb. 11a durch den gestrichelten Pfeil angedeutet wird. Bei dieser Verschiebung des umgelenkten Laserstrahls parallel zur Linsenachse ist gewährleistet, daß er für alle Positionen innerhalb des Durchmessers von  $L_2$  immer durch den Brennpunkt  $F_2$  ( $f_2=30$  cm) läuft. Der Brennpunkt  $F_2$  liegt im Kristallzentrum und folglich auch auf der Achse für die Grobeinstellung der optischen Bank. Die Linse  $L_1$  besitzt Zylindersymmetrie und dient zur senkrechten Aufweitung des Erregerstrahles. Sie sorgt für eine bessere Ausleuchtung des senkrechten Eintrittspaltes E vom Doppelmonochromator, hat aber sonst keinen Einfluß auf die Winkeleinstellung. Die optischen Elemente S,  $L_1$  und  $L_2$  stehen auf handelsüblichen Sockeln (Spindler & Hoyer) mit Feineinstellmöglichkeiten zur Justierung. Die Grundeinstellung erfolgt auf die optische Achse oA des Spektrographen, was der genauen Vorwärtsstreuung  $\varphi=0^\circ$  entspricht. Der Winkel  $\varphi_e$  bei einer Verschiebung D des Spiegels S wird aus dem Sinus  $D/f_2$  bestimmt. Die Verschiebung D kann direkt am Sockel des Spiegels an einer mm-Skala auf 0,01 mm genau abgelesen werden. Der gesamte Feinwinkelbereich dieser Anordnung ergibt sich aus dem Durchmesser von  $L_2$ . Zur Vermeidung von größeren Abbildungsfehlern wurde nicht die ganze Linsengröße ausgenützt. So blieb bei der Verwendung von  $f_2=30$  cm ein Feinwinkelbereich von ca.  $6^\circ$ . Dieser konnte allerdings beliebig erweitert werden durch die Grobdrehung der optischen Bank. Die Kontrolle des korrekten Anschlusses erfolgte über die Polartonenfrequenz, die im Grenzbereich der vorangehenden Grobeinstellung gemessen worden war. Der Weg D, um den der

Spiegel versetzt wurde, mußte für die möglichst genaue Bestimmung des Streuwinkels  $\varphi$  noch um einen für jeden Grobbereich konstanten Faktor  $(1 - \sin\psi)$  korrigiert werden, wie man aus der Teilabbildung 11b sofort entnehmen kann. Der Winkel  $\psi$  ließ sich mit einem gewöhnlichen Winkelmesser leicht bestimmen, wohingegen der Justieraufwand zur Vermeidung der Korrektur (Laser verdrehen) viel zu umfangreich gewesen wäre. Die Versetzungen des Streuzentrums bei größeren Winkelbereichen aufgrund des Brechungsgesetzes - der Kristall wirkt wie eine planparallele Platte - waren leicht zu kompensieren durch Nachführen der Abbildungslinse  $L_3$ . Die Kontrolle erfolgte vor der Registrierung jedes einzelnen Ramanspektrums durch Einjustieren der maximalen Polaritonenintensität.

Der Zwischenspalt ZS bestimmt durch seine Breite und Höhe den Raumwinkel des beobachteten Streulichts. Die Geometrie dieser Raumwinkelpyramide hat entscheidenden Einfluß auf die Auflösung der Polaritonenpektren, dh. auf die Form und Breite der Ramanlinien. So kann man die Linienformen der Polaritonen beeinflussen, wenn man den Abstand des Zwischenspalt von der Probe groß und die Spaltbreite klein macht. Ist jedoch die spektrale Spaltbreite des Doppelmonochromators im Bereich von 1 bis 4 Wellenzahlen (hier 50 bis 200  $\mu\text{m}$ ), so kann der Zwischenspalt ZS nur noch eine geringfügige Verbesserung der Polaritonenauflösung bewirken, da die nachfolgende Abbildungsgeometrie den Raumwinkel ohnehin stark einengt. Diese Tatsache wurde auch in /68/ festgestellt. Auch der Einfluß der Höhe des Zwischenspalt ist von Bedeutung: In Abb.10 ist ein Streudreieck eingezeichnet (Strahl 2), bei dem der Winkel  $\vartheta$  zwischen Polaritonenwellenvektor  $\vec{k}$  und optischer Achse  $z$  des Kristalls nicht mehr genau  $90^\circ$  beträgt. Das bedeutet wiederum bei anisotropen Kristallproben, daß neben der Betragsdispersion  $\omega(k)$  zusätzlich Richtungsdispersion  $\omega(k, \vartheta)$  auftritt, s.S.12. Eine saubere Trennung beider Effekte ist im Experiment unter Umständen nicht mehr möglich. Bei der in /66/68/ beschriebenen Polaritonenstreuanordnung wurde zur Ausblendung solcher stören-

den Streulichtstrahlen, wie Strahl 2, eine Venezianische Blende ("Jalousie") zwischen Kristall und Zwischenspalt eingesetzt. Sie bestand aus einer Anzahl von dünnen, geschwärzten Platten, die in einem Abstand von 0,8 mm übereinander angebracht waren. Dieser Abstand und die Länge der Lamellen in Strahlrichtung von 60 mm bestimmte den Divergenzwinkel  $\delta = 45'$ , s. Abb. 10. Die Beträge von  $\vec{k}_i$  bzw.  $\vec{k}_s$  liegen beim  $\text{LiNbO}_3$  bei etwa  $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , die der Polaritonen im Bereich von  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Im Inneren des Kristalls mit  $n \approx 2,3$  wird  $\delta = 0,33^\circ$ , also entspricht die Auslenkung des Strahls 2 in der senkrechten Richtung ungefähr  $1000 \text{ cm}^{-1}$  im k-Raum. Aus der Quasiimpulserhaltung folgt, daß dies eine Änderung des Winkels  $\vartheta$  um  $\arctg 1/10 = 6^\circ$  bedeutet. Mit dieser Winkelauflösung ist aber die Richtungsdispersion schon als merklicher Störfaktor vorhanden, der eine Linienverbreiterung bewirken kann. In dieser Arbeit wurde auf die Verwendung einer Venezianischen Blende verzichtet, nachdem ihre Unwirksamkeit auf das Auflösungsvermögen experimentell bestätigt worden war. Ein erheblicher Verbesserungseffekt wurde durch die langbrennweitige Fokussierung mit Hilfe der Linse  $L_2$  erreicht. Die Winkeldivergenz des eingestrahlten Laserbündels ergab sich mit dem  $1/e^2$ - Durchmesser des Laserstrahls zu  $0,29^\circ$  außerhalb und  $0,12^\circ$  innerhalb der Probe. Das bedeutet einen Faktor 10 an Verbesserung gegenüber /66/. Diese Divergenz konnte im gestreuten Strahlenbündel noch unterschritten werden und zwar durch geeignete Wahl der Position und der Breite des Zwischenspaltes. Bei einigen hochaufgelösten Polaritonenspektren ist die Divergenz des Laserstrahls von  $0,5 \text{ mrad}$  durch die Abbildungsdivergenz des Streulichts unterschritten worden. Die endliche Kristalllänge hat nach /68/ keinen wesentlichen Einfluß auf die Auflösung. Daß mit der oben geschilderten Streuanordnung die ungestörte Linienbreite der Polaritonen erreicht wurde, ließ sich dadurch nachweisen, daß sich die Halbwertsbreiten der Polaritonenramanlinien bei noch weiterer Verkleinerung der Zwischenspaltbreite auf ca.  $20 \mu\text{m}$  mit einem Abstand von 150 mm von der Probe nicht mehr verringerten. Nur eine

Abkühlung der Probe auf 80 K bewirkte ein weiteres Abnehmen der Halbwertsbreiten.

Die für die Berechnung des internen Streuwinkels nötigen Gleichungen und Korrekturen seien noch einmal kurz zusammengefaßt, s.auch Abb.11b:

$$(87a) \quad R/f_2 = \sin \varphi_e \cong \operatorname{tg} \varphi_e \quad ,$$

$$(87b) \quad R = D(1 - \sin \psi) \quad ,$$

$$(87c) \quad \sin \varphi = \sin \varphi_e / n \quad . \text{ Daraus folgt}$$

$$(87d) \quad \sin \varphi = (1 - \sin \psi) D/f_2 n \quad .$$

Dabei ist  $R$  = tatsächliche Parallelverschiebung des Lasers,

$f_2$  = Brennweite von  $L_2$ ,

$\varphi_e$  = äußerer Streuwinkel,

$\varphi$  = Streuwinkel in der Probe,

$D$  = abgelesene Parallelverschiebung,

$\psi$  = Korrekturwinkel,

$n$  = Brechungsindex der Probe.

Die Reproduzierbarkeit einer Winkeleinstellung für eine Polaritonenverschiebung  $\nu$  ergab sich innerhalb von  $\pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$  als identisch mit der Laufgenauigkeit des Doppelmonochromators. Die mechanische Reproduzierbarkeit lag bei  $0,01 \text{ mm}$  für die Auslenkung  $D$ , was einen Winkelfehler von  $0,002^\circ$  oder  $7''$  ausmacht. Der Kristall konnte über die Justierung des in sich zurücklaufenden Laserlichts auf  $0,2^\circ$  genau ausgerichtet werden. Die exakte  $0^\circ$ -Richtung ist durch Interpolation der  $\nu(D)$ -Diagramme für positive und negative Auslenkung  $D$  zu erhalten: Man trägt die Polaritonenwellenzahlen  $\nu$  des niedrigsten Dispersionszweiges gegen die jeweilige Auslenkung  $+D$  in  $+y$  und  $+x$  Richtung auf und für  $-D$  entsprechend in den  $-y$  und  $-x$  Koordinatenrichtungen. Da die Dispersionskurve des untersten Astes im Bereich von  $0^\circ$  in erster Näherung eine Gerade durch den Nullpunkt ist ( $\varphi=0^\circ$  und  $\nu=0 \text{ cm}^{-1}$ ), kann man eine eventuelle Abweichung  $\Delta D$  leicht aus dem Schnittpunkt dieser Geraden mit der  $x$ -Achse entnehmen.

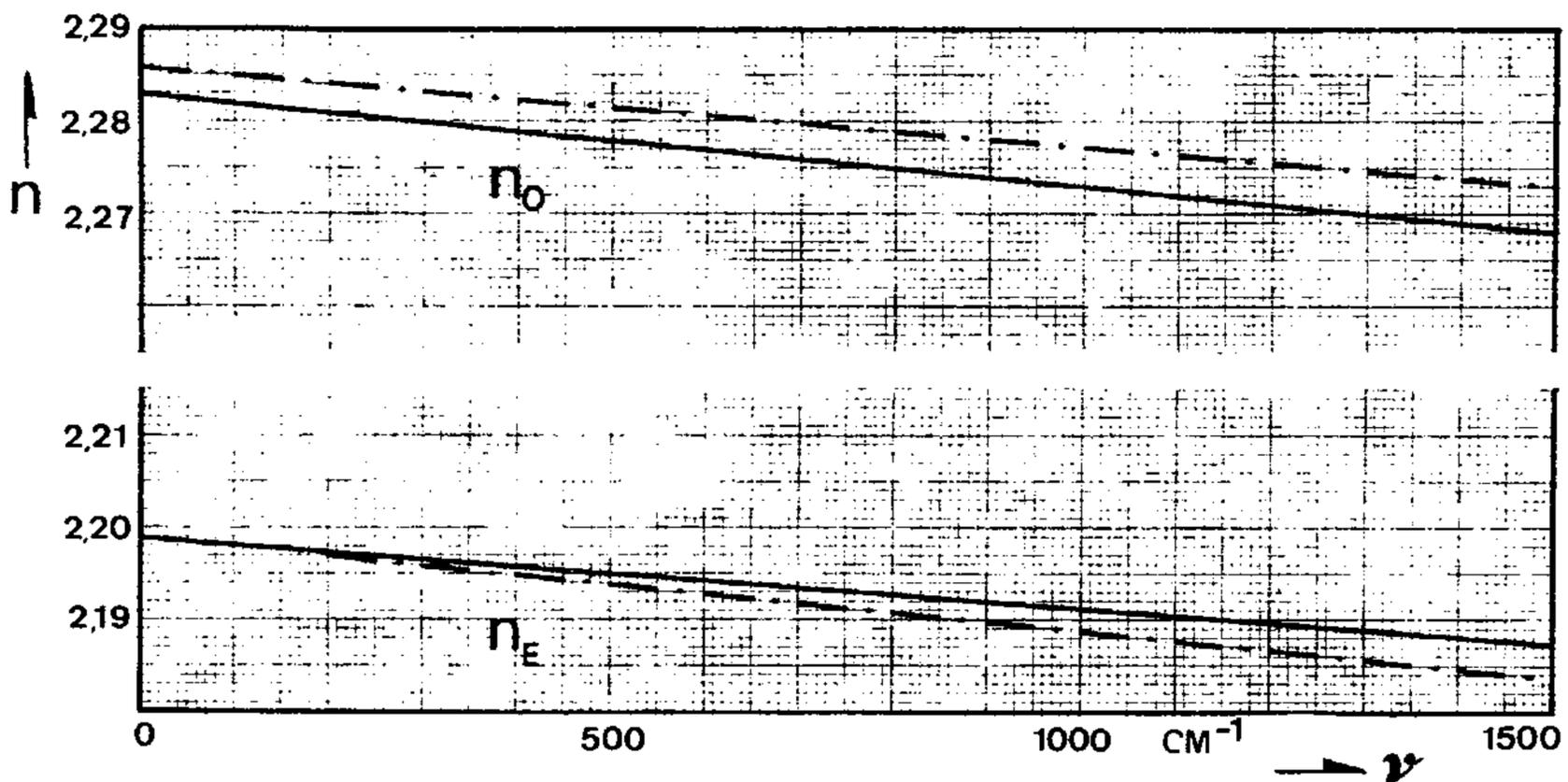


Abb.12 Brechungsindizes von  $\text{LiNbO}_3$  im Stokes'schen Bereich bei  $\text{Kr}^+$ -Laserrerregung ( $6471 \text{ \AA}$ )/38/39/.

### 3.7 $\nu(k)$ -Diagramme, bzw. Verifizierung der Polaritonen-dispersionsrelationen

Der Bereich des  $\nu(k)$ -Diagramms, der experimentell nachweisbar ist, kann graphisch ermittelt werden, indem man die in Kap.2.3 hergeleiteten Grenzgeraden (43) und (45) in die mit Hilfe von (30) konstruierten Dispersionsdiagramme einzeichnet. Die Schnittpunkte dieser Graphen mit den Geraden ergeben die bei exakter Vorwärtsstreuung mit  $\varphi = 0^\circ$  beobachtbaren Polaritonenwellenzahlen. Für optisch anisotrope Kristalle benötigt man die beiden Brechungsindizes  $n_e$  und  $n_o$  sowohl für die Wellenzahl des eingestrahlten Laserlichts als auch für die Vakuumwellenzahl des gestreuten Lichtes. Die diesbezüglich speziellen Werte für  $\text{LiNbO}_3$  sind den Tabellen von /38/39/ zu entnehmen, s.Anhang A6. Die Brechungsindizes im Stokes'schen Bereich von  $\nu=0$  bis  $1500 \text{ cm}^{-1}$  bezüglich der  $\text{Kr}^+$ -Laservakuumwellenzahl  $15454 \text{ cm}^{-1}$  sind gemäß obiger Referenzen in Abb.12 aufgetragen. Es treten Diskrepanzen auf, die durch die unterschiedlichen Kristallzüchtungsverfahren zu erklären sind, da die Genauigkeit der Indexbestimmung in beiden Arbeiten bei  $10^{-4}$  liegen soll. In den Abb.22, 27 und 34 sind die Dispersions-

kurven für alle im Ramaneffekt beobachtbaren Polaritonen aufgetragen, s.auch A11, 12, 13. Als Eingangsdaten wurden die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Wellenzahlen der Phononen gemäß Kap.3.41 benutzt. Die Grenzgeraden wurden eingezeichnet für Kr<sup>+</sup>-Laser Erregung bei 6471 Å und für einen repräsentativen langwelligeren Laser: YAG:Nd<sup>3+</sup> bei 1,0648 μm. Für die Polaritonen, welche bei  $k \rightarrow \infty$  in die totalsymmetrischen A<sub>1</sub>(T) Phononen übergehen, ist keine nennenswerte Erweiterung des Polaritonenmeßbereichs im nahen Infrarot zu erwarten. Anders liegen die Verhältnisse bei den zweifach entarteten E-Polaritonen: Besonders der Bereich des niederfrequenten ordentlichen Polaritons zu E(T) 152 cm<sup>-1</sup> ließe sich um etwa 40 cm<sup>-1</sup> nach unten vergrößern, s.Abb.34! Andererseits würde jedoch das ordentliche Polariton des obersten Dispersionszweiges nicht mehr zu beobachten sein, s.Abb.27. Abgesehen von letzterem, photonenähnlichen Fall, der besser mit einem HeCd-Laser zu beobachten ist /51/, wird man speziell beim LiNbO<sub>3</sub> möglichst langwellige Ramanerregung anstreben, um die Polaritonenfrequenzen in großen Wellenzahlenintervallen "verschieben" zu können. Das ist deshalb auch von Bedeutung,

Tab.7 Punktepaare zur Konstruktion der Grenzgeraden im  $\nu(k)$ -Diagramm für im Ramaneffekt beobachtbare Polaritonenverschiebungen am LiNbO<sub>3</sub>.

Streugeometrie für $\varphi = 0^\circ$	Kr - Laser (0,6471 μm)		YAG:Nd - Laser (1,0648 μm)	
	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	k (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	k (cm <sup>-1</sup> )
y(zz)y	+720	+10000	+740	+10000
y(xx)y	+700	+10000	+710	+10000
y(zx)y	0	±8100	0	±4480
	+565	0	+320	0
y(xz)y	0	±8100	0	±4480
	-585	0	-335	0

weil bei einer Polaritonenverschiebung um  $\Delta\nu \lesssim 2\Gamma$  keine klare Trennung von erlaubtem Polariton und verbotenen, durch Reflexion dennoch auftretendem Phonon möglich ist. Die Registrierempfindlichkeit einer Ramanapparatur nimmt mit wachsender Wellenlänge des Erregerlichtes wegen des  $\nu^4$ -Gesetzes und der geringeren Detektivität der im nahen Infrarot einzusetzenden Lichtempfänger stark ab /72/. Speziell beim YAG:Nd<sup>3+</sup>-Laser (1,0648  $\mu\text{m}$ ) treten im Stokes'schen Bereich mehrere parasitäre Laserlinien bei 35, 83 und 120  $\text{cm}^{-1}$  auf, die bei naher Vorwärtsstreuung das Raman-signal völlig überdecken /115/. Eine Möglichkeit, mit diesem Festkörperlaser Polaritonenspektren im niederfrequenten Bereich um 100  $\text{cm}^{-1}$  zu bekommen, dürfte darin bestehen, daß der langwelligste Laserübergang des Nd<sup>3+</sup> der Serie  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  angeregt wird /73/. Dieser Übergang besitzt aber eine sehr geringe Quantenausbeute und macht den Laserleistungsvorteil im nahen Infrarot wieder zunichte. So kann man annehmen, daß derzeit die Polaritonen von LiNbO<sub>3</sub> bei Erregung durch einen roten Kr<sup>+</sup>-Laser am günstigsten im Ramaneffekt zu beobachten sind.

Die Berechnung der zu den jeweiligen internen Streuwinkeln  $\varphi$  und den Polaritonenwellenzahlen  $\nu$  gehörigen Wellenzahlen  $k$  erfolgte mit einem Taschenrechner mit mehreren Konstantenspeichern (HP 45). Die Formeln (39) und (44) wurden zu diesem Zweck umgeformt in (STO = Speicher)

$$(88) \quad k = \left[ \underbrace{(2\pi n_i \nu_i)^2}_{\text{STO 1}} + \underbrace{(2\pi n_s)^2 \nu_s^2}_{\text{STO 2}} - \underbrace{(8\pi^2 n_i n_s \nu_i \nu_s \cos \varphi)}_{\text{STO 3}} \right]^{1/2},$$

$$(89) \quad k = \left[ \underbrace{(2\pi n_s)^2 \nu^2}_{\text{STO 1}} + \underbrace{(8\pi^2 n_s n_i)}_{\text{STO 2}} \nu \cos \varphi - \underbrace{(8\pi^2 n_s^2 \nu_i)}_{\text{STO 3}} \nu + \right. \\ \left. + \underbrace{4\pi^2 \nu_i (n_i^2 + n_s^2)}_{\text{STO 4}} - \underbrace{(8\pi^2 n_i n_s \nu_i^2)}_{\text{STO 5}} \cos \varphi \right]^{1/2}.$$

Es wurde dabei von der Energierhaltungsrelation (37) Gebrauch gemacht.  $n_i$  war je nach Streugeometrie 2,199 oder 2,283, während die Brechungsindizes  $n_s$  des gestreuten Lichtes nach Abb.12 für die mittlere Polaritonenverschie-

bung des jeweiligen Zweiges gewählt wurde. Bei den niederfrequentesten  $A_1$  Polaritonen machte sich die Annahme  $n_i \approx n_s$  durch erhebliche Abweichungen von der theoretischen Dispersionskurve bemerkbar. Sie betrug bis zu  $1000 \text{ cm}^{-1}$  im  $k$ -Raum. Deshalb gingen in die Berechnung des Meßpunkte dieses Dispersionszweiges drei mittlere  $n_s$  von 0 bis  $250 \text{ cm}^{-1}$  ein. Im folgenden werden die in der vorliegenden Arbeit beobachteten Polaritonzweige gemäß Tab.8 kurz als  $P_{\text{Index}}$  bezeichnet.

Polariton- index Nr.	Symmetrierasse und Grenzfrequenz( $k \rightarrow \infty$ ) $\nu_j$ $\text{cm}^{-1}$	Endspektrum in Abb.5 ( $k \rightarrow \infty$ )	Mittl. Halbw.Br. $2\Gamma$ $\text{cm}^{-1}$
$P_1$	$A_1(T)$ 253	1	Abb.24,25
$P_2$	$A_1(T)$ 632	1	Abb.39
$P_3$	$E(L)$ 878( $k=0$ )	7	$34 \pm 3$
$P_4$	$E(T)$ 152	7	$11 \pm 1$
$P_5$	$E(T)$ 152	4	$11 \pm 1$
$P_6$	$E(T)$ 238	2	$15 \pm 2$
$P_7$	$E(T)$ 320	2	$15 \pm 3$
$P_8$	$E(T)$ 368	2	22
$P_{9a}$	$E(T)$ 578	2	Abb.39
$P_{9b}$	$E(T)$ 578	7	$25 \pm 2$
$P_{10}$	$E(T)$ 263	2	$15 \pm 2$
$P_{11}$	$E(T)$ 578	5	Abb.39
$P_{12}$	$E(L)$ 878( $k=0$ )	3	$34 \pm 3$
$P_{13}$	$A_1(T)$ 632	3	Abb.39
$P_{14}$	$A_1(T)$ 253	3	Abb.24,25
$P_{15}$	$E(T)$ 152	6	$20 \pm 4$
$P_{16}$	$E(T)$ 320	6	$15 \pm 5$

Tab.8 Bezeichnung der im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessenen Polaritonzweige und deren mittlere Halbwertsbreiten.

Die Dispersionskurven  $\nu(k, \nu)$  gemäß der Zuordnung von Claus et al./35/ wurden nach Gleichung (30) von Merten und Borstel berechnet /32/50/51/52/. Die experimentelle Bestätigung der  $\nu(k)$ -Diagramme erfolgte bislang jedoch nur bruchstückhaft: Neben den ersten Polaritonenstreuexperimenten von Puthoff et al./47/ an  $P_2$  im Jahre 1968 erschienen Arbeiten von Claus et al. 1971/48/ den obersten Polaritonenzweig  $P_3$  betreffend. Ferner veröffentlichten Winter und Claus 1972 /51/ eine Arbeit über die ordentlichen Polaritonen  $P_5$  und  $P_{9a}$ . In einer Veröffentlichung von Rokni et al./53/ wurde u.a. die Temperaturabhängigkeit der Dispersion des Polaritons  $P_1$  bestimmt. Ferner erschienen Artikel von Mavrin et al./49/54/55/, die wegen der schlechten Auflösung und der ungenügenden Anzahl von Meßpunkten keine bedeutende Aussagekraft besitzen. Über eine sorgfältige punktweise Abtastung der  $\nu(k)$ -Diagramme aller Polaritonen dispersionszweige des  $\text{LiNbO}_3$  unter möglichst gleichen Meßbedingungen soll daher in Kap.3.81 und 3.82 berichtet werden.

### 3.8 $\chi(\nu)$ - bzw. $2\Gamma(\nu)$ -Diagramme von $\text{LiNbO}_3$

Die Polaritonenramanspektren des  $\text{LiNbO}_3$  wurden an zwei verschiedenen Kristallen "K1" und "K2" gemessen. Die Größe der würfelförmigen Proben lag bei etwa  $1 \text{ cm}^3$ . Wegen der zeitlichen Änderungen der Intensitäten, s.Kap.4, mußten sehr viele Einzelmessungen zur Verbesserung der Fehlerstatistik durchgeführt werden. Die integrierten Intensitäten  $S$  wurden wie bei den Phononen, Kap.3.3, durch Planimetrieren der Linienprofile gewonnen. Die Normierung der Werte erfolgte auf eine Linienintensität etwa in der Mitte des beobachtbaren Frequenzbereichs des jeweiligen Polaritonenzweiges, so zB. beim  $P_1$  bei  $150 \text{ cm}^{-1}$  oder beim  $P_2$  bei  $550 \text{ cm}^{-1}$ . An diesen so festgelegten Wellenzahlen bekam die Polaritonenramanlinie diejenige Intensität zugeteilt, welche die theoretischen  $\chi(\nu)$ -Diagramme, berechnet aus Gleichung (57), für diese Normierungsfrequenzen postulieren. Die Normierung auf gemessene Intensitäten, welche schon fast am jeweiligen Endphonon liegen, erwies sich als un-

zulänglich, da die Meßwerte durch die unmittelbare Nachbarschaft der durch Rückwärtsstreuung auftretenden Phononen zu groß werden. Die Signale für nahe Vorwärtsstreuung sind wegen der aufwendigeren Streuoptik um etwa eine Größenordnung schwächer als die für  $90^\circ$ - oder  $180^\circ$ -Streuung. Der Faktor  $1/10$  hat sich übrigens als erstaunlich genau, auch für die in /66/ beschriebene Streuanordnung herausgestellt. Diese Tatsache und der bei Vorwärtsstreuung naturgemäß stärker auftretende Streulichtuntergrund erschweren vor allem im Bereich niedriger Wellenzahlen die eindeutige Festlegung der Linienprofile. Bei den relativ geringen Frequenzverschiebungen einiger E-Polaritonen kam noch der störende Einfluß des "verbotenen" unverschobenen Phonons hinzu. So sind für die Bestimmung der gemessenen  $\chi(\nu)$ -Werte gewisse künstlerische Freiheiten bei der Festlegung der Ramanlinienformen nicht zu umgehen. In der folgenden Diskussion der einzelnen Polaritonenzweige wird dies in besonders eklatanten Fällen ausdrücklich vermerkt. Damit läßt sich auch erklären, daß nur die Halbwertsbreiten der stärksten Polaritonen, die über einen relativ großen  $\nu$ -Bereich von mindestens  $100 \text{ cm}^{-1}$  zu verfolgen sind, detailliert gemessen wurden. Die integrierten Intensitäten wurden nur bei diesen Polaritonen bezüglich der spektralen Empfindlichkeit der Ramanapparatur korrigiert. In den folgenden Abbildungen der gemessenen Ramanspektren wurde auf ein detailliertes Kopieren des vom Schreiber registrierten Rauschens verzichtet. In den meisten Fällen ist die Rauschbreite ohnehin kleiner als die Breite des zum Durchpausen verwendeten Filzschreibers. Dort, wo dies nicht der Fall ist, wurde jeweils nur ein repräsentatives Ramanspektrum im Original reproduziert. Man kann sich dadurch leicht ein Bild der übrigen Spektrenqualität machen. Die konsequente Reproduktion der Originalspektren hätte die Darstellung bei hoher Winkelauflösung, dh. bei geringer Änderung von  $\varphi$ , unübersichtlich gemacht, s.zB. Abb.17 oder 18. In die  $\chi(k)$ -,  $\chi(\nu)$ - und  $2\Gamma(\nu)$ -Diagramme gehen sämtliche im Verlauf dieser Arbeit gemessenen Polaritonenspektren als

Meßwerte ein, während die hier abgebildeten Ramanspektrenserien nur ein repräsentativer Querschnitt des Meßprogramms sind.

### 3.81 Polaritonen der Rasse $A_1$

Die relativen Intensitäten der  $A_1(T)$ -Phononen bezüglich des Ramantensorelements  $\chi_{zz}$ , Kap.3.41, lassen erkennen, daß zumindest für große  $k$  die Streuintensitäten dieser Polaritonzweige des  $\text{LiNbO}_3$  am stärksten sind. So betrafen die ersten Polaritonenexperimente am  $\text{LiNbO}_3$  /47/74/ die Polaritonen des  $A_1(T)$ -Phonons bei  $253 \text{ cm}^{-1}$  und des  $A_1(T)$ -Phonons bei  $632 \text{ cm}^{-1}$ , dh.  $P_1$  und  $P_2$ . Diese beiden Zweige sind auch die einzigen totalsymmetrischen, die eindeutig nachweisbare Dispersion zeigen, während die zu den  $A_1(T)$ -Phononen bei  $275$  bzw.  $333 \text{ cm}^{-1}$  praktisch keine Dispersion aufweisen. Hier ist die Wellenzahlverschiebung  $\Delta\nu \leq 1 \text{ cm}^{-1}$ . Der oberste photonenähnliche Zweig, der bei der Frequenz des Phonons  $A_1(L)$  bei  $873 \text{ cm}^{-1}$  einmündet, ist im Ramaneffekt nicht beobachtbar. In Abb.13 ist eine bei Zimmertemperatur registrierte Spektrenserie von  $P_1$  und  $P_2$  reproduziert. Die Streugeometrie geht von  $y(zz)_i y$  für  $\varphi = 0^\circ$  über in  $y(zz)_i y + x(zz)_i y$  für  $\varphi \approx 8^\circ$ , s.auch Kap.3.1. Der Index  $i$  bzw.  $a$  bezeichnet im folgenden den Verlauf des Polaritonenwellenvektors  $\vec{k}$  in der optisch isotropen  $x,y$ - bzw. in den anisotropen  $z,x$ - oder  $z,y$ -Streuebene. Das perspektivisch gesehen hinterste Ramanpektrum in Abb.13 ist bereits nahezu identisch mit dem entsprechenden  $180^\circ$ -Spektrum, s.S.30, Nr.1. Die  $\nu(k)$ -Diagramme, Abb.22, lassen sich bei Zimmertemperatur für  $P_1$  und  $P_2$  mit einer Genauigkeit von  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$  verifizieren. Es wurden insgesamt 173 Meßpunkte der  $A_1$ -Polaritonen aufgenommen! Daß dieser große Meßaufwand durchaus begründet ist, zeigte sich besonders bei der Auswertung des Verlaufs der Peakintensitäten und der Dämpfung. Die Abbildungen 14 bis 20 zeigen Ausschnitte der Polaritonenpektrenserien der in Abb.13 mit  $\nu_{a,b,c,d}$  bezeichneten Stellen. Bei den Wellenzahlen  $\nu = 105, 195, 522$  und  $570 \text{ cm}^{-1}$  werden die Halbwertsbreiten groß und die Peakintensitäten gehen zurück.

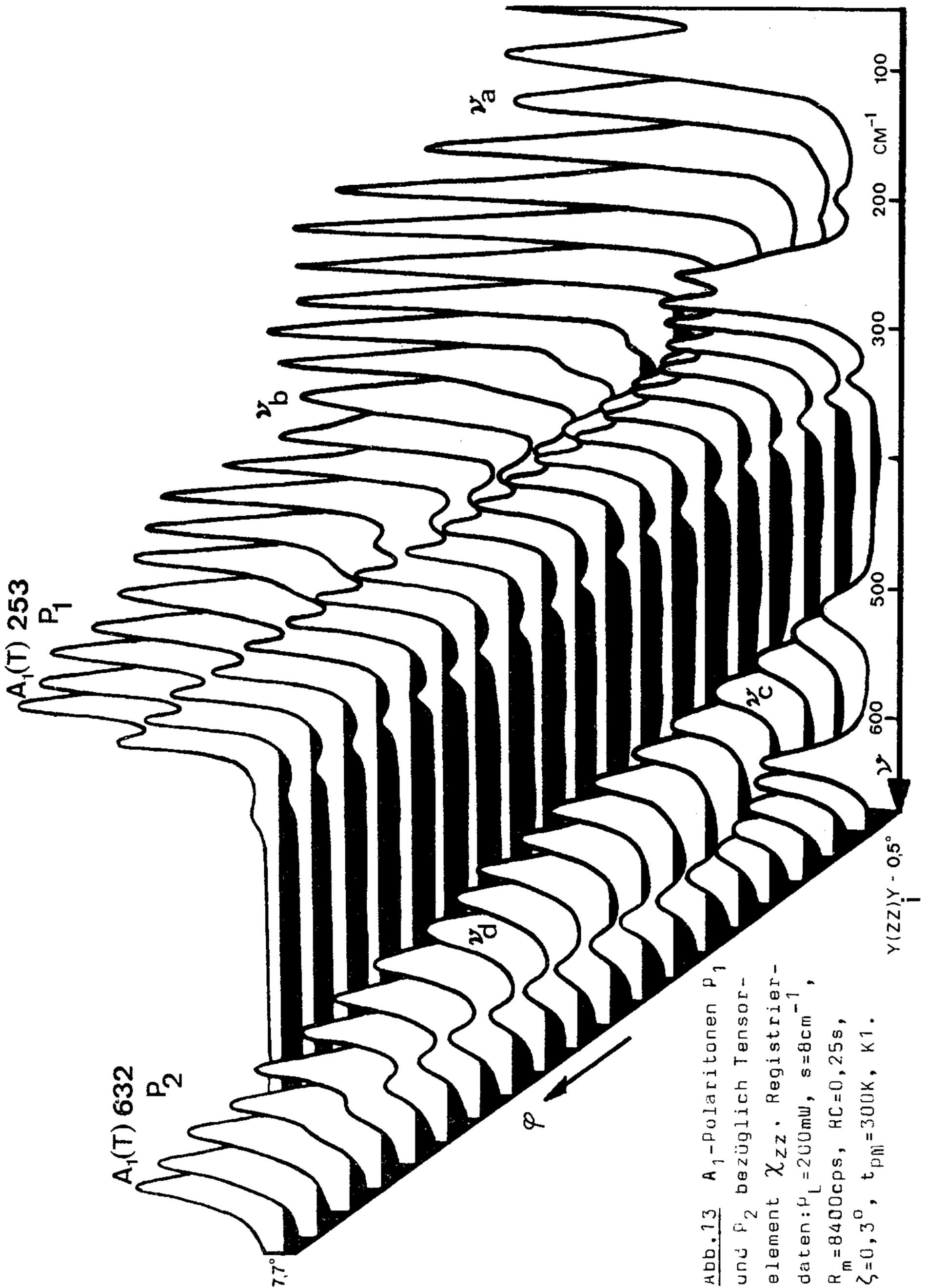


Abb. 13  $A_1$ -Polaritonen P<sub>1</sub> und P<sub>2</sub> bezüglich Tensor-element  $\chi_{zz}$ . Registrierdaten:  $P_L = 200\text{mW}$ ,  $s = 8\text{cm}^{-1}$ ,  $R_m = 8400\text{cps}$ ,  $RC = 0,25\text{s}$ ,  $\zeta = 0,3^\circ$ ,  $t_{pM} = 300\text{K}$ , K1.

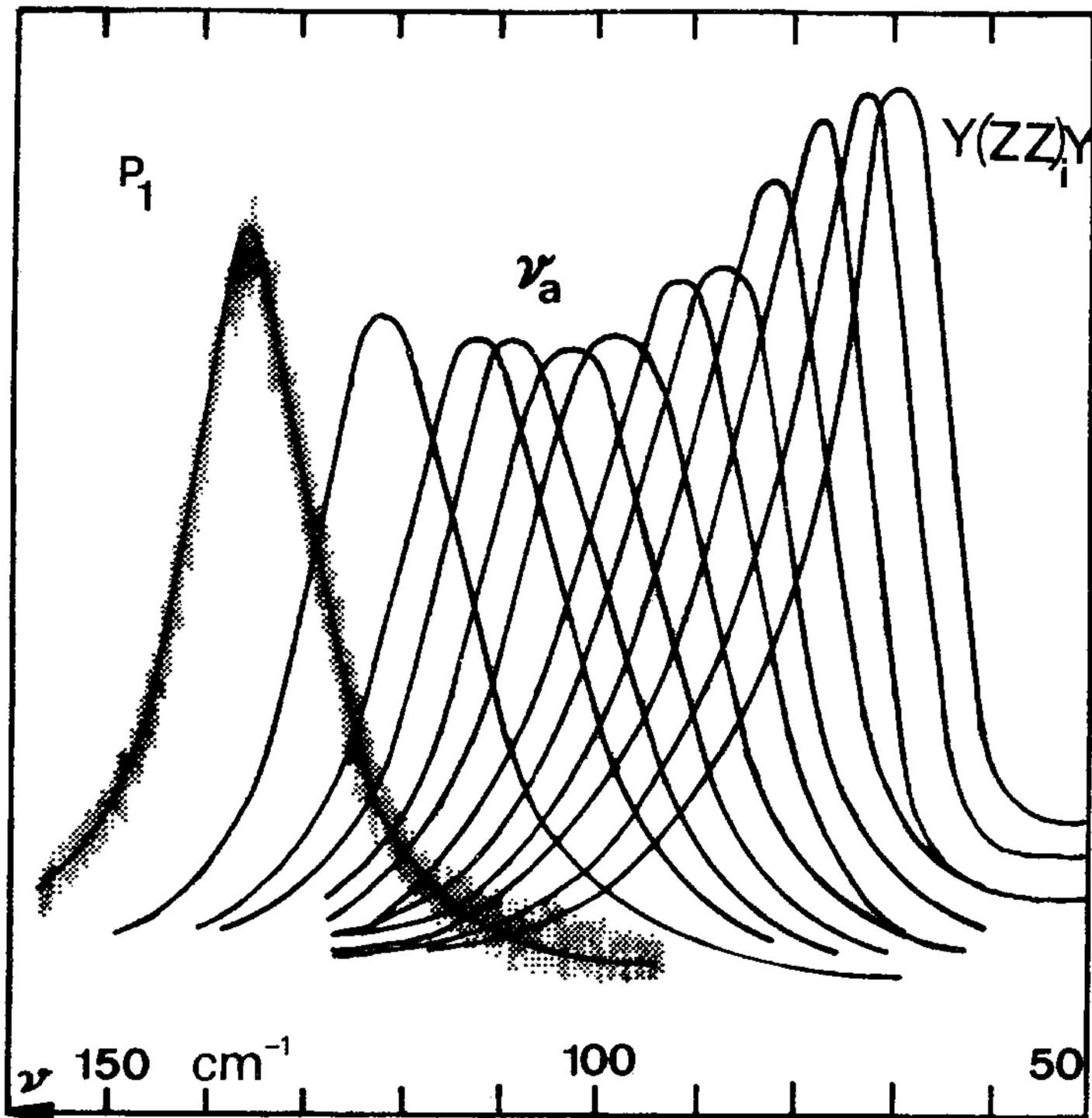


Abb.14  $P_1$  bei 300 K, Resonanzstelle  $\nu_a$  bei  $105 \text{ cm}^{-1}$ .  
Registrierdaten:  $P_L=600 \text{ mW}$ ,  $s=0,8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $R_m=250 \text{ cps}$ ,  $v=5 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$ ,  
 $RC=1 \text{ s}$ ,  $\zeta=0,07^\circ$ ,  $t_{pm}=-26^\circ \text{C}$ , K2.

Die Frequenz  $\nu_a$  wurde schon bei Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit von  $P_1$  durch Rokni et al./53/ registriert. Die Verbreiterung der Linie trat aber nur bei Zimmertemperatur, nicht bei höheren Temperaturen auf. Die Stelle  $\nu_b$  wurde von /53/ jedoch nicht festgestellt. Die Frequenz  $\nu_c$  wurde von Mavrin und Sterin /54/ als das Zentrum einer Fermiresonanz bezeichnet /75/76/109/. Die Autoren /54/ wandten eine photographische Methode zur Registrierung dieses Polaritons  $P_2$  an, die Probentemperatur war 80 K. In der vorliegenden Arbeit konnte das Aufspalten des Polaritonenzweigs bei  $\nu_c=522 \text{ cm}^{-1}$  dank besserer Auflösung schon bei Zimmertemperatur photoelektrisch nachgewiesen

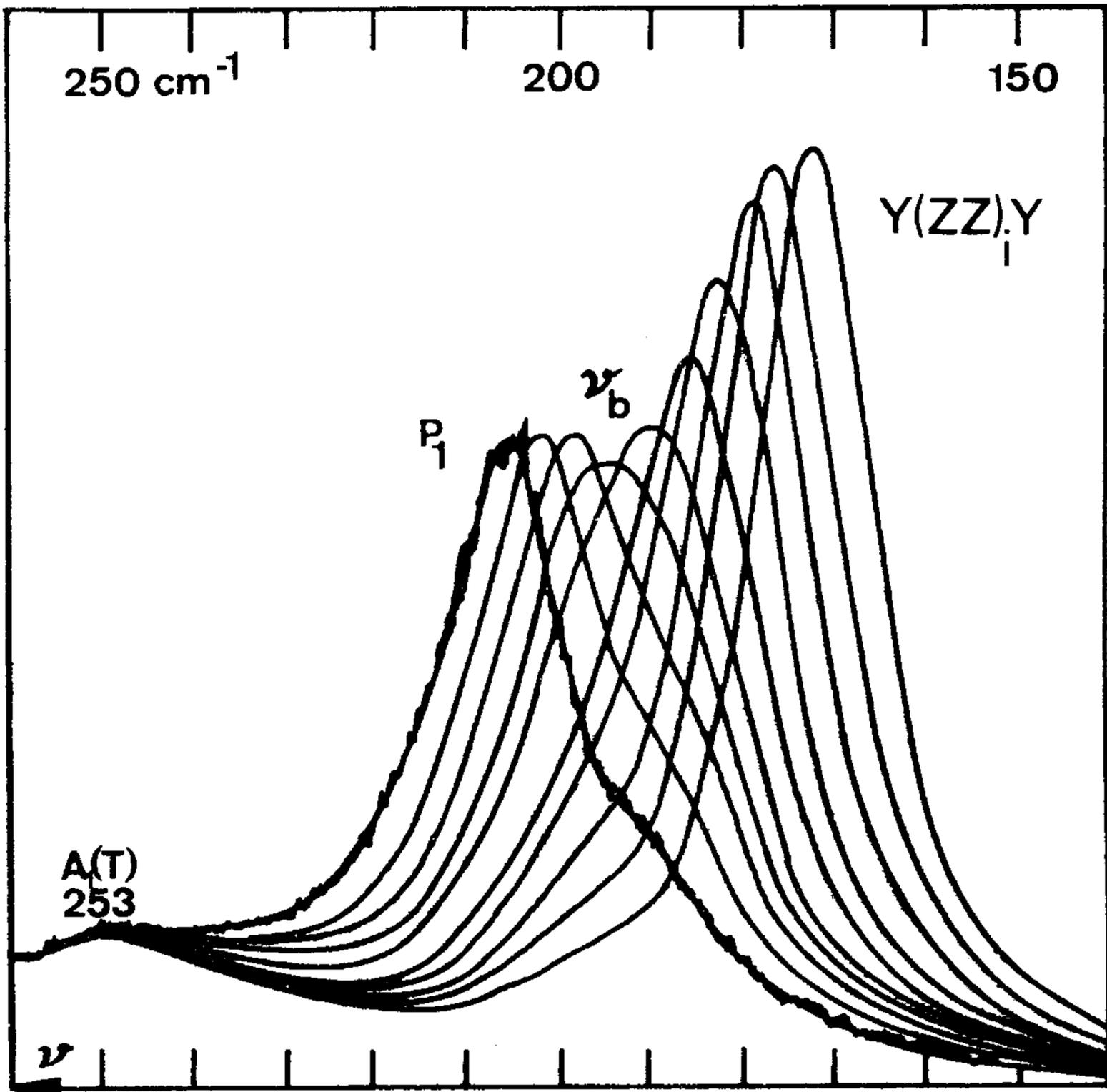
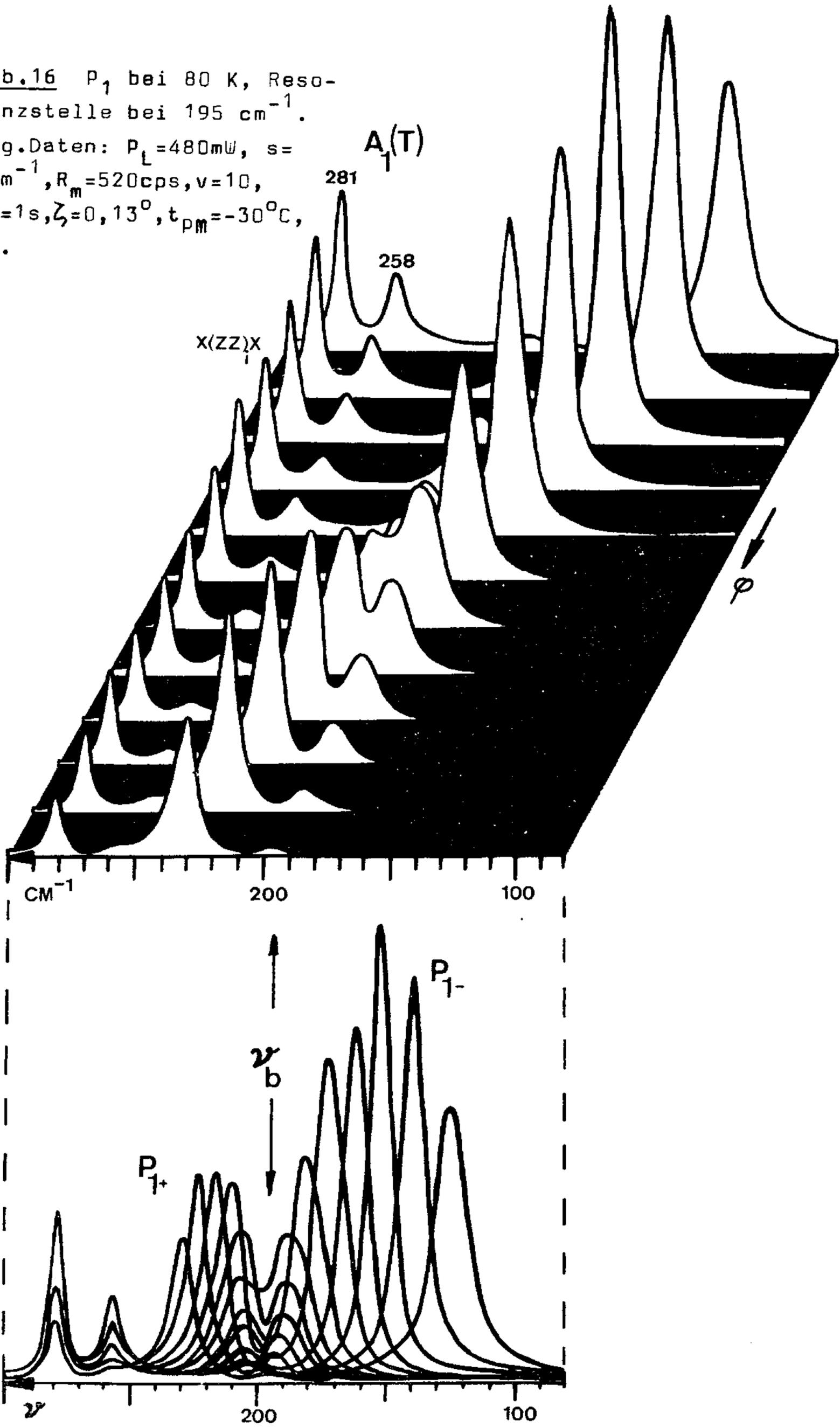


Abb.15  $P_1$  bei 300 K, Resonanzstelle  $\nu_b$  bei  $195 \text{ cm}^{-1}$ .  
 Registrierdaten:  $P_L = 630 \text{ mW}$ ,  $s = 1,5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $R_m = 1230 \text{ cps}$ ,  
 $v = 10 \text{ cm}^{-1} / \text{min}$ ,  $RC = 2 \text{ s}$ ,  $\zeta = 0,07^\circ$ ,  $t_{PM} = -26^\circ \text{C}$ , K2.

werden, s. Abb.17. Die Polaritonen  $P_1$  und  $P_2$  wurden auch bei 80 K gemessen. Die Abbildungen 16, 18 und 19 zeigen die Resonanzstellen  $\nu_b, \nu_c$  und die hier erstmals beobachtete Resonanzstelle  $\nu_d$  des  $P_2$  bei  $570 \text{ cm}^{-1}$ . Die Stelle  $\nu_a$  konnte bei 80 K wegen zu starkem Streulicht, verursacht durch die Glaskühlkuvette, nicht als Aufspaltung aufgelöst werden. Auch in den  $\nu(k)$ -Diagrammen der betreffenden Polaritonen in Abb.22 machen sich die Resonanzstellen  $\nu_{b,c,d}$  als Lücken in der Dispersionskurve bemerkbar (schwarze Punkte bei 80 K). Ansätze der Lücke  $\nu_b$  in der

Abb.16  $P_1$  bei 80 K, Reso-  
nanzstelle bei  $195 \text{ cm}^{-1}$ .

Reg.Daten:  $P_L=480 \text{ mW}$ ,  $s=$   
 $1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $R_m=520 \text{ cps}$ ,  $v=10$ ,  
 $RC=1 \text{ s}$ ,  $Z_m=0,13^\circ$ ,  $t_{pm}=-30^\circ \text{C}$ ,  
K1.



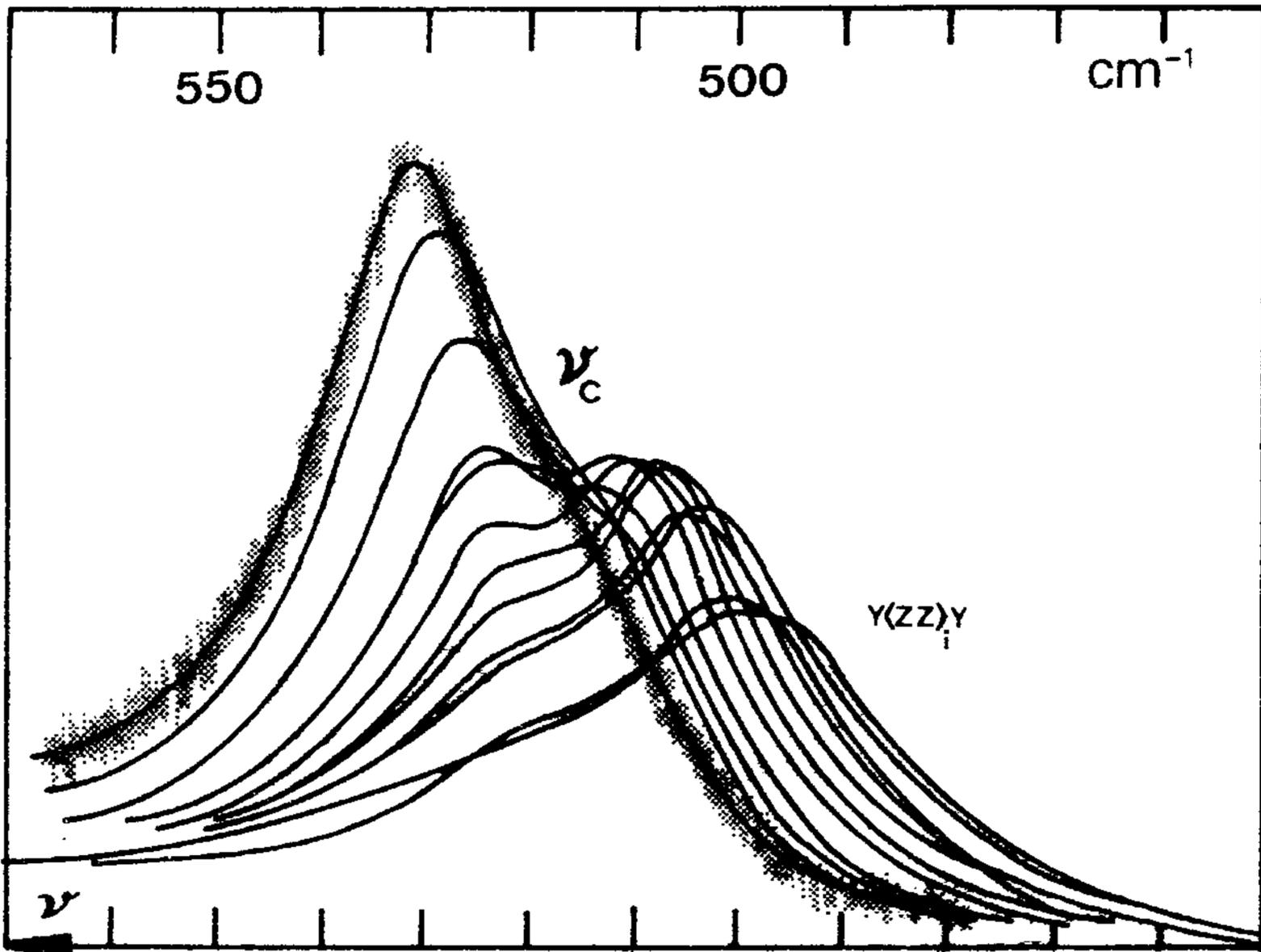
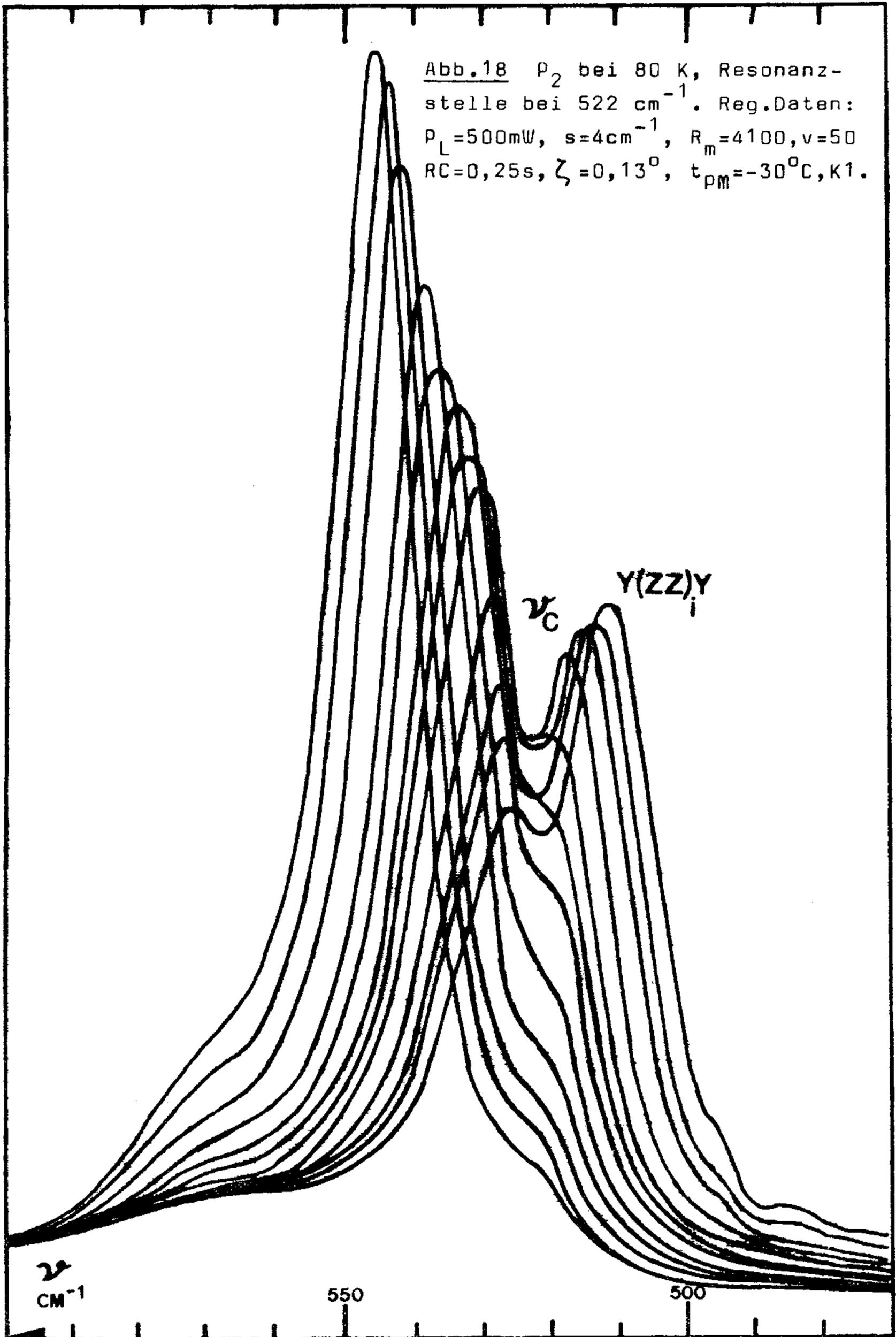


Abb.17  $P_2$  bei 300 K, Resonanzstelle  $\nu_c$  bei  $522 \text{ cm}^{-1}$ .  
 Registrierdaten:  $P_L = 610 \text{ mW}$ ,  $s = 1,5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $R_m = 240 \text{ cps}$ ,  $v = 5$ ,  
 $RC = 1 \text{ s}$ ,  $\zeta = 0,07^\circ$ ,  $t_{PM} = -26^\circ \text{C}$ , K2.

Dispersionsrelation bei  $\nu = 195 \text{ cm}^{-1}$  sind schon bei Zimmer-  
 temperatur zu erkennen (weiße Punkte in Abb.22). An die-  
 ser Stelle wurde bereits von Merten und Borstel /50/ ein  
 besonderes Verhalten des Dispersionszweiges des  $P_1$  vor-  
 ausgesagt: Nur für exakt senkrechte Richtung des Polari-  
 tonenwellenvektors  $\vec{k}$  zur optischen Achse  $z$  des  $\text{LiNbO}_3$   
 existiert ein Schnittpunkt des  $P_1$  mit dem dispersionsfrei  
 verlaufenden  $E(L)$ -Phonon bei  $195 \text{ cm}^{-1}$ . Wird der Winkel  $\vartheta$   
 auch nur geringfügig kleiner als  $90^\circ$  ( $\Delta\vartheta = 0,5$  bis  $1^\circ$ ),  
 so ist mit einer Aufspaltung der Dispersionszweige bei  
 $k \approx 8650 \text{ cm}^{-1}$  zu rechnen. Es bildet sich ein unterer Po-  
 laritonenzweig  $P_{1-}$  und ein oberer  $P_{1+}$  aus. Die Grenzfrequenz  
 des  $P_{1-}$  für  $k \rightarrow \infty$  wird bei abnehmendem  $\vartheta$  kontinuierlich  
 von der Frequenz des  $E(L)$ -Phonons bei  $195 \text{ cm}^{-1}$  bis  
 zur Frequenz des  $E(T)$ -Phonons bei  $152 \text{ cm}^{-1}$  sinken, während  
 die Grenzfrequenz für  $k \approx 0$  des  $P_{1+}$  bei der Wellenzahl



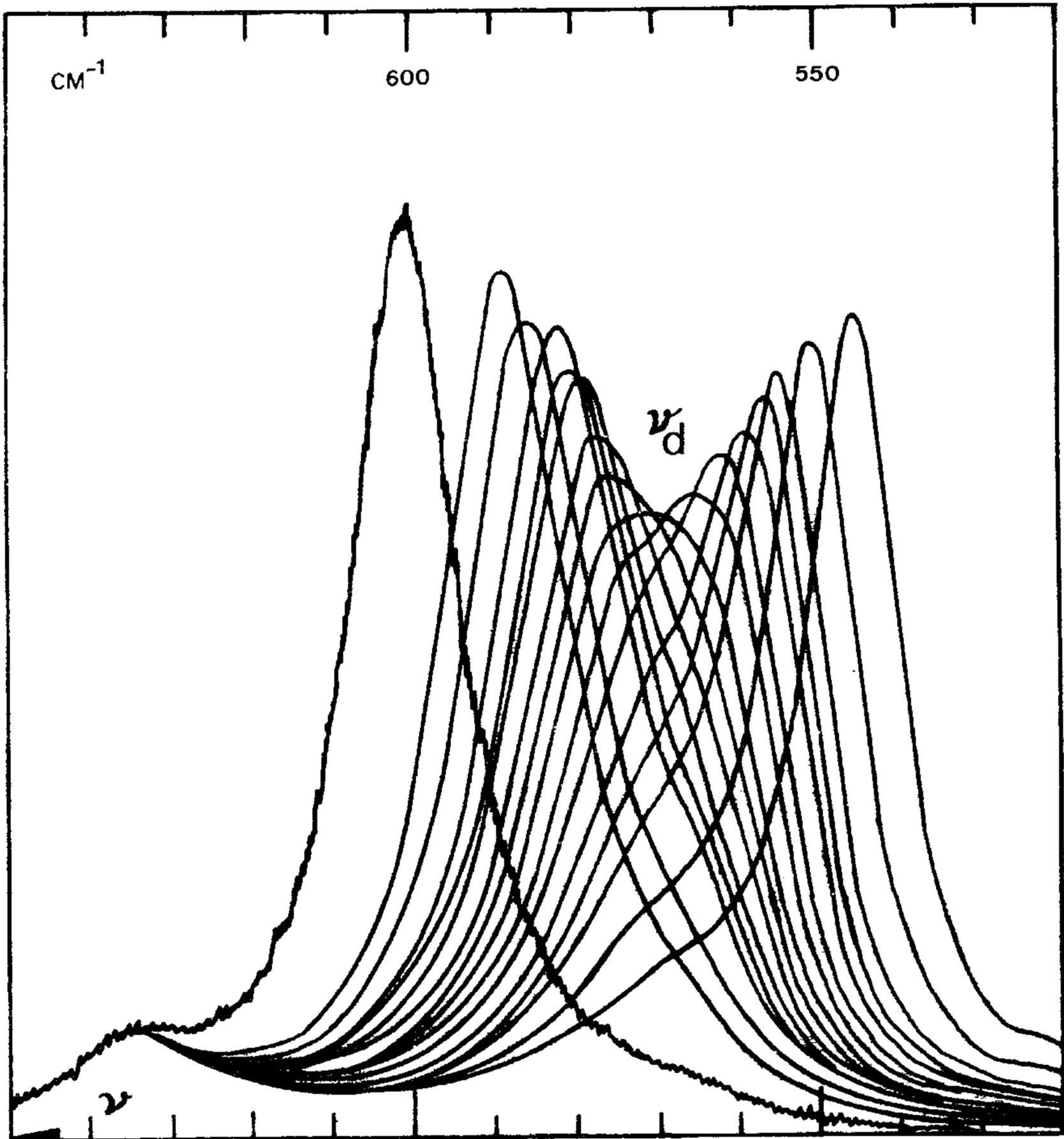


Abb.19 P<sub>2</sub> bei 80 K, Resonanzstelle  $\nu_d$  bei 570 cm<sup>-1</sup>.  
Registrierdaten wie bei Abb.18, halbe Empfindlichkeit.

des  $E(L)$ -Phonons bei  $195 \text{ cm}^{-1}$  bleibt. Das heißt mit anderen Worten: Die Dispersionskurve des für  $\vartheta = 90^\circ$  exakt außerordentlichen Polaritons geht mit abnehmendem  $\vartheta \rightarrow 0^\circ$  in das exakt ordentliche Polariton des  $E(T)$ -Phonons bei  $152 \text{ cm}^{-1}$  über. Dieses Aufspalten des  $\nu(k)$ -Diagramms wurde erstmals von Claus et al. /52/ bei Zimmertemperatur experimentell bestätigt. Wegen der schlechten apparativen Auflösung konnte jedoch die Verbreiterung des Polaritons  $P_1$  in dem Bereich von  $195 \text{ cm}^{-1}$  für  $\vartheta = 90^\circ$  nicht nachgewiesen werden. Mit der in der vorliegenden Arbeit benützten Streuanordnung und durch die Abkühlung der Probe auf  $80 \text{ K}$  konnte erstmals nachgewiesen werden, daß dieser Schnittpunkt auch für  $\vartheta = 90^\circ$  realiter nicht existiert!  $P_{1-}$  geht für große  $k$  exakt in die LO-Frequenz von  $195 \text{ cm}^{-1}$  über, während  $P_{1+}$  bei  $k \approx 0$  schon bei  $205 \text{ cm}^{-1}$  beginnt, um in den oberen Teil der Dispersionskurve des  $P_1$  überzugehen. Dieses Aufspalten der Dispersionskurve des Polaritons  $P_1$  kann mit Temperatureffekten nicht erklärt werden, da auch bei Zimmertemperatur für  $k \approx 0$  eine "LO"-Frequenz von deutlich mehr als  $200 \text{ cm}^{-1}$  sichtbar ist, s. Abb. 13. An der Stelle  $\nu_b$  ist vermutlich die Dämpfung, welche in die Überlegungen von /50/ nicht einging, für die Aufhebung des Schnittpunktes verantwortlich. Rein rechnerisch läßt sich eine solche Resonanzstelle leicht beschreiben im  $\nu(k)$ -Diagramm, indem zusätzlich zu den bekannten Grundschwingungen ein weiterer Oszillatorterm mit relativ geringer Modenstärke in die Dispersionsrelation (17) eingesetzt wird. Die experimentell ermittelten Grenzfrequenzen von  $195$  und  $205 \text{ cm}^{-1}$  liefern aber bei Verwendung der Gleichung (22) eine zu große Modenstärke, welche den experimentellen Verlauf (schwarze Punkte in Abb. 22) der Dispersionsrelation an der Resonanzstelle  $\nu_b$  nicht beschreibt: Die Aufspaltung in dem Bereich um  $200 \text{ cm}^{-1}$  wird zu groß, dh. die Dispersionskurve verläuft zu flach. Es mußte zur rechnerischen Erfassung der gemessenen Dispersionskurve ein weiterer Polaritonen-zweig eingeführt werden, s. Abb. 22. Dieser Zweig besitzt jedoch nur einen sehr geringen Polaritonencharakter, dh.

für  $k \cong 0$  bis  $k \rightarrow \infty$  wandert das Polariton in einem relativ kleinen Frequenzbereich von 196 bis  $204 \text{ cm}^{-1}$ . Eine Änderung der Frequenz dieser Schwingung wird im Ramaneffekt, wenn überhaupt, nur sehr schwierig festzustellen sein. Berechnet man zusätzlich noch die Intensität dieses Zweiges im Bereich von 196 bis  $204 \text{ cm}^{-1}$ , so ergibt sich, daß wegen der verhältnismäßig geringen Modenstärke  $S_j$  und wegen der geringen Intensität  $\sim a_j^2$  (in den Grundspektren für große  $k$  treten hier Ramanlinien auf, welche kleiner als  $1/1000$  der Intensität des  $A_1(T)$ -Phonons bei  $253 \text{ cm}^{-1}$  sind) dieser Polaritonenzweig weit unter der beobachtbaren Intensität liegen dürfte. Diese Überlegungen wurden entsprechend bei den Resonanzstellen  $\nu_c$  und  $\nu_d$  des  $P_2$  angewandt. Die Tab.A9 des Anhangs enthält die Frequenzen und Modenstärken der zusätzlich zu den vier Grundschwingungen der  $A_1$ -Rassen auftretenden Störstellen im  $\nu(k)$ -Diagramm. Solche Störstellen beeinflussen wegen ihrer geringen Modenstärke die LST-Relation (19) nicht merklich. Die Lücken  $\nu_c$  und  $\nu_d$  in der Dispersionsrelation können wie in /54/ wohl durch Fermiresonanz /75/ erklärt werden. Die Ramanspektren sehen so aus wie es die theoretischen Berechnungen für einen einfachen kubischen Modellkristall mit einer Resonanzstelle im Polaritonenbereich vorhersagen /77/. Als Ursache für das Auftreten der Stelle  $\nu_c$  wird von /54/ ein "Biphonon-Splitting" vom Summenton  $A_1(T) 256 + A_1(T) 279 = 536 \text{ cm}^{-1}$  angegeben. Die Linie bei  $536 \text{ cm}^{-1}$  wurde dort auch in  $90^\circ$ -Streuung bei 100 K beobachtet, und zwar mit  $A_1$  und E-Symmetrie. Nach den in dieser Arbeit vorliegenden Spektren, Abb.17, die bei Zimmertemperatur registriert wurden, tritt das Zentrum der Resonanzstelle bei etwa  $522 \text{ cm}^{-1}$  auf und bei 80 K nur um 2 Wellenzahlen höher, nämlich bei  $524 \text{ cm}^{-1}$  (was mit /54/ übereinstimmt). Gemäß Kap.3.5 steigen die Wellenzahlen der totalsymmetrischen Phononen um 5 und die der zweifach entarteten Phononen um  $3 \text{ cm}^{-1}$  beim Abkühlen auf 80 K an. Man könnte daher mit dem gleichen Recht behaupten, daß die hier postulierte Ramanlinie 2.Ordnung von einem Kombinationston der E(T)-Rassen stammt:  $152 + 368 = 520 \text{ cm}^{-1}$  (300 K), bzw.  $153 + 372 = 525 \text{ cm}^{-1}$  (80 K). Die geringfügige Abweichung

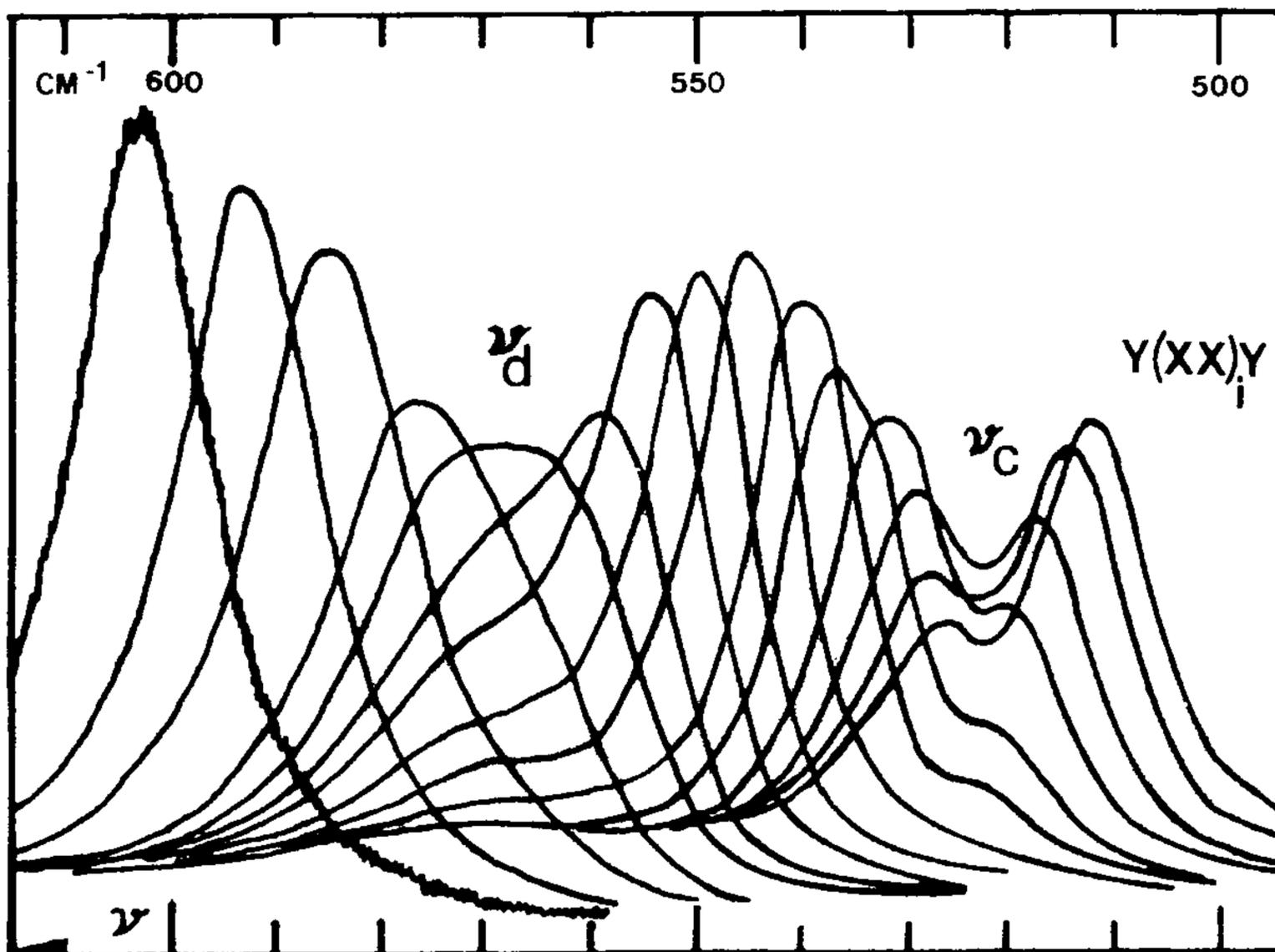
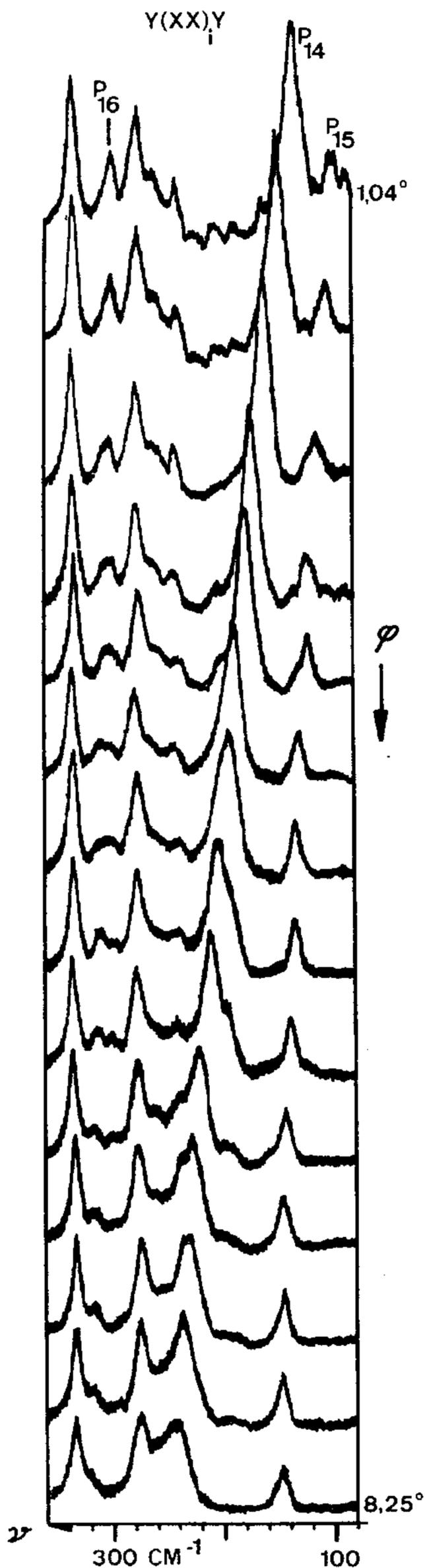


Abb.20  $P_{13}$  bei 80 K, Resonanzstellen  $\nu_c$  und  $\nu_d$  bei 522 und 570  $\text{cm}^{-1}$ . Registrierdaten:  $P_L = 400\text{mW}$ ,  $s = 4\text{cm}^{-1}$ ,  $R_m = 1640\text{cps}$ ,  $RC = 0,25\text{s}$ ,  $\zeta = 0,13^\circ$ ,  $t_{pm} = -30^\circ\text{C}$ , K1.

der Resonanzfrequenzen von den Kombinationsfrequenzen ist nicht entscheidend, weil Kombinationstöne aufgrund anharmonischer Wechselwirkungen der Phononen ohnehin nie algebraisch genau aus den Grundtonfrequenzen bestimmt werden können. Die Existenz eines Biphonons scheint daher ziemlich fragwürdig. Eine Untersuchung der Polaritonendispersionskurven von Ammoniumchlorid /78/ hat bestätigt, daß auch breite Obertonbänder im Polaritonenbereich zu einer Resonanzaufspaltung der Dispersionskurve führen können. In Ermangelung einer besseren Erklärung wird man für derartige Resonanzstellen immer das Vorhandensein einer Fermi-resonanz postulieren können ohne jedoch eindeutig den Ursprungs des Phonons zweiter Ordnung zu kennen.



Der Verlauf der Halbwertsbreiten  $2\Gamma(\nu)$  des  $P_1$  bei Zimmertemperatur, Abb.24, stimmt von  $70$  bis  $170\text{ cm}^{-1}$  qualitativ mit dem in /53/ angegeben überein: Es tritt ein Maximum der Dämpfung bei etwa  $100\text{ cm}^{-1}$  ( $\varphi = 0,7^\circ$ ) und ein Minimum bei etwa  $150\text{ cm}^{-1}$  auf ( $\varphi = 1,2^\circ$ ). Das zweite Maximum bei  $195\text{ cm}^{-1}$  wurde dort nicht aufgelöst, jedoch scheint das dritte bei  $230\text{ cm}^{-1}$  ( $\varphi = 4,5^\circ$ ) wenigstens auf der niederfrequenten Seite festgestellt worden zu sein, vgl. Abb.25. Die Messungen von Mavrin und Sterin /79/ am  $P_1$  bei  $300$  und  $100\text{ K}$  widersprechen dem in der vorliegenden Arbeit und in /53/ angegebenen Verlauf völlig. Dazu kommt, daß die in /79/ dargestellten absoluten und relativen Dämpfungsfunktionen relativ zur Halbwertsbreite des Phonons für  $k \rightarrow \infty$  nicht zueinander passen. In der gesamten Arbeit scheint sowohl ein systematischer Fehler durch die komplizierten Korrekturen wie auch ein Druckfehler aufgetreten zu sein. Die russische Originalarbeit konnte nicht überprüft werden.

Bemerkenswert an Abb.24 ist das Dämpfungsverhalten der  $P_{1-}$  und  $P_{1+}$  bei  $80\text{ K}$ . Im Zentrum der aufgelösten Lücke bei  $200\text{ cm}^{-1}$  sind die Halbwertsbreiten

Abb.21  $P_{14}$ ,  $P_{15}$  und  $P_{16}$  bei  $300\text{ K}$ .  
 Registrierdaten:  $P_L = 490\text{ mW}$ ,  $s = 5\text{ cm}^{-1}$ ,  
 $R_m = 380\text{ cps}$ ,  $RC = 1\text{ s}$ ,  $\nu = 20$ ,  $\varphi = 0,28^\circ$ ,  
 $t_{PM} = -30^\circ\text{C}$ , K1.

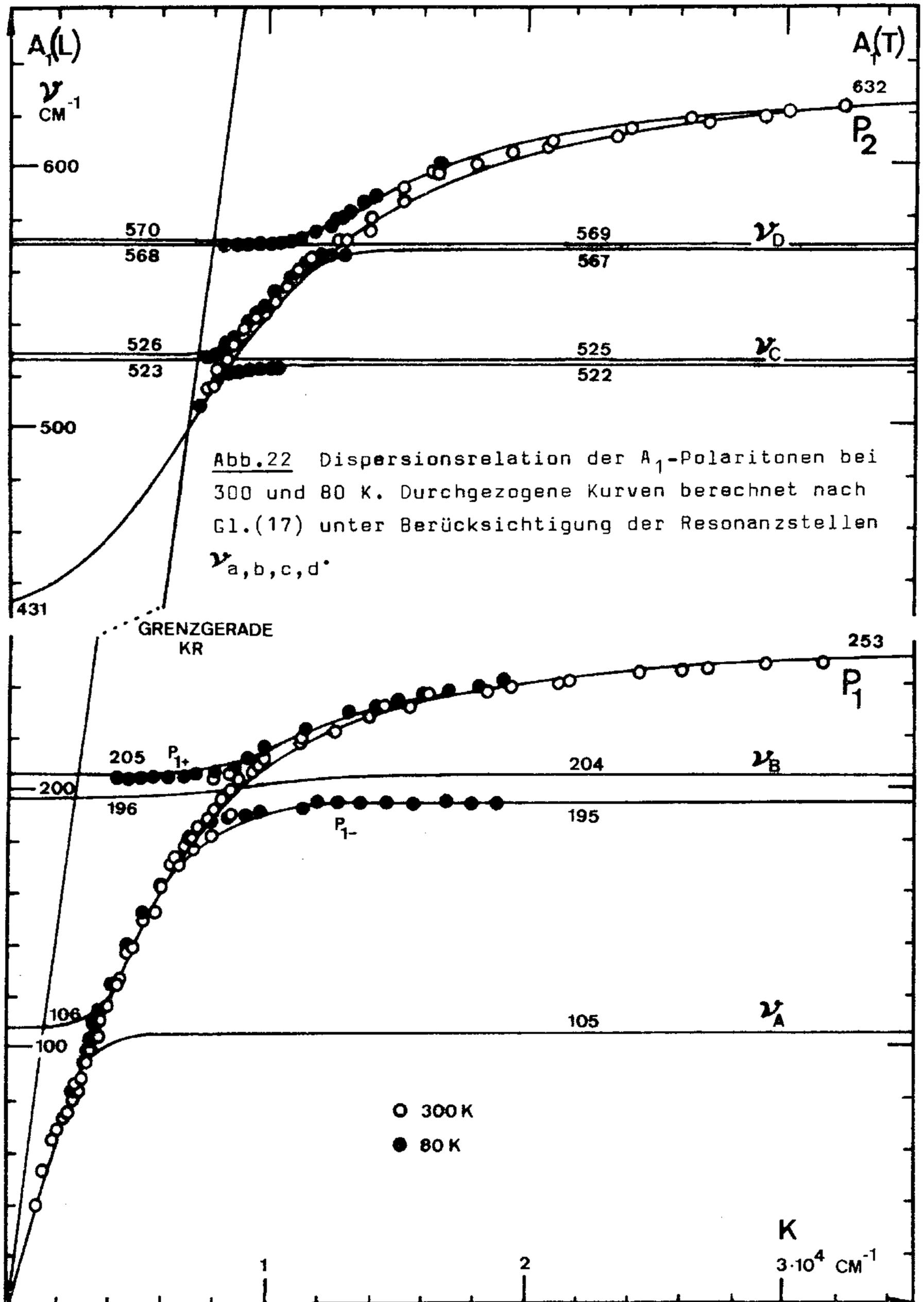


Abb.22 Dispersionsrelation der  $A_1$ -Polaritonen bei 300 und 80 K. Durchgezogene Kurven berechnet nach Gl.(17) unter Berücksichtigung der Resonanzstellen  $\nu_{a,b,c,d}$

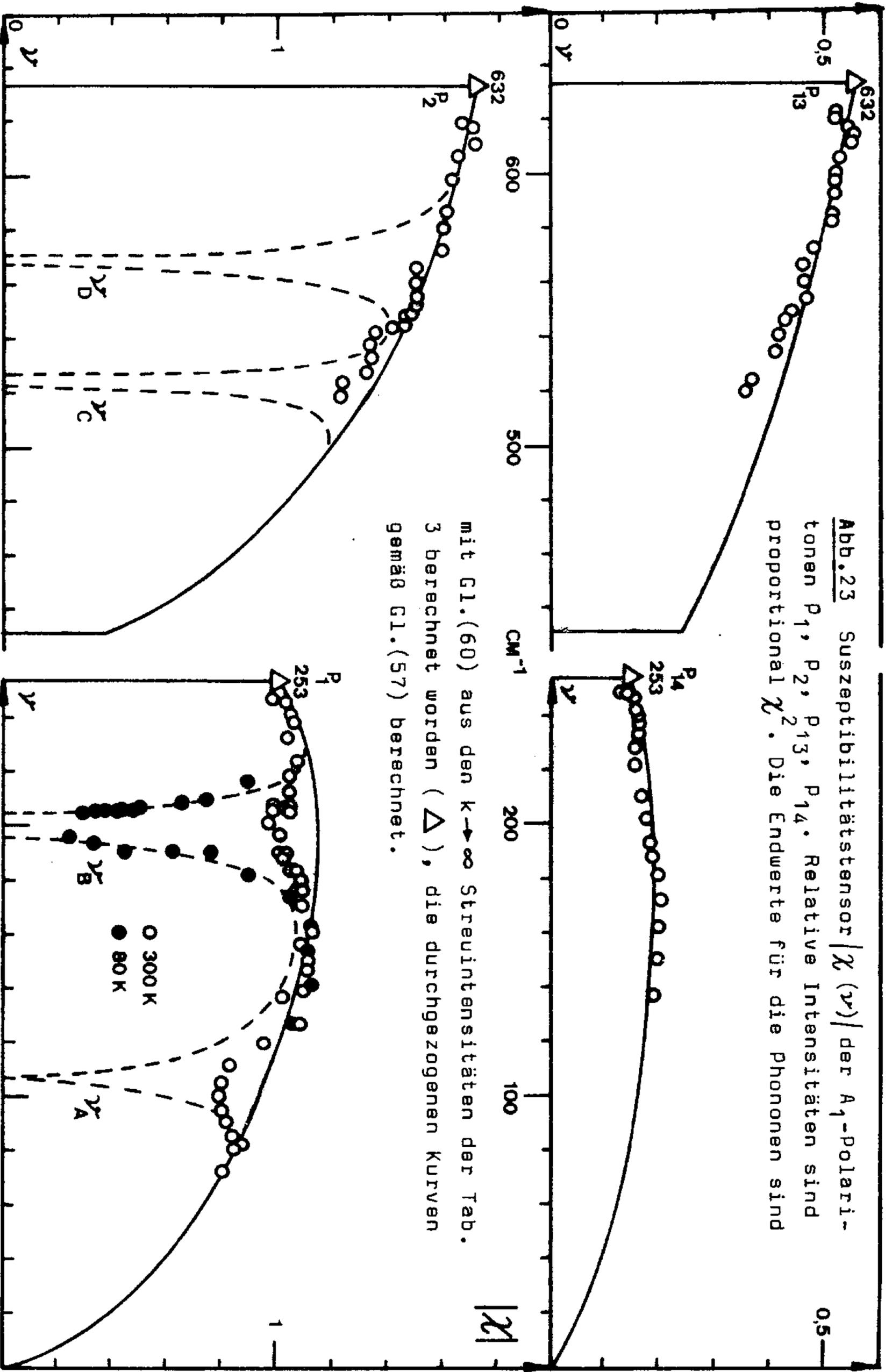


Abb. 23 Suszeptibilitätstensor  $|\chi(\nu)|$  der  $A_1$ -Polari-  
tonen  $P_1, P_2, P_{13}, P_{14}$ . Relative Intensitäten sind  
proportional  $\chi^2$ . Die Endwerte für die Phononen sind

mit Gl. (60) aus den  $k \rightarrow \infty$  Streuintensitäten der Tab.  
3 berechnet worden ( $\Delta$ ), die durchgezogenen Kurven  
gemäß Gl. (57) berechnet.

kleiner als im Randbereich der Resonanzstelle. Betrachtet man gleichzeitig die Peakintensität der betreffenden Polaritonenlinien, so erkennt man, daß sowohl die Peakhöhe wie die Dämpfung bei Annäherung der Polaritonenfrequenz  $\nu$  an die Grenzfrequenz  $\nu_b$  kleiner werden. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die Nichtexistenz des obengenannten Schnittpunkts der Polaritonen dispersionskurve mit dem dispersionsfrei verlaufenden E(L)-Phonon bei  $195 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Resonanzstellen  $\nu_{b,c,d}$  treten auch bei den  $A_1$ -Polaritonen in  $y(xx)_i y$  Streugeometrie gemäß dem Ramantensorelement a auf, s. Kap. 3.1. Die Abb. 20 und 21 zeigen erstmalig Polaritonen spektrenserien dieser Streugeometrie. Aus den Streuintensitäten der Phononen, Abb. 5, Nr. 3, in o. g. Streugeometrie ist ersichtlich, daß das Polariton des  $A_1(T)$ -Phonons bei  $632 \text{ cm}^{-1}$ ,  $P_{13}$ , noch mit vergleichbarem Signal-Rausch-Verhältnis gegenüber Registrierung dieses Polaritons bezüglich des Tensorelements  $\chi_{zz}$  nachgewiesen werden kann, während das Signal-Rausch-Verhältnis des  $P_{14}$  fast um einen Faktor 12 schwächer zu erwarten ist, als von  $P_1$  in der Streugeometrie  $y(zz)_i y$ . Aus diesem Grund konnte die Resonanzstelle  $\nu_a$  beim  $P_{14}$  nicht mehr eindeutig beobachtet werden. In der Streugeometrie der Abb. 21 sind neben dem  $A_1$ -Polariton  $P_{14}$  gleichzeitig die E-Polaritonen des Phonons bei  $152 \text{ cm}^{-1}$ ,  $P_{15}$ , und des Phonons bei  $320 \text{ cm}^{-1}$ ,  $P_{16}$ , zu beobachten. Das Signal-Rausch-Verhältnis dieser Polaritonen war zu schlecht, um deren Intensitäten  $S(\nu)$  zu bestimmen.

Abb. 23 zeigt den mit Hilfe von (57) errechneten Verlauf der Ramantensorelemente  $\chi_{zz}(\nu)$  und  $\chi_{xx}(\nu)$ . Die experimentell ermittelten Streuintensitäten der Polaritonen  $S(\nu) \sim \chi^2(\nu)$  stimmen sehr gut mit dem theoretischen Verlauf überein. Beim  $P_1$  zeigt sich, daß besonders bei tiefen Temperaturen die Einführung eines weiteren Resonanzterms  $\nu_b$  erforderlich ist, wenn die Meßwerte durch die Funktion  $\chi(\nu)$  richtig wiedergegeben werden sollen. Die Lücken der Intensitäten werden bei Zimmertemperatur wegen

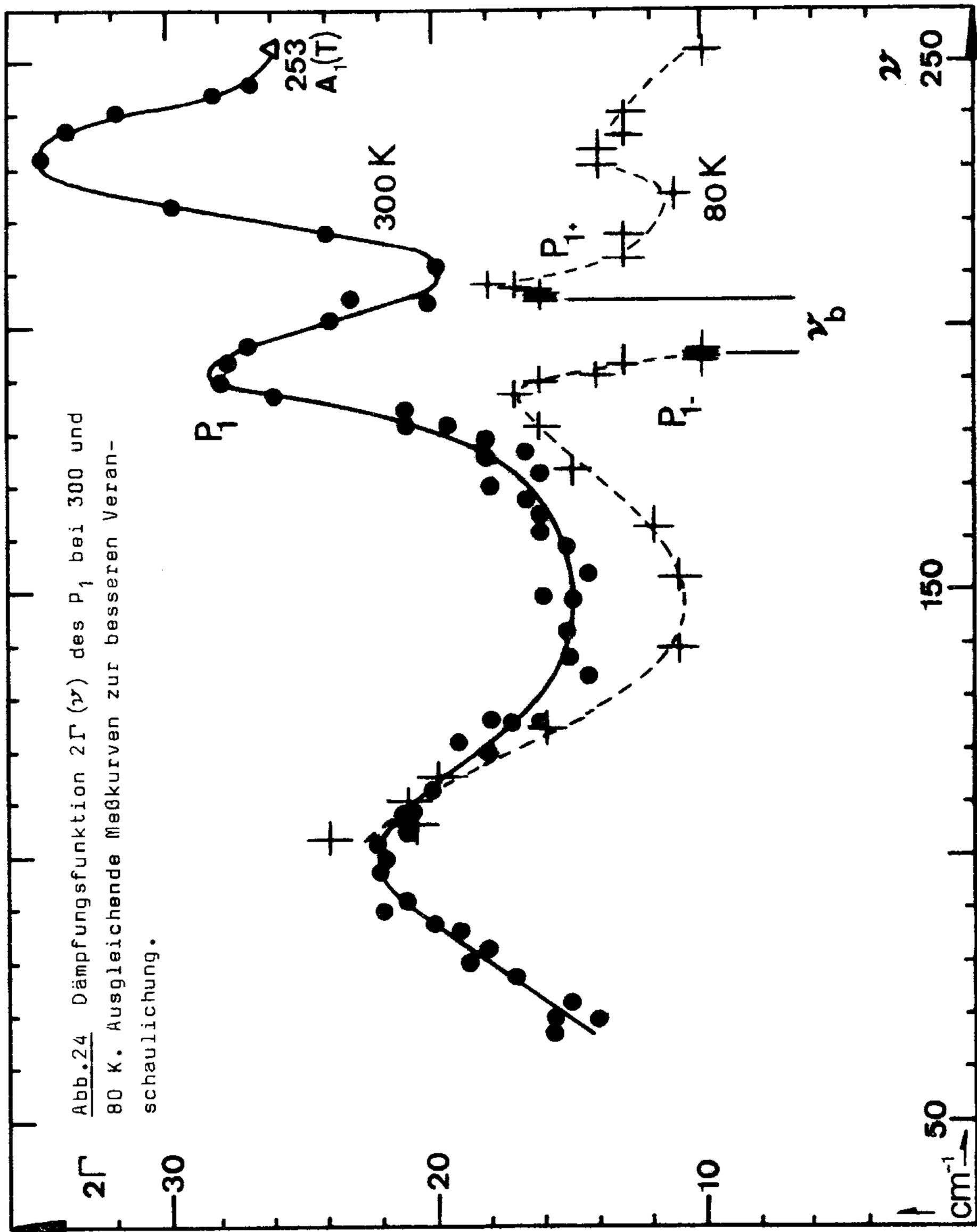


Abb.24 Dämpfungsfunktion  $2\Gamma(\nu)$  des  $P_1$  bei 300 und 80 K. Ausgleichende Meßkurven zur besseren Veranschaulichung.

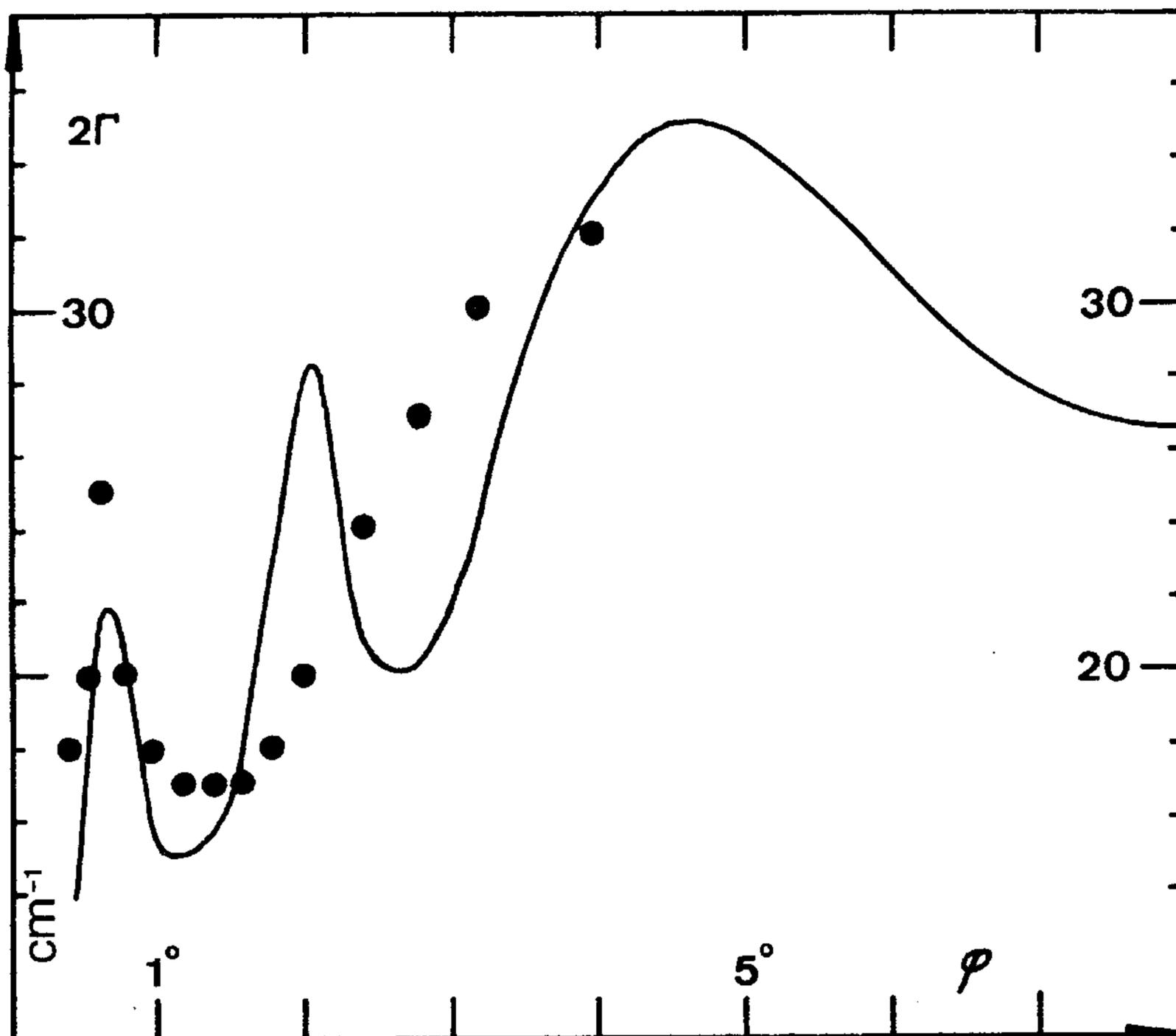


Abb.25 Dämpfungsfunktion  $2\Gamma(\varphi)$  des  $P_1$  bei 300 K. Meßkurve von Abb.24 übertragen zum Vergleich mit den Meßpunkten von Rokni et al. /53/.

der Dämpfung verschmiert. Auf eine Entzerrung der Polari-tonenlinienprofile des  $P_2$  bei 80 K, Abb.18,19 und 20, wurde verzichtet, da der qualitative Verlauf der Intensi-täten an den Resonanzstellen auch so den Ramanspektren entnommen werden kann. Die Abhängigkeit der Polaritonen-intensitäten wurde von Ponath et al./80/ und Borstel /90/ berechnet. Da für diese Rechnungen nur unzulängliche Meß-daten /34/ zur Verfügung standen, ist die Übereinstimmung mit den in der vorliegenden Arbeit gemessenen Intensitäten der  $A_1$ -Polaritonen nicht befriedigend. Es sei noch erwähnt,

daß die Intensitätsmessungen von Mavrin und Sterin /79/ am Polariton  $P_1$  im krassen Gegensatz zu den vorliegenden experimentellen und theoretischen Funktionen  $\chi(\nu)$  verlaufen.

Die Resonanzstellen  $\nu_a$  und  $\nu_b$  des  $P_1$  fallen mit den in Kap.3.5 bei großen  $k$  gemessenen niederfrequenten Linien zusammen. Es wurde dort festgestellt, daß diese schwachen Banden mit großer Wahrscheinlichkeit nicht auf Phononen zweiter Ordnung zurückzuführen sind. Neuere Ramanmessungen am  $\text{LiTaO}_3$  /81/, welches zu  $\text{LiNbO}_3$  isostrukturell ist, ergaben außer den 4 gemäß der Faktorgruppe  $C_{3v}$  erlaubten totalsymmetrischen  $A_1$ -Phononen 5 weitere schwächere Ramanlinien der Rasse A einschließlich TO-LO-Aufspaltung. Es wurden also insgesamt 18 statt 8 Schwingungen mit A-Symmetrie beobachtet. Die Autoren /81/ führen diese zusätzlichen Linien auf eine "Aufweichung" der  $C_{3v}$ -Symmetrie der Einheitszelle in die nächst niedrigere Untergruppe  $C_3$  zurück. Dann sind tatsächlich 5 A-Moden ramanaktiv. Der Kristall als ganzes soll jedoch im Mittel nach wie vor  $C_{3v}$ -Symmetrie besitzen. Die zusätzlichen schwachen Ramanlinien werden also auch in /81/ nicht als Phononen zweiter Ordnung identifiziert. Es wurden dort die beiden intensivsten Polaritonenzweige in  $y(zz)y$  - Streugeometrie, entsprechend  $P_1$  und  $P_2$ , gemessen. Die Autoren schreiben zwar, daß keine merklichen Änderungen der Polaritonintensitäten in den Bereichen der schwachen Linien gleicher Symmetrie erfolgen. Betrachtet man jedoch die dort abgebildeten Spektrenserien genau, so stellt man ähnliche Dämpfungseffekte, wie sie in Abb.14 und 17 beobachtet werden, fest. Die Polaritonenspektren sind allerdings nicht von der gleichen Qualität hinsichtlich der Auflösung wie die der vorliegenden Arbeit. Die zweite Resonanzstelle  $\nu_b$  des  $P_1$ , die beim  $\text{LiTaO}_3$  bei  $186 \text{ cm}^{-1}$  liegen sollte, dürfte indes nur sehr schwer wegen der unmittelbaren Nähe des  $A_1(T)$ -Phonons bei  $202 \text{ cm}^{-1}$  festzustellen sein. Die Autoren /81/ behaupten, daß sich das Polariton  $P_1$  des Phonons bei  $186 \text{ cm}^{-1}$  für große  $k$

durch Richtungsdispersion verschiebt. Dies wird jedoch mit keinem Spektrum eindeutig belegt ( $\varphi_{\max} \cong 2^\circ$ , bzw.  $k_{\max} \cong 7500 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Richtungsdispersionsmessungen zeigen für alle  $\vartheta$  von  $0$  bis  $90^\circ$  eine Linie bei  $186 \text{ cm}^{-1}$  (Abb.5 in /81/), während sich das  $A_1(T)$ -Phonon bei  $202 \text{ cm}^{-1}$  für  $\vartheta < 90^\circ$  zu höheren Frequenzen hin verschiebt entsprechend der Situation beim  $\text{LiNbO}_3$  /32/45/. Um die zusätzlichen Ramanlinien mit A-Symmetrie allein gruppentheoretisch zu erklären, bedarf es beim  $\text{LiTaO}_3$  noch besserer Spektrenserien mit höherer Winkelauflösung sowohl bezüglich der Richtungs- wie auch der Betragsdispersion.

Eine Erklärung der obengenannten Resonanzstellen des  $\text{LiNbO}_3$  in den Polaritonenspektren durch Exzitonen-Polaritonen soll als weitere Deutungsmöglichkeit hier angeführt werden. In Kap.3.5 wurde bereits angedeutet, daß die betreffende schwache Linienstruktur möglicherweise von Ramanstreuung erster Ordnung an niedrig liegenden elektronischen Energieniveaus von Eisenverunreinigungen herrührt. Das wäre mithin der erste Nachweis von Exziton-Polaritonen im Ramaneffekt /82/. Holz et al. /108/ haben in einer neueren Arbeit den untersten Polaritonenzweig des  $\text{LiNbO}_3$ ,  $P_1$ , mit Hilfe des stimulierten Ramaneffekts untersucht. Die Autoren verwendeten einen Riesenimpulslaser (wahrscheinlich einen Rubinlaser bei  $6943 \text{ \AA}$ ) mit einer Leistung von  $0,5$  Gigawatt und eine photographische Registriermethode. Trotz des sehr starken Streulichtuntergrundes fanden sie zwischen  $90$  und  $130 \text{ cm}^{-1}$  eine "Lücke" in der Dispersionskurve entsprechend  $\nu_a$ , welche sie zu dem Schluß führte, daß möglicherweise zwei  $A_1$ -Phononen erster Ordnung dafür verantwortlich seien. Sie nehmen daher an, daß ein Phononenpaar der übrigen beobachteten totalsymmetrischen Moden von zweiter Ordnung ist. Wegen des etwas ausgefallenen Temperaturverhaltens der Linie bei  $333 \text{ cm}^{-1}$ , s. Abb.9, S.50, könnte man allenfalls diesen Polaritonenzweig, der ohnehin keine meßbare Frequenzverschiebung zuläßt, als Grundton eliminieren. Damit jedoch die LST-Relation (68) innerhalb von  $\pm 5\%$  erfüllt bleibt, darf das Verhältnis der Frequenzen des neuen

TO-LO-Paare höchstens 1,05 betragen und nicht wie in /108/ 1,44. Dieser Wert würde auf eine statische Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{\infty\parallel} = 51$  führen, die auch mit Rücksicht auf die Unsicherheit von  $\epsilon_{\infty\parallel}$  keineswegs mehr sinnvoll ist. Das ergäbe außerdem eine Asymptotensteigung an der Stelle  $\gamma = k = 0$ , die mit der gemessenen Polaritonendispersionskurve des untersten Zweiges, Abb.22, nicht vereinbar wäre. Die "Lücke" bei /108/ mit einer Breite von  $90 \dots 130 \text{ cm}^{-1}$  ist auf die schlechte Empfindlichkeit der photographischen Nachweismethode zurückzuführen. Die Aufspaltung kann höchstens  $1 \text{ cm}^{-1}$  breit sein, s. Abb.22 und 23.

### 3.82 Polaritonen der Rasse E

Aus den Phononenspektren der zweifach entarteten E-Moden, Abb.5, läßt sich entnehmen, daß die stärksten E-Polaritonen etwa um einen Faktor 5 schwächer auftreten werden als die  $A_1$ -Polaritonen. In der Tat wurden ordentliche E-Polaritonen des  $\text{LiNbO}_3$  erst einige Jahre später als die totalsymmetrischen Polaritonen beobachtet /48/51/ /55/. Die einzige Ausnahme betrifft den obersten photonähnlichen Zweig  $P_3$ , der für  $k \approx 0$  in das  $E(L)$ -Phonon bei  $878 \text{ cm}^{-1}$  einmündet. Lichtstreuung an diesem Polariton, das im Bereich von  $\gamma \approx 2000 \dots 6000 \text{ cm}^{-1}$  beobachtbar ist, wurde unter dem Namen "Parametrische Lumineszenz" bekannt /83/84/85/86/. Erst die Ausdehnung des Meßbereichs bis zum eigentlichen Ursprung /84/ dieser vom Streuwinkel abhängigen Ramanverschiebung bestätigte die Vermutung, daß Parametrische Lumineszenz und Polaritonstreuung identisch sind. Alle oben zitierten Messungen erfolgten photographisch. 1971 konnten Krindach und Krol /87/ mit dieser Methode ein Intensitätsminimum  $S \approx 0$  des obersten Polaritonenzweiges im Bereich von ca.  $1380 \text{ cm}^{-1}$  feststellen, was durch die gegenseitige Aufhebung der mechanischen und elektromagnetischen Anteile des effektiven Ramantensorelements erklärt wurde. Der erste Nachweis dieses Polaritonenzweigs mit photoelektrischer Registrierung im unteren Bereich gelang Claus et al. 1970 /88/, siehe auch /45/. Außer der photoelektrischen Registrierung des niederfrequentesten

Polaritons  $P_5$  des E(T)-Phonons bei  $152 \text{ cm}^{-1}$  durch Winter und Claus /51/u. außer dem photographischen Nachweis von Mavrin et al. /55/ desselben Polaritons und des zum E(T)-Phonon bei  $578 \text{ cm}^{-1}$  gehörigen Polariton  $P_{9b}$  wurden bis heute keine detaillierten Polaritonenramanspektren sämtlicher Dispersionszweige der zweifach entarteten E-Phononen gemessen. Weder die Dispersionskurven sind experimentell vollständig verifiziert, noch sind irgendwelche eindeutige Aussagen über die Intensitätsverläufe  $S(\nu)$  bekannt. Die einzige Ausnahme bildet wieder der oberste Zweig: Montgomery und Giallorenzi /64/ bestimmten photoelektrisch die Intensitäten der Parametrischen Lumineszenz im Bereich von  $\nu \approx 1000$  bis  $6000 \text{ cm}^{-1}$ .

Abb.26 gibt eine Serie von Polaritonenramanspektren des obersten Zweiges wieder, die mit der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Streuanordnung gewonnen wurden. Die geeignetste Streugeometrie für den Nachweis des photonenähnlichen Polaritons  $P_3$  war  $y(zx)_i y$ . Für zunehmende Streuwinkel nimmt die Polaritonenintensität rasch ab, während das E(L)-Phonon bei  $878 \text{ cm}^{-1}$  "immer mehr erlaubt" und folglich intensiver wird.  $P_3$  konnte um mehr als  $120 \text{ cm}^{-1}$  weiter in den höherfrequenten Bereich verfolgt werden als in /48/. Damit erwies sich die schnelle photoelektrische Nachweismethode der langwierigen photographischen Methode zumindest gleichwertig. Mavrin und Sterin /49/ beobachteten ein Polaritonensignal noch bei  $1250 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Halbwertsbreite von  $100 \text{ cm}^{-1}$ ! Diese Breite ist sicher auf die lange Belichtungszeit der Photoplatten zurückzuführen (diffuse Streuung in der Photogelatineschicht). Die Halbwertsbreite des  $P_3$  liegt im Mittel bei  $34 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ . Sie nimmt im Frequenzbereich von  $990$  bis  $1160 \text{ cm}^{-1}$  um höchstens 6 Wellenzahlen zu. Die Spektren ändern sich nicht merklich, wenn man die Streugeometrie  $y(zx)_a y$  wählt: Weder der Verlauf der Intensität  $S(\nu)$  noch das  $\nu(k)$ -Diagramm wird anders. In Abb.27 sieht man die gute Übereinstimmung der gemessenen Polaritonenwellenzahlen mit der theoretischen Kurve nach Gleichung (32).

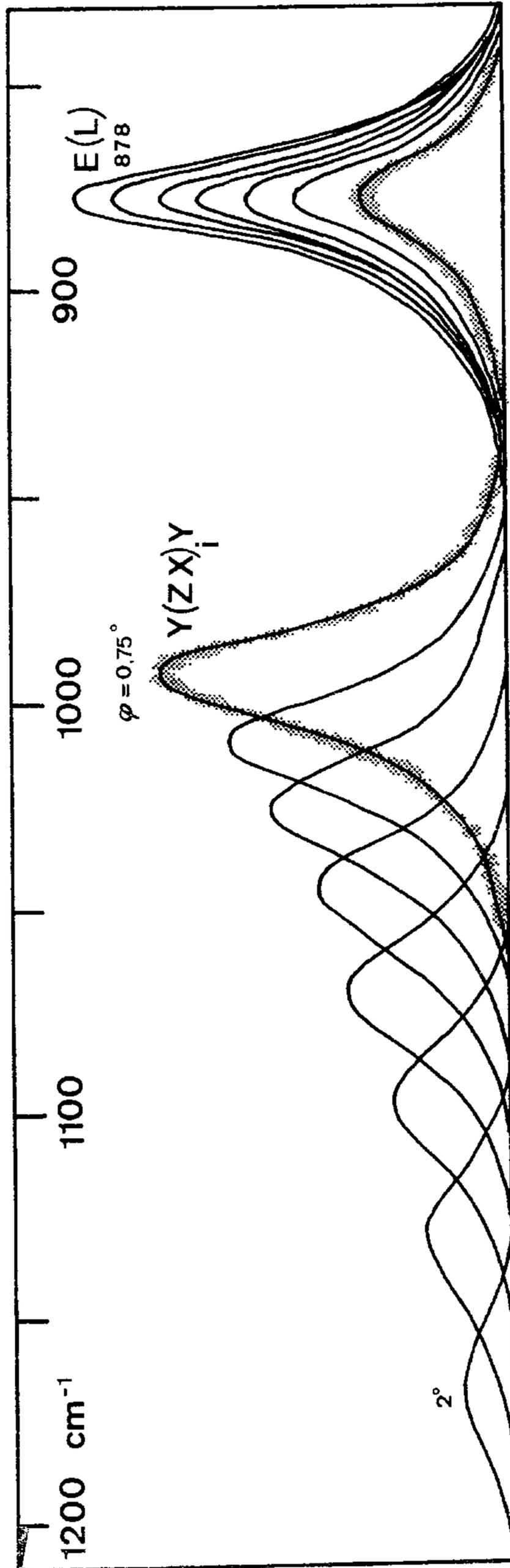


Abb. 26  $P_3$  bei Zimmertemperatur. Registrierdaten:  $P_L = 600 \text{ mW}$ ,  
 $s = 4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $R_m = 80 \text{ cps}$ ,  $RC = 4 \text{ s}$ ,  $\zeta = 0,09^\circ$ ,  $t_{PM} = -28^\circ \text{C}$ ,  $K2$ .

Obukhovskii et al. /80/ berechneten die Ramanstreuintensitäten der ordentlichen Polaritonen. Dabei mußten sie auf die zum Teil fehlerhaften Intensitätsmessungen der Phononen von Kaminov und Johnston /34/ zurückgreifen. Deren Phononenintensitäten weichen aber zumindest in der Streugeometrie Nr.2,4 und 7 der Abb.5, nicht so stark von den Messungen der vorliegenden Arbeit ab. Daher erschien ein Vergleich der hier experimentell bestimmten Polaritonenintensitäten der E-Moden mit den Berechnungen von /80/ doch sinnvoll. Unglücklicherweise kann jedoch nur die Voraussage in der  $y(zx)_a y$  Streugeometrie überprüft werden, da fehlerhafte Phononenintensitäten bei der Streugeometrie  $y(zx)_i y$  für Wellenvektorrichtungen in der optisch isotropen Ebene eingesetzt wurden. Als Werte für die Phononenintensitäten benutzten die Autoren solche, die aufgrund der Tensorelemente  $d$  bestimmt wurden, dh. Intensitäten entsprechend der Spektren Nr.5 bzw. 6 in Abb.5. Sie sind in /34/ nur sehr ungenau angegeben. Außerdem sind diese Intensitäten der E(T)-Phononen gemäß Tab.2 durchschnittlich 10 mal schwächer als die aufgrund der günstigeren Tensorelemente  $(zx)$  registrierten. Man mußte folglich nach der Berechnung der frequenzabhängigen Streuintensitäten beispielsweise des Polaritons  $P_9$  annehmen, daß es für Streu-

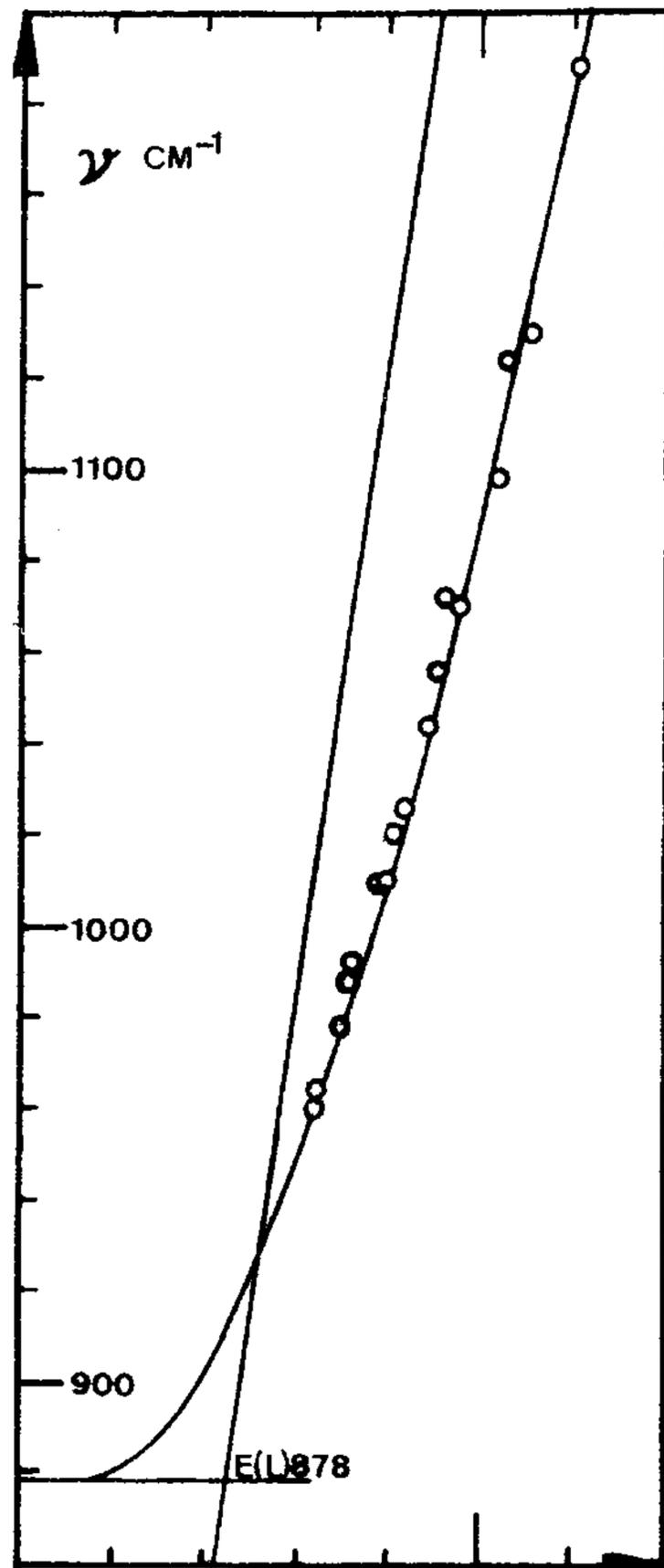
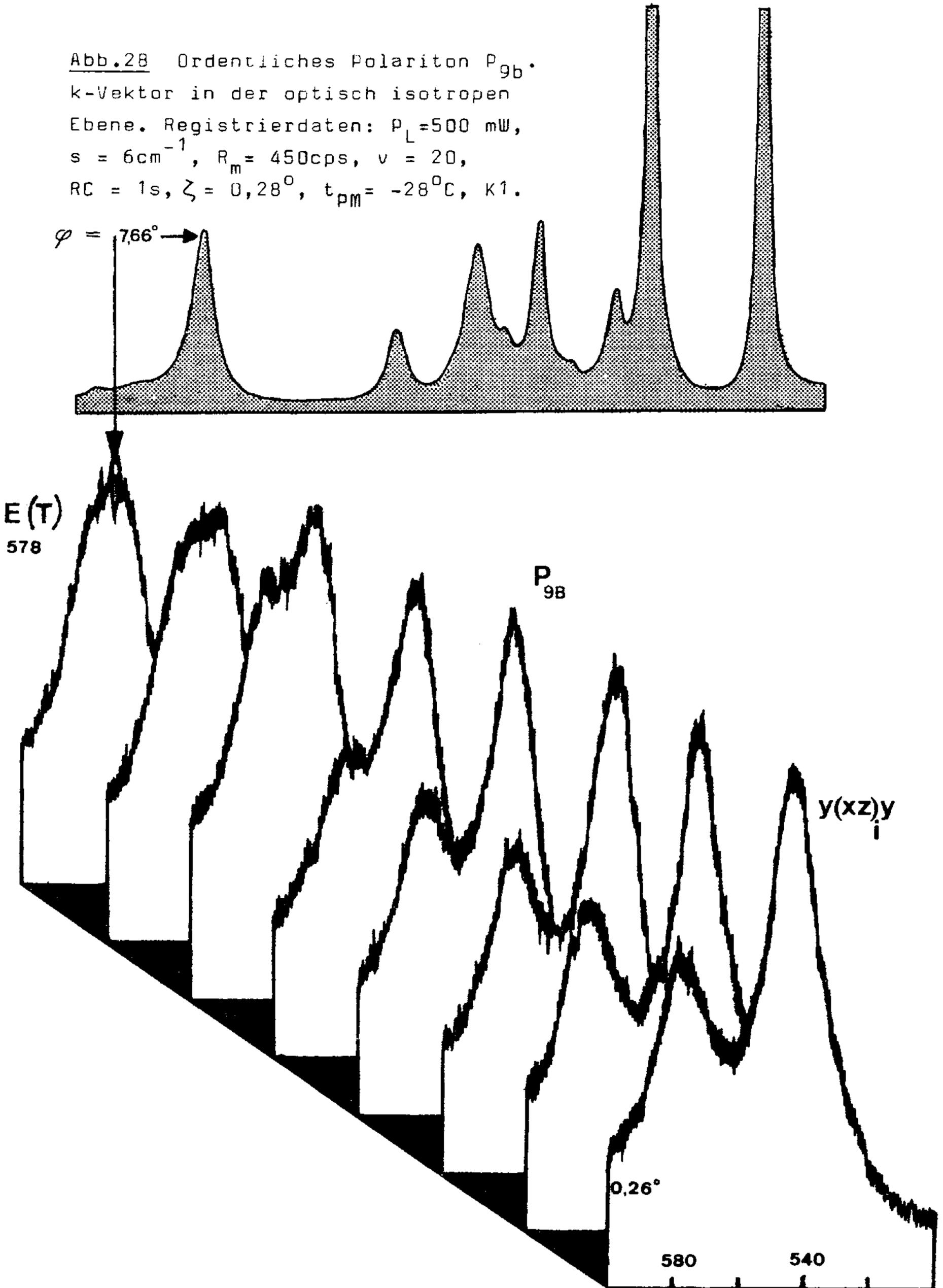


Abb.27  $\nu(k)$ -Diagramm des ordentlichen photonenähnlichen Polaritons  $P_3$ .

Abb.28 Ordentliches Polariton  $P_{9b}$ .  
k-Vektor in der optisch isotropen Ebene. Registrierdaten:  $P_L = 500$  mW,  
 $s = 6\text{cm}^{-1}$ ,  $R_m = 450\text{cps}$ ,  $v = 20$ ,  
 $RC = 1\text{s}$ ,  $\zeta = 0,28^\circ$ ,  $t_{pm} = -28^\circ\text{C}$ , K1.



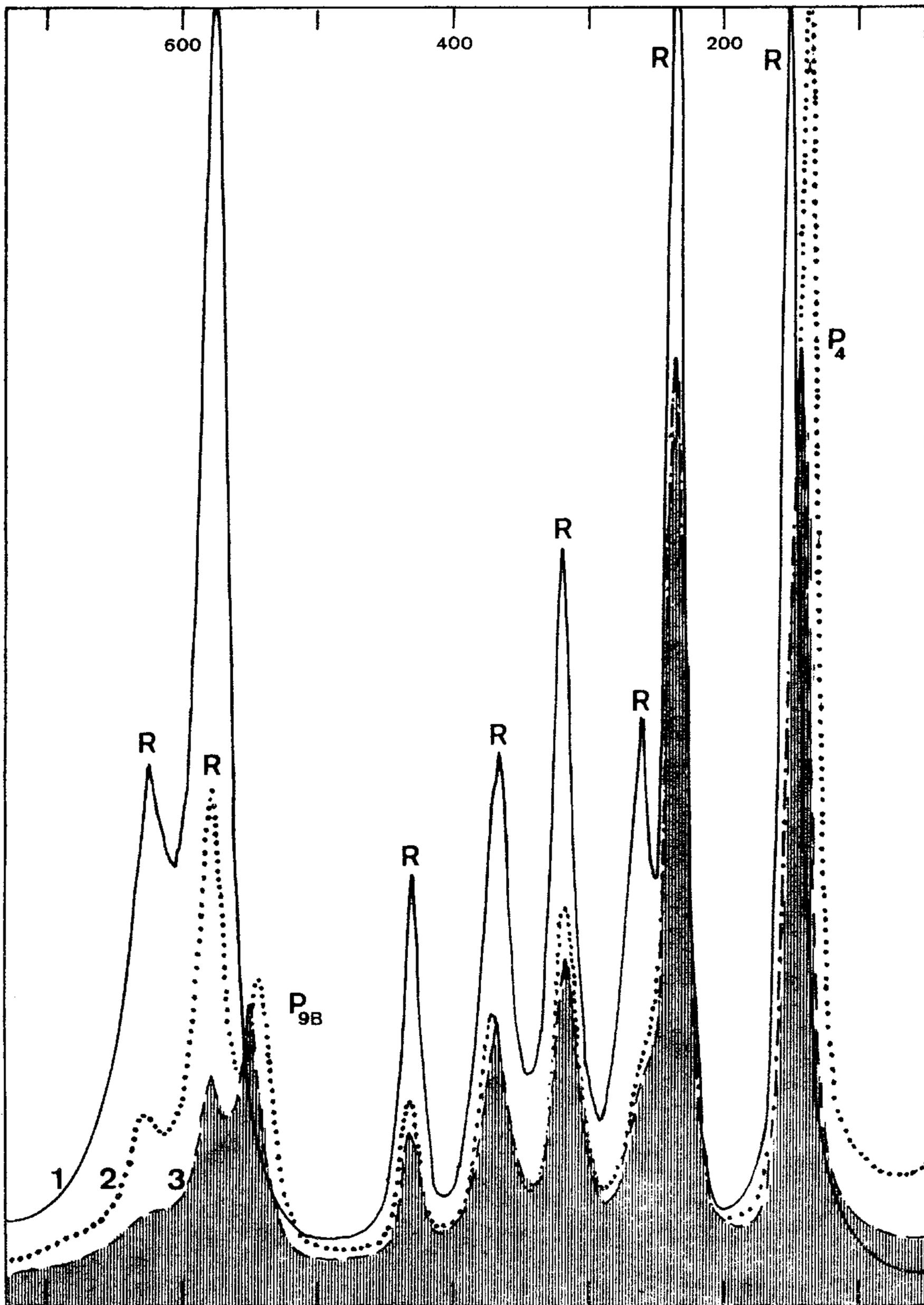


ABB. 29

Abb.29 Ordentliches Polariton  $P_{9b}$  mit  $\vec{k}$ -Vektor in der optisch isotropen Ebene. Spektrum Nr.1:  $y(zx)_i y$ ,  $\varphi = 2,2^\circ$ , starke Überlagerung des Ramanspektrums durch die "Rückstreuphononen" wegen Optical Damage (s.Kap.4). Spektrum Nr.2:  $y(xz)_i y$ ,  $\varphi = 0,4^\circ$ , die störenden Rückstreuphononen R sind nahezu verschwunden, wegen der ungünstigen Lage der Grenzgeraden (s.Abb.34) sind die E-Polaritonen, außer  $P_4$  und  $P_{9b}$ , schon in die Phononen übergegangen ( $k \approx \infty$ , trotz  $\varphi \approx 0^\circ$ !). Spektrum Nr.3: wie 2,  $\varphi = 2,2^\circ$ . Nur  $P_4$  und  $P_{9b}$  ändern ihre Frequenz noch merklich.

geometrien mit  $\vec{k}$  in der optisch isotropen Ebene nur sehr schwierig photoelektrisch im Ramaneffekt nachzuweisen sein würde. Das Experiment mit den Streugeometrien  $x(zy)_i x$  bzw.  $y(zx)_i y$  bestätigte diese Annahme /51/. Die photographische Registrierung erwies sich damit als beste Nachweismöglichkeit. Für große Streuwinkel muß die Intensität des  $P_9$  auch für  $\vec{k}$ -Vektoren in der isotropen Ebene in die Phononenintensität gemäß den Spektren Nr.2,4,7 in Abb.5 übergehen, dh. das Polariton  $P_{9b}$  sollte auch photoelektrisch registrierbar sein! Die erlösende Idee des Autors bestand schlicht darin, daß er sich vergegenwärtigte, daß der Ramantensor bezüglich des Tensorelements  $\chi_{zx}$  als symmetrisch vorausgesetzt werden kann. In einem weiteren Experiment wurden einfach die Polarisationsrichtungen  $\vec{e}_i$  und  $\vec{e}_s$  umgetauscht. Dann allerdings bewirkt die anders liegende Grenzgerade, daß das  $P_{9b}$  für  $\varphi = 0^\circ$  erst ab etwa  $545 \text{ cm}^{-1}$  beobachtbar ist, s.Abb.34. Abb.28 zeigt eine Polaritonenspektrenserie dieses  $P_{9b}$  und den niederfrequenten Teil des Spektrums bei einem Streuwinkel von  $7,66^\circ$  in der isotropen Ebene. Das letzte Spektrum dokumentiert eindeutig die Ähnlichkeit mit dem  $90^\circ$ -Spektrum in Abb.5, Nr.7, was die theoretischen Berechnungen von /80/ klar widerlegt. So blieb schließlich zu klären, warum das  $P_{9b}$  in der Streugeometrie  $y(zx)_i y$  nicht beobachtbar war. Beim Vergleich der Ramanspektren Nr.1 und 3 in der Abb.29, registriert mit gleichem Streuwinkel in der isotropen Streuebene aber mit kommutierten Polarisationsrichtungen, sieht man, daß bei Nr.1 die eigentlich nicht

erlaubten Rückstreuphononen R etwa 10 mal stärker auftreten als beim Spektrum Nr.3. Dieses Ergebnis stimmt qualitativ mit den photographisch registrierten Polaritonenspektren in /51/ überein. Daher bleiben zwangsläufig die vermißten Polaritonenlinien in den Flügeln der Rückstreuphononen verborgen. Der Grund für das Auftreten der starken Rückstreuphononen ist mit größter Wahrscheinlichkeit die diffuse Streuung des Erregerlichtes durch Optical Damage, s.Kap.4. Dieser Effekt tritt nur bei  $\vec{e}_i \parallel z$  auf. Liegt jedoch der  $\vec{k}$ -Vektor in der optisch anisotropen Ebene und streut man durch das Tensorelement  $(zx)_a$ , so tritt die Brechungsindexänderung nur bei exakt  $\varphi = 0^\circ$  auf, während bei größeren Streuwinkeln  $\vec{e}_i$  nicht mehr parallel zu z ist. Der räumliche Brechungsindexgradient bildet sich dann nicht mehr so stark aus. Die aufgrund diffuser Streuung auftretenden Phononen werden schwächer hervortreten. In diese Theorie passen auch die Spektren von Abb.30, die das niederfrequenteste Polariton des E(T)-Phonons bei  $152 \text{ cm}^{-1}$  in der ungünstigen Streugeometrie  $y(zx)_i y$  zeigt. Die Spektren wurden aber am zweiten Kristall K2 gemessen, der gemäß Kap.4 nicht so empfindlich gegenüber Optical Damage war. Die entsprechenden Spektren des Kristalls K1 (nicht abgebildet) ergaben besonders bei kleinen Streuwinkeln zehnmal stärkere Rückstreuphononen.

Anhand der Abb.31 und 32 erhält man erstmals einen Gesamtüberblick über sämtliche im Ramaneffekt beobachtbaren E-Polaritonzweige des  $\text{LiNbO}_3$ . Die beiden niederfrequenten  $P_5$  und  $P_6$  nähern sich mit wachsendem Streuwinkel ziemlich rasch den jeweiligen Phononenfrequenzen ( $\varphi = 2,5^\circ$ ). Im Gegensatz dazu passiert das bei den übrigen E-Polaritonen erst bei etwa  $7,5^\circ$ . Aus diesem Grunde wurde hier die getrennte Darstellung der Ramanspektren in zwei Teilen gewählt. Dies geschah auch wegen der geringeren Streuintensitäten der übrigen Polaritonen. Die Polaritonen zu den E(T)-Phononen bei  $238, 263, 320$  und  $368 \text{ cm}^{-1}$ ,  $P_6$ ,  $P_{10}$ ,  $P_7$ ,  $P_8$ , sind in der vorliegenden Arbeit erstmals

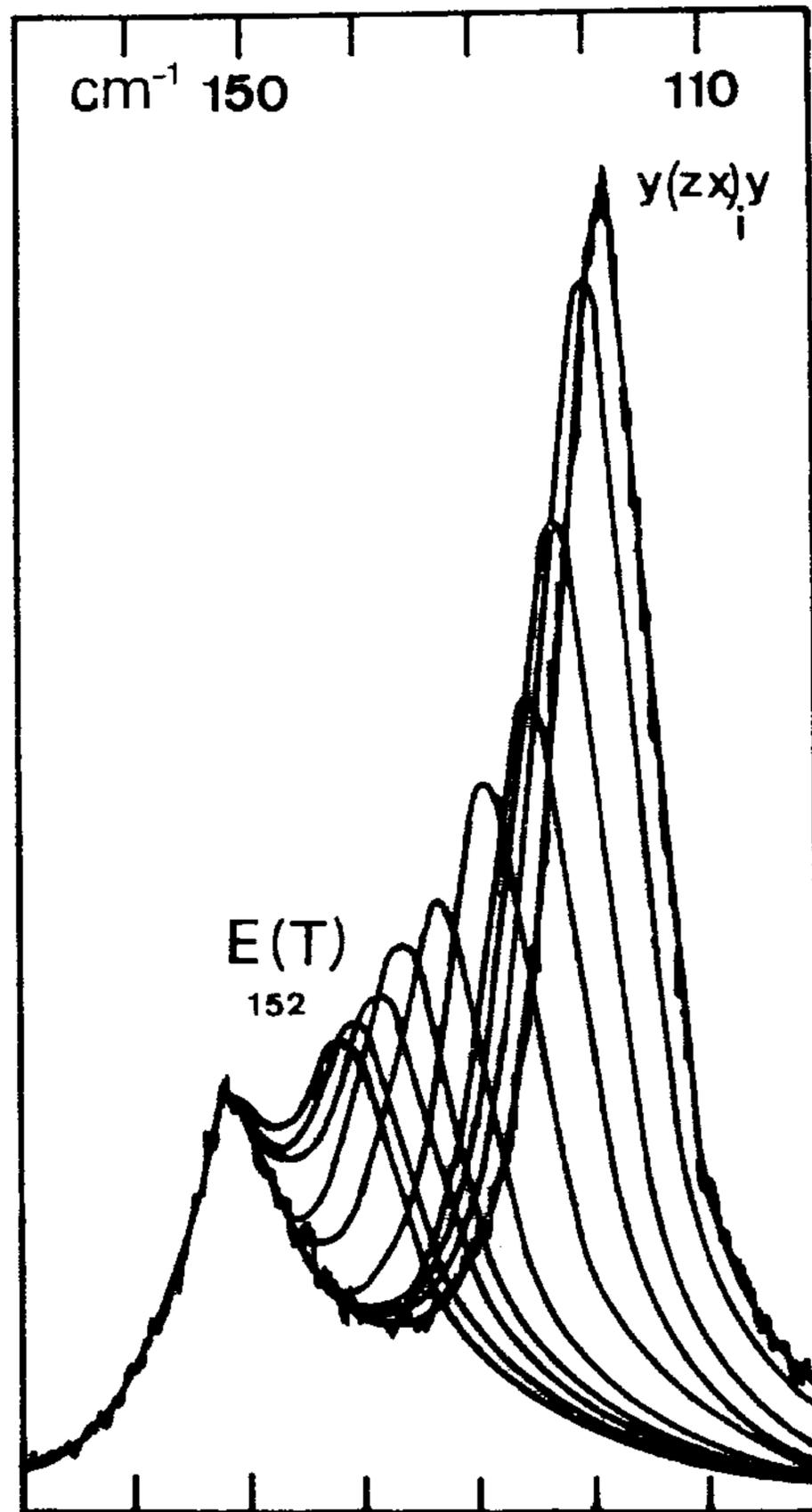


Abb.30 E-Polariton  $P_4$  bei Zimmertemperatur. Registrierdaten:  $P_L = 600 \text{ mW}$ ,  $s = 3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $R_m = 360 \text{ cps}$ ,  $v = 10$ ,  $\zeta = 0,09^\circ$ ,  $t_{pm} = -26^\circ \text{C}$ , K2.

nachgewiesen worden. Die maximale Verschiebung des Polaritons zum  $E(T)$ -Phonon bei  $430 \text{ cm}^{-1}$  liegt bei  $5 \text{ cm}^{-1}$  und ist auch bei  $80 \text{ K}$  nicht aufzulösen, da das Rückstreuphonon zu stark stört. Das  $P_9$  konnte photoelektrisch erstmals über seinen gesamten Dispersionsbereich von ca.  $470$  bis  $570 \text{ cm}^{-1}$  verfolgt werden. Abb.33 zeigt den Übergang des  $A_1$ -Polaritons  $P_2$  in das E-Polariton  $P_9$  aufgrund von Richtungsdispersion.

Abb.31 E-Polariton  $P_5$  und  $P_6$  bei Zimmertemperatur. Anisotrope Streuebene. Registrierdaten:  $P_L = 500 \text{ mW}$ ,  $s = 8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $R_m = 8100 \text{ cps}$ ,  $RC = 0,25 \text{ s}$ ,  $\zeta = 0,28^\circ$ ,  $t_{pm} = 300 \text{ K}$ ,  $K1$ ,  $R$ =Rückstreuphonon.

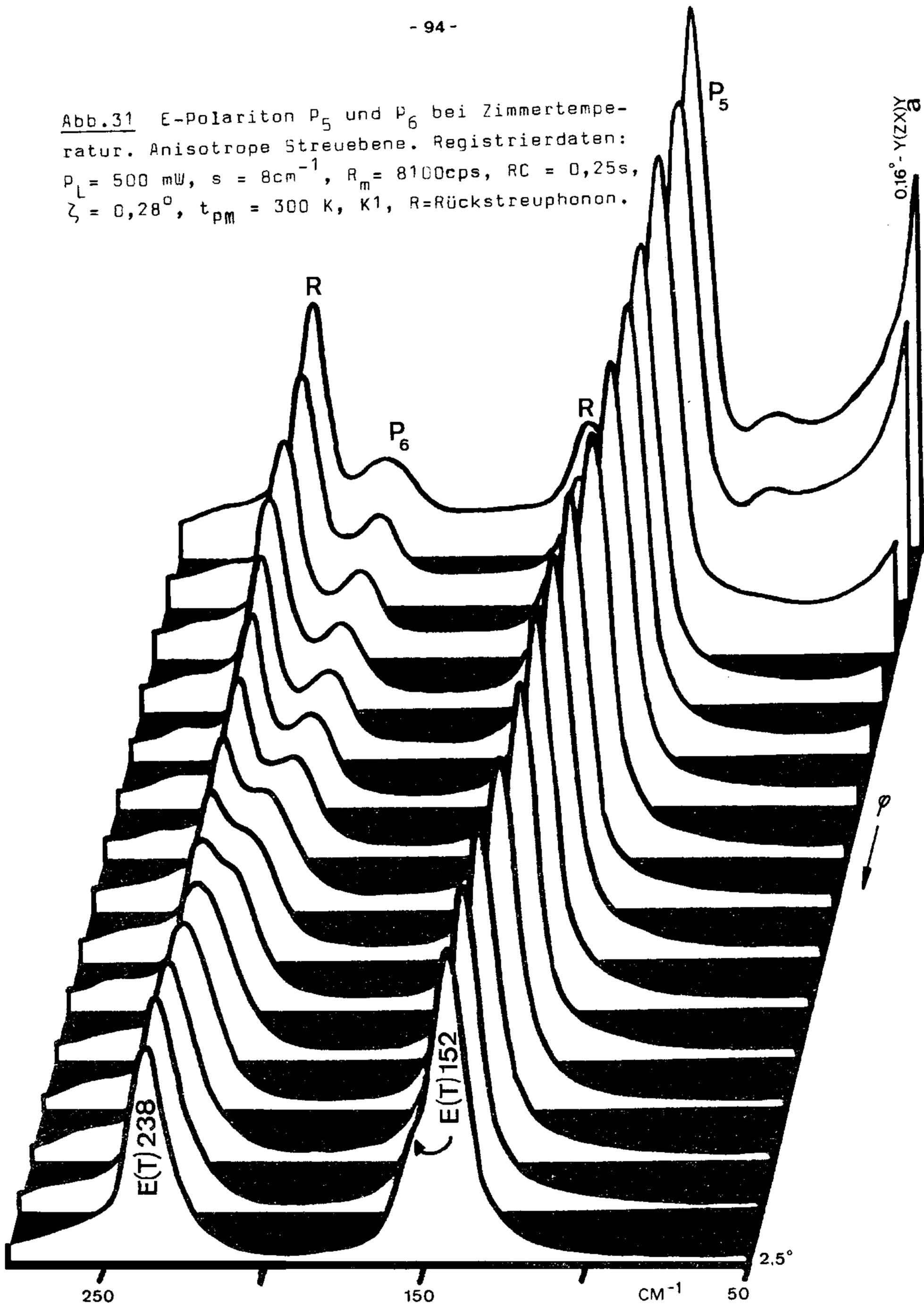
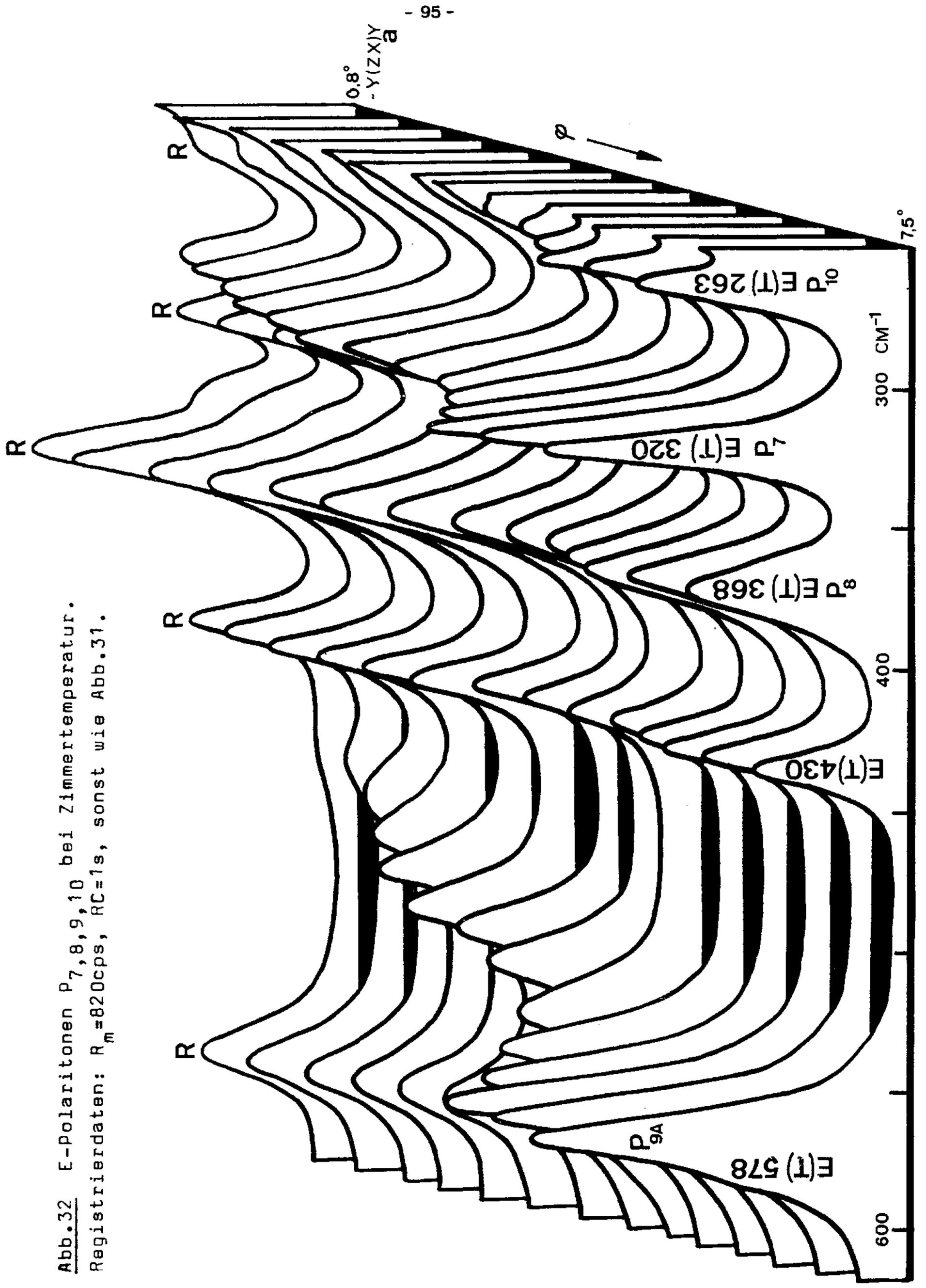
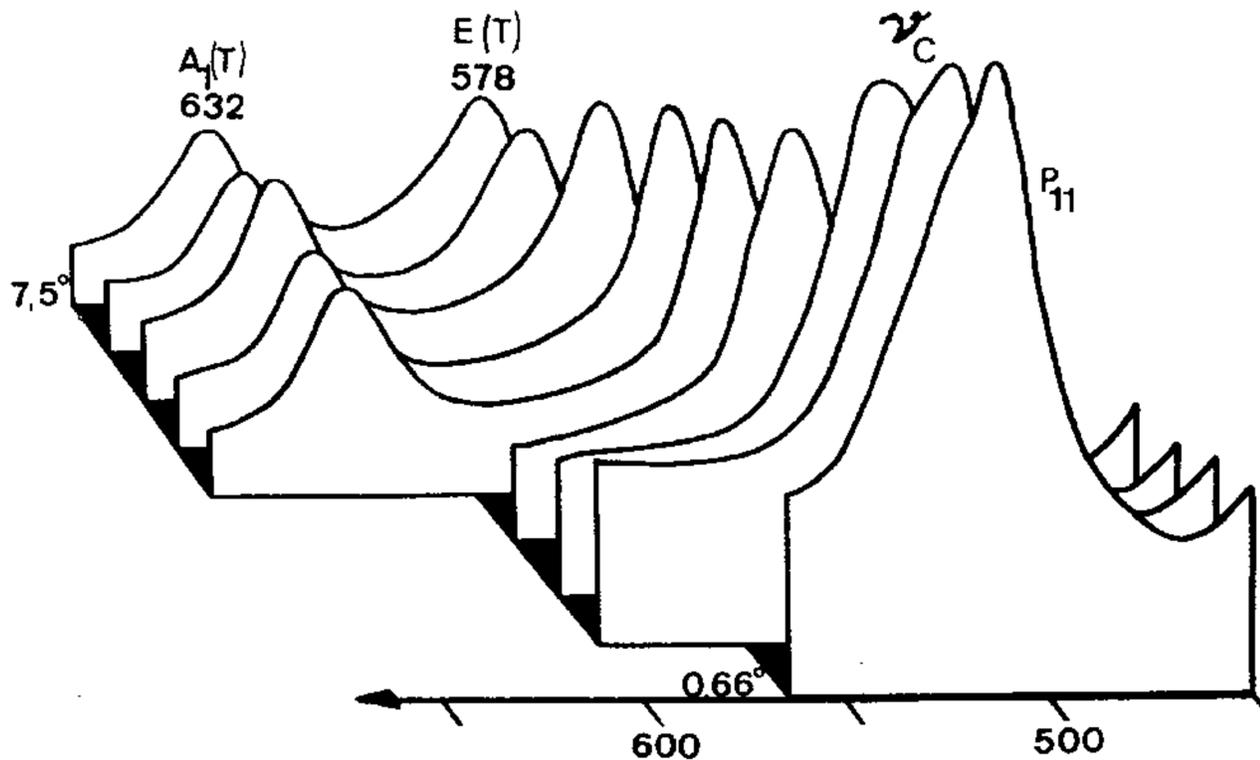


Abb.32 E-Polaritonen P<sub>7,8,9,10</sub> bei Zimmertemperatur.  
 Registrierdaten: R<sub>m</sub>=820cps, RC=1s, sonst wie Abb.31.





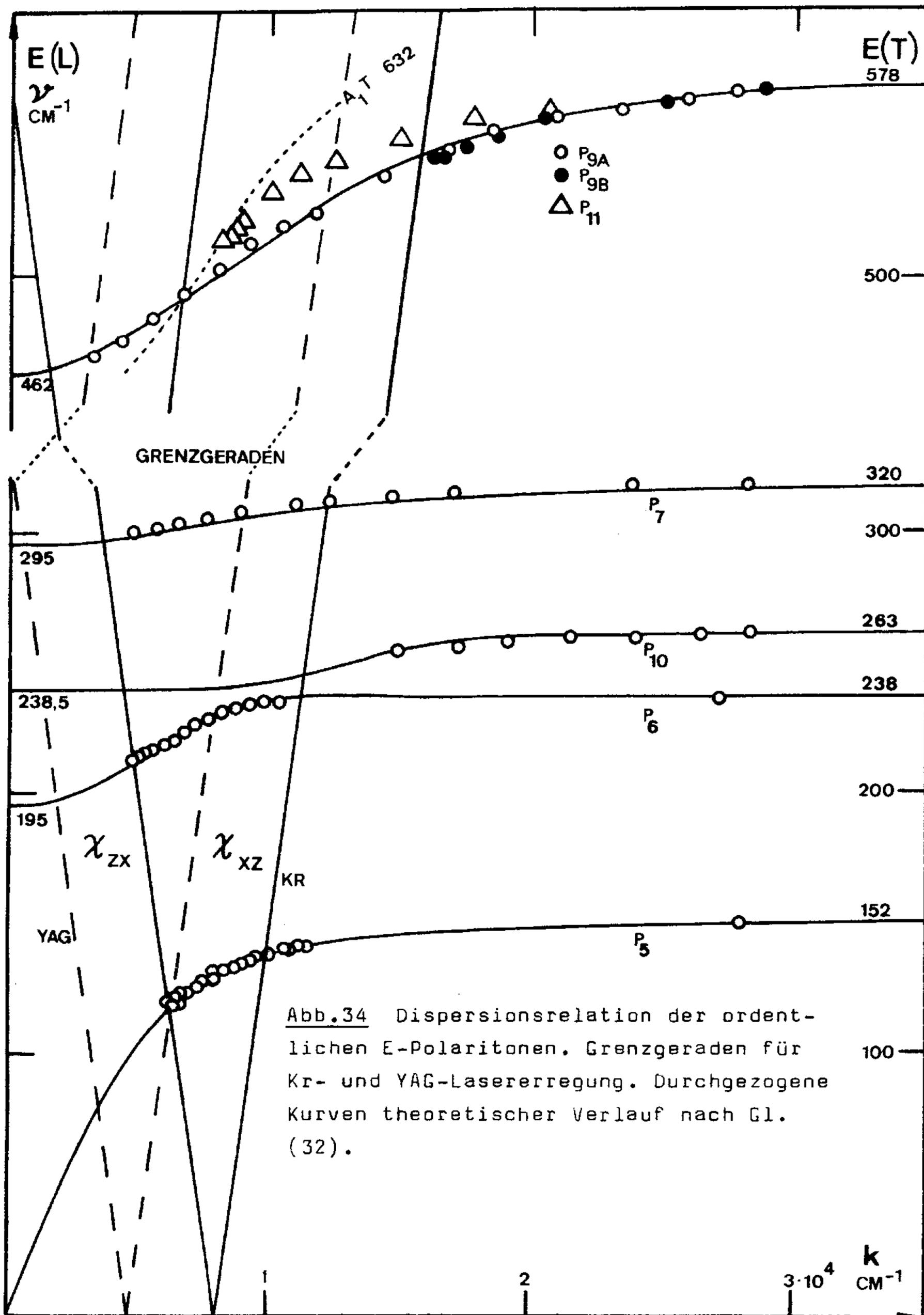
**Abb.33** Außerordentliches Polariton  $P_{11}$  bei Zimmertemperatur. Registrierdaten:  $P_L = 500 \text{ mW}$ ,  $s = 6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $R_m = 1000 \text{ cps}$ ,  $v = 20$ ,  $RC = 1 \text{ s}$ ,  $\zeta = 0,18^\circ$ ,  $t_{PM} = 300 \text{ K}$ , K1.

Die Verifizierung der  $\nu(k)$ -Diagramme, welche mit den Eingangsdaten der Tab.A10 nach Gleichung (32) berechnet wurden, ist gut gelungen, wie die Abb.34 zeigt. Im Gegensatz zum Ergebnis von Mavrin et al. /55/ zeigte sich kein Unterschied des Dispersionsverhaltens von  $P_5$  und  $P_9$ , wenn der  $\vec{k}$ -Vektor in der isotropen bzw. anisotropen Streuebene liegt. Die beobachtete Abweichung von /55/ ist wahrscheinlich auf eine ungenaue Bestimmung der jeweiligen Brechungsindizes zurückzuführen. Für das außerordentliche Polariton  $P_{11}$  ist eine derartige Abweichung zu erwarten, da hier die Dispersionskurve des  $A_1$ -Polaritons kontinuierlich in die des E-Polaritons übergeht ( $\nu$  ist nicht konstant!).

Die Verläufe der Ramantensorelemente in Abhängigkeit von der Frequenz sind mit den Eingangsdaten der Tab. A 10 mit Hilfe der Gleichung (57) berechnet worden. Die Vorzeichen der  $a_j$  wurden alle gleich gewählt, der numerische Wert für den relativen Koeffizienten  $b = 4d(\text{SHG})$  ergab sich aus der Bedingung, daß die Intensität des obersten photonenähnlichen Polaritonenzweiges bei  $1380 \text{ cm}^{-1}$  verschwindet /87/64/. Die Rechnung wurde nur für das Tensorelement  $\chi_{zx}$  durchgeführt, da die experimentelle Bestimmung der E-Polaritonenintensitäten bezüglich Tensorelement  $d$ , siehe Abb.5, zu unsicher war. Die Meßwerte der integrierten E-Polaritonenintensitäten

passen im Ganzen gut in das berechnete  $|\chi(\nu)|$ -Diagramm der Abb.35. Die Abweichungen bei einigen Zweigen in der unmittelbaren Nähe des Phonons sind auf die unsichere Bestimmung des Linienprofils des Polaritons zurückzuführen, da der Einfluß des Rückstreuphonons stört. Die Nachweisgrenze von Polaritonenramanlinien lag mit der verwendeten Apparatur bei  $\chi \approx 0,2$ , dh. das Signal-Rausch-Verhältnis lag dann bei etwa 1. Vergleicht man die Meßdaten der Streuintensitäten der E-Polaritonen mit den theoretischen Voraussagen in /80/, so zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung, obwohl dort die  $S(\nu)$ -Kurven für  $\text{Ar}^+$ -Laseregung bei  $4880 \text{ \AA}$  berechnet und die mangelhaften Eingangsdaten nach /34/ verwendet wurden. Daraus läßt sich der Schluß ziehen, daß die Intensitäten der longitudinalen E-Phononen und somit der elektrooptische Anteil des Raman-tensors einen ziemlich geringen Einfluß auf die Gesamtwerte der Streuintensitäten der Polaritonen haben. Gerade die LO-Intensitäten in /34/ zeigten ja eine starke Abweichung von den hier gemessenen Werten, s.Kap.3.41.

Interessant ist der Vergleich der Dämpfungsfunktionen  $2\Gamma(\nu)$  von  $P_2$  und  $P_{9a}$ , Abb.36, die beide im Frequenzbereich von  $520$  bis  $578 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten sind: In dem Bereich, wo beim  $P_2$  die Resonanzstelle  $\nu_c$  ein Dämpfungsmaximum erzeugt, ist das E-Polariton  $P_{9a}$  am wenigsten gedämpft. Die Resonanzstelle  $\nu_c$  ist außerdem, wie Abb.33 beweist, auch beim außerordentlichen  $P_{11}$  vorhanden. Es hat in diesem  $k$ -Bereich noch überwiegend  $A_1$ -Charakter. Die Existenz einer Resonanzstelle des E-Polaritons  $9_a$  bei  $537 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_g$ , konnte schon in /51/ nachgewiesen werden. Das Ansteigen der Dämpfung des  $P_{9a}$  für kleinere  $k$  läßt auf eine weitere Resonanzstelle  $\nu_f$  bei  $480 \text{ cm}^{-1}$  schließen. Sie deutet sich sehr vage auch in Fig.6 von /51/ an. Der Einfluß der Resonanzstellen  $\nu_g$  und  $\nu_f$  auf die Intensität des Polaritons  $9_a$  war zu gering, um eine rechnerische Berücksichtigung wie etwa beim  $P_1$  zu rechtfertigen.



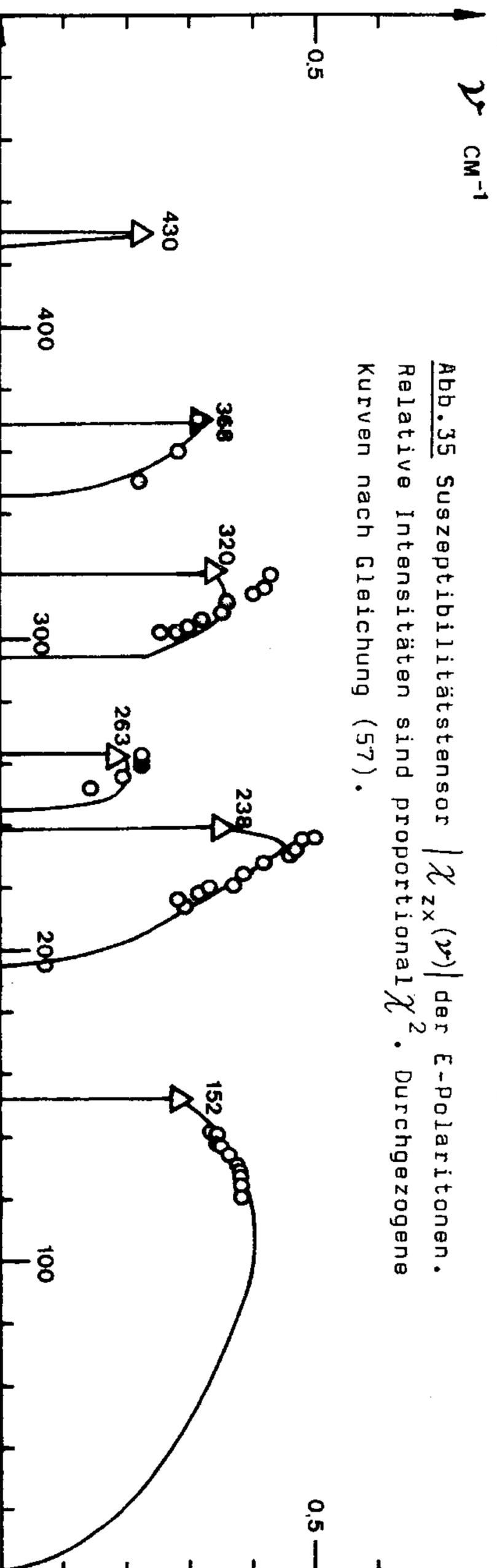
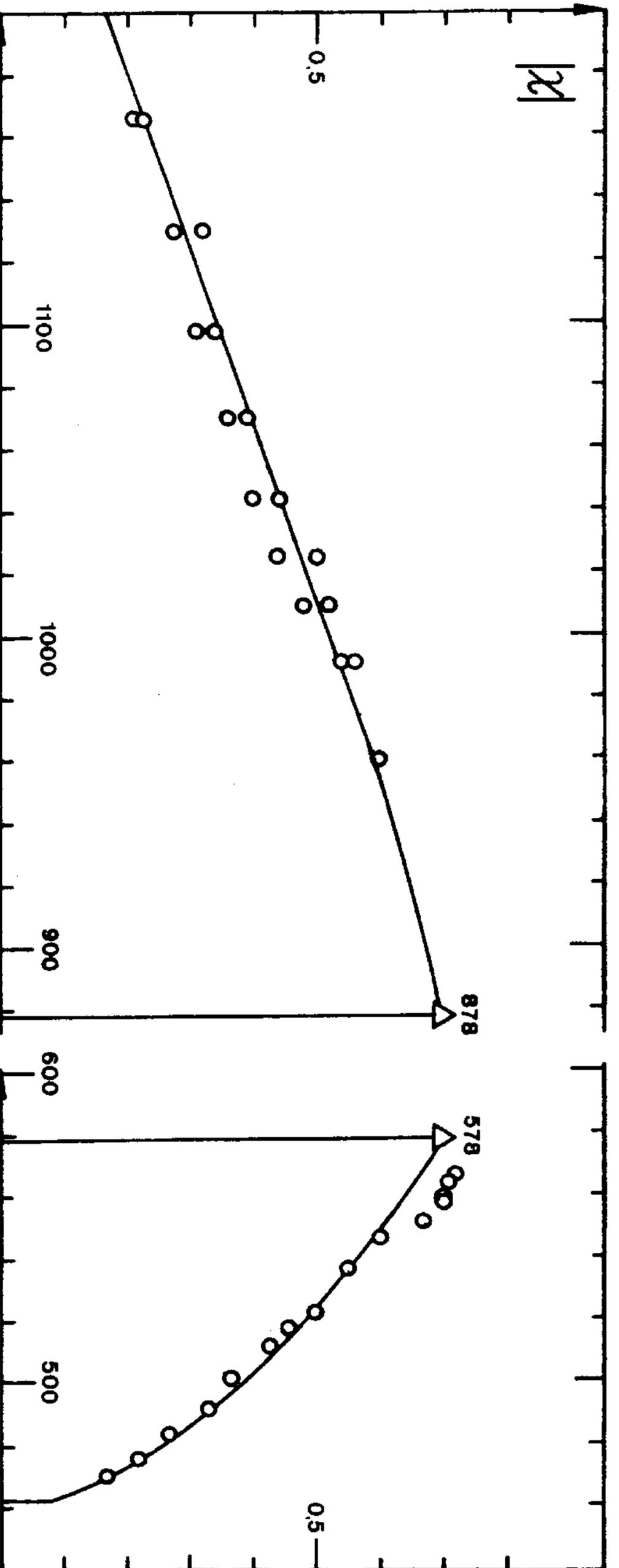


Abb. 35 Suszeptibilitätstensor  $|\chi_{zx}(\nu)|$  der E-Polaritonen.  
 Relative Intensitäten sind proportional  $\chi^2$ . Durchgezogene  
 Kurven nach Gleichung (57).

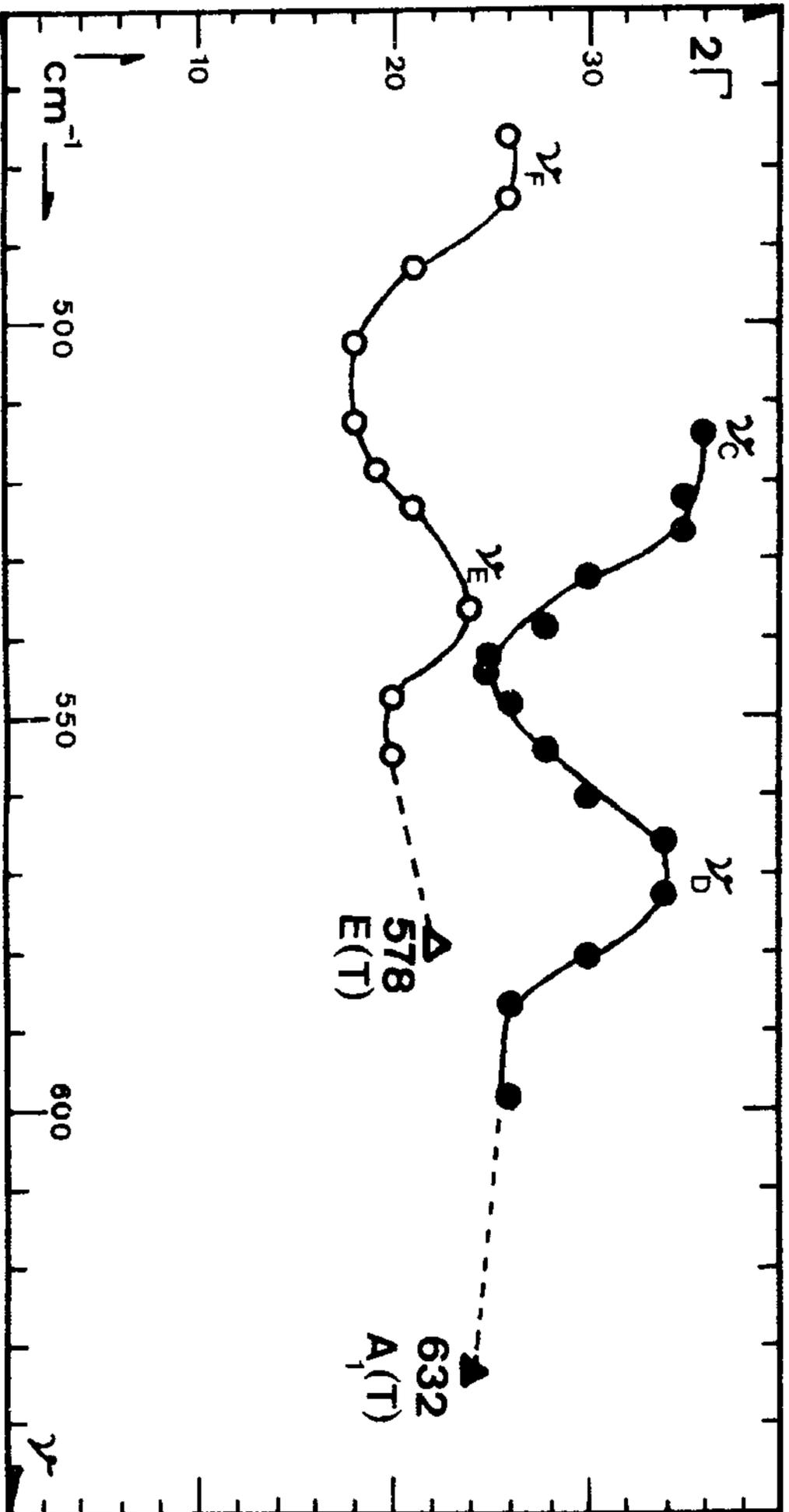


Abb. 36 Dämpfungsfunktionen  $2\Gamma(\nu)$  des  $A_1$ -Polaritons  $\mu_2$  mit den Resonanzstellen  $\nu_c$  und  $\nu_d$  und des E-Polaritons  $\mu_{ga}$  mit den Resonanzstellen  $\nu_e$  und  $\nu_f$  bei 300 K.

### 3.9 Zusammenhang der Dämpfung von Phononen und Polaritonen im $\text{LiNbO}_3$

Lamprecht und Merten haben 1973 eine Theorie entwickelt, bei der die Dämpfung der Phonon-Polaritonen u.a. auch für einachsige Kristalle rein phänomenologisch behandelt wird, dh. unabhängig von den mikroskopischen Vorgängen im Einzelnen /93/94/32/. Dabei wurde die bislang reelle Frequenz des Polaritons  $\omega$ , wie sie in den in Kap.2 dargestellten Rechnungen eingeht, durch eine verallgemeinerte komplexe Polaritonenfrequenz ersetzt:

$$(90) \quad \omega(k) = \bar{\omega}(k) + i \Gamma(k)/2 \quad .$$

Mit diesem Ansatz wurden von den Autoren die entsprechenden Rechnungen der Dispersionstheorie polarer Schwingungen in einachsigen Kristallen durchgeführt. Als wesentliches Ergebnis erhielten sie eine Summenregel für die Dämpfungen aller optischen Eigenschwingungen des Kristalls, die für die ordentlichen Polaritonen folgendermaßen lautet:

$$(91) \quad \sum_{i=1}^{n_{\perp}+1} \Gamma_{o,i}(k) = \sum_{j=1}^{n_{\perp}} \Gamma_{\perp L,j} = \sum_{j=1}^{n_{\perp}} \Gamma_{\perp T,j} \doteq G_o = \text{const.}$$

Für die außerordentlichen ergab sich:

$$(92) \quad \sum_{i=1}^{n_{\parallel}+n_{\perp}+1} \Gamma_{e,i}(k) = \sum_{j=1}^{n_{\perp}} \Gamma_{\perp L,j} + \sum_{k=1}^{n_{\parallel}} \Gamma_{\parallel L,k} =$$

$$= \sum_{j=1}^{n_{\perp}} \Gamma_{\perp T,j} + \sum_{k=1}^{n_{\parallel}} \Gamma_{\parallel T,k} \doteq G_e = \text{const.}$$

$n_{\perp}$  bzw.  $n_{\parallel}$  bedeuten wieder die Gesamtzahl der jeweils erlaubten Phononen in den Hauptrichtungen mit Polarisationen senkrecht und parallel zur optischen Achse. Die Summen der Dämpfungen aller Polaritonen für ein festes  $k$  sollen also gleich den Summen der Dämpfungen der longitudinalen bzw. transversalen Phononen sein und folglich die konstanten Werte  $G_o$  bzw.  $G_e$  ergeben. Eine experimentelle Überprüfung dieser Summenregeln wurde bisher noch nicht bekannt. Mit

den in der vorliegenden Arbeit ermittelten Werten für die Dämpfungen bzw. Halbwertsbreiten sowohl der Phononen wie der Polaritonen können erstmals die Gleichungen (91) und (92) bezüglich ihrer Gültigkeit näher untersucht werden.

### 3.91 $A_1$ -Polaritonen

Als einzigen gut gesicherten Wert für  $G_e$  kann man den der  $A_1(T)$ -Moden aus Tab.2 entnehmen:  $G_e = 73 \text{ cm}^{-1}$ . Bei den LO-Phononen ist die Bestimmung der Halbwertsbreite des  $A_1(L)$ -Phonons bei  $431 \text{ cm}^{-1}$  erschwert durch das unmittelbar benachbarte  $E(T)$ -Phonon bei  $430 \text{ cm}^{-1}$ , siehe Spektrum Nr.5 in Abb.5. Die Gesamtbreite beider Linien von  $30 \text{ cm}^{-1}$  (Tab.2) abzüglich der bekannten Breite des  $E(T)$ -Phonons von  $12 \text{ cm}^{-1}$  läßt auf eine Breite des  $A_1(L)$ -Phonons von  $18 \text{ cm}^{-1}$  schließen. Das wird auch durch die (allerdings immer noch gestörte) Linienbreite des  $A_1(L)$ -Phonons im Spektrum Nr.6 der Abb.5 bestätigt:  $2\Gamma = 20 \text{ cm}^{-1}$ . Die Dämpfungssumme der L-Phononen wird somit  $74 \text{ cm}^{-1}$ . Damit ist die Gültigkeit von (92) für die Phononen gut bestätigt! Um eine Überprüfung für die Polaritonen durchführen zu können, betrachte man die Tab.9 auf S.103. Dort sind die Dispersionszweige des  $\text{LiNbO}_3$  schematisch mit den Grenzfrequenzen für  $k \approx 0$  und  $k \rightarrow \infty$  dargestellt. Um nun die Dämpfungssumme der Polaritonen richtig aus den Meßwerten zu bestimmen, muß man für ein festes  $k$  im Polaritonenbereich die jeweiligen Halbwertsbreiten der einzelnen Polaritonenramanlinien aufsummieren. Nun ist aber die Dämpfung des  $P_1$  und  $P_2$  wegen der Resonanzstellen  $\nu_{a,b,c,d}$  im gesamten Polaritonenbereich starken Schwankungen unterworfen. Solche Resonanzstellen sind aber in der Theorie von Merten und Lamprecht nicht berücksichtigt worden. Deshalb erschien es zweckmäßig, die Halbwertsbreiten dieser beiden  $A_1$ -Polaritonen an den Stellen im  $k$ -Raum abzulesen, an denen die Dämpfung ein Minimum durchläuft. So ist gewährleistet, daß die Störung durch die Resonanzstellen am geringsten ist. Unglücklicherweise liegen jedoch diese Minima bei beiden Polaritonenzweigen

$A_1(L)$ $\text{cm}^{-1}$	$2\Gamma (k=0)$ $\text{cm}^{-1}$	$2\Gamma (k=10^4 \text{cm}^{-1})$ $\text{cm}^{-1}$	$2\Gamma (k \rightarrow \infty)$ $\text{cm}^{-1}$	$A_1(T)$ $\text{cm}^{-1}$
873	26	"10" <sup>b</sup>		
431	18 <sup>a</sup>	20 <sup>c</sup>	P <sub>2</sub>	24
333	12	11		11
274	18	12		12
0	"0"	20 <sup>d</sup>	P <sub>1</sub>	26
	<u><u><math>G_e = 74</math></u></u>	<u><u>73</u></u>	<u><u>73</u></u>	

$E(L)$ $\text{cm}^{-1}$	$2\Gamma (k=0)$ $\text{cm}^{-1}$	$2\Gamma (k=10^4 \text{cm}^{-1})$ $\text{cm}^{-1}$	$2\Gamma (k \rightarrow \infty)$ $\text{cm}^{-1}$	$E(T)$ $\text{cm}^{-1}$
878	24	34	P <sub>3</sub>	
840 <sup>e</sup>				840 <sup>e</sup>
668 <sup>e</sup>	?	?		668 <sup>e</sup>
462	"18"	20 <sup>c</sup>	P <sub>9a</sub>	22
425	16	12		12
345	11	22	P <sub>8</sub>	22
295	14	15	P <sub>7</sub>	15
238,5	12	15	P <sub>10</sub>	13
195	12	15	P <sub>6</sub>	11
0	"0"	11	P <sub>5</sub>	12
	<u><u><math>G_o = 89 + 18</math></u></u>	<u><u>144</u></u>	<u><u>107</u></u>	

Tab.9 Dämpfungssummen der Phononen und Polaritonen von  $\text{LiNbO}_3$  (300 K). a) aus Tab.2, b) aus  $G_e(A_1(L))$ , c) extrapoliert aus Abb.36, d) extrapoliert aus Abb.24, e) nicht beobachtet.

nicht bei gleichen  $k$ -Werten. Deshalb wurden die "echten" Halbwertsbreiten dieser beiden Polaritonzweige mit folgendem Verfahren ermittelt: Man kann zB. beim  $P_1$  die beiden Minima der gemessenen Dämpfungsfunktion in Abb.24 und die Halbwertsbreite des  $A_1(T)$ -Phonons bei  $253 \text{ cm}^{-1}$  durch eine Gerade verbinden. Extrapoliert man diese Gerade zu niedrigen Frequenzen hin, so erkennt man, daß sie innerhalb der Meßgenauigkeit der Dämpfungen durch den Punkt  $\nu = 2\Gamma = 0$  geht. Man bekommt also bei Vernachlässigung der Resonanzstellen  $\nu_a$  und  $\nu_b$  eine linear von der Polaritonenfrequenz abhängige Dämpfungsfunktion durch den Ursprung. Eine solche Abhängigkeit wurde theoretisch in /95/ allerdings nur für einen kubischen zweiatomigen Kristall vorausgesagt. Dieselbe lineare Approximation kann man auch für das Polariton  $P_2$  zeichnerisch gut bewerkstelligen, s. Abb.36. Dieses Verfahren liefert für jedes beliebige  $k$  eine Polaritonendämpfung, welche der ungestörten "echten" Dämpfung zumindest näherkommt. Die beiden übrigen Polaritonzweige der  $A_1(T)$ -Phononen  $275$  und  $333 \text{ cm}^{-1}$  haben im ganzen  $k$ -Raum überwiegend Phononencharakter. Deshalb kann man die Breiten der TO-Phononen gemäß Tab.2 einsetzen. Für einen  $k$ -Vektorbetrag von  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  erhält man 4 Werte der Polaritonendämpfungssumme und mit der Annahme der Gültigkeit von (92) die Dämpfung des im Ramaneffekt nicht beobachtbaren obersten totalsymmetrischen Polaritonzweiges zu  $2\Gamma = 10 \text{ cm}^{-1}$ ! Man erkennt, daß das Extrapolationsverfahren der Polaritonendämpfungen notwendig ist, da beispielsweise für  $k = 13500 \text{ cm}^{-1}$  die tatsächlich gemessene (von den Resonanzstellen gestörte) Dämpfungssumme allein für  $P_1$  und  $P_2$  mit  $68 \text{ cm}^{-1}$  die Bedingung (92) schon fast erfüllt. Für die übrigen drei Polaritonen bliebe mithin nur noch eine Gesamtdämpfung von  $5 \text{ cm}^{-1}$ , was unwahrscheinlich erscheint.

### 3.92 E-Polaritonen

Aufgrund der Überlegungen für die  $A_1$ -Polaritonen kann man auf die Gültigkeit der Gleichung (91) für die E-Polaritonen schließen. In Tab.9 sind die entsprechenden Dispersionszweige wieder schematisch angeordnet. Hier ergibt

sich für die Dämpfungssumme der E(T)-Phononen  $107 \text{ cm}^{-1}$ . Die beiden TO-Phononen bei  $668$  und  $773 \text{ cm}^{-1}$  konnten in der vorliegenden Arbeit nicht nachgewiesen werden und wurden daher weggelassen. Mit dem Wert für die Dämpfungssumme kann man daher die Halbwertsbreite des E(L)-Phonons bei  $462 \text{ cm}^{-1}$  voraussagen zu  $2\Gamma = "18" \text{ cm}^{-1}$ ; dieses Phonon konnte ebenfalls nicht nachgewiesen werden. Die Dämpfungssumme der Polaritonen bei  $k=10^4 \text{ cm}^{-1}$  wird mit  $144 \text{ cm}^{-1}$  um etwa  $40 \%$  zu groß. Das ist jedoch zu erwarten, da die Halbwertsbreiten der E-Polaritonen nicht so genau zu bestimmen waren. Aus den hier kurz skizzierten Überlegungen und aus der Tatsache, daß unzählige Experimente nötig waren, um die Zahlen der Tab.9 zu ermitteln, mag sich der Leser ein Urteil bilden, welche Schwierigkeiten mit der Verifizierung der zunächst simpel erscheinenden Gleichungen (91) und (92) verbunden sind.

## 4 Zeitliche und örtliche Änderungen der Ramanintensitäten der Phonon-Polaritonen von $\text{LiNbO}_3$

### 4.1 Einführung

Bei der Aufnahme der Ramanspektren von  $\text{LiNbO}_3$  wurden teilweise starke zeitliche Änderungen der Streuintensitäten festgestellt. Sorgfältige Untersuchungen der Meßbedingungen der Apparatur schlossen jegliche Störeinflüsse bedingt durch Schwankungen der Elektronik oder des optischen Aufbau aus. Die ersten Anzeichen für ein zeitliches Abnehmen der Streuintensitäten zeigten sich während der Justierung der Optik auf ein bestmögliches Signal-Rausch-Verhältnis. Die Reproduzierbarkeit der Ramanspektren bei offenbar konstanten Meßbedingungen war so schlecht, daß es anfangs unmöglich erschien, weder die Intensitätsverhältnisse der Phononenramanlinien noch die der Polaritonenramanlinien innerhalb vernünftiger Fehlergrenzen zu bestimmen. So lag die Vermutung nahe, daß der Kristall selbst für die beobachteten Effekte verantwortlich ist. Ein anderer  $\text{LiNbO}_3$  Kristall brachte keine prinzipiellen Verbesserungen. Es erschien daher sinnvoll, die Effekte detaillierter zu untersuchen, damit die bei den Intensitätsmessungen auftretenden Fehler zumindest grob abgeschätzt, oder wenigstens durch Vorgabe geeigneter Meßbedingungen beeinflußt werden konnten.

### 4.2 Experimente zur Bestimmung der zeitlichen und örtlichen Abhängigkeiten der Ramanintensitäten $I(t)$ , $I(x)$

Für die Ermittlung der Funktion  $I(t)$ , also der zeitlichen Abhängigkeit der Ramanpeakintensität, wurden zunächst die Phononenintensitäten in einer  $90^\circ$ -Streugeometrie untersucht. Der Doppelmonochromator wurde mit  $4 \text{ cm}^{-1}$  spektraler Spaltbreite auf die Wellenzahl einer Ramanlinie fest eingestellt. Dann wurde der Strahlengang des Lasers freigegeben und gleichzeitig bei offenem Eintrittsspalt der Schreiber eingeschaltet ( $t=0$ ). Die Wahl der günstigsten Werte für die Zeitkonstante des Photonenzählers und die Papiergeschwindigkeit erfolgte aufgrund einiger Vor-

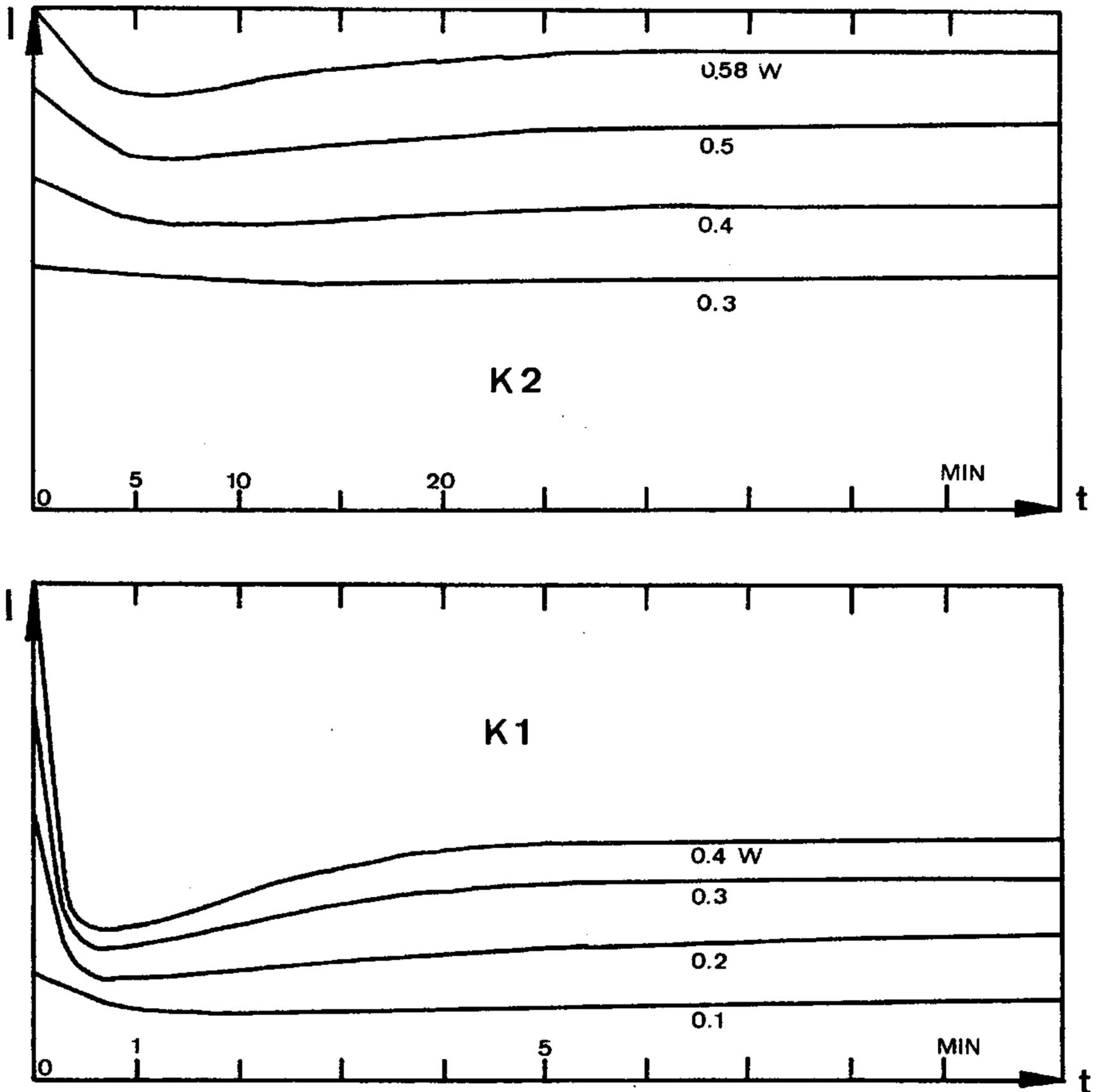


Abb.37 Zeitliche Abhängigkeit der Ramanpeakintensität des  $A_1(T)$ -Phonons bei  $632 \text{ cm}^{-1}$  an zwei verschiedenen Kristallen K1 und K2. Streugeometrie  $y(zz)x$ ,  $P_L$  wurde variiert. Registrierdaten:  $f = 8 \text{ cm}$ ,  $s = 4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $R_m = 65 \text{ kcps}$ ,  $RC = 0,25 \text{ s}$ .

versuche. Die Funktion  $I(t)$  wurde für verschiedene Ramanlinien, dh. bei verschiedenen Peakwellenzahlen, Ramantensorelementen und Ausgangsleistungen des Kr-Lasers registriert. Die ersten Messungen zeigten, daß die Funktion  $I(t)$  auch ortsabhängig bzw. abhängig von der "Vorgeschichte" des bestrahlten Kristallbereichs ist. Die Intensitäts-

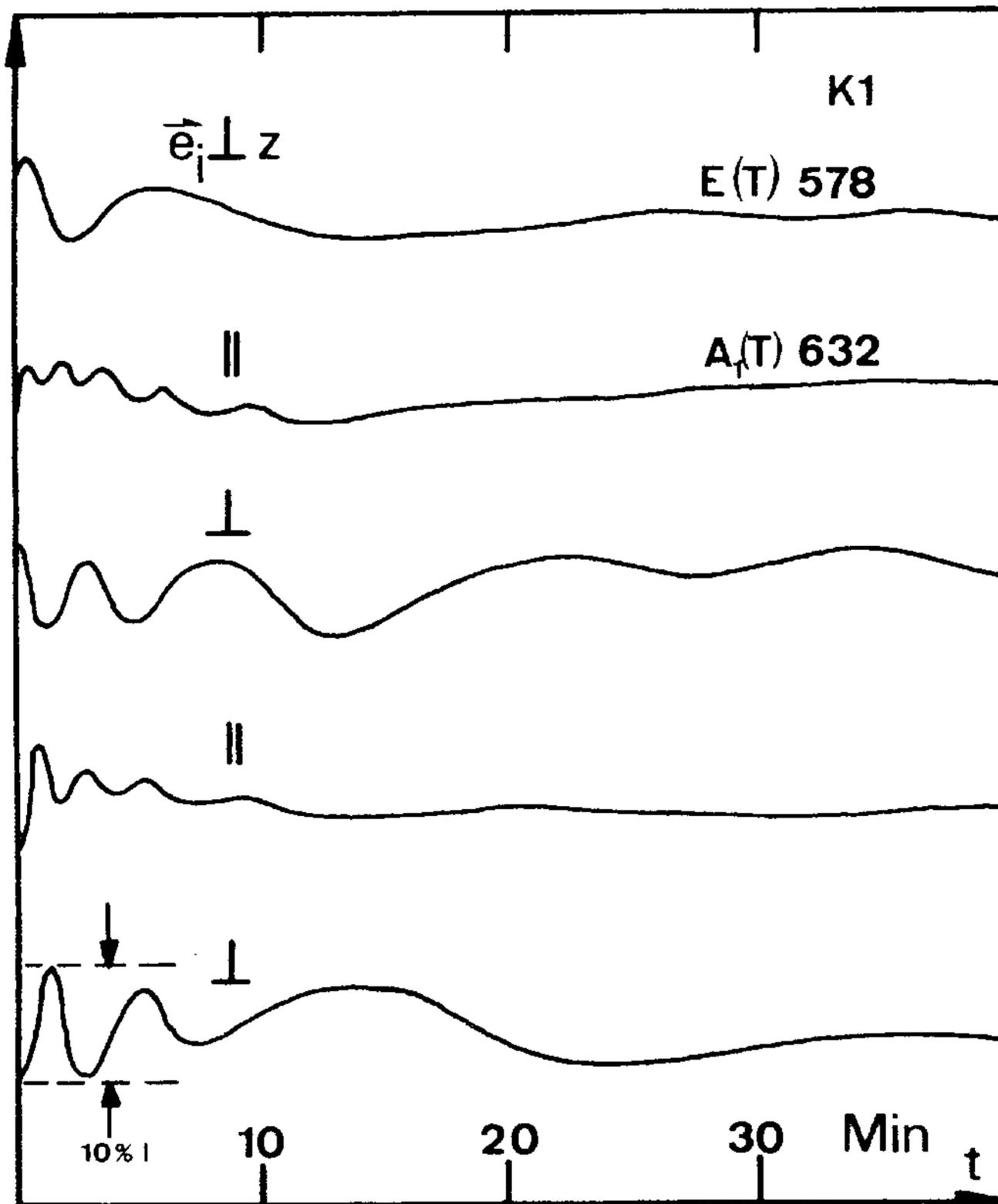


Abb.38 Umschalteffekt bei Variation der Streugeometrie von  $y(xz)x, \perp$ , nach  $y(zz)x, \parallel$ . Die Schwankungen treten innerhalb von  $\pm 5\%$  der Peakintensität  $I$  auf. Registrierdaten:  $P_L = 500$  mW unfokussiert,  $R_m = 65$  kcps (zz), 8 kcps (xz),  $RC = 0,25$ s, K1.

funktionen mußten daher jedesmal für einen neuen Ort im Kristall aufgezeichnet werden. Abb.37 stellt die  $I(t)$  für verschiedene Laserleistungen und für die beiden Kristalle K1 und K2 dar. Beobachtet wurde das  $A_1(T)$ -Phonon bei  $632 \text{ cm}^{-1}$  in  $y(zz)x$ -Streugeometrie. Für die übrigen  $A_1(T)$ -Phononen gemäß Tensorelement  $\chi_{zz}$  ergeben sich genau dieselben Verläufe von  $I(t)$ . Das gilt genauso für die  $E(T)$ -Pho-

nen bei Ramanstreuung gemäß Tensorelement  $\chi_{zx}$  und  $\chi_{zy}$ . Bei den übrigen Raman-Tensorelementen wurde innerhalb von 3 Stunden keine merkliche Änderung der Streuintensität beobachtet. Das bedeutet also, daß nur bei Tensorelementen der dritten Zeile des Ramanstretensors (64), dh. bei  $e_i \parallel z$ , der Effekt so auftrat, wie in Abb.37. Deutlich unterschiedliche Abhängigkeiten  $I(t)$  traten bei verschiedenen Kristallen auf.

Eine andere Zeitfunktion  $I(t)$  ergab sich, wenn das Ramanstreuungszentrum und die Laserleistung konstant gehalten wurde und nur die Polarisation des einfallenden Laserlichts um  $90^\circ$  gedreht wurde. In Abb.38 ist dieser Effekt aufgezeichnet: Zunächst wurde in  $y(zz)x$ -Streugeometrie der Intensitätsverlauf des  $A_1(T)$ -Phonons bei  $632 \text{ cm}^{-1}$  wie in Abb.37 registriert. Nach etwa 30 min, also im stationären Zustand, wurde der Spektrograph auf die Frequenz des  $E(T)$ -Phonons bei  $578 \text{ cm}^{-1}$  eingestellt und die Laserpolarisation gedreht, sodaß das  $E(T)$ -Phonon in  $y(xz)x$ -Streugeometrie auftrat. Nach 40 min wurde der Vorgang wieder rückgängig gemacht und wieder der Verlauf  $I(t)$  des  $A_1(T)$ -Phonons bei  $632 \text{ cm}^{-1}$  aufgezeichnet. Dieser Einschwingvorgang nach dem Umschalten der Laserpolarisationsrichtung wurde mehrmals wiederholt registriert. Die Lage des Ramanstreuungszentrums im Kristall blieb bei allen Messungen konstant! In Abb.38 ist deutlich erkennbar, daß bei  $e_i \parallel z$  die Anfangsfrequenz des Einschwingvorgangs etwa doppelt so groß ist und der stationäre Zustand sehr viel schneller erreicht wird. Die Amplitude dieser gedämpften Schwingungen lag bei  $\pm 5\%$  der Peakintensität der jeweiligen Ramanlinie.

Die Abhängigkeit der Streuintensität vom Ort,  $I(x)$ , wurde auf folgende Weise ermittelt: Eine relativ langbrennweitige Sammellinse mit  $f=30 \text{ cm}$  fokussierte den Laserstrahl in den Kristall K1. Es wurde das  $A_1(T)$ -Phonon bei  $253 \text{ cm}^{-1}$  in  $y(zz)x$ -Streugeometrie beobachtet. Nachdem der stationäre Zustand der Ramanintensität erreicht war, dh. nach etwa 20 min, wurde der Kristall in Schritten von  $0,125 \text{ mm}$  in  $+x$  oder  $-x$  Richtung bewegt und die Streuintensität der Ramanlinie für etwa 30 sec, also relativ kurzzeitig mit

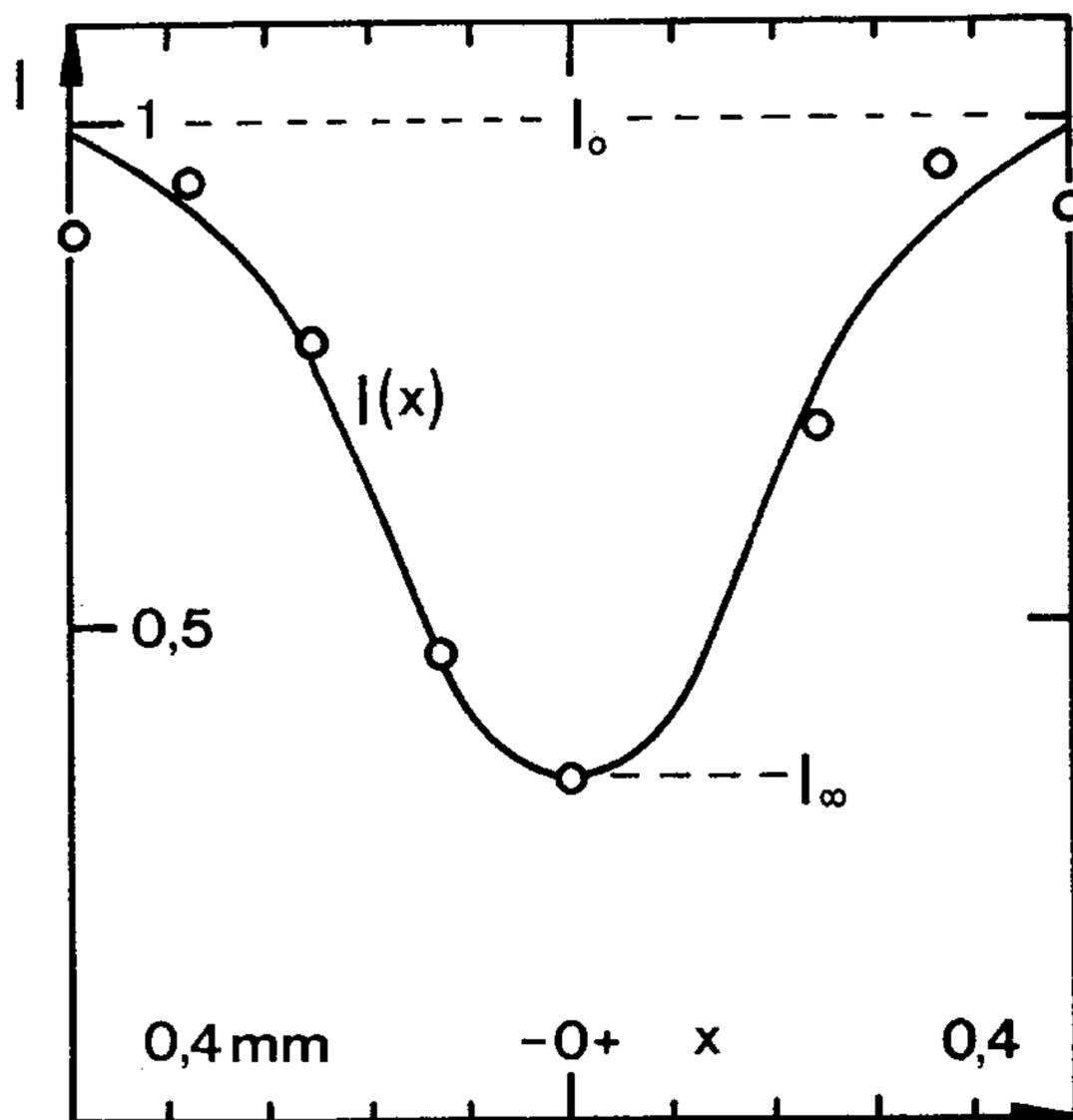


Abb.39 Örtliche Abhängigkeit der Ramanintensität bei stationärem Zustand  $I(t) = \text{const.}$

dem Schreiber registriert. Der Verlauf der so gewonnenen Ortsfunktion  $I(x)$  zeigt, daß die Änderung der Ramanintensität sich nur in einem Bereich von etwa 1 mm ereignet hat, dh. in der Nähe des Orts, an dem sich während der Langzeitbelichtung das Laserstreuzentrum befand. Die Intensität am Rand sinkt nur deshalb wieder, weil auch für den kurzen Meßvorgang eine gewisse Zeit gebraucht wurde, sodaß die Ortsfunktion  $I(x)$  noch von der Zeitfunktion  $I(t)$  überlagert wurde. Die örtliche Abhängigkeit der Streuintensität kann durch eine Gaußkurve beschrieben werden, s. Abb.39:

$$(93) \quad I(x) = I_0 - (I_0 - I_\infty) \exp -(ax)^2 \quad .$$

$I_0$  ist die Ramanintensität zum Zeitpunkt  $t=0$ ,  $I_\infty$  die Streuintensität für  $t \rightarrow \infty$ , also im langfristig bestrahlten Ramanstreuzentrum  $x=0$ . Die Konstante  $a$  läßt sich mit den experimentellen Werten für  $I(x)$  mit einer Standardabweichung

chung von  $\pm 10\%$  bestimmen.

Bei den beschriebenen Experimenten konnte man bereits mit bloßem Auge eine Veränderung der Beleuchtungsverhältnisse im  $\text{LiNbO}_3$  Kristall feststellen: Nach Zeiten, die etwa denen entsprachen, die bis zum Erreichen des stationären Zustands vergingen, streute der Kristall das Licht des Lasers in den gesamten Raumwinkel sehr viel stärker ab. Eine Untersuchung des Kristalls unter dem Mikroskop zeigte nach diesen Behandlungen Schlieren, deren Form dem Strahlengang des Lasers entsprach. Es hatte offensichtlich eine räumliche Veränderung des Brechungsindex stattgefunden. Außerdem wurde weißes Licht in diesem Kristallbereich unter bestimmten Beobachtungswinkeln in seine spektralen Bestandteile zerlegt, so daß in diesen Zonen des Kristalls besonders starke Dispersion vorliegen mußte. Die entstandenen Zonen blieben auch über Monate im Kristall bestehen.

#### 4.3 Experimente zur Bestimmung der Zeitabhängigkeit der Geometrie des Ramanstreucentrums in $\text{LiNbO}_3$

Die obengenannten Versuche machten deutlich, daß sich über eine Änderung des Brechungsindex und damit der Form des Ramanstreucentrums eine entsprechende zeitliche Änderung der Ramanintensitäten ergab. Um nun eine Aussage über die Größe dieser Änderung des Brechungsindex machen zu können, bzw. über den Einfluß der zeitlichen Änderung der Streuzentrumsgeometrie auf die Ramanintensitäten, waren die folgenden Versuche sehr hilfreich. Der Laser wurde unfokussiert durch den Kristall K1 gestrahlt und das austretende Bündel auf einen einige Meter entfernten Schirm abgebildet. Wegen der geringen Divergenz des Lasers von  $0,5$  mrad konnte das Streuzentrum als zylindersymmetrisch mit einem radialen Intensitätsverlauf, der einer Gaußkurve entspricht, angenommen werden. Die zeitliche radiale Änderung dieses Intensitätsverlaufes im Kristall konnte auf dem Wandschirm, der mit einem Koordinatennetz versehen war, beobachtet und somit auch photographisch ausgewertet werden. Der Einsatz einer Polaroid

Land Automatic 210 Kamera in Verbindung mit dem Polaroid Filmpack 107 erwies sich als gut geeignet. Durch die automatische Variation der Belichtungszeit war gewährleistet, daß irgendeine bestimmte Lichtintensität, die vom Schirm reflektiert wurde, auch eine bei allen Photos gleichbleibende Schwärzung des Negativs verursachte. Bei möglichst genauer Einhaltung der Entwicklungszeit (20 sec) und konstanter Zimmertemperatur (22°C) wurden somit Photos gleicher Gradation erhalten, die wegen der relativ hohen Lichtintensität besonders steil war. Die Photos waren daher trotz des verwendeten hochempfindlichen "weichen" Filmmaterials "hart". Die Linien gleicher Schwärzung (Äquidensiten) erschienen scharf genug, um geometrisch ausgemessen werden zu können. Die Abb.40 und 41 zeigen solche Aufnahmen. In Abb.40 ist zunächst der Querschnitt des Streuzentrums ohne Kristall zu sehen. Nr.1 ist das 10 fach vergrößerte Zentrum von Nr.2. Beide Photos sind im stationären Zustand nach etwa 45 min aufgenommen, wobei  $\vec{e}_i \parallel z$  verlief. Man erkennt die "Aushöhlung" des Streuzentrums und die Ausbildung von "Keulen" in Richtung der z-Achse des Kristalls. Nr.4 ist wiederum die 10 fache Vergrößerung von Nr.3. Beide Aufnahmen sind ebenfalls im stationären Zustand gemacht, diesmal aber nach dem Umschalten der Laserpolarisation auf  $\vec{e}_i \perp z$ , vgl. Umschalteffekt in Abb.38. Die "Keulen" haben sich zurückgebildet, das Zentrum entspricht weitgehend der Luftaufnahme. In Abb.41 ist der zeitliche Verlauf der Änderung des Streuzentrums bei  $\vec{e}_i \parallel z$  zu sehen. Der bei  $t=0$  "massive" Lichtzylinder verformt sich zu einem Rohr. Diese Photoserie wurde mit einer Irisblende geometrisch vermessen: Der Rand der Irisblende wurde bei auf unendlich adaptiertem Auge (Integrations-effekt durch Unschärfe) mit den Umrissen der Figuren auf den Photos in Deckung gebracht. Anschließend wurde der Blendendurchmesser bestimmt. Die Messungen erfolgten in wahlloser Reihenfolge (um Gewöhnungsfehler zu vermeiden) 10 mal für jedes Photo. Der Außen- und der Innenradius  $R$  bzw.  $r(t)$  ergab sich dabei mit einer Standardabweichung von 6 bzw. 15 %. Diese Meßwerte sind in Abb.42 aufgetragen.

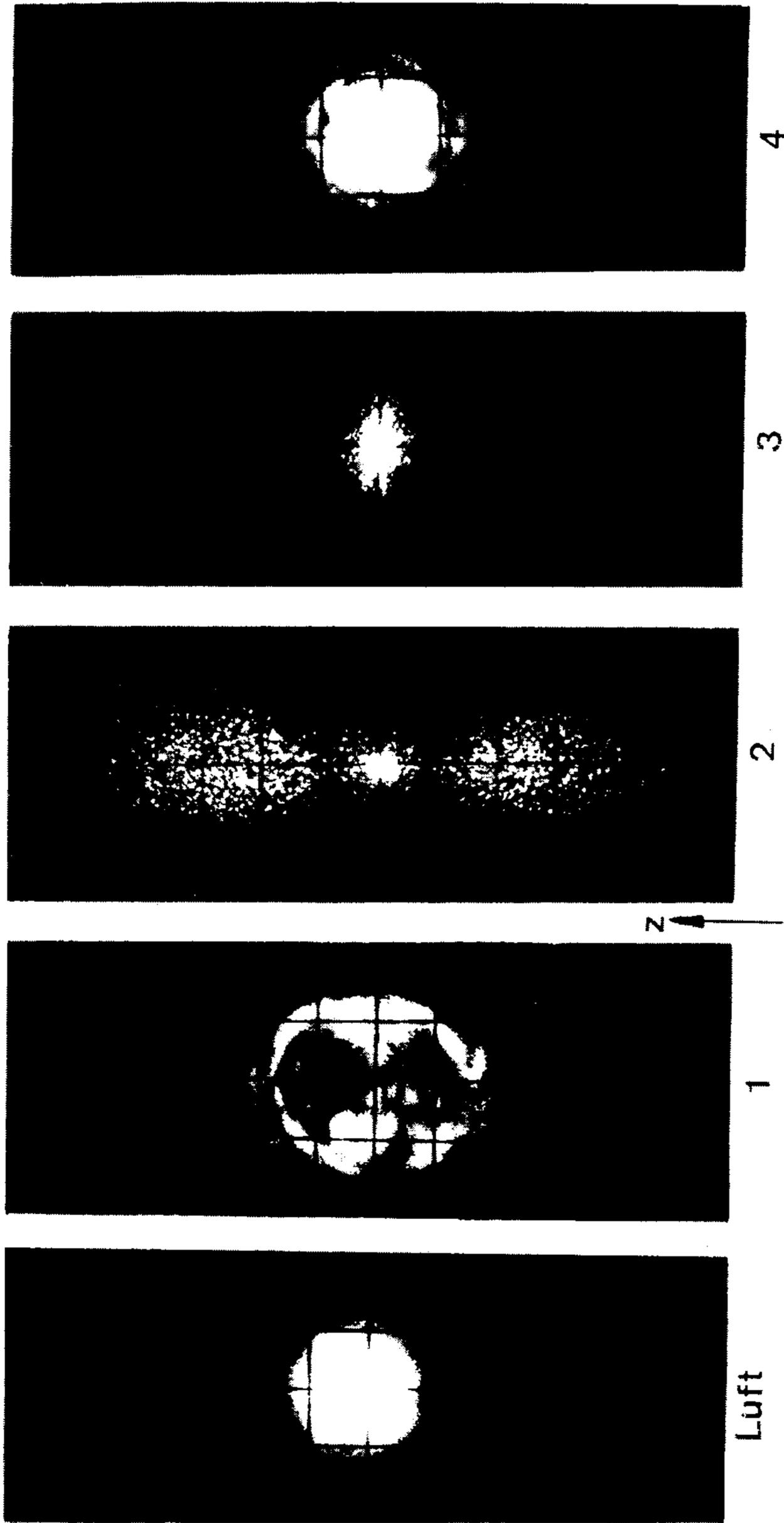


Abb.40 Querschnitt des Ramanstreucentrums für lange  
Bestrahlungszeiten ( $t \geq 45$  min) 1 zehnfache Vergrößerung  
des Zentrums von 2,  $\vec{e}_i \parallel z$ . 4 zehnfache Vergrößerung des  
Zentrums von 3,  $\vec{e}_i \perp z$ .  $P_L = 500$  mW.

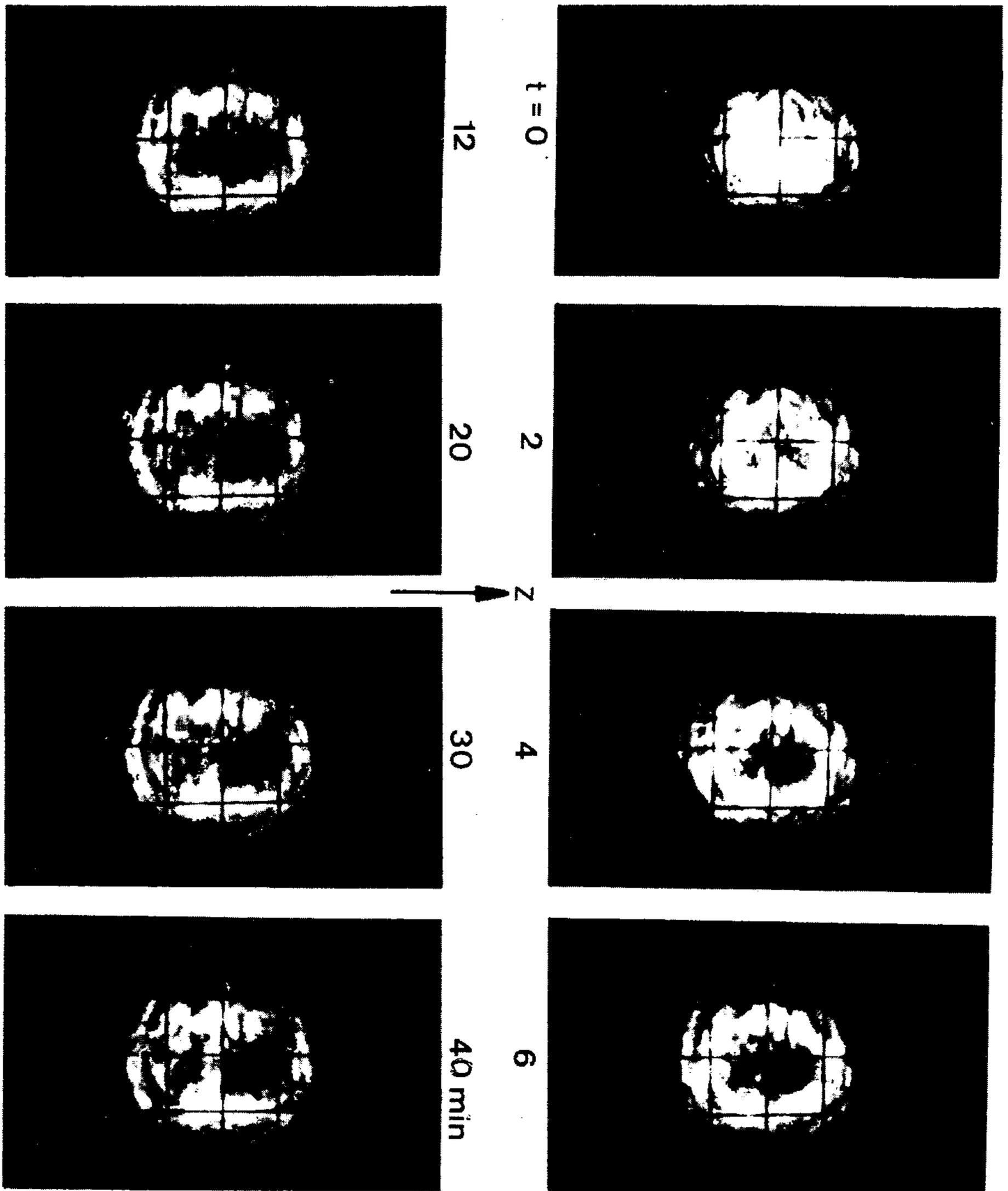


Abb.41 Zeitliche Änderung des Ramanstreucentrums,  
 $\vec{e}_i \parallel z$ ,  $P_L = 500$  mW.

#### 4.4 Zusammenhang zwischen der zeitlichen Verformung des Ramanstreuentrums und den Ramanintensitäten $I(t)$ in $\text{LiNbO}_3$

Die Streuintensität einer Ramanlinie ist zur eingestrahlten Laserleistung proportional, dh. proportional zur Anzahl der Photonen pro Sekunde, die eine Probe erreichen. Da man im allgemeinen nur ein sehr kleines Streuvolumen betrachtet, wird man versuchen möglichst viele Photonen durch dieses Volumen zu schicken. Damit wird die Ramanintensität proportional zur eingestrahlten Volumenleistung und wegen der geringen Divergenz des Erregerlichtes proportional zur eingestrahlten Flächenleistung. Bei Änderung des Querschnitts ändert sich auch die Flächenleistung des Lasers. Man kann bei zylindersymmetrischen Verhältnissen ansetzen, daß für die Ramanintensität  $I$  gilt:

$$(94) \quad I = \text{const.}/R^2 .$$

Ändert sich nun durch irgendwelche Störeinflüsse zeitlich der Radius  $R$  des Streuzylinders, so kann man die Intensität des ungestörten Ramansignals  $I_0$  mit dem zeitabhängigen vergleichen:

$$(95) \quad I(t)/I_0 = R_0^2/R^2(t) .$$

Bei Ausbildung eines rohrförmigen Streuzentrums mit dem inneren Radius  $r(t)$  ergibt sich

$$(96) \quad I(t)/I_0 = R_0^2 / (R^2(t) - r^2(t)) .$$

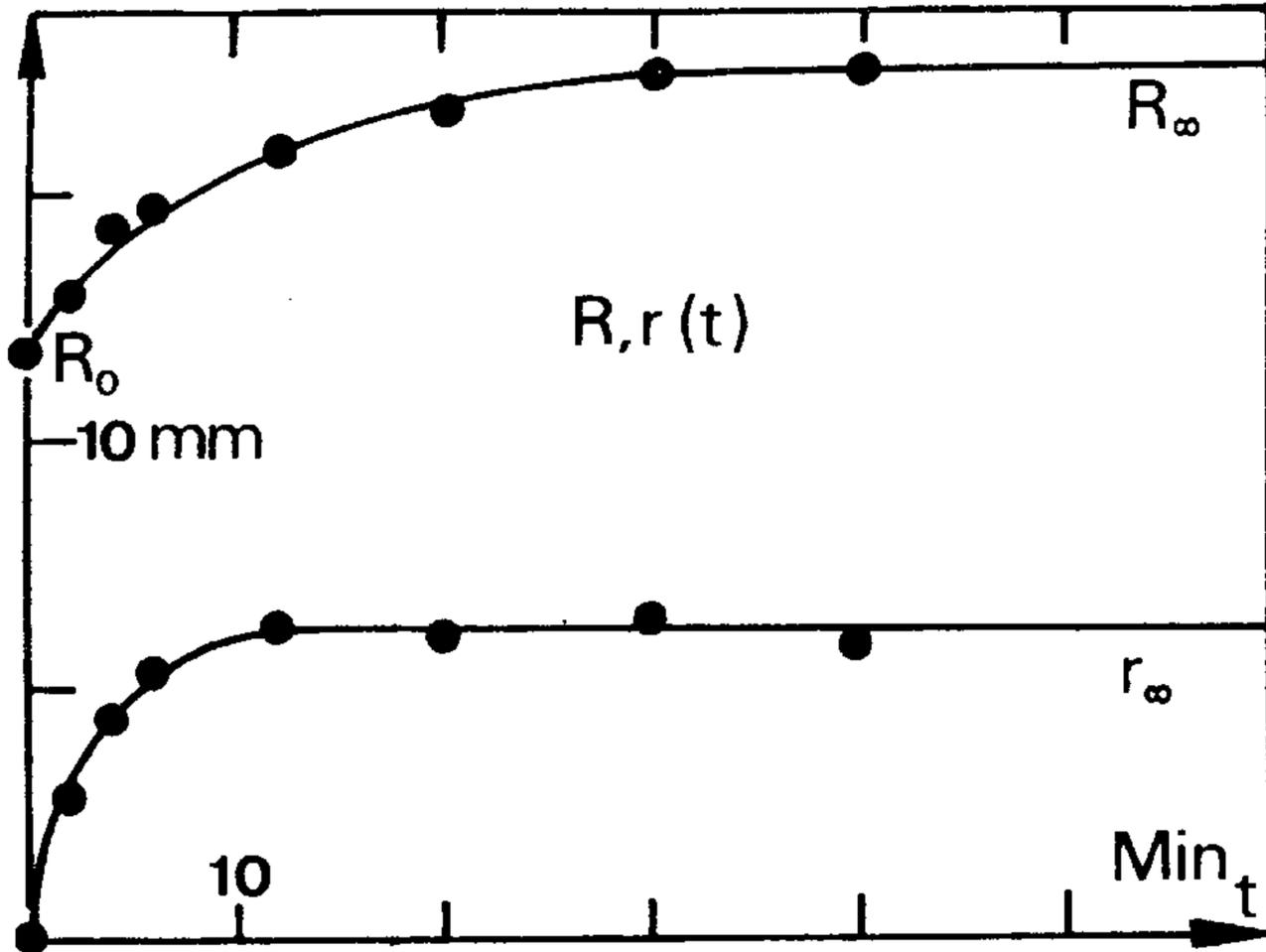
Die Größen auf der rechten Seite von (96) sind bekannt aus der Photoserie Abb.41, siehe Abb.42a., und die Anfangsintensität kann auf 1 normiert werden. Daraus läßt sich der in Abb.45b dargestellte zeitliche Intensitätsverlauf  $I(t)$  gewinnen. Die Lage der Meßpunkte läßt auf eine exponentielle Abhängigkeit der Größen  $R, r$  und damit auch  $I$  von  $t$  schließen. Setzt man die stationären Werte für  $t \rightarrow \infty$  ein,  $R_\infty, r_\infty, I_\infty$ , so erhält man die folgenden Gleichungen:

$$(97) \quad R = R_\infty + (R_0 - R_\infty)e^{-\alpha t} ,$$

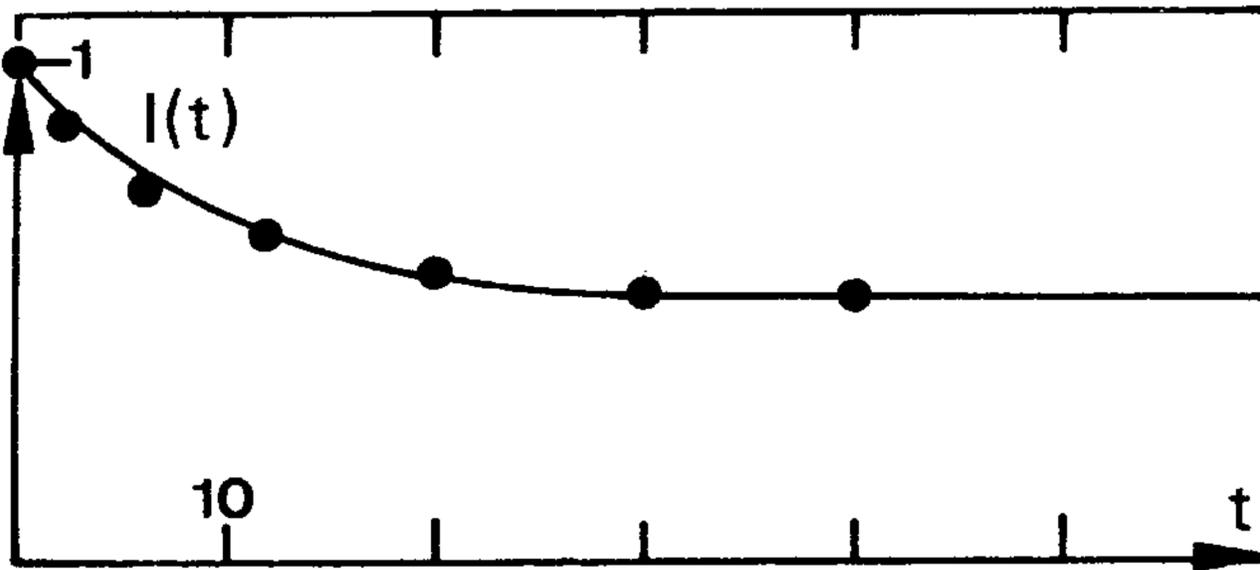
$$(98) \quad r = r_\infty(1 - e^{-\beta t}) \quad \text{und}$$

$$(99) \quad I = I_\infty + (I_0 - I_\infty)e^{-\gamma t} .$$

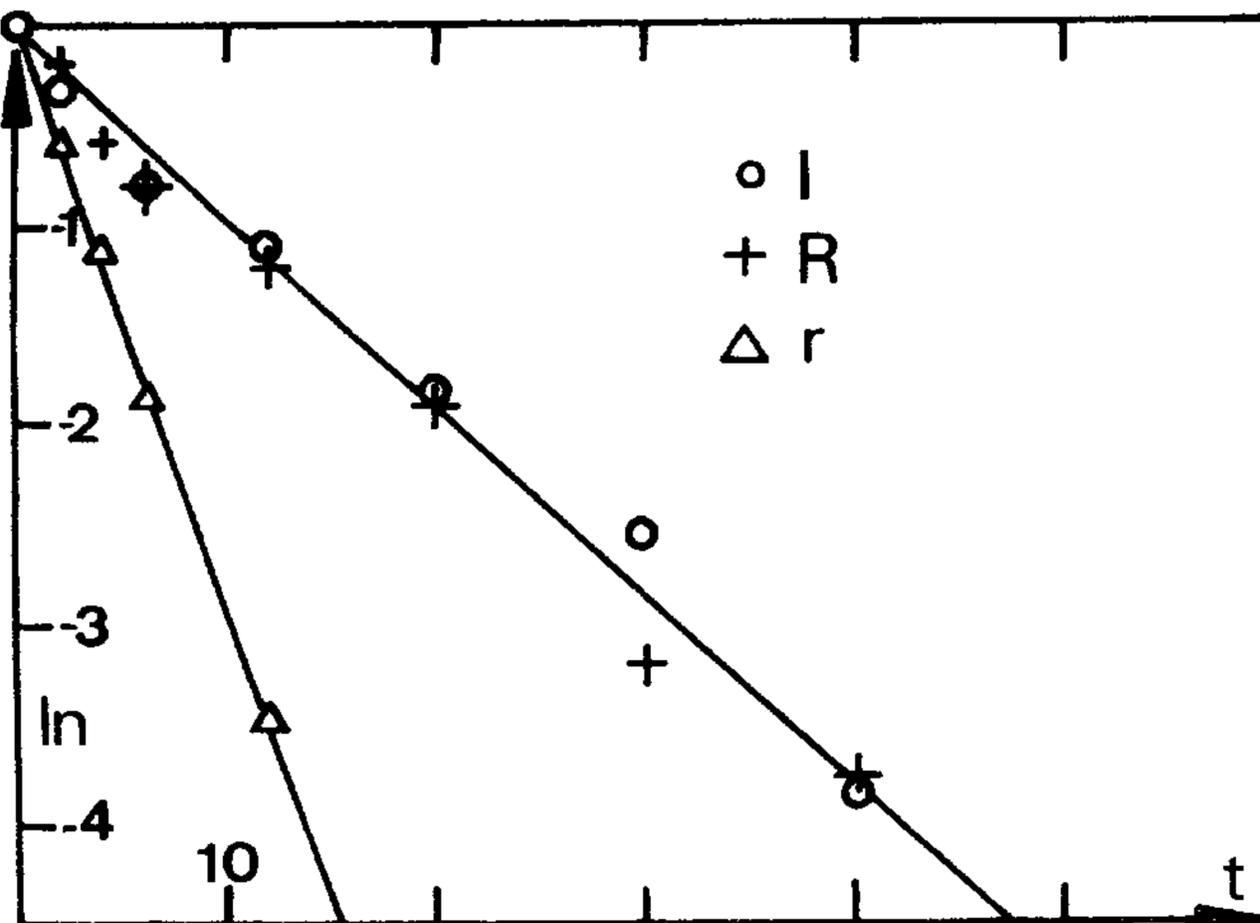
Abb.  
42 a



42 b



42 c



- Abb.42 a) Außen- und Innenradien  $R, r(t)$  des Ramanstreu-  
zentrums aus Abb.41.  
b) Daraus mit Gleichung (96)  $I(t)$ .  
c) Überprüfung der angenommenen exponentiellen  
Abhängigkeiten  $R(t)$ ,  $r(t)$  und  $I(t)$ .

Eine Kontrolle für die Güte der angenommenen exponentiellen Abhängigkeit der Größen  $R, r$  und  $I$  von der Zeit  $t$  läßt sich durchführen, wenn man die natürlichen Logarithmen der Werte  $(I-I_{\infty})/(I_0-I_{\infty})$ ,  $(R-R_{\infty})/(R_0-R_{\infty})$ ,  $(r_{\infty}-r)/r_{\infty}$  gegen die Zeit aufträgt, siehe Abb.42c. Die Zeitkonstanten  $\alpha, \beta, \gamma$  kann man aus den Steigungen von Abb.42c ermitteln. Bemerkenswert ist dabei, daß die ermittelte Zeitfunktion  $I(t)$  im wesentlichen mit der gleichen Zeitkonstanten wie der äußere Radius des Streuzentrums abklingt, während der innere Radius  $r$  so schnell gegen den stationären Wert  $r_{\infty}$  geht, daß sein Einfluß nur kurzzeitig mitwirkt. Das ist wiederum ein klarer Hinweis darauf, daß die Abklingkonstante stark von der Leistungsdichte abhängig ist. Im Zentrum des Streuvolumens herrscht wegen der radialsymmetrischen Gaußverteilung eine höhere Intensität als am Rand. Mit den experimentell ermittelten Werten gemäß Abb.42 kann man die folgenden Gleichungen für den Kristall K1 bezüglich der Größen  $R, r$  und  $I$  anschreiben ( $t$  in min):

$$(100) \quad R/R_0 = 0,5 (3 - e^{-0,094 t}) ,$$

$$(101) \quad r/R_0 = 0,5 (1 - e^{-0,29 t}) ,$$

$$(102) \quad I/I_0 = 0,5 (1 + e^{-0,094 t}) .$$

Daraus läßt sich allein bei Kenntnis der zeitlichen Änderung der Geometrie des Streuzentrums die Zeitfunktion  $I(t)$  der Ramanintensität voraussagen. Umgekehrt kann man auch die Zeitfunktionen  $I(t)$  wie in Kap.4.2 mit Hilfe von Ramanmessungen aufnehmen und so die Abklingkonstanten der Gleichungen (100) und (101) bestimmen. Es wurden 20 solcher Zeitfunktionen bei verschiedenen Leistungsdichten, dh. Variation sowohl der Laserleistung als auch der Fokussierlinsen, am Kristall K1 aufgenommen. Dabei stellte sich heraus, daß

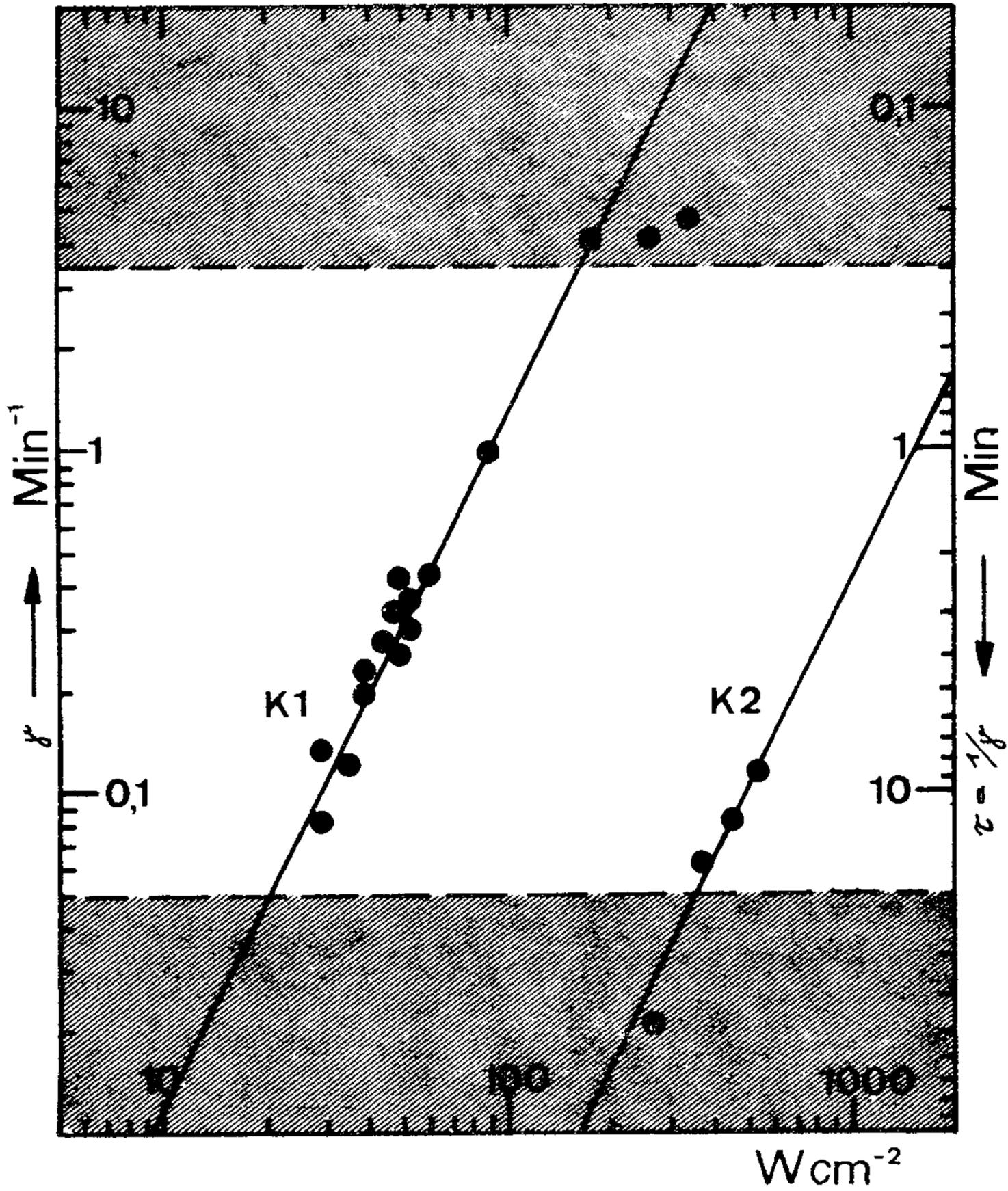


Abb.43 Abhängigkeit der Konstanten  $\gamma$ , bzw.  $1/\gamma = \tau$  von der Leistungsdichte im Ramanstreuungszentrum für zwei Kristalle K1 und K2.

als Wert für die stationären Intensitäten  $I_{\infty} = I_0/2$  mit einer Fehlerbreite von  $\pm 15\%$  unabhängig von der Laserleistung nachgewiesen werden konnte. Die Zeitkonstanten können aus der Steigung  $m_0$  der Funktion  $I(t=0)$  bestimmt werden. Aus (99) folgt mit  $I_{\infty} = I_0/2$

$$(103) \quad dI/dt = m = -e^{-\gamma t} \gamma I_0/2, \text{ wobei } \gamma = 1/\tau = -2m_0/I_0.$$

Die Werte für  $\gamma$  und dessen Kehrwerte  $\tau$  sind in Abb.43 gegen die Leistungsdichten aufgezeichnet. Als Normierungswert diente dabei die Leistungsdichte, die sich aus der am Netzgerät des Lasers abgelesenen Leistung und aus dem Radius des unfokussierten Strahls an den  $1/e^2$ - Punkten ergab, dh.  $\gamma = 0,094/\text{min}$  bei  $30 \text{ W/cm}^2$ . Die fokussierten Leistungsdichten wurden durch Verschieben der ausgleichenden Geraden auf den oben genannten Normierungspunkt gewonnen. Diese Verschiebung entsprach einer Multiplikation der Leistungsdichten zB. für  $f=8 \text{ cm}$  mit einem Faktor 16. Berechnet man die Erhöhung der Leistungsdichte nach der von Schwiesow /1/ angegebenen Formel für den Strahldurchmesser  $d$  am Brennpunkt  $f$

$$(104) \quad d = 2,4 f/\nu_L D_0,$$

so ergibt sich ein Umrechnungsfaktor von 15,54 mit  $f=8\text{cm}$ ,  $\nu_L = 15454 \text{ cm}^{-1}$  und  $D_0=1,5 \text{ mm}$ .  $D_0$  ist der unfokussierte  $1/e^2$ -Durchmesser des Laserstrahls. Dieses Normierungsverfahren ist also sehr genau und kann auch für die  $\gamma$ -Funktion der Polaritonen angewendet werden. Die Leistungsdichte kann dann nämlich nicht mehr so einfach berechnet werden, da die Polaritonenstreuunganordnung, Abb.11, S.55, sicher keinen radialsymmetrischen Gauß-Strahl mehr im Kristall erzeugt. Die in Abb.43 eingezeichneten Geraden wurden durch Einsetzen der Meßwerte  $\gamma$  und  $p$  in  $C_K = \gamma/p^n$  gewonnen. Die Standardabweichung für  $C_K$  muß für ein geeignetes  $n$  ein Minimum sein. Das Ergebnis lautet:

$$(105) \quad \gamma = C_K p^2.$$

Die quadratische Abhängigkeit ergab sich mit der geringsten Standardabweichung von  $20\%$  als beste Näherung. Die Konstanten  $C_{K1}$  und  $C_{K2}$  waren somit aus den Geraden leicht

zu bestimmen:  $C_{K1} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{min W}^2$   
 $C_{K2} = 3,7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{min W}^2$  .

Der schraffierte obere Bereich in Abb.43 bedeutet, daß die Messung der Zeitkonstanten hier ziemlich unsicher wird ( $\tau \leq 20 \text{ sec}$ ), da der Zeitpunkt  $t_0$  nicht mehr ausreichend genau festgelegt werden kann. Der untere schraffierte Teil soll den Zeitbereich kennzeichnen, der, falls die Streugeometrie innerhalb dieses Zeitraums geändert wird, im allgemeinen bei der Registrierung der Ramanspektren sich nicht mehr sehr störend auswirken wird ( $\tau > 20 \text{ min}$ ). Die vier Meßpunkte an K2 waren bei der höchstmöglichen Leistungsdichte des Erregerlasers ( $p = 250 \text{ bis } 500 \text{ W/cm}^2$ ) in  $90^\circ$ -Streuung zu ermitteln. Die Polaritonenintensitäten dagegen wurden bei etwa 10 mal kleinerer Leistungsdichte gemessen, sodaß sie keinen merklichen Intensitätseinbruch innerhalb der Meßzeit mehr aufwiesen. Erst nach etwa 1,5 h wäre die Intensität beim K2 auf  $0,98 I_0$  gesunken. Mithin konnten die beschriebenen Effekte bei Polaritonenintensitätsmessungen am K2 vernachlässigt werden. Andererseits mußten die meisten Ramanspektren des  $\text{LiNbO}_3$  in dieser Arbeit am Kristall K1 gemessen werden, da er die günstigere Würfelform und günstigere Abmessungen besaß. Die Ramanspektren dieses Kristalls wurden daher entweder bei möglichst niedriger Laserleistung schnell registriert, oder sie wurden erst nach Eintreten des stationären Zustandes gemessen, wenn der Schubertfaktor /98/ wegen des geringeren Signal-Rausch-Verhältnisses langsame Registriergeschwindigkeit erforderte.

Wie die Zeitkonstanten  $C_K$  war auch das Verhältnis  $E_K = I_\infty/I_0$  für beide Kristalle verschieden:

$$E_{K1} = 0,5 \pm 0,08$$
$$E_{K2} = 0,96 \pm 0,01 \quad .$$

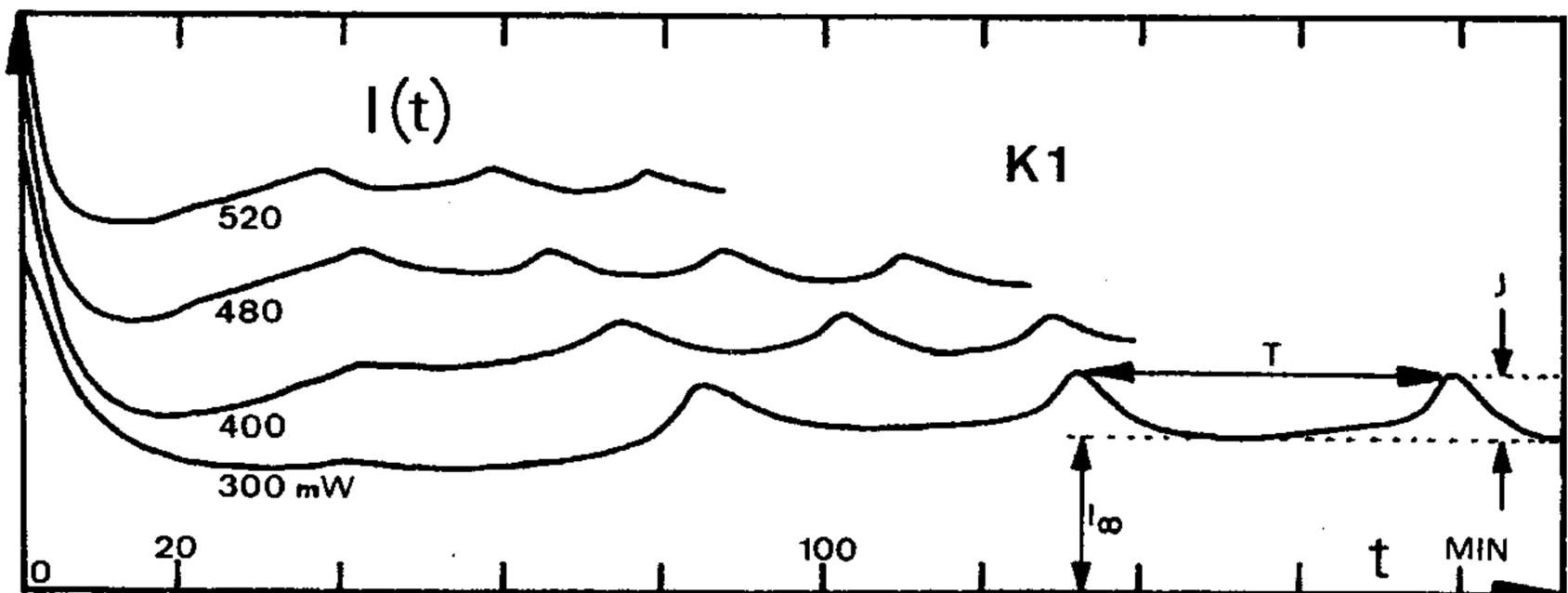
Um eine Aussage darüber machen zu können, ob die  $C_K$  eine Funktion der  $E_K$  sind, hätten mehr Kristallproben untersucht werden müssen. Die Messungen sind aber sehr zeitraubend, da die Zeitfunktionen der Ramanintensitäten  $I(t)$  allein schon einige Stunden verfolgt werden müssen. Außer-

dem benötigt man eine gewisse Anzahl solcher Funktionen, um die Werte der  $C_K$  und  $E_K$  sichern zu können. Aus Gleichung (105) und Abb.42c kann man entnehmen, daß die in den Photos aufgezeichneten Umrissse der Streuzentren ziemlich genau der halben Peakintensität entsprechen. Normiert man diese gleich 1, so ergibt die Rechnung (106)  $\alpha/\beta = 1/p_\alpha^2$  und somit  $p_\alpha = \sqrt{\alpha/\beta} = 0,57$ .

#### 4.5 Zeitliche Abhängigkeit der Polaritonenintensitäten des $\text{LiNbO}_3$

Bei allen bisher beschriebenen Effekten waren die zeitlichen Abhängigkeiten der Intensitäten im wesentlichen durch eine Exponentialfunktion zu beschreiben. Der bei hohen Leistungsdichten auftretende aperiodische Grenzfall gehört auch dazu. Bei der Bestimmung der Intensitätsfunktionen der Polaritonen kam nun ein weiterer zeitabhängiger Effekt dazu: Nach Erreichen der stationären Intensität  $I_\infty$  zeigte sich wieder ein Abfall und bei längerer Registrierung die Ausbildung einer ungedämpften Schwingung, deren Amplitude und Frequenz von der eingestrahlten Leistung abhängig war. Wie die Abb.44a,b und c zeigen, ver-

Abb.44a Zeitliches Schwingen der Polaritonenintensitäten



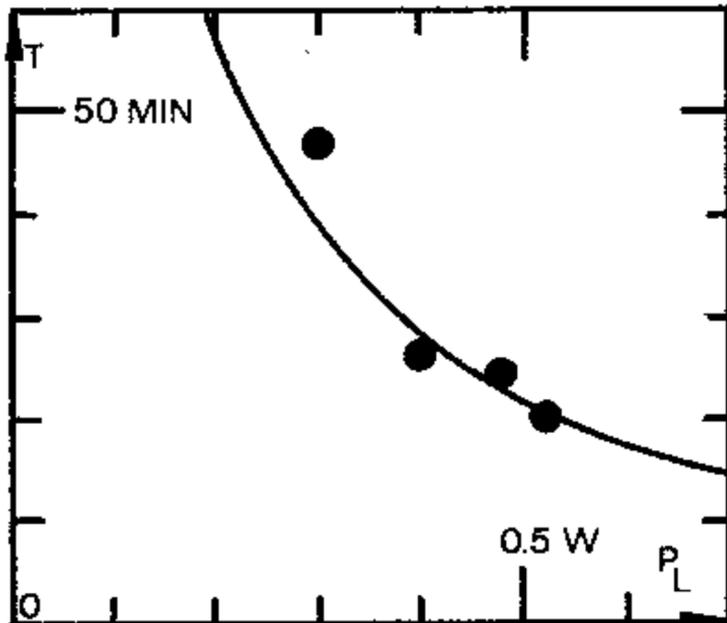


Abb.44b Abhängigkeit der Schwingungsdauer  $T$  von der Laserleistung  $P_L$

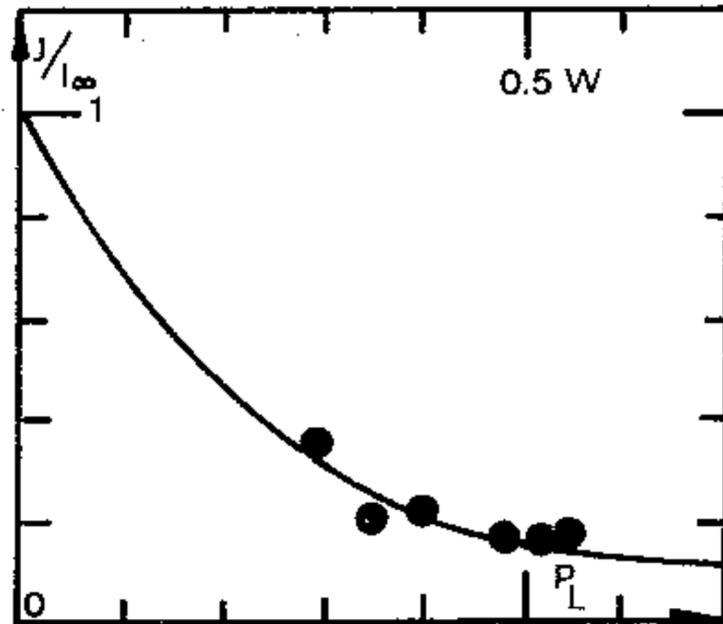


Abb.44c Abhängigkeit der Schwingungsamplitude  $J/I$  von der Laserleistung  $P_L$

längert sich zwar die Schwingungsdauer  $T$  mit abnehmender Laserleistung, dafür wird aber die Amplitude  $J$  größer (bis zu 40 %  $I_\infty$ ). Auf die Form der auftretenden Pulse ist zu achten: Die Pulsbreite ist sehr viel kleiner als die Pulsfolge  $T$  und die Anstiegsflanke ist steiler als die Abstiegsflanke. Eine Überprüfung dieses zeitlichen Intensitätsverhaltens bei allen in den Polaritonenspektren auftretenden Linien ergab eine weitere Überraschung: Sämtliche Polaritonenspektren zeigen "positive" Pulse, während die Rückstreuphononen gleichzeitig "negative" Pulse aufweisen. Dieses Verhalten wurde in einer Messung über fast 8 Stunden verfolgt. Das Ergebnis ist in Abb.45 wiedergegeben. Auf der linken Seite befinden sich die Raman-spektren und rechts ist das Intensitätsschwingungsverhalten der verschiedenen Ramanlinien wiedergegeben. Die schraffierten positiven Pulse gehören zu den Polaritonen. Als Bezugszeitpunkt wurde das erste Auftreten eines positiven Pulses des  $A_1$ -Polaritons  $P_1$  bei  $155 \text{ cm}^{-1}$  gewählt. Im Maximum des darauffolgenden Pulses wurde der Doppelmonochromator schnell auf die nächstfolgende Ramanlinie eingestellt. So konnte die zeitliche Koinzidenz der negativen und positiven Pulse nachgewiesen werden. Die Größe der Pulse in der Abb.45 konnte nicht im gleichen Intensitätsmaßstab wie die Ramanspektren wiedergegeben werden,

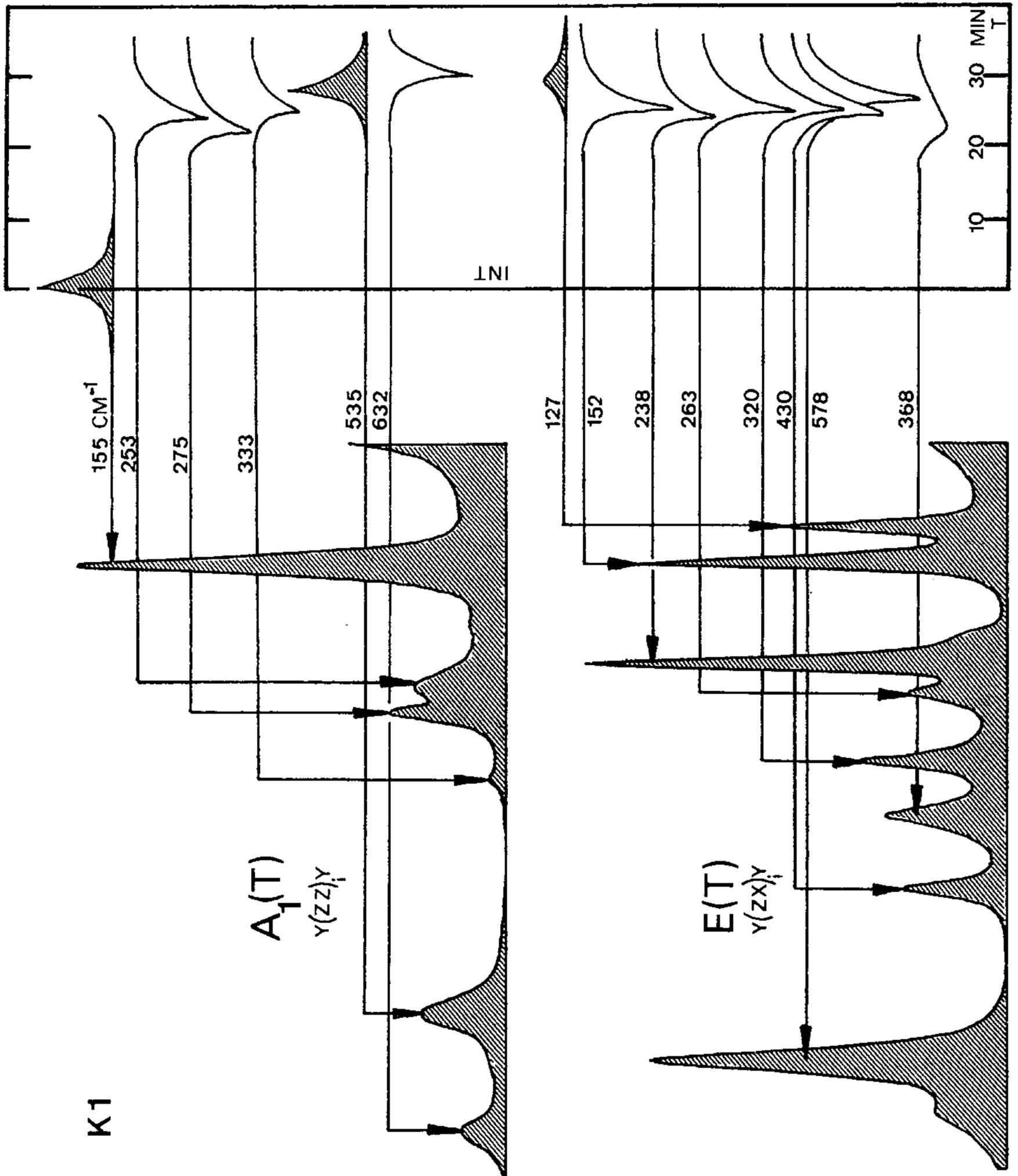


Abb.45 Zeitliches Schwingen der Polaritonen- und Rückstreuphononenintensitäten, vgl. Text.

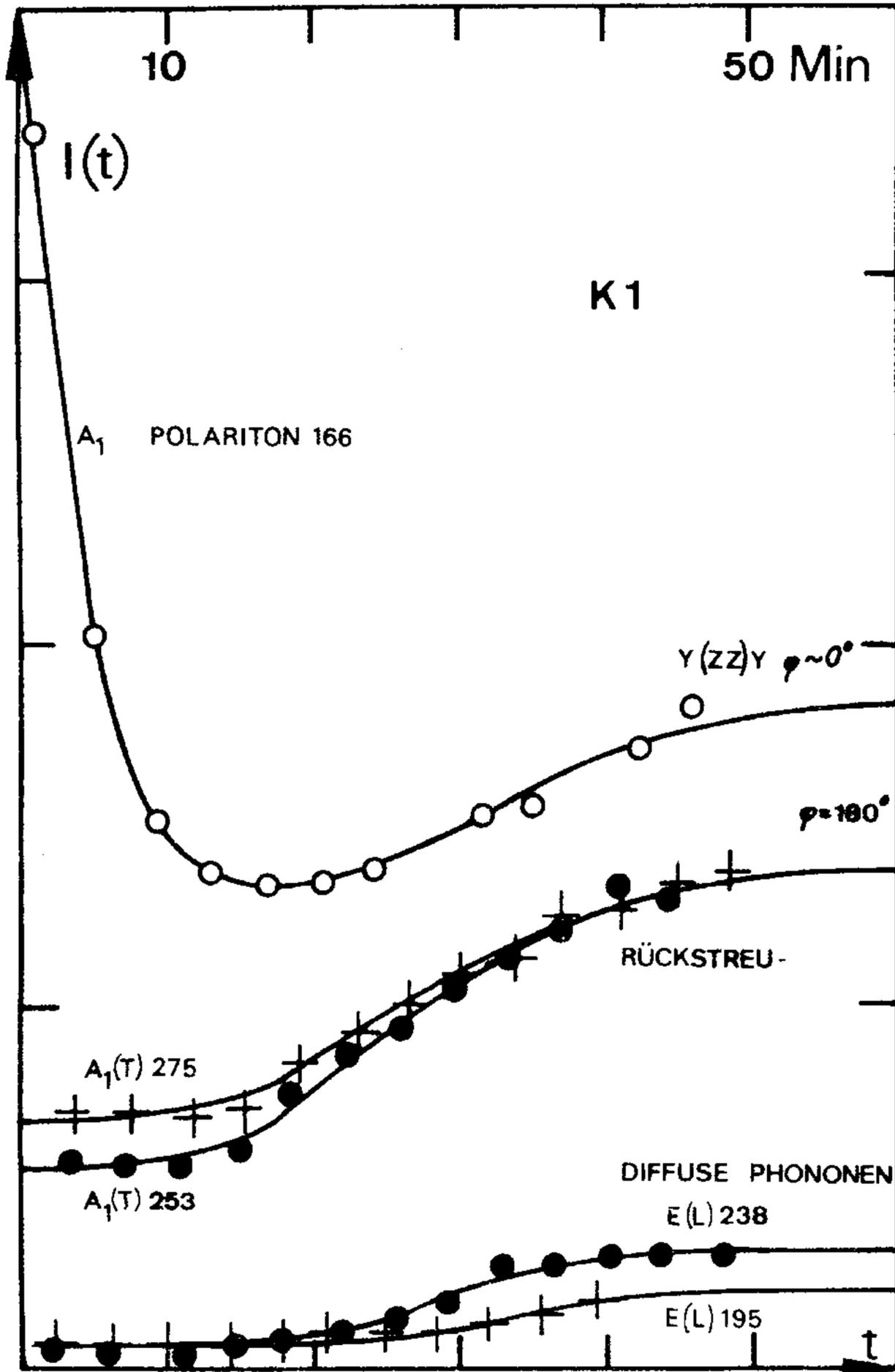


Abb.46 Zeitlicher Einschwingvorgang der Polaritonen- und Rückstreuphononenintensitäten.

da die Verstärkung des Photonenzählers jeweils auf größtmögliche Empfindlichkeit bei der Registrierung geschaltet war. Aus der Abb.45 kann man die gute Konstanz der Pulsfolgezeit  $T$  von  $\pm 20\%$  ablesen. Auch bei den hier beschriebenen Versuchen konnte die Abhängigkeit des Intensitätseffekts von der Richtung des Polarisationsvektors  $\vec{e}_i$  wie in Kap.4.2 beobachtet werden: Nur wenn  $\vec{e}_i \parallel z$  verläuft, nehmen die Intensitäten der Polaritonen zunächst exponentiell mit der Zeit ab und beginnen dann zu schwingen. Ein anderes Verhalten zeigen in diesem Falle dagegen die frequenzunverschobenen und eigentlich verbotenen Ramanlinien, die Rückstreuphononen, Abb.46. Ihre Intensität steigt von  $t_0$  an bis zu einem stationären Wert  $I_\infty$ . Über das Auftreten der Rückstreuphononen wurde schon in Kap.3.1, S.26, abgehandelt. Das Schwingungsverhalten der Polaritonenintensitäten ist weiterhin davon abhängig, wie groß der Photonenanteil am jeweiligen Mischzustand Phonon-Photon, dh. Polariton ist, oder anders ausgedrückt, wie weit weg sich die Polaritonenwellenzahl von der zugehörigen Phononenwellenzahl befindet. Messungen ergaben, daß die Pulsamplitude  $J$  mit Annäherung an die Phononenwellenzahl gegen Null geht. Damit ist die Pulsamplitude  $J$  ein Maß für die Größe des wellenzahlabhängigen elektromagnetischen Anteils des Polaritons.

#### 4.6 Zusammenfassung der beobachteten zeitlichen Intensitätsänderungen

- a) Ramanlinien, die aufgrund der gekennzeichneten Raman-tensorelemente registriert werden, sind zeitlich nicht konstant:

$$R = \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & xz \\ \cdot & \cdot & yz \\ zx & zy & zz \end{pmatrix} \cdot$$

- b) Die Phononen- und Polaritonenstreuintensitäten bezüglich der Elemente der dritten Zeile des Streutensors nehmen exponentiell mit der Zeit ab.
- c) Die Konstanten  $C_K$  und die stationären relativen Intensitäten  $E_K$  sind von der Qualität der Kristallproben abhängig.
- d) Für die Zeitkonstante der exponentiellen Abnahme gilt  $\gamma = C_K p^2$ .

- e) Die zeitlichen Änderungen der Ramanintensitäten sind unmittelbar mit geometrischen Veränderungen des Streuzentrums gekoppelt.
- f) Die Ramanintensitäten der Polaritonen schwingen ungedämpft.
- g) Die Ortsabhängigkeit der Ramanintensitäten kann durch eine Gaußkurve beschrieben werden.
- h) Die Änderung des Ramanstreucentrums ist mit einer örtlichen Änderung des Brechungsindex verbunden.
- i) Die Änderungen des Brechungsindex sind durch einen Wechsel der Polarisationsrichtung des Lasers von  $\vec{e}_i \parallel z$  auf  $\vec{e}_i \perp z$  rückgängig zu machen.

#### 4.7 Lichtinduzierte Änderung des Brechungsindex bei ferroelektrischen Kristallen: "Optical Damage".

Es ist seit etwa 10 Jahren bekannt, daß sich der Brechungsindex einiger ferroelektrischer Kristalle bei Bestrahlung mit Licht ändert. Ashkin et al. /2/ und mehr detailliert Chen /3/4/ untersuchten die Änderung der Doppelbrechung  $\Delta(n_e - n_o)$  an  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$  und  $\text{BaTiO}_3$  Kristallen mit fokussiertem  $\text{Ar}^+$ -Laser Licht der Wellenlänge  $4880 \text{ \AA}$ , mit einem He-Ne Laser bei  $6328 \text{ \AA}$  und mit einem YAG: $\text{Nd}^{3+}$  Laser bei  $1,0648 \mu\text{m}$ . Gemessen wurde die Änderung der ordentlichen und außerordentlichen Brechungsindizes mit Hilfe eines Babinet-Soleil-Kompensators, dh. sie wurden aus der Phasenverschiebung von ordentlichem und außerordentlichem Strahl nach Durchgang des Kristalls bestimmt. Da die so gefundenen Eigenschaften der genannten Kristalle die Möglichkeiten versprachen, sie als Speichermedien für Phasenhologramme einzusetzen, konzentrierte sich eine große Anzahl folgender Arbeiten auf die Messung der Beugungswirksamkeit, "Diffraction Efficiency", des durch die örtlich verschiedenen Brechungsindizes entstandenen räumlichen Gitters in den Kristallen. Townsend und LaMacchia /5/ erklärten ihre Meßergebnisse an  $\text{BaTiO}_3$  aufgrund von Theorien von /4/ und Johnston /6/. Die obengenannten Meßmethoden wurden von Chen, Micheron und Bismuth 1971 /7/8/ und von

Serreze und Goldner 1973 /9/ weiter verfeinert beim  $\text{LiNbO}_3$  angewandt. Auch die jüngsten Arbeiten von Clark et al. 1973 /10/, von Micheron et al. /11/, von Staebler und Phillips /12/ und 1975 von Huignard et al. /13/ wurden an  $\text{LiNbO}_3$  durchgeführt im Hinblick auf eine Verwendung dieses Materials als löschbarer Speicher für Volumen hologramme. Außer bei Kalium-Tantalat-Niobat (KTN) /3/ und Bleigermanat ( $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ ) /14/ wurde der genannte Effekt nur noch bei  $\text{LiNbO}_3$  und  $\text{LiTaO}_3$  mit Dotierungen verschiedener Übergangsmetalle (3d-Elemente) beobachtet /10/12/15/16/17/18/. Diese letzteren Versuche zeigten die starke Abhängigkeit der Brechungsindexänderung von der Höhe der Dotierung. Die in /4/ und /6/ gegebenen Modelle für die Ursachen dieser Änderungen des Brechungsindex wurden im wesentlichen von allen folgenden Autoren übernommen. Sie werden im folgenden Abschnitt zusammengefaßt.

#### 4.8 Modell für die lichtinduzierte Änderung des Brechungsindex von $\text{LiNbO}_3$ nach Chen und Johnston

$\text{LiNbO}_3$  ist einer der  $\text{ABO}_3$  Kristalle (A = Alkalimetall oder Erdalkalimetall, B =  $d^0$ -Übergangsmetall), welche eine relativ große Bandlücke im Bereich von 3 bis 4 eV besitzen /19/. Die elektronische Absorption beginnt bei diesen Kristalltypen erst im Ultravioletten, sie sind also durchsichtig. Bei der Herstellung der Einkristalle nach dem Czochralski-Verfahren sind auch bei größter Reinheit der Grundsubstanzen und der Apparatur geringe Verunreinigungen nicht ganz zu vermeiden. Diese sind nach /10/12/16/ aufgrund verschiedener Meßmethoden als Eisen identifiziert worden. Die  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  Ionen sind im  $\text{LiNbO}_3$  und auch in anderen  $\text{ABO}_3$  Kristallen in einer Konzentration von 10 bis 100 ppm immer vorhanden. Ihre Anregungsenergien liegen in der Bandlücke energetisch unterhalb des Leitungsbandes und fungieren somit als Donoren bzw. Akzeptoren. Die Photonen des einstrahlenden Lasers können je nach Wellenlänge /9/ ein  $\text{Fe}^{2+}$  Ion mehr oder weniger anregen, sodaß ein Elektron bis ins Leitungsband gelangt. Die Photonendichte bzw. die Intensitätsverteilung des Laserstrahls kann radial durch eine Gaußkurve

beschrieben werden. Die Absorptionswahrscheinlichkeit ist demzufolge im Strahlzentrum sehr viel größer als in endlicher Entfernung davon. Es werden sich radial verschiedene makroskopische Polarisationsdichten ausbilden, die wiederum ein elektrisches Feld erzeugen, sodaß die Leitungselektronen aus der Bestrahlungszone herausgezogen werden. Anschließend werden sie von einem  $\text{Fe}^{3+}$  Akzeptorband, welches energetisch mit dem  $\text{Fe}^{2+}$  Donorband nahezu zusammenfällt, eingefangen und erzeugen unter Abgabe ihrer Energie entweder ein Phonon im Kristallgitter oder ein Photon. Die Ausbildung des elektrischen Feldes durch den radialen Polarisationsdichtegradienten führt wiederum zur Änderung des Brechungsindex über den elektrooptischen Effekt. Die Absorptionsspektren von  $\text{LiNbO}_3$  im Bereich der Bandkante zeigen je nach Konzentration der  $\text{Fe}^{2+}$  Donoren eine verschieden starke Absorptionsbande mit einem Maximum bei  $21500 \text{ cm}^{-1}$ . Die Flanke dieser Bande reicht auf der langwelligen Seite bis etwa  $14300 \text{ cm}^{-1}$  ( $0,7 \mu\text{m}$ ) /10/12/. Das Bandenmaximum wird in /10/ als ein  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Nb}^{5+}$  Intervallenzübergang identifiziert, dh.  $\text{Nb}^{5+}$  wirkt als Akzeptor innerhalb des Leitungsbandes. Da sich die Absorptionsbande über den gesamten sichtbaren Spektralbereich erstreckt, ist die optisch induzierte Änderung des Brechungsindex bei allen bekannten Laserwellenlängen zu erwarten, außer im nahen und mittleren Infrarot, wie zB. bei  $1,0648 \mu\text{m}$  des  $\text{YAG:Nd}^{3+}$  Lasers /4/. Die Experimente der in Kap.4.7 genannten Autoren ergaben folgende Ergebnisse:

- a) Eine Änderung der Doppelbrechung erfolgt ausschließlich dann, wenn die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes parallel zur z-Achse des  $\text{LiNbO}_3$  Kristalls liegt.
- b) Die Änderung der Doppelbrechung wird im wesentlichen durch eine Änderung des außerordentlichen Brechungsindex verursacht. Der ordentliche Brechungsindex ändert sich praktisch nicht:  $\Delta(n_e - n_o) \approx \Delta n_e$ .
- c)  $\Delta n_e$  ist immer negativ und liegt innerhalb der Größenordnungen  $10^{-3}$  bis  $10^{-5}$ .
- d) Die zeitliche Abnahme von  $n_e$  erfolgt exponentiell mit

- mit Zeitkonstanten von 0,1 bis einige 1000 sec /5/9/.
- e)  $\Delta n_e$  geht gegen einen stationären Sättigungswert bei genügend langer Bestrahlungsdauer /9/4/7/.
- f) Die Meßwerte für die Zeitkonstanten und die Sättigungswerte sind abhängig von: Kristallqualität (Fe-Gehalt), Vorgeschichte, Temperatur usw. Es sind daher nur unter sehr vielen Voraussetzungen allgemein gültige Gesetze für die Phänomene aufzustellen, zB.  $\gamma \sim \sqrt{P_L}$  für " $P_L$  klein" und  $\gamma \sim P_L$  für " $P_L$  groß" /5/.
- g) Die Änderung  $\Delta(n_e - n_0)$  kann rückgängig gemacht werden durch Aufheizen des Kristalls über  $170^\circ\text{C}$ , durch Bestrahlung mit UV-Licht oder durch Bestrahlen mit aufgeweitetem Laser der gleichen Wellenlänge, wie beim Erzeugen des Optical Damage.

Es sind nur sehr wenige experimentelle Informationen über die quantitativen Verhältnisse der Bandstruktur von  $\text{LiNbO}_3$  vorhanden /19/20/21/. Auch über die detaillierten Vorgänge der Elektronenabsorption von Verunreinigungsbändern in der Bandlücke, sowie der Ausbildung des elektrischen Feldes sind keine Arbeiten außer /5/ erschienen.

Die oben zusammengefaßten Ergebnisse passen qualitativ sehr gut mit denen von Kap.4.6 zusammen. Es ist offensichtlich, daß die optisch induzierte Änderung des außerordentlichen Brechungsindex für die zeitlichen und örtlichen Intensitätsschwankungen der Ramanlinien von  $\text{LiNbO}_3$  verantwortlich ist. Das zeitliche Verhalten der Indexänderung wurde in allen bisher bekannten Veröffentlichungen als exponentiell abnehmend festgestellt. Das stimmt mit den in Abb.37, S.107, gemessenen Funktionen  $I(t)$  der Ramanintensitäten überein. Das Auftreten des aperiodischen Grenzfalls oder die Entstehung von ungedämpften Schwingungen wie in Abb.44a, S.121, wurde jedoch bisher nicht beobachtet. Der für alle Laserleistungen stationäre Zustand  $\Delta n_{e\infty}$  (hier  $I_\infty$ ) wurde nur selten beobachtet /9/, andeutungsweise in /4/. Es liegt die Vermutung nahe, daß bei allen bisherigen Messungen nicht so lange gewartet wurde, daß sich der stationäre Zustand einstellen konnte. Eine Andeutung

bezüglich eines zeitlichen Schwingens von  $\Delta n_e$  wird in /16/ gemacht. Allerdings soll dabei die Periode T nur einige Sekunden betragen haben.

#### 4.9 Die Form des Ramanstreucentrums in $\text{LiNbO}_3$ nach Ausbildung eines radialen Brechungsindexgradienten

Es sollen im folgenden die Ausbildung des ringförmigen Ramanstreucentrums und die Schwingungsvorgänge bei der Polaritonenstreuung erklärt werden. Zunächst soll eine Abschätzung der Brechungsindexänderung erfolgen, um einen Vergleich mit den obengenannten Literaturwerten für  $\Delta n_e = 10^{-3}$  zu ermöglichen. Wie aus den Abb. 40 und 41 zu entnehmen ist, werden die ursprünglich parallel verlaufenden Lichtstrahlen innerhalb des Laserstrahls im Medium  $\text{LiNbO}_3$  divergent gemacht. Man kann bei der geringen Divergenz des ursprünglichen Laserstrahls ( $0,5 \text{ mrad} = 1'43''$ ) annehmen, daß bei exakt senkrechtem Einfall der Photonen auf die brechende Fläche des Kristalls, diese sich weiter auf einer geradlinigen Bahn im Medium mit örtlich konstantem Brechungsindex  $n$  fortbewegen. Beim Übergang vom Kristall zur Luft werden sie weiterhin einer geradlinigen Bahn folgen. Der Strahlengang wird bei örtlich und zeitlich konstantem Brechungsindex des optisch dichteren Mediums nicht beeinflusst. Die radiale Photonendichte des Laserstrahls wird an allen Punkten inner- und außerhalb des Mediums durch eine Gaußkurve zu beschreiben sein. Diese Annahme beruht auf dem Fermat'schen Prinzip, wonach die optische Weglänge in jedem Medium mit Brechungsindex  $n$  ein Extremum (Minimum) sein muß:

$$(107) \quad \delta L = \delta \int_0^s n \, ds = 0$$

Das Integral  $L$  muß für kleine Variationen des Lichtstrahls von 0 nach  $s$  konstant bleiben. Ist  $n$  konstant, so folgt daraus trivialerweise der geradlinige Strahlengang bei senkrechtem Einfall. Auch für nichtsenkrechten Einfall der Photonen gilt das Fermat'sche Prinzip genauso und führt auf das wohlbekanntes Snellius'sche Brechungsgesetz. In allen Fällen also, wo sich der Brechungsindex örtlich

nur an den brechenden Flächen sprunghaft ändert, kann man einen geradlinigen Verlauf der Lichtstrahlen zwischen diesen Sprungstellen voraussetzen. Bei der Berechnung des Strahlengangs im  $\text{LiNbO}_3$  Kristall ist jedoch der Brechungsindex sowohl zeit- als auch ortsabhängig anzusetzen. Zur Vereinfachung soll der stationäre Zustand  $t \rightarrow \infty$  angenommen werden. Der Formalismus für derartige Berechnungen des Strahlenverlaufs in Medien mit örtlich kontinuierlich variablem Brechungsindex  $n(\vec{r}) = n(x, y, z)$  ist seit langem bekannt. Die Behandlung geschieht mit Hilfe der Eikonalgleichung, bzw. der Hamilton-Jacobi-Differentialgleichung/22/:

$$(108) \quad \text{grad } L^2 = n^2(x, y, z) .$$

L ist das Integral in Gleichung (107). Um den Verlauf des Ortsvektors  $\vec{r} = (x, y, z)$  für einen Lichtstrahl in einem Medium mit Brechungsindexgradient zu bestimmen, muß man die Vektordifferentialgleichung /22/

$$(109) \quad \frac{d}{ds} \left( n \frac{d}{ds} \vec{r} \right) = \nabla n(\vec{r})$$

numerisch lösen /23/. Elementare Lösungen der Differentialgleichung sind jedoch nur für mathematisch sehr einfache Indexprofile  $n(\vec{r})$  zu erhalten. Außerdem müssen verschiedene Voraussetzungen, wie die Wahl eines geeigneten Koordinatensystems oder die Existenz räumlicher Symmetrieeigenschaften der Indexfunktion  $n(\vec{r})$  für die elementare Lösbarkeit erfüllt sein /24/. Erst in letzter Zeit wurden Arbeiten veröffentlicht, die sich mit der Anwendung des oben genannten Formalismus und mit Lösungsmethoden befassen. Ziel derartiger Berechnungen ist zB. die Korrektur der Aberration von Objektiven mit Hilfe von optischen Elementen mit Indexgradient /25/26/29/, oder die Herstellung von Lichtleitern (GRIN-Rods) /27/28/. Ein für das in der vorliegenden Arbeit aufgetretene Problem geeigneter Lösungsvorschlag findet sich bei McLarnon et al. /30/. Die Berechnung des Strahlengangs wird dabei auf eine zweidimensionale Differentialgleichung reduziert, was für eine Abschätzung der stationären Brechungsindexänderung aus der Streuzentrumsgeometrie sicher zulässig ist (Zylindersymmetrie). Anhand von Abb.47

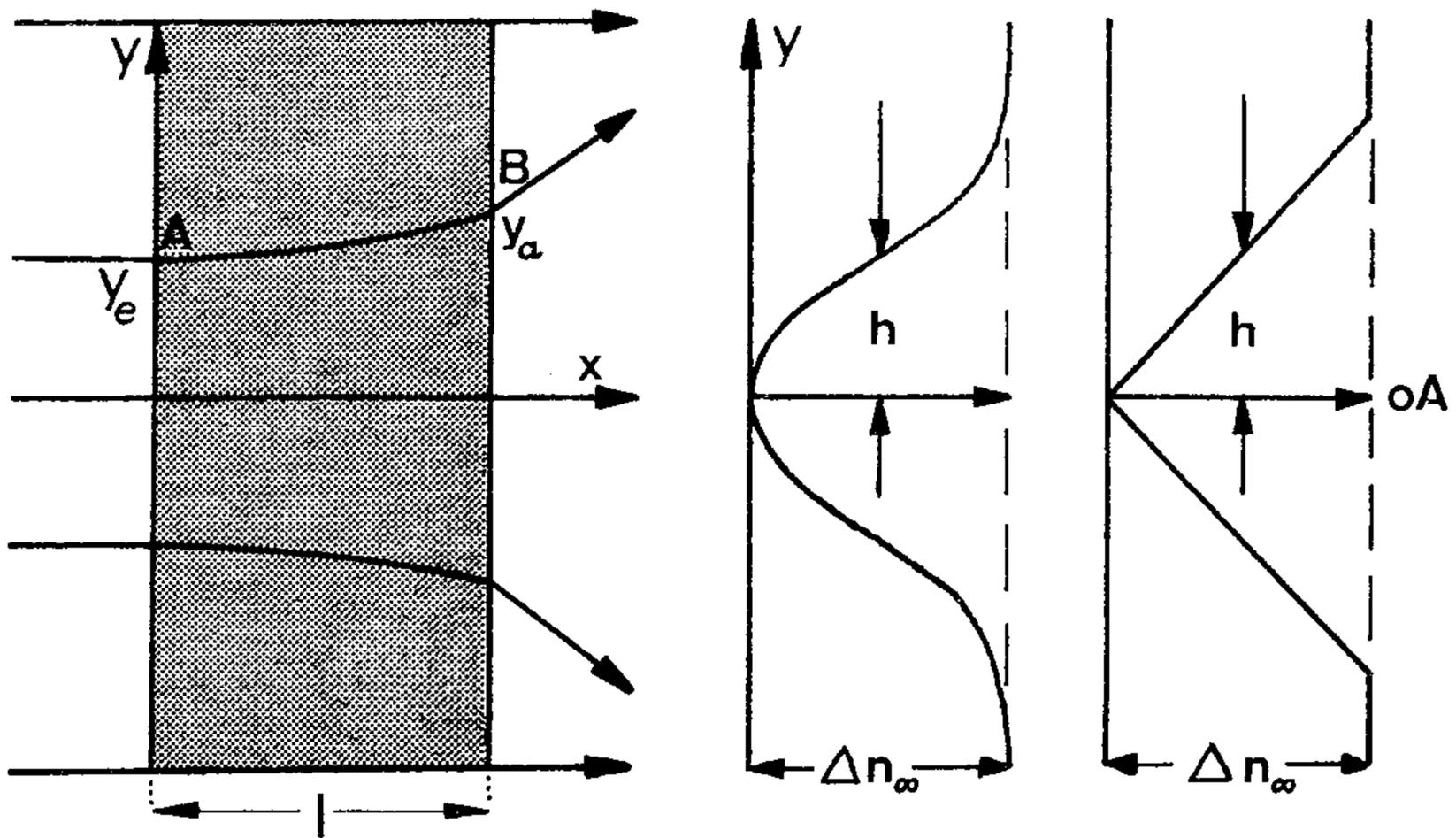


Abb.47 Strahlengang im  $\text{LiNbO}_3$  Kristall nach Ausbildung eines radialsymmetrischen Brechungsindexprofils  $\Delta n(y)$ . Die tatsächliche Gaußfunktion wird durch ein Dreieckprofil angenähert.

können die folgenden Berechnungen angestellt werden:  
 Der Kristall sei mit seiner Oberflächennormalenparallel zur optischen Achse des Laserstrahls oA ausgerichtet. Ein repräsentativer Strahl trete bei  $A = (0, y_e)$  in den Kristall ein und verlasse ihn bei  $B = (l, y_a)$  wieder.  $y_e$  ist der Abstand des eintretenden Lichtstrahls bei  $x = 0$ , und  $y_a$  der Abstand des austretenden Lichtstrahls von der optischen Achse oA nach Durchlaufen der Kristalllänge  $x = l$ . Damit ergibt sich die Differentialgleichung für den gekrümmten Lichtweg im Medium mit der Brechungsindexfunktion  $n = n(x, y)$  gemäß /30/ zu

$$(110) \quad \frac{d^2 y}{dx^2} = \frac{1}{n} \left[ 1 + \left( \frac{dy}{dx} \right)^2 \right] \left[ \frac{\partial n}{\partial y} - \left( \frac{dy}{dx} \right) \frac{\partial n}{\partial x} \right] .$$

Diese Gleichung ist integrierbar, wenn  $n$  nur eine Funktion des Abstandes  $y$  von der optischen Achse oA ist, dh.  $n = n(y)$ .

$$(111) \quad \frac{dy}{dx} = \left[ \left( \frac{n}{n_e} \right)^2 - 1 \right]^{1/2},$$

$$(112) \quad x = \int_{y_e}^y \left[ \left( \frac{n}{n_e} \right)^2 - 1 \right]^{-1/2} dy.$$

$n_e$  sei der Brechungsindex im Punkt  $A = (0, y_e)$ . Für eine leichtere Behandlung dieses Integrals wird eine Vereinfachung mit Hilfe der folgenden Annahmen durchgeführt:

$$(113a) \quad \varepsilon = \frac{n}{n_e} - 1 \ll 1,$$

$$(113b) \quad \left( \frac{n}{n_e} \right)^2 = (\varepsilon + 1)^2 = \varepsilon^2 + 2\varepsilon + 1,$$

$$(113c) \quad \left( \frac{n}{n_e} \right)^2 - 1 \approx 2\varepsilon = 2(n - n_e)/n_e.$$

Damit erhält man das etwas handlichere Integral

$$(114) \quad x = \int_{y_e}^y \left[ 2(n - n_e)/n_e \right]^{-1/2} dy.$$

Die analytische Lösbarkeit von (114) hängt jetzt von der Funktion  $n(y)$  ab. Wie in Kap.4.2, Abb.39, gezeigt wurde, kann die radiale Indexfunktion durch eine Gaußkurve beschrieben werden, wenn man voraussetzt, daß die örtliche Änderung der Ramanintensitäten eine lineare Funktion der Brechungsindexänderung ist. Mit einer derartigen Indexfunktion  $n(y) = n_0 - \Delta n_\infty \exp(-a^2 y^2)$  ist jedoch die Gleichung (114) elementar nicht lösbar: Man erhält ein elliptisches Integral mit einem transzendenten Integranden!! Zum Zweck einer Abschätzung wird es aber genügen, die Gaußfunktion des örtlichen Brechungsindex durch eine Dreiecksfunktion zu ersetzen, s. Abb.47. Sie habe die halbe Halbwertsbreite  $h$ , die sich auch für die radiale Intensitätsverteilung des einstrahlenden Lasers ergibt:

$$(115) \quad n(y) = n_\infty + \Delta n_\infty y/2h \quad \text{mit} \quad \Delta n_\infty = n_0 - n_\infty.$$

$n_0 = n(t=0)$  und  $n_\infty = n(t \rightarrow \infty)$ . Mit diesem Indexprofil erhält man aus (114)

$$(116) \quad x = \sqrt{\frac{n_e}{2}} \frac{4h}{\Delta n_\infty} \left( \sqrt{(n_\infty - n_e) + \Delta n_\infty y/2h} - \sqrt{(n_\infty - n_e) + \Delta n_\infty y_e/2h} \right).$$

Die photographierten Umriss des Ramanstreucentrums entsprechen den halben Peakintensitäten, s.Kap.4.4. Damit kann man  $h$  gleich der halben Halbwertsbreite des Laserprofils setzen. Noch einfacher ist aber,  $h = 1$  zu setzen und das Koordinatensystem der Abb.47 in entsprechende Einheiten umzukalibrieren. Für den "Halbwertslichtstrahl" ergeben sich die Randbedingungen:  $y_e = h = 1$  und  $n_e = n_\infty + \Delta n_\infty/2$ . Gleichung (116) vereinfacht sich zu

$$(117) \quad y = 1 + \frac{\Delta n_\infty x^2}{2(2n_\infty + \Delta n_\infty)} = 1 + \Delta n_\infty x^2 / 4n_\infty .$$

Auflösung nach  $\Delta n_\infty$  ergibt:

$$(118) \quad \Delta n_\infty = 4n_\infty(y-1)/x^2 .$$

Für die stationäre Verbreiterung des Ramanstreucentrums am Kristall K1 wurde  $y = R_\infty/R_0 = 3/2$  gemessen, s.Kap.4.4. Die Kristalllänge betrug 9 mm und in Einheiten von  $h = 1$ ,  $x = 23$ . Damit erhält man schließlich aus (118) eine stationäre Brechungsindexänderung von  $\Delta n_\infty = 0,008$ . Entsprechende Rechnungen für den Kristall K2 ergeben eine Brechungsindexänderung  $\Delta n_\infty = 3 \cdot 10^{-4}$ . Diese Werte für  $\Delta n_\infty$  sind allerdings nur obere Grenzwerte, da ja die wirkliche Brechungsindexfunktion im Streuzentrum nicht verwendet wurde. Ferner ist nicht bekannt, ob der im Punkt A in den Kristall eintretende "Halbwertsstrahl" auch tatsächlich im Punkt B ankommt. Der Abstand  $y_a$  entspricht jedoch sicher der maximalen Auslenkung. Trotz dieser Vereinfachungen stimmen die Größenordnungen der erhaltenen Indexänderungen sehr gut mit den in Kap.4.7 erwähnten Literaturwerten überein. Aus der Abb.47 ist der Grund für die Aushöhlung des Ramanstreucentrums anschaulich zu ersehen. Die Photonen bewegen sich innerhalb des Streuzentrums auf gekrümmten Bahnen. Bei der Annahme eines kegelförmigen Indexprofils kann man diese Bahnen durch Parabeln beschreiben, deren Scheitelpunkt im Eintrittspunkt des Lichtstrahls liegt.

Das zeitliche Verhalten der Ramanintensitäten der Phononen bei  $90^\circ$ - bzw.  $180^\circ$ - Streuung kann aufgrund der hier angestellten Überlegungen zumindest für kleine Leistungs-

dichten ( $p = 30 \text{ W/cm}^2$ ) direkt mit dem zeitlichen Verhalten der Brechungsindexänderung verglichen werden. Bei größeren Leistungsdichten des Erregerlichtes tritt der aperiodische Grenzfall auf, der qualitativ dadurch erklärt werden kann, daß die angeregten Elektronen innerhalb des Laserquerschnitts wegen der hohen Anregungswahrscheinlichkeit im Leitungsband bleiben. Dh. die Wahrscheinlichkeit für die angeregten Elektronen im Laserzentrum von den  $\text{Fe}^{3+}$  Akzeptoren eingefangen zu werden ist bei höherer Leistungsdichte geringer. Damit kann sich aufgrund der endlichen Driftgeschwindigkeit der angeregten Elektronen anfangs ein sehr viel stärkeres elektrisches Feld, bzw. eine größere Brechungsindexänderung ausbilden. Das ergibt wiederum eine starke Divergenz des Laserstrahlenbündels, die den Effekt nach S.129, g), rückgängig macht. Es ist also ein zeitliches Zu- und Abnehmen der Brechungsindexänderung zu erwarten. Tatsächlich ist ein derartiger Schwingungsvorgang, der auf die zeitlichen Intensitätsfunktionen  $I(t)$  der Ramanlinien einwirken müßte, bei den Polaritonenspektren in naher Vorwärtsstreuung und beim Wechsel der Raman-tensorelemente, welche die z-Komponente enthalten, bei den vorliegenden Untersuchungen beobachtet worden, s.Kap. 4,6. Die ausgeprägte Schwingungsform der Ramanintensitäten bei Vorwärtsstreuung kann man sich leicht mit Hilfe der Abb.48 veranschaulichen: Die dicht schraffierten Flächen sollen den Bereich des Laserstreuozentrums markieren, in dem die eingestrahlten Photonen parallel zur optischen Achse oA verlaufen. Die Form dieser Fläche gibt die radiale Anwesenheitswahrscheinlichkeit der Laserphotonen wieder, die Polaritonendstreuung für exakt  $\varphi = 0^\circ$  verursachen. Die zeitliche Ausbildung eines Brechungsindexgradienten bewirkt eine Divergenz des Laserlichts. Die räumliche Dichte der Photonen, die sich exakt parallel zur Achse oA bewegen, nimmt ab. Die schraffierte Fläche verkleinert sich. Die Ramanintensität der Polaritonen wird kleiner. Bei der Ausbildung eines Schwingungsvorgangs wie oben beschrieben, werden zu den Zeiten, da die Dichte der " $0^\circ$ -Photonen" am

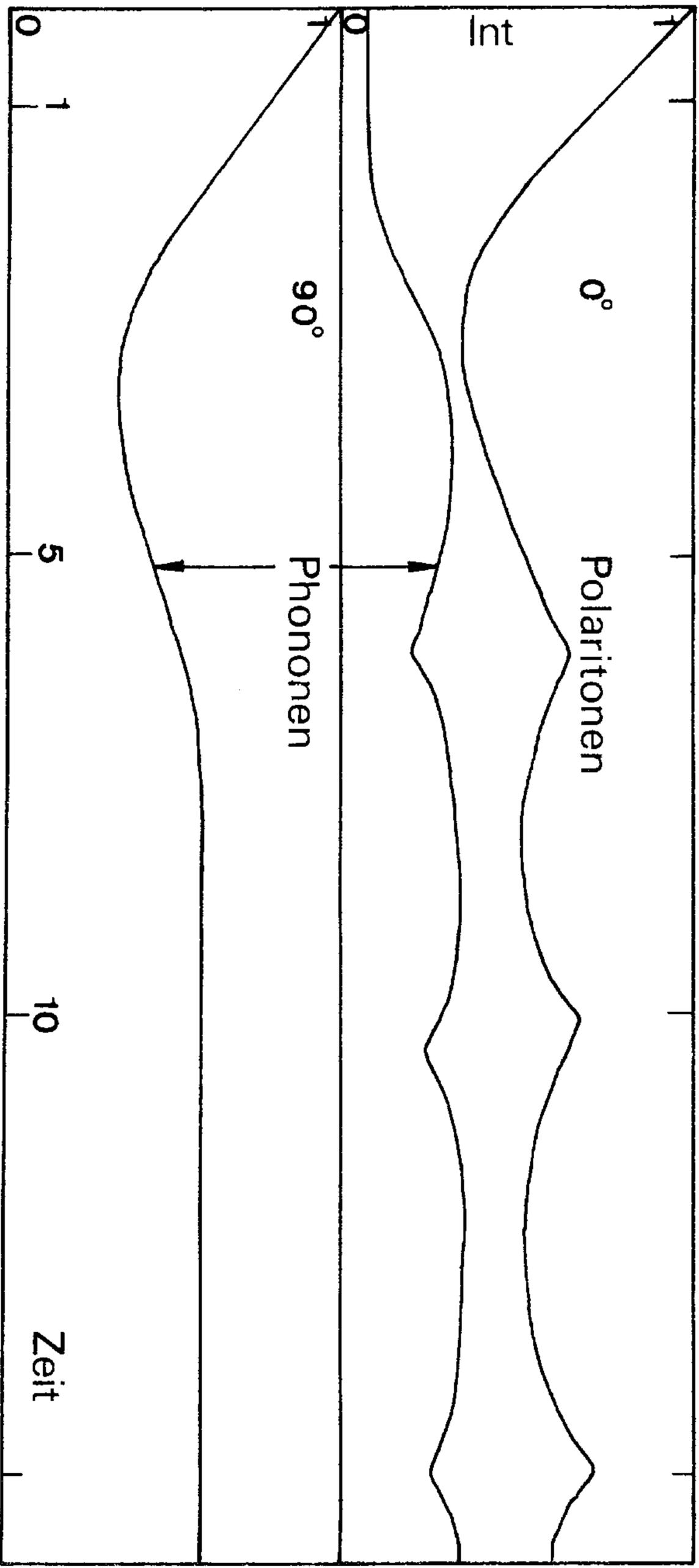
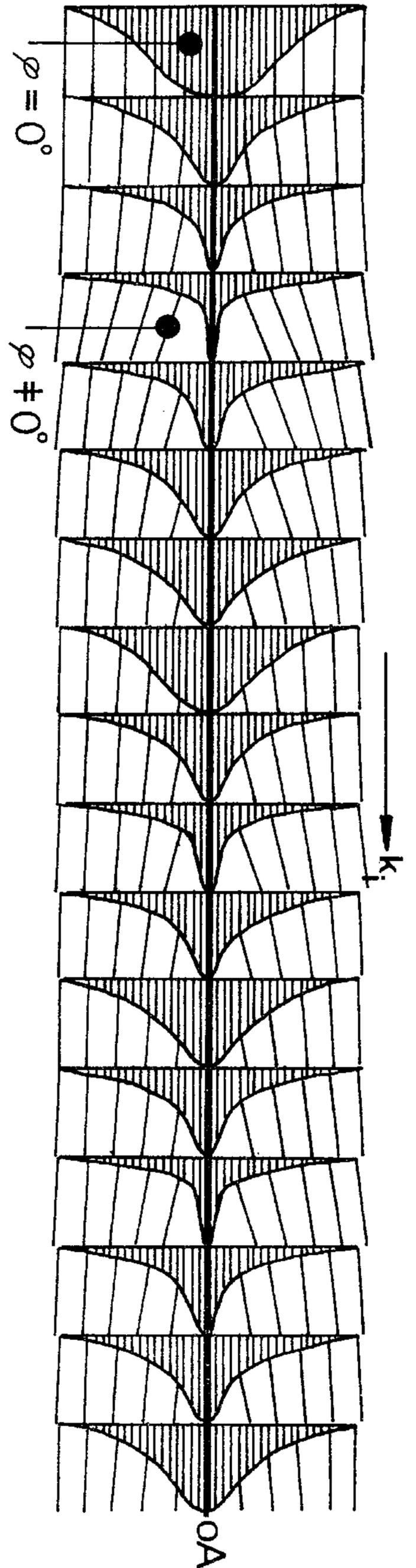


Abb.48 Zeitlicher Zusammenhang der  $\vec{k}_i$ -Richtungen im Ramanstreuungszentrum mit den Intensitätsfunktionen  $I(t)$  der Polaritonen und Phononen.

größten ist, auch die Polaritonenintensitäten ein Maximum durchlaufen. Die zu den jeweiligen Polaritonen gehörigen Phononenlinien für große  $k$  stammen entweder aus dem dünn schraffierten Bereich der eingestrahnten  $\vec{k}_i$ -Vektoren oder sie sind durch Reflexion ( $180^\circ$ -Streuung) verursacht. Die Anwesenheitswahrscheinlichkeit der " $180^\circ$ -Photonen" ist aber linear abhängig von der Dichte der " $0^\circ$ -Photonen". Dort, wo die "Vorwärtsphotonen" am wenigsten vorhanden sind, werden auch die "Rückwärtsphotonen" verschwinden. Man kann daraus den Schluß ziehen, daß das zeitliche Ansteigen der Intensitäten der "verbotenen" Phononen mit der anwachsenden Krümmung der Lichtstrahlen direkt zusammenhängt. So wird auch das zeitliche Gegeneinanderschwingen der Ramanintensitäten von Polaritonen und "verbotenen" Phononen verständlich, da ja die stärkste Laserdivergenz zeitlich mit dem Intensitätsminimum der Vorwärtsphotonen zusammenfällt. Man kann also bei naher Vorwärtsstreuung entscheiden, durch welchen Teil des Streuzentrums die einzelnen Ramanlinien verursacht wurden. Aus Abb.46 ist zu entnehmen, daß für kleine Bestrahlungszeiten ( $\Delta n$  klein) die "verbotenen" Intensitäten beträchtlich kleiner sind als für große  $t$ . Man erkennt daran den geringeren Anteil der um  $\sim 180^\circ$  reflektierten Lichtstrahlen an den beobachteten Intensitätsschwingungen. Für die Ramanintensitäten bei  $90^\circ$ -Streuung ist ein Schwingungsverhalten wie bei den Polaritonen nicht zu erwarten, da die Beträge der  $\vec{k}$ -Vektoren bei geringer Richtungsänderung immer groß gegen die Betragsänderung bleiben.

## 5 Zusammenfassung

- 1) Ein kurzer Abriß der Dispersionstheorie für Phonon-Polaritonen in einachsigen Kristallen wird im Hinblick auf ihren experimentellen Nachweis mittels Ramanstreuung am Modellkristall  $\text{LiNbO}_3$  gegeben.
- 2) Die Zuordnung der optischen Phononen nach Claus et al. /35/ konnte durch sorgfältige Messung der relativen Streuintensitäten für 21 der 26 Raman-erlaubten Phononen bestätigt werden. Die relativen Streuintensitäten wurden je nach Ramanstreuungselement auf 7 bis 40 % genau ermittelt. Sie variieren von Linie zu Linie innerhalb von 3 Größenordnungen. Die effektiven, relativen Ramanstreuungselemente der genannten 21 Phononen werden erstmals angegeben. Die noch fehlenden Moden haben eine Streuintensität, die kleiner ist als 1/1000 der stärksten Linie: Das  $A_1(T)$ -Phonon bei  $253 \text{ cm}^{-1}$ . Frühere Messungen der absoluten Streuintensitäten der Phononen von  $\text{LiNbO}_3$  /34/ konnten nur zum Teil bestätigt werden. Diskrepanzen von mehr als 500 % traten bei den schwächeren Linien auf.
- 3) Beobachtete schwache niederfrequente Linienstrukturen im Bereich von  $100 \text{ cm}^{-1}$  sind aufgrund ihres Intensitätsverhaltens beim Übergang zu tiefen Temperaturen (80 K) mit großer Wahrscheinlichkeit nicht Ramaneffekten zweiter Ordnung, sondern elektronischen Übergängen von Störstellen zuzuschreiben.
- 4) Ein neuer experimenteller Aufbau für nahe Vorwärtsstreuung wird beschrieben. Er liefert ein Auflösungsvermögen, das bei keinem der bisher bekannten Polaritonenspektren des  $\text{LiNbO}_3$  zu finden ist. Die ungestörte Linienbreite der Polaritonen kann erstmals auch in kleinen Winkelbereichen naher Vorwärtsstreuung bei starker Winkeldispersion ( $140 \text{ cm}^{-1}/\text{Grad}$ ) gemessen werden. Die mechanische Reproduzierbarkeit der Streuwinkeleinstellung lag bei  $0,002^\circ$ .
- 5) Es wurden insgesamt 16 Dispersionszweige der Phonon-Polaritonen von  $\text{LiNbO}_3$  in naher Vorwärtsstreuung punktweise im k-Raum abgetastet. Davon sind 11 Zweige erstmals

im Ramaneffekt nachgewiesen worden. Die beiden intensivsten Polaritonenzweige der totalsymmetrischen Phononen bei 253 bzw. 632  $\text{cm}^{-1}$  wurden zum ersten Mal auch bei 80 K gemessen.

6) Die relativen Ramanstreuungselemente  $\chi(\nu)$  wurden für die intensivsten Polaritonenzweige mit den aus den Phononenspektren gewonnenen Daten berechnet. Die experimentell ermittelten integrierten Streuintensitäten stimmen gut mit den theoretischen Voraussagen überein. Frühere Berechnungen /80/ konnten nur zum Teil bestätigt werden.

7) Es wurden erhebliche zeitliche und örtliche Streuintensitätsschwankungen der Ramanintensitäten am  $\text{LiNbO}_3$  festgestellt. Die Phononen- und Polaritonenintensitäten nehmen exponentiell mit der Zeit teilweise bis auf weniger als ein Drittel der Anfangsintensität ab. Die Polaritonenintensitäten schwingen zeitlich ungedämpft mit Schwingungsdauern zwischen 20 und 50 Minuten. Es wurden detaillierte Untersuchungen angestellt, um die Abhängigkeit der genannten Effekte von der Polarisation des Laserlichtes, von der Laserleistungsdichte, von der Lage des Ramanstreu-zentrums im Kristall, von der Kristallqualität und von der Vorgeschichte des Kristalls zu ermitteln. Diese Untersuchungen ermöglichten erst die empirische Bestimmung der zeitlichen Abhängigkeit der Streuintensität und damit die Bestimmung der relativen Ramanintensitäten der Phonon-Polaritonen des  $\text{LiNbO}_3$ .

8) Die zeitlichen Änderungen der Ramanintensitäten werden durch die lichtinduzierte Änderung der Doppelbrechung des Kristalls ("Optical Damage") erklärt. Dieser Effekt ist bei ferroelektrischen Kristallen wohlbekannt und wird zur Aufzeichnung von dreidimensionalen Hologrammen benutzt. Die Berechnung des Strahlengangs im Ramanstreuzentrum im  $\text{LiNbO}_3$  Kristall mit Hilfe eines in erster Näherung kegelförmig angenommenen räumlichen Brechungsindexprofils ergibt gute Übereinstimmung der maximalen stationären Brechungsindexänderung mit Meßwerten, die durch weitere Meßmethoden anderer Autoren ermittelt wurden.

Ich danke den Herren J.Brandmüller und R.Claus für die Anregung zu dieser Arbeit und für die hilfreiche Unterstützung. Der  $Kr^{+}$ -Ionen-Laser wurde dankenswerter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt.

### Lebenslauf

Ich wurde am 8.Juni 1945 in Heidelberg als Sohn des Diplomchemikers Dr.rer.nat. Peter Nippus und dessen Ehefrau Gertrud, geb. Kleensang, geboren. Aufgewachsen bin ich in Bad Aibling, Oberbayern. Nach dem Besuch der Volksschule und des Humanistischen Gymnasiums, Rosenheim, wurde ich nach dem Abitur 1965 Wehrpflichtiger bei der Deutschen Bundeswehr bis 1967. Von 1967 bis 1973 studierte ich Physik an der Ludwig-Maximilians-Universität München. Meine Diplomarbeit "Aufbau und Erprobung einer Laser-Ramanapparatur für Erregung im nahen Infrarot" am Lehrstuhl Prof. Dr.J.Brandmüller wurde im Mai 1973 mit der Diplomhauptprüfung abgeschlossen. Seit November 1973 bin ich wissenschaftlicher Angestellter der Sektion Physik. Bis Mai 1975 war ich mit Forschungen auf dem Gebiet der Infrarotdetektoren tätig. Die Experimente zur vorliegenden Dissertation wurden von Juni 1975 bis März 1976 durchgeführt.

Literatur

- /1/ Schwiesow R.L., J.Opt.Soc.Am.59,1285(1969)
- /2/ Ashkin A., Boyd G.D., Dziedzic J.M., Smith R.G., Ballmann A.A., Levinstein H.J., Nassau K., Appl.Phys.Lett.9,72(1966)
- /3/ Chen F.S., J.Appl.Phys.38,3418(1967)
- /4/ Chen F.S., J.Appl.Phys.40,3389(1969)
- /5/ Townsend R.L., LaMacchia J.T., J.Appl.Phys.41,5188(1970)
- /6/ Johnston W.D.jr., J.Appl.Phys.41,3279(1970)
- /7/ Micheron F., Bismuth G., Optics Comm.3,390(1971)
- /8/ Micheron F., Bismuth G., Rev.Sci.Inst.43,292(1972)
- /9/ Serreze H.B., Goldner R.B., Appl.Phys.Lett.22,626(1973)
- /10/ Clark M.G., DiSalvo F.J., Glass A.M., Peterson G.E., J.Chem.Phys.59,6209(1973)
- /11/ Micheron F., Mayeux C., Trotier J.C., Appl.Opt.13,784(1974)
- /12/ Staebler D.L., Phillips W., Appl.Opt.13,788(1974)
- /13/ Huignard J.P., Herriau J.P., Micheron F., Appl.Phys.Lett.26,256(1975)
- /14/ Iononv P.V., Voronov V.V., Gabrielyan V.T., Sov.Phys.Sol.State 17,728(1975)
- /15/ Tsuya H., J.Appl.Phys.46,4323(1975)
- /16/ Peterson G.E., Glass A.M., Negran T.J., Appl.Phys.Lett.19,130(1971)
- /17/ Ishida A., Mikami O., Miyazawa S., Sumi M., Appl.Phys.Lett.21,192(1972)
- /18/ Norman S.L., J.Opt.Soc.Am.62,1396(1972)
- /19/ Redfield D., Burke W.J., J.Appl.Phys.45,4566(1974)
- /20/ Bärner K., Braunstein R., Weakliem H.A., phys.stat.sol.(b)68,525(1975)
- /21/ Arsenev P.A., Baranov B.A., phys.stat.sol.(a)9, 673(1972)
- /22/ Born M., Wolf E., Principles of Optics, Kap.III,S.111, Pergamon, New York (1959)
- /23/ Montagino L., J.Opt.Soc.Am.58,1667(1968)
- /24/ Buchdahl H.A., J.Opt.Soc.Am.63,46(1972)
- /25/ Marchand E.W., J.Opt.Soc.Am.60,1(1970)
- /26/ Moore D.T., J.Opt.Soc.Am.61,886(1971)

- /27/ Rawson E.G., Herriot D.R., McKenna J., Appl.Opt.9, 753(1970)
- /28/ Marchand E.W., Appl.Opt.11, 1104(1972)
- /29/ Moore D.T., J.Opt.Soc.Am.65, 451(1975)
- /30/ McLarnon F.R., Muller R.H., Tobias C.W., J.Opt.Soc.Am.65, 1011(1975)
- /31/ Burstein E., Ushioda S., Pinczuk A., Light Scattering Spectra of Solids, Ed.G.B.Wright, Springer: Berlin, Heidelberg, New York 1969; S.43
- /32/ Claus R., Merten L., Brandmüller J., Light Scattering by Phonon-Polaritons, Springer Tracts 75(1975)
- /33/ Nippus M., J.Phys.E:Sci.Inst.7, 789(1974)
- /34/ Kaminow I.P., Johnston W.D.jr., Phys.Rev.160, 519(1967)
- /35/ Claus R., Borstel G., Wiesendanger E., Steffan L., Phys. Rev.B 6, 4878(1972); Z.Naturf.27a, 1187(1972)
- /36/ Barker A.S.jr., Loudon R., Phys.Rev.158, 433(1967)
- /37/ Cochran W., Cowley R.A., J.Phys.Chem.Sol.23, 447(1962)
- /38/ Nelson D.F., Mikulyak R.M., J.Appl.Phys.45, 3688(1974)
- /39/ Boyd G.D., Bond W.L., Carter H.L., J.Appl.Phys.38, 1941(1967)
- /40/ Schaufele R.F., Weber M.J., Phys.Rev.152, 705(1966)
- /41/ Herrington J.R., Dischler B., Räuber A., Schneider J., Sol.State Comm.12, 351(1973)
- /42/ Poplavko Yu.M., Meriakri V.V., Aleshechkin V.N., Tsykalov V.G., Ushatkin E.F., Knyazev A.S., Sov.Phys.Sol. State 15, 991(1973)
- /43/ Nassau K., Levinstein H.J., Loiacono G.M., J.Phys.Chem. Sol.27, 989(1966)
- /44/ Axe J.D., O'Kane D.F., Appl.Phys.Lett.9, 58(1966)
- /45/ Claus R., Lattice Dynamics and Intermolecular Forces, LV Corso, Academic Press Inc., New York (1975), S.470
- /46/ Kurosawa T., J.Phys.Soc.Japan 16, 1298(1961)
- /47/ Puthoff H.E., Pantell R.H., Huth B.G., Chacon M.A., J.Appl.Phys.39, 2144(1968)
- /48/ Claus R., Borstel G., Merten L., Opt.Comm.3, 17(1971)
- /49/ Mavrin B.N., Abramovich T.E., Sterin Kh.E., Sov.Phys. Sol.State 14, 2611(1972)

- /50/ Merten L., Borstel G., Z.Naturforsch.27a,1073(1972)
- /51/ Winter F.X., Claus R., Opt.Comm.6,22(1972)
- /52/ Posledovich M., Winter F.X., Borstel G., Claus R.,  
phys.stat.sol.(b) 55,711(1973)
- /53/ Rokni M., Wall L.S., Amzallag E., Chang T.S., Sol.  
State Comm.10,103(1972)
- /54/ Mavrin B.N., Sterin Kh.E., JETP-Lett.16,187(1972)
- /55/ Mavrin B.N., Abramovich T.E., Sterin Kh.E., Sov.Phys.  
Sol.State 14,1562(1972)
- /56/ Borstel G., Merten L., Z.Naturforsch 28a,1038(1973)
- /57/ Benson H.J., Mills D.L., Phys.Rev.B 1,4835(1970)
- /58/ Ushioda S., McMullen J.D., Delaney M.J., Phys.Rev.  
B 8, 4634(1973)
- /59/ Kaminow I.P., Johnston W.D.jr., Phys.Rev.168,1045(1967)
- /60/ Iha S.S., Comm.on Sol.State Phys.4,111(1974)
- /61/ Koningstein J.A., The Ramaneffekt II, Ed. Anderson A.,  
Dekker: New York (1973)
- /62/ Tominaga Y., Nakamura T., Sol.State Comm.15,1193(1974)
- /63/ Shand M.L., Ching L.Y., Burstein E., Sol.State Comm.15,  
1209(1974)
- /64/ Montgomery G.P., Giallorenzi T.G., Phys.Rev.B 8,808(1973)
- /65/ Ushioda S., McMullen J.D., Sol.State Comm.11,299(1972)
- /66/ Claus R., Rev.Sci.Inst.42,341(1971)
- /67/ Claus R., Dissertation München (1970), unveröff.
- /68/ Ahrens K.H.F., Schaak G., Unger B., J.Phys.E:Sci.Inst.8,  
659(1975)
- /69/ Claus R., Winter F.X., Ber.Bunsen Ges.79, 1034(1975)
- /70/ Nitsch W., Claus R., Z.Naturforsch.29a,1017(1974)
- /71/ Placzek G., Rayleigh-Streuung und Ramaneffekt, in Marx  
E., Handbuch der Radiologie, Leipzig 1934,Bd.VI-II
- /72/ Nippus M., J.Raman Spectrosc.6,2(1977)
- /73/ Koningstein J.A., Geusic J.E., Phys.Rev.136,A711(1964)
- /74/ Sussmann S.S., Microwave Lab.Report No.1851, Stanford  
University (1970)
- /75/ Agranovich V.M., Lalov I.I., Sov.Phys.Sol.State 13,  
859(1971)
- /76/ Agranovich V.M., Lalov I.I., Sov.Phys.JETP 34,350(1972)

- /77/ Strizhevskii V.L., Ponath G.E., Yashkir Yu.N.,  
Opt.Spectrosc.31,208(1971)
- /78/ Mitin G.G., Gorelik V.S., Kulevskii L.A., Polivanov  
Yu.N., Sushchinskii M.M., Sov.Phys.JETP 34, 350(1972)
- /79/ Mavrin B.N., Sterin Kh.E., Sov.Phys.Sol.State 16,  
1227(1975)
- /80/ Obukhovskii V.V., Ponath H., Strizhevskii V.L., phys.  
stat.sol.41,837,847(1970)
- /81/ Penna A.F., Chaves A., Andrade P.daR., Porto S.P.S.,  
Phys.Rev.813,4907(1976)
- /82/ Hopfield J.J., Phys.Rev.112,1555(1958)
- /83/ Klyshko D.N., Krindach D.P., Sov.Phys.JETP 27,371(1968)
- /84/ Klyshko D.N., Penin A.N., Polkovnikov B.F., JETP-Lett.  
11,5(1970)
- /85/ Klyshko D.N., Krindach D.P., Opt.Spectrosc.26,532(1969)
- /86/ Giallorenzi T.G., Tang C.L., Phys.Rev.184,353(1969)
- /87/ Krindach D.P., Krol L.M., Opt.Spectrosc.28,73(1971)
- /88/ Claus R., Borstel G., Merten L., Opt.Comm.3,17(1971)
- /89/ Optical Industry & Systems Directory, Opt.Publish.Co.,  
Pittsfield, Mass., E-82(1975)
- /90/ Borstel G., private Mitteilung
- /91/ Strizhevskii V.L., Yashkir Yu.N., Ponath H.E., phys.  
stat.sol.(b)69,673(1975)
- /92/ Kneipp K.D., Ponath H., Strizhevskii V.L., Yashkir Yu.N.,  
JETP-Lett.18,50(1973)
- /93/ Lamprecht G., Merten L., phys.stat.sol.(b)55,33(1973)
- /94/ Merten L., phys.stat.sol.(b)55, K143(1973)
- /95/ Sindeev Yu.G., Granovskii V.G., Opt.Spectrosc.38,210(1975)
- /96/ Landau L.D., Lifschitz E.M., Lehrbuch der theoretischen  
Physik, Berlin: Akademie Verlag (1971), Bd.VIII,§11
- /97/ Huang K., Nature 167,779(1951), Proc.Roy.Soc.A208,  
352(1951)
- /98/ Brandmüller J., Moser H., Einführung in die Ramanspektro-  
skopie, Darmstadt (1962)
- /99/ Loudon R., Proc.Phys.Soc.82,393(1963)
- /100/ Bjorkholm J.E., IEEE-J.Quantum Electron.QE-4,970(1968)
- /101/ Miller R.C., Savage A., Appl.Phys.Lett.9,169(1966)

- /102/ Turner E.H., Appl.Phys.Lett.8,303(1966)
- /103/ Hulme K.F., Davies P.H., Cound V.M., J.Phys.C2,855(1969)
- /104/ Miller R.C., Nordland W.A., Appl.Phys.Lett.16,174(1970)
- /105/ Johnston W.D.jr., Phys.Rev.B 1,3494(1970)
- /106/ Bartsch H.-J., Mathematische Formeln, Leipzig 1971
- /107/ Scott J.F., Ushioda S., Light Scattering Spectra of Solids, Wright G.B.(Ed.), New York: Springer (1969), p.57
- /108/ Holz L., Kneipp K., Lau A., Werncke W., phys.stat.sol. (a) 36, K5(1976)
- /109/ Levinson I.B., Maksimov I.L., JETP-Lett.23,1(1976)
- /110/ Lerner P., Legras C., Dumas J.P., J.Cryst.Growth 3, 231(1968)
- /111/ Peterson G.E., Carruthers J.R., J.Solid State Chem.1, 98(1969)
- /112/ Carruthers J.R., Peterson G.E., Grasso M., Bridenbaugh P.M., J.Appl.Phys.42, 1846(1971)
- /113/ Smith R.T., Welsh F.S., J.Appl.Phys.42,2219(71)
- /114/ Onuki K., Uchida N., Saku T., J.Opt.Soc.Am.62,1030(1972)
- /115/ Nippus M., wird veröffentlicht
- /116/ Stoltzius von Stoltzenberg: Chymisches Lustgärtlein. In Verlegung Lucae Iennis 1624, Franckfurt.
- /117/ Nippus M., Z.Naturforsch.31a,231(1976)

## ANHANG

Datensammlung physikalischer Eigenschaften von  $\text{LiNbO}_3$ 

Aus Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik, Neue Serie, K.H.Hellwege (Ed.) Gruppe III, Band 3, S.92ff, Springer: Berlin, Heidelberg, New York (1969). Neuere Daten entsprechend Zitaten.

Ramandaten aus dieser Arbeit auf Seite A9 und A10 !

Nr. 3A-1  $\text{LiNbO}_3$ , Lithium niobate

1a Ferroelectricity in  $\text{LiNbO}_3$  was first reported by MATTHIAS and REMEIKA in 1949.

b	phase	II	I
	state	F	P
	crystal system	trigonal	trigonal
	space group	$R\bar{3}c-C_{3v}^6$ b)	$R\bar{3}c-D_{3d}^5$ a)

$\theta_f$  (1210  $\pm$  10) °C

$T_{\text{melt}} = 1253$  °C.

$\rho = 4.640 \cdot 10^3$  kg m<sup>-3</sup> at 4 °C.

$P_s \parallel [001]$  of hexagonal unit cell.

Lattice parameters at 23 °C:  $a_{\text{hex}} = 5.1483$  Å,  $c_{\text{hex}} = 13.863$  Å,  $Z = 6$ .

( $a_{\text{rh}} = 5.4944$  Å,  $\alpha = 55^\circ 52'$ ,  $Z = 2$ ).

Transparent, light yellow. (Color can be removed by heat treatment in oxygen atmosphere.)

2a Nr. 3A-1  $\text{LiNbO}_3$ , continued  
Crystal growth: Pulling method. /110/111/112/

Phase diagram: Fig. 765.

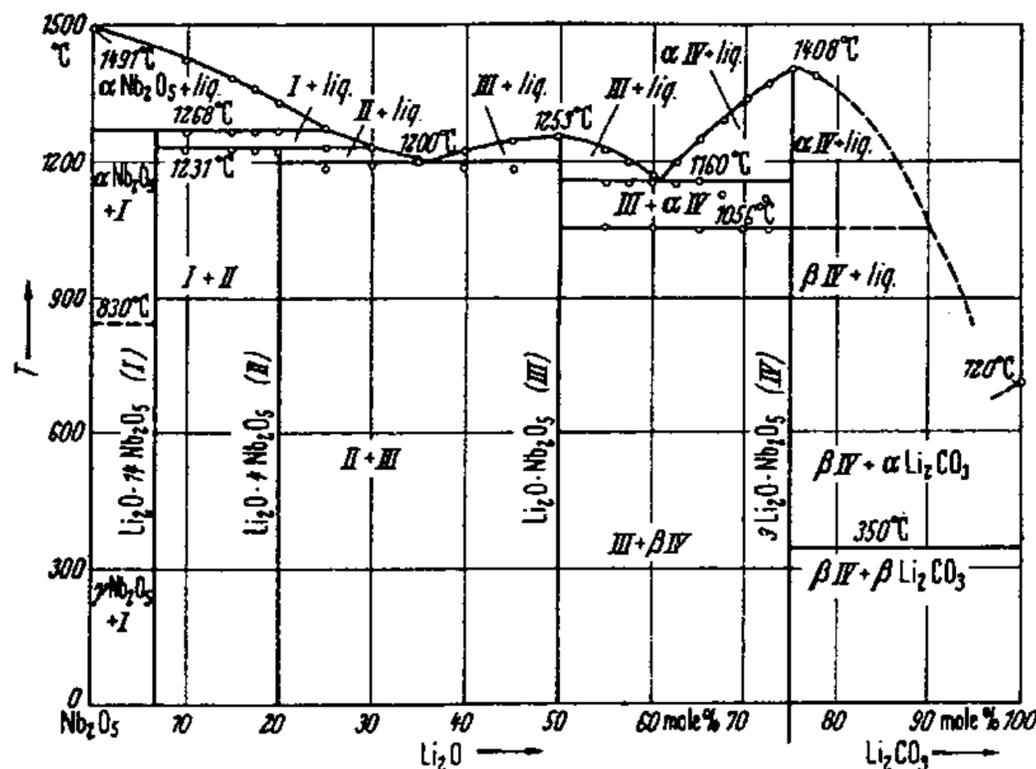


Fig. 765. Phase diagram of  $\text{Li}_2\text{O}$  (or  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) -  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  system [58R2].

3 | Crystal structure:  $Z = 6$  in hexagonal unit cell;  $Z = 2$  in rhombohedral unit cell.  
Tab. 82, 83, 84; Fig. 766, 767, 768.

Tab. 82.  $\text{LiNbO}_3$ . Atomic positions and isotropic temperature factor  $B$  at 24 °C [66A2]

Atom	$x$	$y$	$z$	$B$ $\text{Å}^2$
Nb	0	0	0	$0.50 \pm 1$
O	$0.0492 \pm 4$	$0.3446 \pm 5$	$0.0647 \pm 4$	$0.43 \pm 2$
Li	0	0	$0.2829 \pm 23$	$0.94 \pm 32$

Tab. 83.  $\text{LiNbO}_3$ . Interatomic distances and angles at 24 °C [66A2]

	Å	Å	deg	deg		
Nb-Nb	$3.765 \pm 0$	O-O	$2.719 \pm 4$	O-Nb-O	$80.1 \pm 2$	
Li-Li	$3.765 \pm 0$		$2.801 \pm 1$		$88.7 \pm 1$	
Nb-O	$1.889 \pm 3$		$2.840 \pm 1$		$90.3 \pm 1$	
	$2.112 \pm 4$		$2.879 \pm 4$		$99.3 \pm 2$	
			$3.042 \pm 2$	Average	$89.6$	
			$3.362 \pm 4$		Average	$88.6$
Nb-Li	$3.010 \pm 31$	Li-O	$2.068 \pm 11$			
	$3.054 \pm 7$		$2.238 \pm 23$			
	$3.381 \pm 15$					
	$3.922 \pm 31$					

Tab. 84.  $\text{LiNbO}_3$ . Variation of parameters with temperature [66A1]. Parameters see Tab. 82

$T$	24	250	500	°C
$B(\text{Nb})$	$-0.78 \pm 15$	$-0.74 \pm 14$	$-0.19 \pm 10$	$\text{Å}^2$
$z(\text{Li})$	$0.2677 \pm 112$	$0.2752 \pm 68$	$0.2758 \pm 37$	
$B(\text{Li})$	$1.12 \pm 2.48$	$0.14 \pm 1.92$	$-0.46 \pm 1.06$	$\text{Å}^2$
$x(\text{O})$	$0.0437 \pm 69$	$0.0398 \pm 67$	$0.0518 \pm 46$	
$y(\text{O})$	$0.3309 \pm 82$	$0.3238 \pm 89$	$0.3318 \pm 65$	
$z(\text{O})$	$0.0636 \pm 12$	$0.0656 \pm 15$	$0.0665 \pm 10$	
$B(\text{O})$	$-1.07 \pm 56$	$-0.59 \pm 54$	$0.04 \pm 34$	$\text{Å}^2$
$T$	750	1000	1200	°C
$B(\text{Nb})$	$-0.10 \pm 24$	$0.39 \pm 24$	$0.77 \pm 36$	$\text{Å}^2$
$z(\text{Li})$	$0.2803 \pm 63$	$0.2798 \pm 38$	*	
$B(\text{Li})$	$-2.10 \pm 2.12$	$-4.51 \pm 1.21$	*	$\text{Å}^2$
$x(\text{O})$	$0.0415 \pm 113$	$0.0549 \pm 123$	$0.0634 \pm 201$	
$y(\text{O})$	$0.3073 \pm 188$	$0.3253 \pm 198$	$0.3375 \pm 315$	
$z(\text{O})$	$0.0683 \pm 24$	$0.0677 \pm 23$	$0.0702 \pm 57$	
$B(\text{O})$	$0.28 \pm 79$	$0.09 \pm 88$	$1.26 \pm 1.19$	$\text{Å}^2$

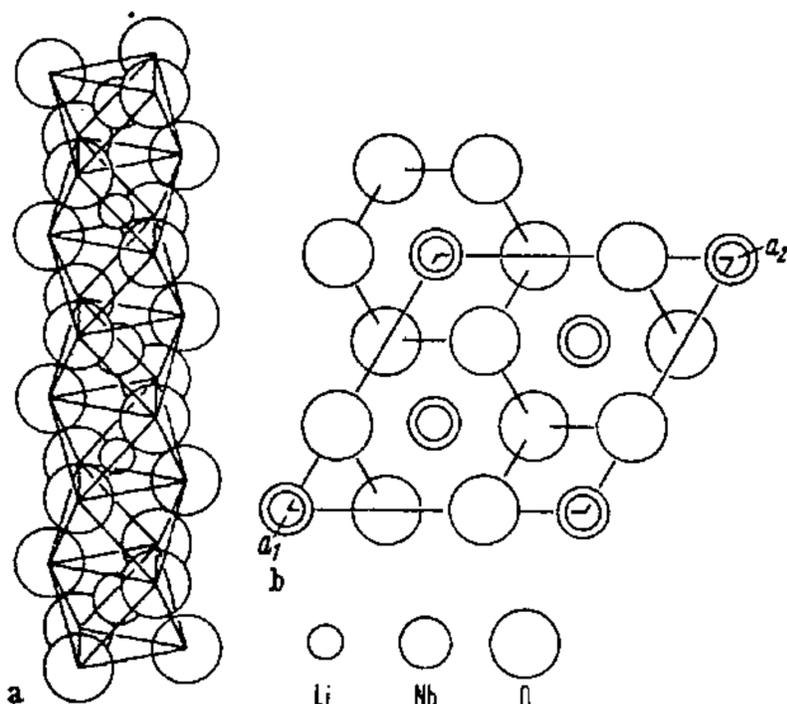


Fig. 766.  $\text{LiNbO}_3$ . (a) Sequence of distorted octahedra along the polar  $c$ -axis. (b) Idealized contents of one unit cell, view along  $c$ -axis [66A2].

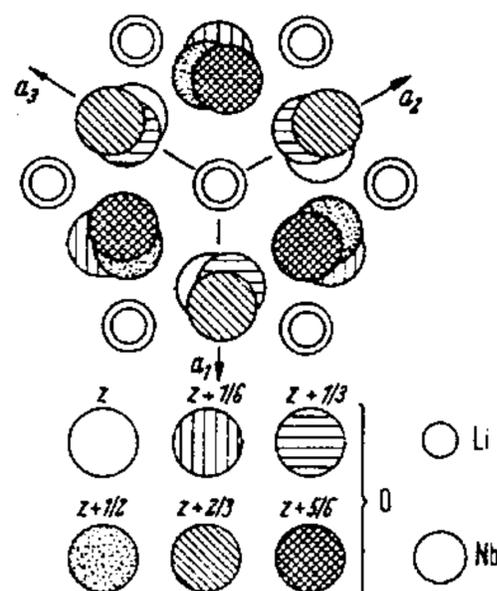


Fig. 767.  $\text{LiNbO}_3$ . Arrangement of O about Li and Nb viewed along hexagonal  $c$ -axis [66A2].

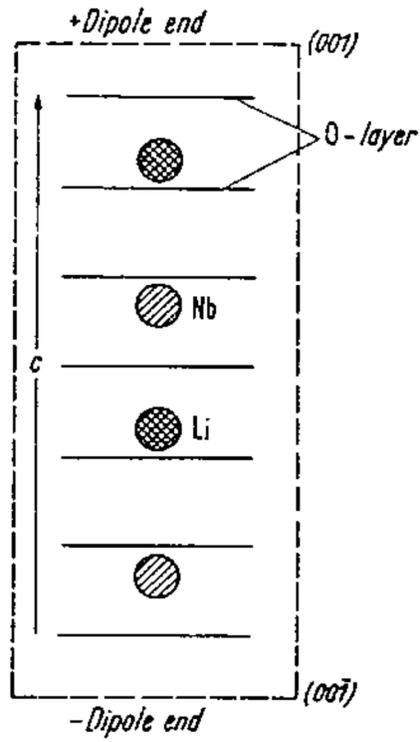


Fig. 768.  $\text{LiNbO}_3$ . Oxygen layers and cations in ferroelectric phase. A full period along  $c$  is shown. The broken line represents the outlines of a macroscopic crystal  $(001)$  and  $(00\bar{1})$  being indicated [66A2].

/113/

Thermal expansion

$\alpha_{11}^{(1)}$	$0.154 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$
$\alpha_{33}^{(1)}$	0.075
$\alpha_{11}^{(2)}$	$0.053 \times 10^{-7}/(^\circ\text{C})^2$
$\alpha_{33}^{(2)}$	-0.077

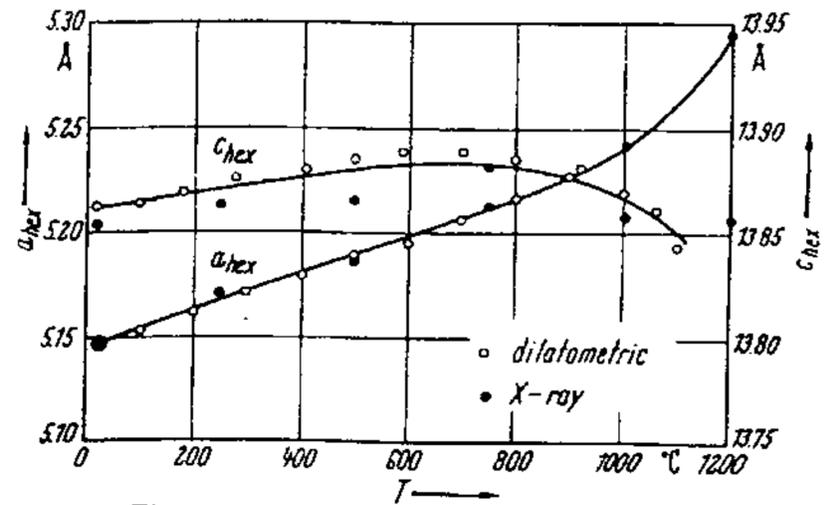


Fig. 769.  $\text{LiNbO}_3$ .  $a_{\text{hex}}, c_{\text{hex}}$  vs.  $T$  [66A1].

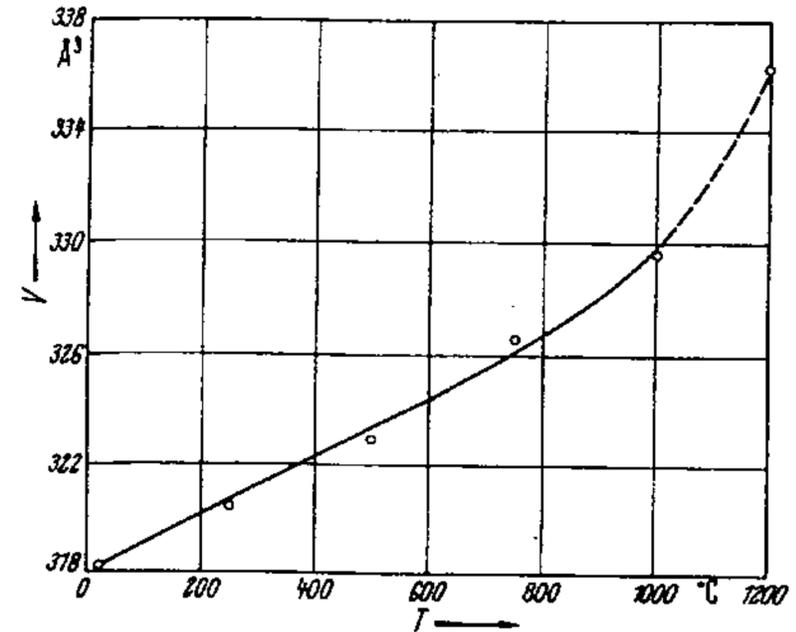
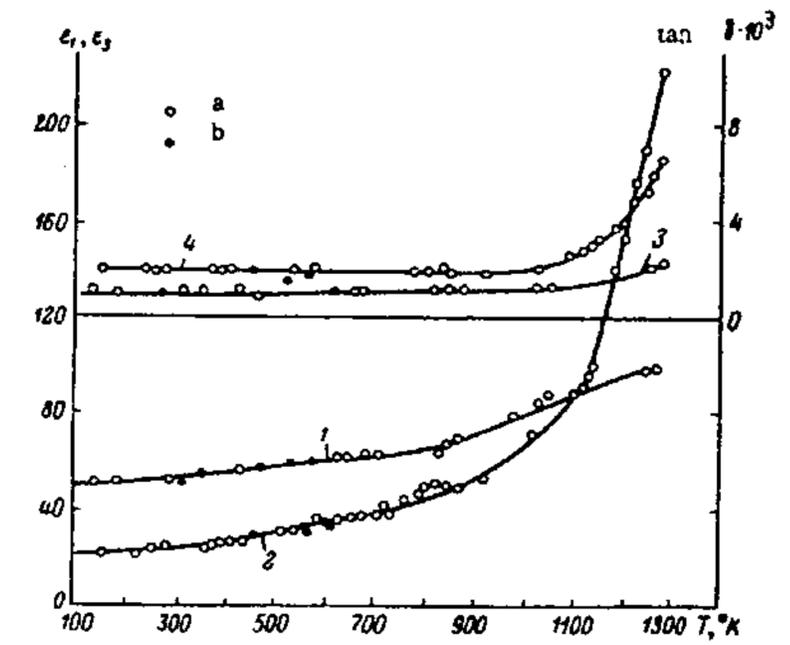


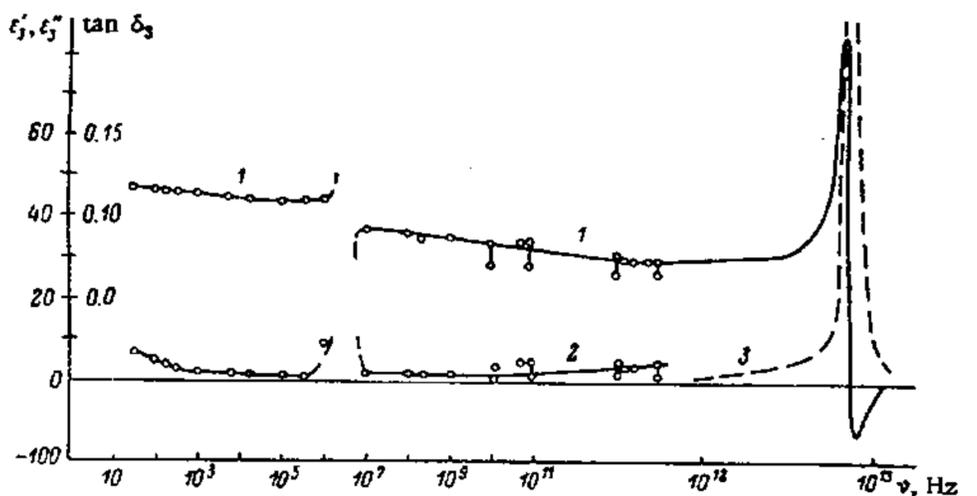
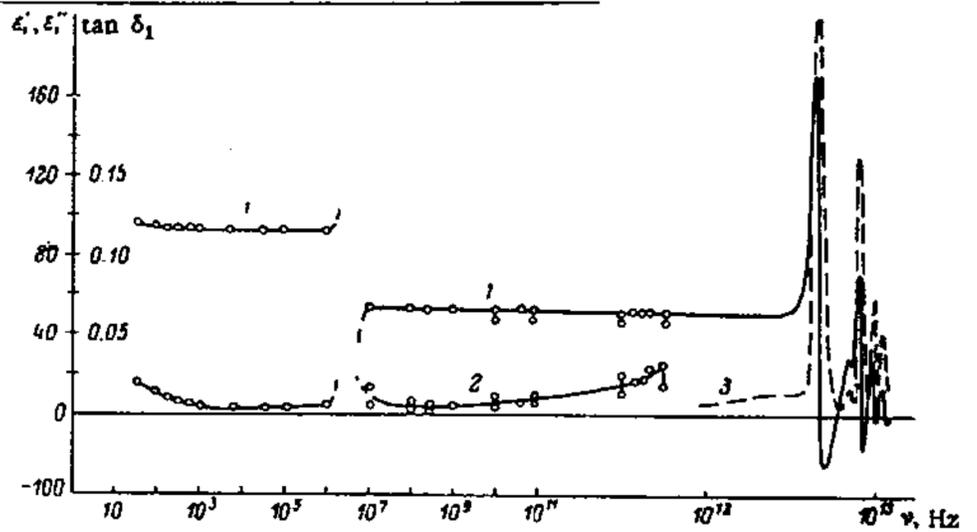
Fig. 770.  $\text{LiNbO}_3$ .  $V$  vs.  $T$  [66A1].  $V$ : volume of hexagonal unit cell.

4	Thermal expansion: Fig. 769, 770;
5a	Dielectric constant:



Temperature dependences of  $\epsilon_1$  (1),  $\epsilon_3$  (2),  $\tan \delta_1$  (3), and  $\tan \delta_3$  (4) recorded at frequencies of 38 (a) and 80 (b) GHz.

/42/



Frequency dependences of the permittivity and loss-angle tangent of a lithium niobate single crystal: 1)  $\epsilon'$ ; 2)  $\tan \delta$ ; 3)  $\epsilon''$ ; here,  $\epsilon'_{\text{imax}} = 235$  and  $\epsilon''_{\text{smax}} = 155$ .

/42/

- c Spontaneous polarization:  $P_s = 50 \cdot 10^{-2} \text{ C m}^{-2}$  at RT. Fig. 772.

---

- 7a Piezoelectricity: Tab. A5, Fig. 773.

---

- 8a Elastic properties: Fig. 774.  
 Propagation of acoustic waves: Fig. 775, 776.  
 Propagation velocity  $v$  along the trigonal axis:  $v = 7430 \text{ m sec}^{-1}$  for longitudinal wave,  $v = 3714 \text{ m sec}^{-1}$  for transverse wave.

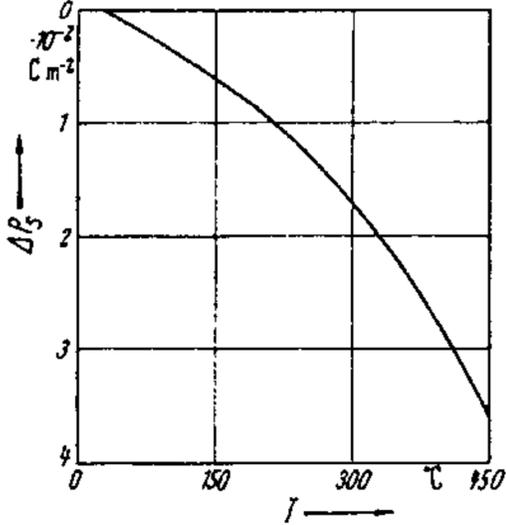


Fig. 772.  $\text{LiNbO}_3$ .  $\Delta P_s$  vs.  $T$  [66S6].  
 $\Delta P_s = P_s$  (at 298 °K) -  $P_s$  (at  $T$  °K).

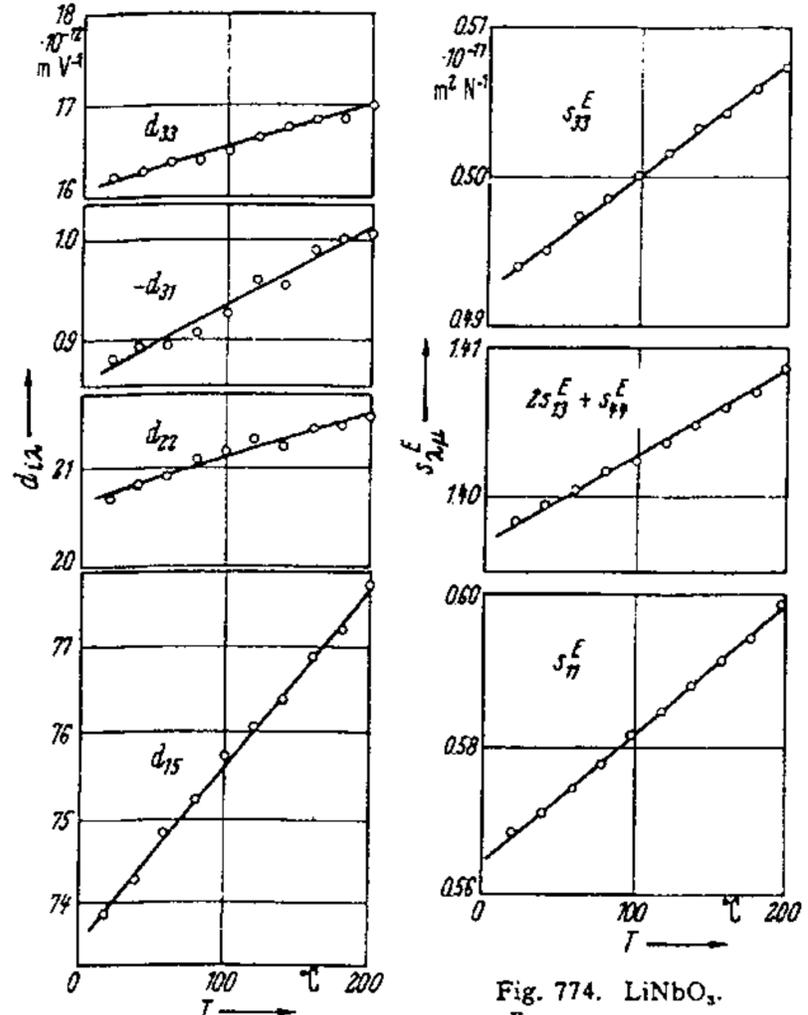


Fig. 773.  $\text{LiNbO}_3$ .  $d_{1\lambda}$  vs.  $T$  [67Y1].

Fig. 774.  $\text{LiNbO}_3$ .  $s_{\lambda\mu}^E$  vs.  $T$  [67Y1].

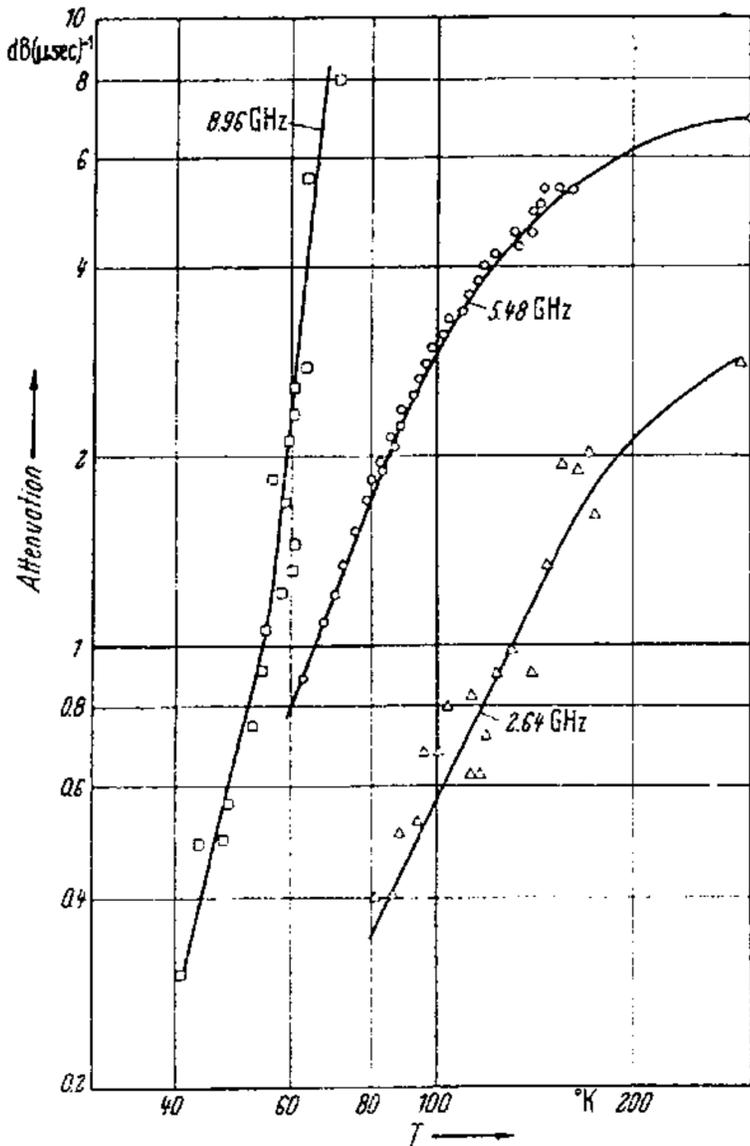


Fig. 775.  $\text{LiNbO}_3$ . Attenuation of longitudinal acoustic waves propagating along the  $c$  axis vs.  $T$ . Parameter  $f$ . (In plotting these curves, the absolute attenuation at 2 °K has been set equal to zero.) [66G4].

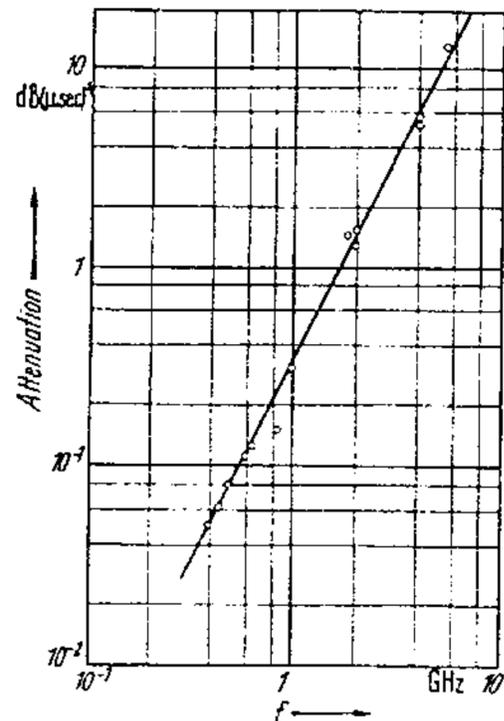


Fig. 776.  $\text{LiNbO}_3$ . Acoustic longitudinal wave attenuation vs.  $f$  at RT [66W6].

## ELASTIC

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{14} & C_{66} \end{pmatrix}$$

$$\text{NOTE: } C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$$

## DIELECTRIC

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix}$$

Electroacoustical constants for lithium niobate. /113/

	Absolute quantities			Normalized temperature coeff	
	Present work	Warner <i>et al.</i> <sup>a</sup>	Yamada <i>et al.</i> (20°) <sup>b</sup>	Present work	Yamada <i>et al.</i> <sup>b</sup>
Constant electric field elastic stiffnesses	( $\times 10^{11}$ N/m <sup>2</sup> )	( $\times 10^{11}$ N/m <sup>2</sup> )			
$C_{11}^E$	2.030	2.03		-1.74	
$C_{12}^E$	0.573	0.53		-2.52	
$C_{13}^E$	0.752	0.75		-1.59	
$C_{14}^E$	0.085	0.09		-2.14	
$C_{33}^E$	2.424	2.45		-1.53	
$C_{44}^E$	0.595	0.60		-2.04	
$C_{66}^E$	0.728	0.75		-1.43	
Constant electric field elastic compliances	( $\times 10^{-12}$ m <sup>2</sup> /N)	( $\times 10^{-12}$ m <sup>2</sup> /N)	( $\times 10^{-12}$ m <sup>2</sup> /N)	( $\times 10^{-4}$ /°C)	( $\times 10^{-4}$ /°C)
$S_{11}^E$	5.831	5.78	5.64	1.66	1.5
$S_{12}^E$	-1.150	-1.01	...	0.28	...
$S_{13}^E$	-1.452	-1.47	...	1.94	...
$S_{14}^E$	-1.000	-1.02	-0.84	1.33	...
$S_{22}^E$	5.026	5.02	4.94	1.60	1.5
$S_{44}^E$	17.10	17.0	...	2.05	...
$S_{66}^E$	13.96	13.6	...	1.43	...
Piezoelectric stress constants	(C/m <sup>2</sup> )	(C/m <sup>2</sup> )			
$e_{15}$	3.76	3.7		1.47	
$e_{22}$	2.43	2.5		0.79	
$e_{31}$	0.23	0.2		2.21	
$e_{33}$	1.33	1.3		8.87	
Piezoelectric strain constants	( $\times 10^{-11}$ C/N)	( $\times 10^{-11}$ C/N)	( $\times 10^{-11}$ C/N)		
$d_{15}$	6.92	6.8	7.4	3.45	2.8
$d_{22}$	2.08	2.1	2.1	2.34	2.4
$d_{31}$	-0.085	-0.1	-0.087	19.1	11.
$d_{33}$	0.60	0.6	1.6	11.3	2.9
Dielectric permittivity constants	( $\times 10^{-9}$ F/m)	( $\times 10^{-9}$ F/m)			
$\epsilon_{11}^S$	0.392	0.390		3.23	
$\epsilon_{33}^S$	0.247	0.257		6.27	
$\epsilon_{11}^T$	0.754	0.745		3.82	...
$\epsilon_{33}^T$	0.254	0.266		6.71	...

## PIEZOELECTRIC

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & -e_{22} \\ -e_{22} & e_{22} & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

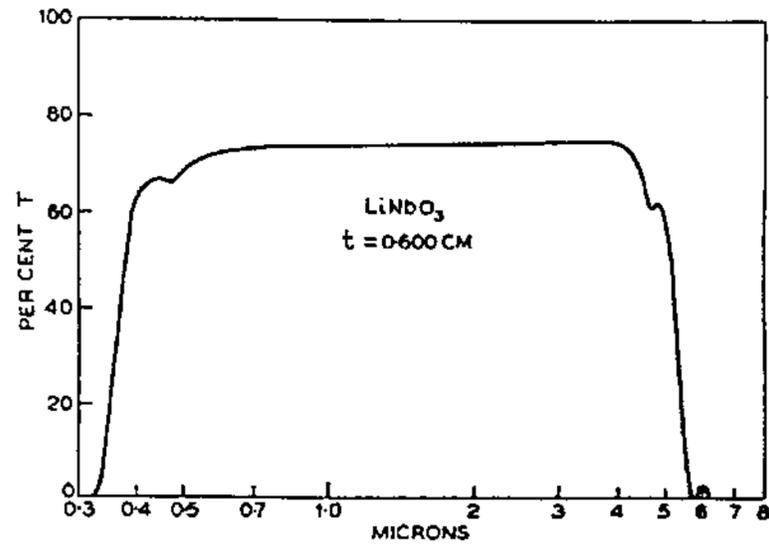
Refractive index of  $\text{LiNbO}_3$  /39/

$\lambda$ microns	$\nu = 1/\lambda$ microns <sup>-1</sup>	$T = 25^\circ\text{C}$		$T = 80^\circ\text{C}$	
		$n_e$	$n_o$	$n_e$	$n_o$
0.42	2.3810	2.3038	2.4144	2.3090	2.4170
0.45	2.2222	2.2765	2.3814	2.2814	2.3836
0.50	2.0000	2.2446	2.3444	2.2498	2.3462
0.55	1.8182	2.2241	2.3188	2.2276	2.3199
0.60	1.6667	2.2083	2.3002	2.2118	2.3013
0.65	1.5385	2.1964	2.2862	2.1993	2.2865
0.70	1.4286	2.1874	2.2756	2.1900	2.2758
0.80	1.2500	2.1741	2.2598	2.1766	2.2600
0.90	1.1111	2.1647	2.2487	2.1671	2.2490
1.00	1.0000	2.1580	2.2407	2.1601	2.2407
1.20	0.8333	2.1481	2.2291	2.1503	2.2293
1.40	0.7143	2.1410	2.2208	2.1426	2.2208
1.60	0.6250	2.1351	2.2139	2.1372	2.2138
1.80	0.5556	2.1297	2.2074	2.1318	2.2074
2.00	0.5000	2.1244	2.2015	2.1265	2.2011
2.20	0.4545	2.1187	2.1948	2.1211	2.1947
2.40	0.4167	2.1138	2.1882	2.1156	2.1881
2.60	0.3846	2.1080	2.1814	2.1099	2.1812
2.80	0.3571	2.1020	2.1741	2.1037	2.1738
3.00	0.3333	2.0955	2.1663	2.0972	2.1660
3.20	0.3125	2.0886	2.1580	2.0903	2.1577
3.40	0.2941	2.0814	2.1493	2.0830	2.1490
3.60	0.2778	2.0735	2.1398	2.0746	2.1396
3.80	0.2632	2.0652	2.1299	2.0669	2.1298
4.00	0.2500	2.0564	2.1193	2.0582	2.1193

The ordinary ( $n_o$ ) and extraordinary ( $n_e$ ) refractive indices of congruent  $\text{LiNbO}_3$  for  $24.5^\circ\text{C}$  are given for 30 wavelengths ( $\lambda$ ) measured in microns. Individual values are believed accurate to  $\pm 0.0002$ .

/38/

$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	$n_o$	$n_e$
0.40463	2.4317	2.3260
0.43584	2.3928	2.2932
0.46782	2.3634	2.2683
0.47999	2.3541	2.2605
0.50858	2.3356	2.2448
0.54607	2.3165	2.2285
0.57696	2.3040	2.2178
0.57897	2.3032	2.2171
0.58756	2.3002	2.2147
0.64385	2.2835	2.2002
0.66782	2.2778	2.1953
0.70652	2.2699	2.1886
0.80926	2.2541	2.1749
0.87168	2.2471	2.1688
0.93564	2.2412	2.1639
0.95998	2.2393	2.1622
1.0140	2.2351	2.1584
1.09214	2.2304	2.1545
1.15392	2.2271	2.1517
1.15794	2.2269	2.1515
1.28770	2.2211	2.1464
1.43997	2.2151	2.1413
1.63821	2.2083	2.1356
1.91125	2.1994	2.1280
2.18428	2.1912	2.1211
2.39995	2.1840	2.1151
2.61504	2.1765	2.1087
2.73035	2.1724	2.1053
2.89733	2.1657	2.0999
3.05148	2.1594	2.0946



/43/ Optical transmission curve of LiNbO<sub>3</sub>.

Elektrooptische Koeffizienten

$r_{33}$	$10^{-10}$ cm/V	/102/ +30,8	/114/ +34,0 ± 2,5
$r_{13}$		+ 8,6	+10,9 ± 1
$r_{51} = r_{42}$		+28	
$r_{22}$		+ 3,4	

Second Harmonic Generation (SHG) Koeffizienten /101/

$d_{33}$	$10^{-10}$ cm/V	- 4,3
$d_{13}$		- 6,25
$d_{42}$		- 6,75
$d_{22}$		+ 3,3

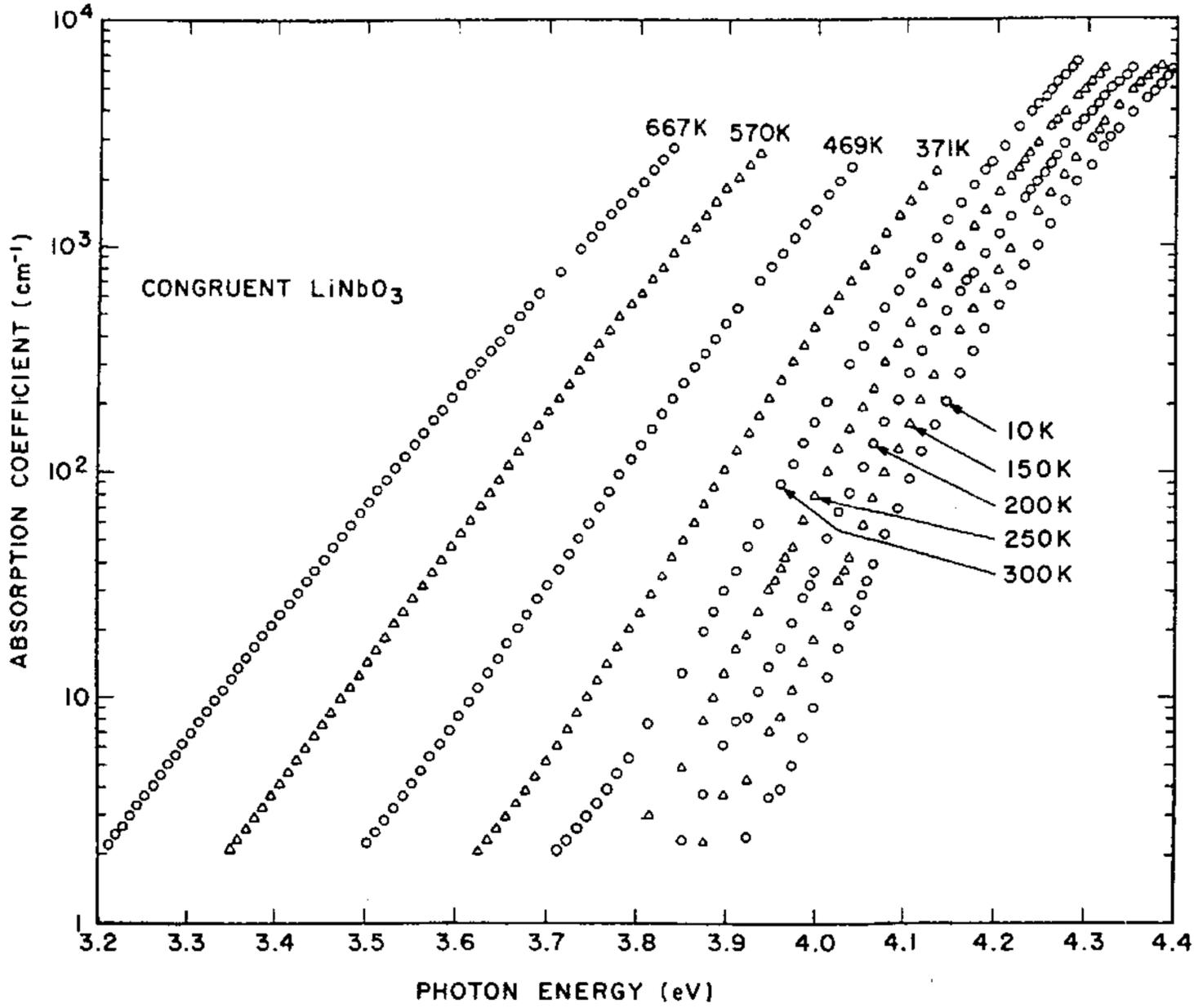


FIG. 1. Absorption edge of congruent  $\text{LiNbO}_3$  at a number of temperatures. Each curve is a composite of data taken on five samples of different thicknesses. [19]

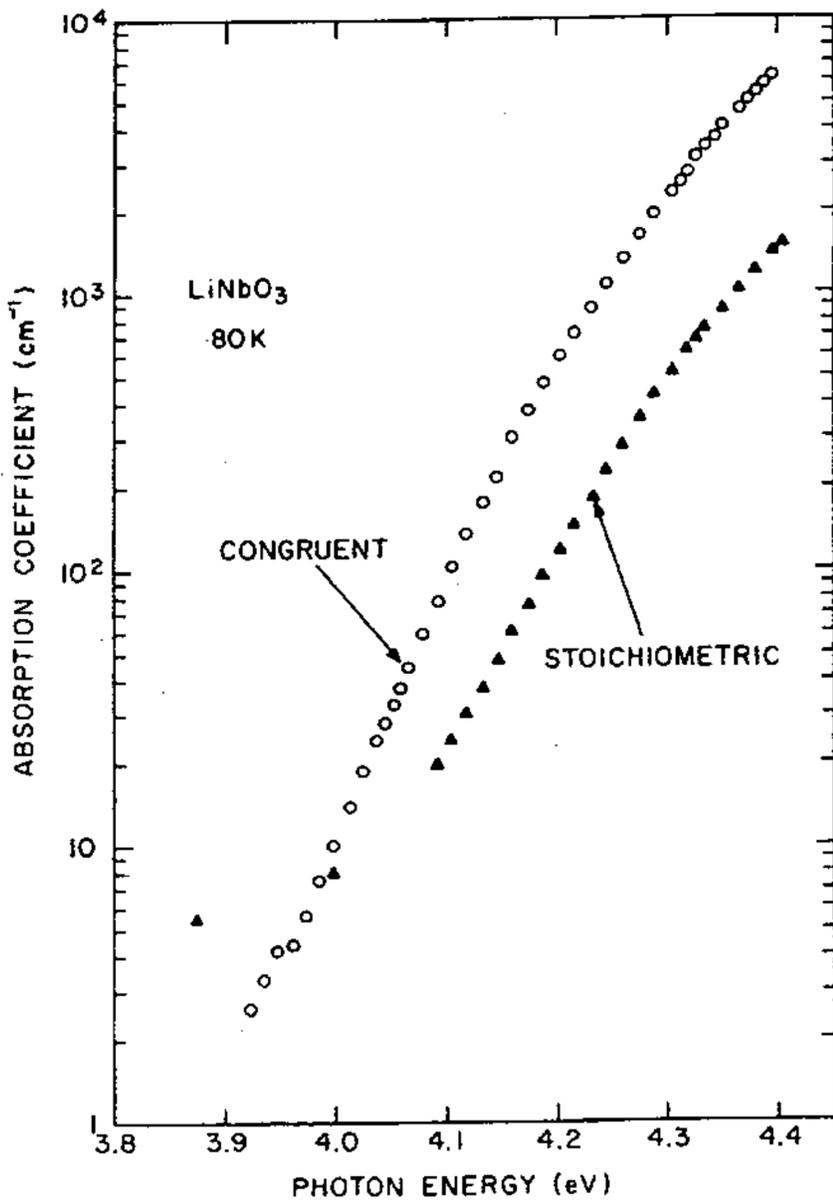


FIG. 3. Comparison of the absorption edges of congruent and stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  at 80 K. The tendency to flatten at the lower end of the stoichiometric curve is not an intrinsic effect. [19]

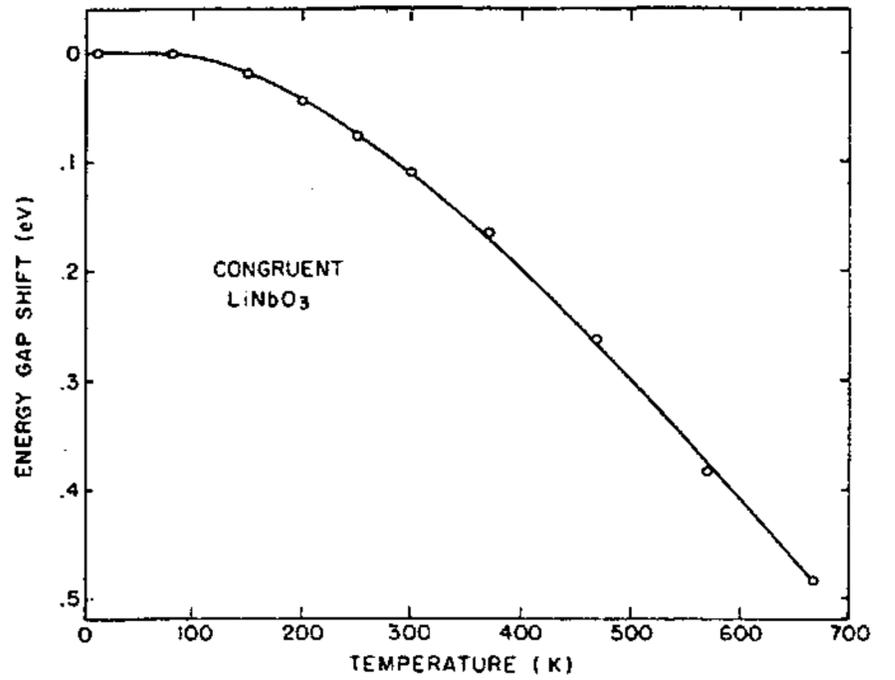


FIG. 2. Relative energy gap as a function of temperature for congruent  $\text{LiNbO}_3$  (taken from Fig. 1 at  $\alpha = 2000 \text{ cm}^{-1}$ ). [19]

$$A_1\text{-Rassen} \quad \epsilon_{011} = \epsilon_{\infty 11} + \sum_{j=1}^4 S_j = 4,49 + 20,2 = 24,7$$

Laufind. j	Frequenz 300, 80K $\text{cm}^{-1}$	Halbw.Breite 300, 80K $\text{cm}^{-1}$	Eff. Ramantensor- element, 300K (zz);(xx)(yy)	Bose-Einstein- Koeffizient 300, 80K	Modenstärke $S_j$	$\text{sig } a_{zz}^{(j)}$	$\Delta r_{33}$ $10^{-10} \text{cm/V}$
1 T	253	26	1,00	1,42	16,94	-	15,8
1 L	274	18	0,00	1,37	294	-	
2 T	275	12	0,45	1,37		-	
2 L	333	12	0,00	1,25	0,66	-	0,5
3 T	333	11	0,15	1,25		±	0,0
3 L	431	18	0,00	1,14	0,00		
4 T	632	24	0,88	1,05		-	
4 L	873	26	0,00	1,02	2,60		8,54

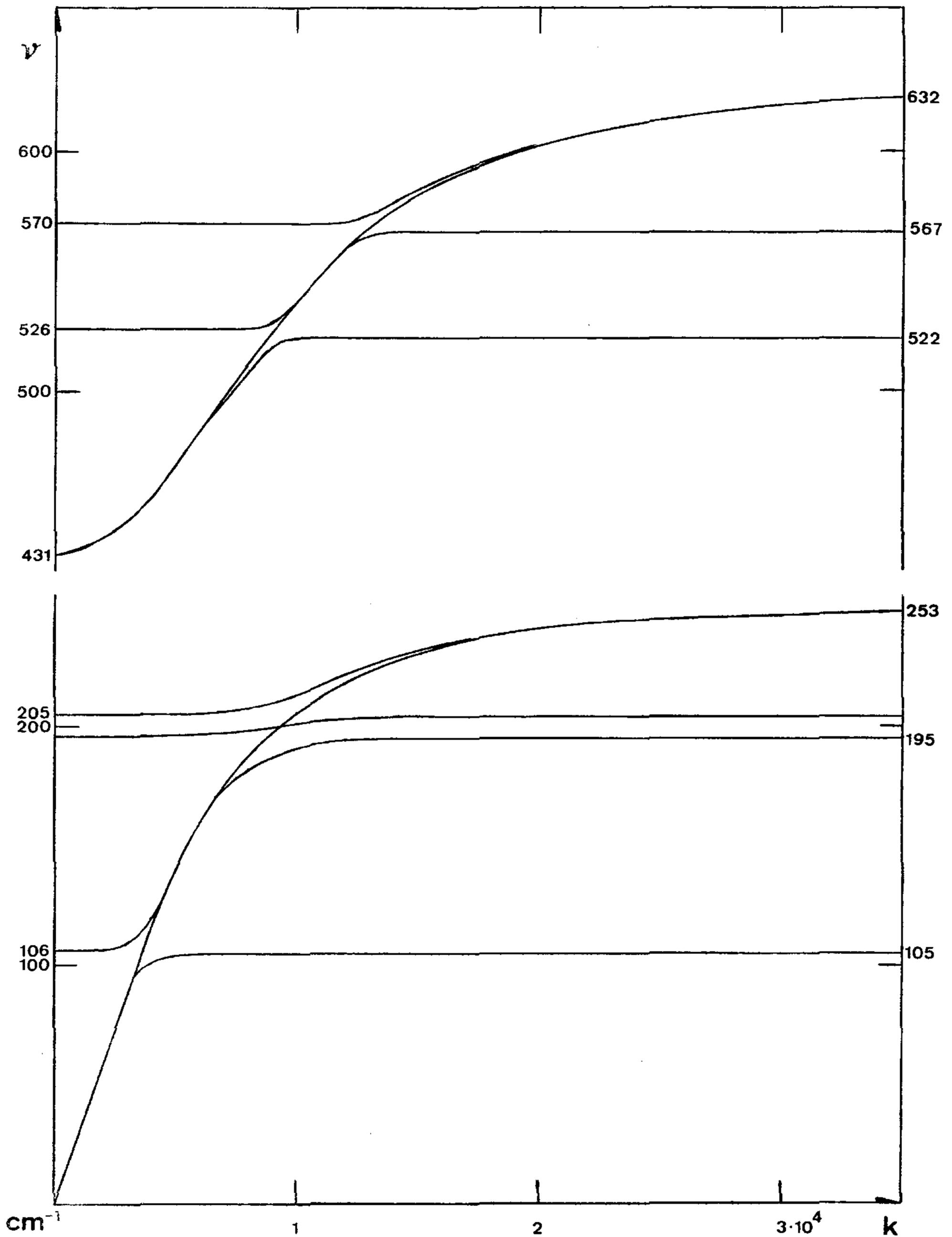
Zusätzliche Resonanzfrequenzen:

$\nu_A$	105	mit Modenstärke	0,54(S) bzw. 22( $B^{12}$ )
$\nu_B$	{195		0,52
	{204		0,50
$\nu_C$	{522		0,003
	{525		0,003
$\nu_D$	{567		0,005
	{569		0,005

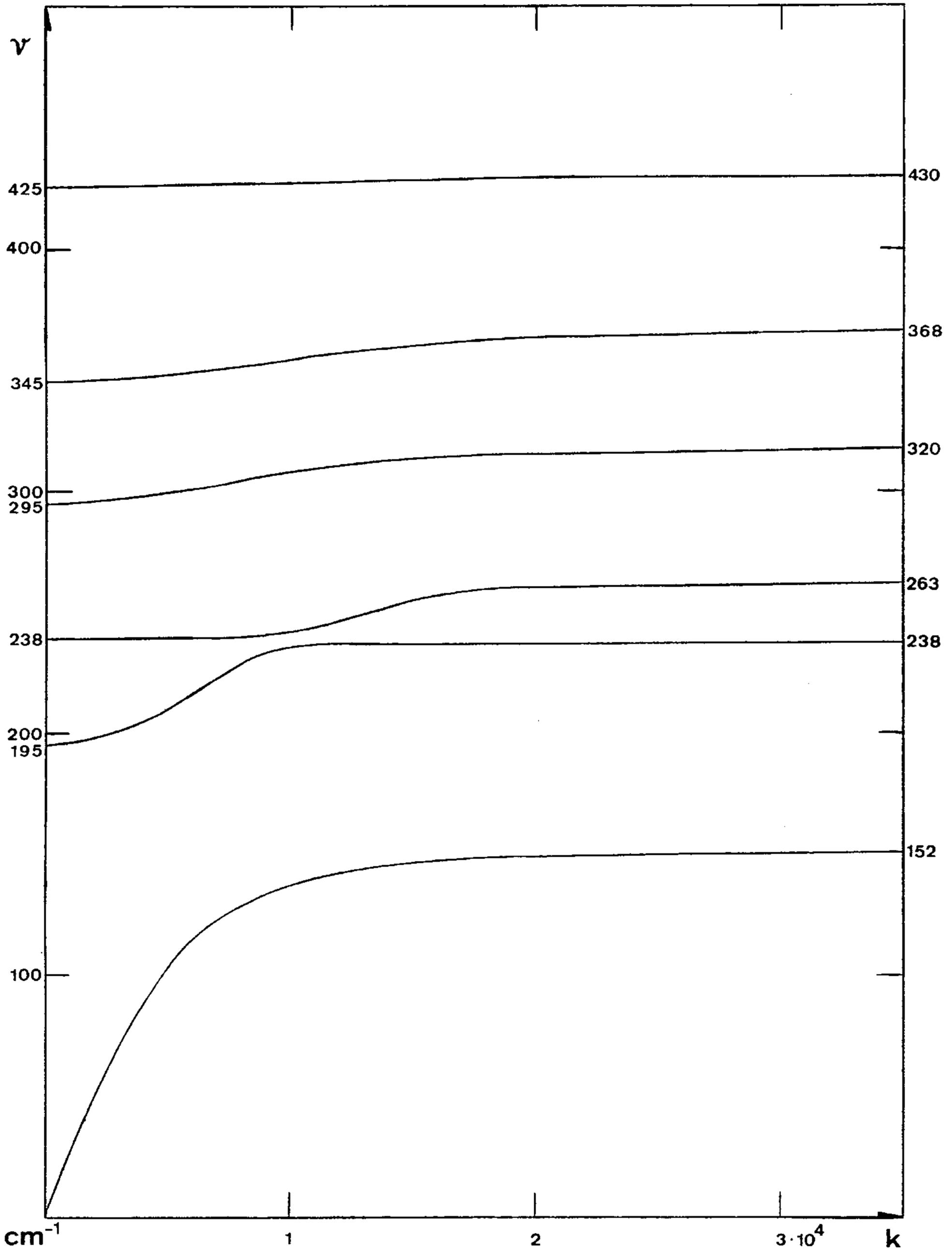
$$\epsilon_{0L} = \epsilon_{\infty L} + \sum_j^9 S_j = 4,75 + 35,74 = 40,5$$

Laufind. j Nr.	Frequenz 300, 80K cm <sup>-1</sup>	Halbw.Breite 300, 80K cm <sup>-1</sup>	Eff. Ramantensor- element, 300K (xx)(xy), (xz)	Bose-Einstein- koeffizient 300, 80K	Modenstärke S <sub>j</sub> 8 <sub>j</sub> cm <sup>-1</sup>	sig a <sub>42</sub> <sup>(j)</sup>	Δ r <sub>42</sub> 10 <sup>-10</sup> cm/V
T 1	152 195	12 12	0,16 0,07	1,93 1,65	20,57 194	-	13,41 <sup>c</sup>
T 2	238 238,5	11 12	0,11 0,08	1,47 1,47	0,18 29	-	2,06 <sup>c</sup>
T 3	263 295	13 14	0,07 0,13	1,39 1,32	6,78 195	-	2,29 <sup>c</sup>
T 4	320 345	15 11	0,08 0,00	1,27 1,24	2,65 147	-	1,84 <sup>c</sup>
T 5	368 425	22 16	0,11 0,18	1,21 1,15	2,51 164	-	1,79 <sup>c</sup>
T 6	430 462	12 26 <sup>b</sup>	0,11 0,00	1,15 1,13	0,152 47	-	0,31 <sup>c</sup>
T 7	578 660	22 26 <sup>b</sup>	0,21 0,00	1,07 1,04	2,89 277	-	2,84 <sup>c</sup>
T 8	660 840 <sup>a</sup>	30 <sup>a</sup> 26 <sup>b</sup>	0,00 0,00	1,04 1,02	0,00 0	±	0
T 9	840 <sup>a</sup> 878	30 <sup>a</sup> 24	0,00 0,14	1,02 1,02	0,00 0	±	0

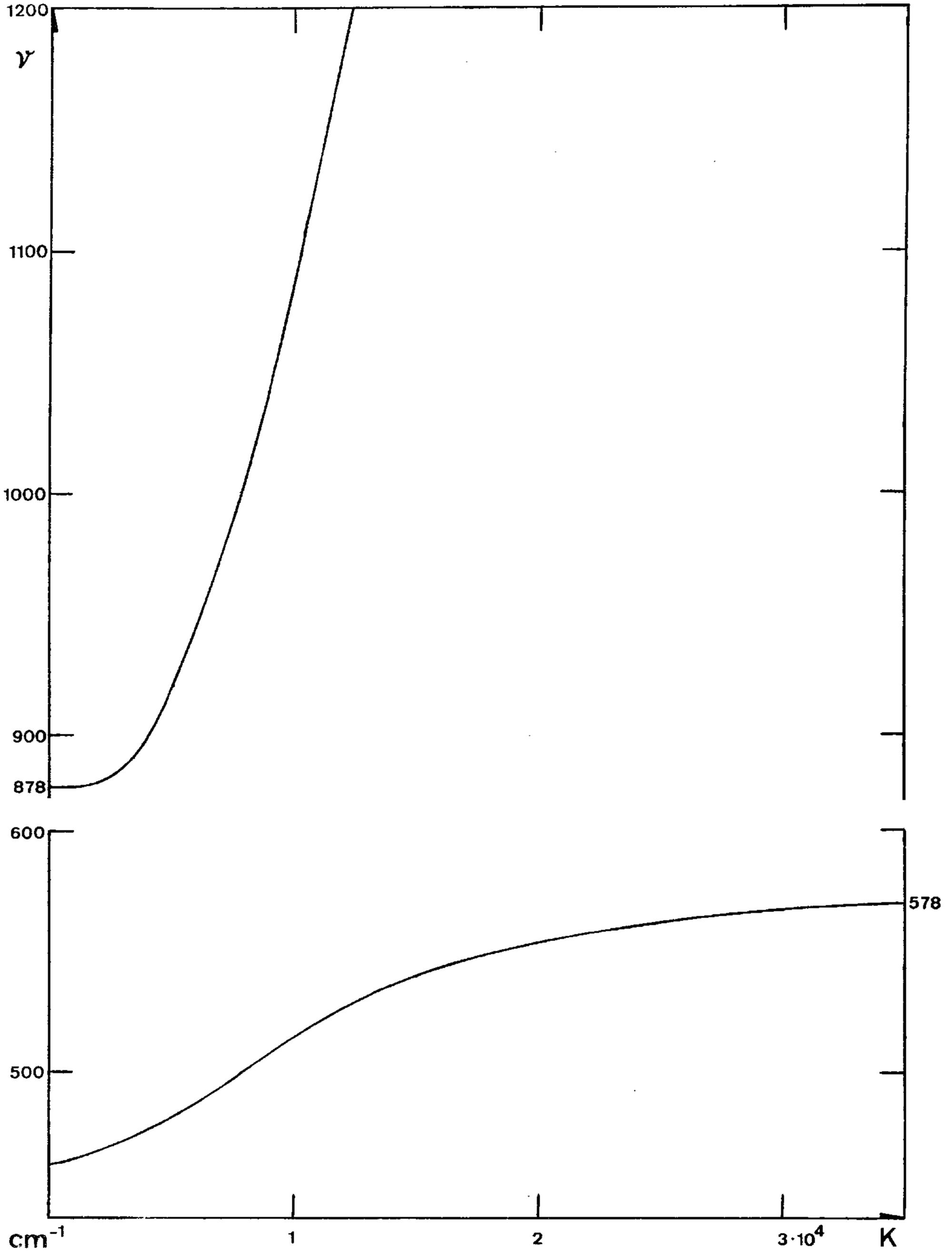
a = /32/, b = Kap.3.9, c = /64/, Ramantensorelemente bezogen auf  $\chi_{zz}$  von A<sub>1</sub>(T) 253 cm<sup>-1</sup> gleich 1,00.



Phononendispersionskurven der  $A_1$ -Rassen, berechnet mit den Daten von A 9.



Polaritonendispersionskurven der E-Rassen, berechnet mit den Daten von A 10.



Polaritonendispersionskurven der E-Rassen, Fortsetzung.