

Piezooptische und elektrooptische  
Untersuchungen ausgewählter  
nicht-zentrosymmetrischer Borate

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität zu Köln

vorgelegt von  
Katja Schmid-Rausch  
aus Friedrichshafen

Köln 2008

Berichterstatter:  
Prof. Dr. L. Bohatý  
Prof. Dr. M. Mühlberg

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juni 2008

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>9</b>
2.1	Elektrooptischer Effekt . . . . .	11
2.2	Piezooptischer Effekt . . . . .	12
2.3	Rotooptischer Effekt . . . . .	14
2.4	Elastischer Effekt . . . . .	15
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>17</b>
3.1	Statische Methoden . . . . .	17
3.1.1	Methode von Pockels . . . . .	17
3.1.2	Methode der lokalisierten Interferenzringe . . . . .	18
3.2	Die dynamische Methode . . . . .	19
3.3	Messgleichungen . . . . .	19
3.4	Aufbau der dynamischen Messapparatur . . . . .	21
3.4.1	Funktionsweise der Apparatur . . . . .	21
3.4.2	Technische Daten . . . . .	23
3.5	Dynamische Druckzelle . . . . .	24
3.5.1	Aufbau der Druckzelle . . . . .	24
3.5.2	Druckverhalten der Zelle . . . . .	26
3.6	Datenerfassung . . . . .	26
3.7	Versuchsdurchführung . . . . .	28
3.8	Messempfindlichkeit . . . . .	29
3.9	Testmessungen . . . . .	30
3.9.1	Piezooptische Konstanten von Kaliumchlorid . . . . .	30
3.9.2	Piezooptische Konstanten von Calciumfluorid . . . . .	31
3.10	Diskussion . . . . .	33
3.11	Ausblick . . . . .	33
<b>4</b>	<b>Substanzgruppe: Borate</b>	<b>35</b>
4.1	Dilithiumtetraborat $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . . . . .	35
4.1.1	Bestimmung der piezooptischen Konstanten von $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . . . . .	36
4.1.2	Der piezooptische Effekt von $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . . . . .	42
4.1.3	Bestimmung der elastooptischen Konstanten von $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . . . . .	45
4.1.4	Der elastooptische Effekt von $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . . . . .	46

4.1.5	Auswirkungen des elastooptischen Effekts auf den elastooptisch-elektrostriktiven Effekt . . . . .	50
4.2	Bleitetraborat $\text{PbB}_4\text{O}_7$ . . . . .	52
4.2.1	Piezooptische Untersuchungen an $\text{PbB}_4\text{O}_7$ . . . . .	52
4.2.2	Druckabhängiger Ladungseffekt . . . . .	58
4.2.3	Der elastooptische Effekt von $\text{PbB}_4\text{O}_7$ . . . . .	58
4.3	Bismuttriborat $\text{BiB}_3\text{O}_6$ . . . . .	61
4.3.1	Bestimmung der piezooptischen Konstanten von $\text{BiB}_3\text{O}_6$ . . . . .	62
4.3.2	Das Gleichungssystem . . . . .	63
4.3.3	Ergebnis . . . . .	69
4.3.4	Der elastooptische Effekt von $\text{BiB}_3\text{O}_6$ . . . . .	74
4.4	Diskussion . . . . .	76
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>79</b>
<b>A</b>	<b>Bezugssysteme und Symbole</b>	<b>83</b>
<b>B</b>	<b>Experimenteller Anhang: Elektrooptik</b>	<b>85</b>
B.1	Messmethode . . . . .	85
B.2	Messgleichung . . . . .	86
B.3	Aufbau der Apparatur . . . . .	87
B.3.1	Messzelle für die longitudinale Messanordnung . . . . .	89
B.3.2	Messzelle für die transversale Messanordnung . . . . .	90
B.4	Testmessungen . . . . .	91
B.4.1	Elektrooptische Messungen an Kaliumdihydrogenphosphat . . . . .	92
B.4.2	Elektrooptische Messungen an Lithiumniobat . . . . .	97
B.5	Diskussion . . . . .	103
<b>C</b>	<b>Programm zur Berechnung der Messgleichungen</b>	<b>109</b>
<b>D</b>	<b>Messgleichungen von <math>\text{BiB}_3\text{O}_6</math></b>	<b>119</b>
D.1	Messgleichungen - kristallphysikalisches System . . . . .	119
D.1.1	Präparat im kristallphysikalischen Hauptschnitt . . . . .	120
D.1.2	Präparate im $45^\circ$ -Schnitt . . . . .	121
D.2	Gleichungssysteme . . . . .	129
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>134</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>143</b>
	<b>Kurzzusammenfassung</b>	<b>145</b>
	<b>Abstract</b>	<b>147</b>
	<b>Erklärung</b>	<b>149</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

*„Tensor: Zustände, die durch eine Zahlengrösse und eine zweiseitige Richtung charakterisiert sind, dabei deuten wir durch den Zusatz ‚zweiseitig‘ an, dass die beiden Seiten jener Richtung einander gleichwerthig sind. Ein solcher Zustand lässt sich durch eine Strecke veranschaulichen, die von einem festen Punkte, z.B. dem Koordinatenanfang, aus gleich weit nach beiden Seiten reicht...Wir wollen uns deshalb nur darauf stürzen, dass Zustände der geschilderten Art bei Spannungen und Dehnungen nicht starrer Körper auftreten, und sie deshalb TENSORIELLE, die für sie charakteristischen physikalischen Grössen aber TENSOREN nennen.“*

Mit diesen Worten führte 1898 Woldemar Voigt [Vo1898] den Begriff des Tensors in seiner heutigen Bedeutung ein. Das Wort Tensor leitet sich vom lateinischen *tendo* - *ich spanne* ab. So wird mit der erstmaligen Bezeichnung des Tensors im weiteren Text von Woldemar Voigt auch gleich der Spannungstensor eingeführt – ein Ausdruck für die große Bedeutung der Spannung und der Dehnung bei der Betrachtung kristalliner Eigenschaften von Materialien. Diesem Thema widmete sich Voigt bereits bei seiner Dissertation über die Bestimmung der elastischen Konstanten von Steinsalz und behielt diese Vorliebe während seines weiteren wissenschaftlichen Lebens bei [Fö1951, Vo1928].

Während Voigt 1898 noch klar Vektoren von Tensoren unterschied, fällt diese Unterscheidung heutzutage weg. Der Tensor wird nun über sein Transformationsverhalten definiert [Ha1983]: „Gesamtheiten, deren Komponenten  $t_{ijk\dots s}$  sich beim Wechsel des Bezugssystems wie die entsprechenden Koordinatenpunkte transformieren, sind TENSOREN.“ Diese mathematisch klare Definition erlaubt es, beliebige (multi)lineare Zusammenhänge zwischen induzierenden und induzierten Größen zu beschreiben. Tensoren werden im Allgemeinen in Stufen eingeteilt und entsprechend ihrer Stufe mit einer Anzahl von Indizes versehen (1. Stufe ein Index, 2. Stufe zwei Indizes, 3. Stufe drei Indizes usw.). Bei der Betrachtung kristallphysikalischer Eigenschaften arbeitet man in der Regel mit den Tensoren in einem kartesischen Bezugssystem. Skalare, d.h. ungerichtete Größen, wie beispielsweise die Temperatur  $T$ , werden Tensoren *nullter Stufe* genannt. Gerichtete Größen wie der elektrischen Polarisation  $[P_i]$ , d.h. Vektoren, sind Tensoren *erster Stufe*. Mit  $3^1$  Koeffizienten wird der Tensor erster Stufe im dreidimensionalen Raum vollständig beschrieben. Tensoren *zweiter Stufe* können als lineare Operatoren einer linearen Vektorfunktion betrachtet werden.

Wirkt beispielsweise auf eine gegebene Fläche eine Kraft ein, wird dies mit dem Spannungstensor  $[\sigma_{ij}]$  beschrieben. Der erste Index,  $i$ , gibt die Richtung der einwirkenden Kraft an, der zweite Index,  $j$ , gibt die Richtung der Normalen der betrachteten Fläche an. Mit  $3^2$  Koeffizienten wird der Tensor zweiter Stufe vollständig beschrieben. Zu einem Tensor *dritter Stufe* kann man mittels Verknüpfung eines Tensors erster Stufe mit einem Tensor zweiter Stufe gelangen. Im Falle des Spannungstensors erhalten wir durch Verknüpfung mit dem Tensor der elektrischen Polarisation den piezoelektrischen Tensor  $[d_{ijk}]$  mit seinen  $3^3$  Koeffizienten. Der Index  $i$  gibt hierbei die Richtung der elektrischen Polarisation, die Indizes  $jk$  werden durch die beteiligten Koeffizienten des Spannungstensors beschrieben. Je nach Zusammenspiel der physikalischen Größen lassen sich alle Tensoren im kristallphysikalischen und ebenso kristalloptischen Sinne beschreiben.

Die Symmetrie des Materials spielt dabei eine fundamentale Rolle. Sie bestimmt nicht nur die Anzahl der unabhängigen Tensorkomponenten, sie lässt gegebenenfalls eine physikalische Eigenschaft erst gar nicht zu. Dieses Zusammenspiel der Symmetrie und der Eigenschaften eines Kristalls wird durch das NEUMANNSCHE PRINZIP beschrieben [Ha1983]: „Die räumliche Symmetrie der Eigenschaften kann nicht geringer sein als die strukturelle Symmetrie des Kristalls.“ Während Tensoren ungerader Stufe nur in azentrischen Medien vorkommen können, sind Tensoren gerader Stufe in allen Medien möglich. So auch der PIEZOOPTISCHE TENSOR  $[q_{ijkl}]$ . Als Tensor *vierter Stufe* resultiert er aus der Tensorverknüpfung zweier Tensoren zweiter Stufe, dem polarisationsoptischen Tensor  $[a_{ij}]$  sowie dem Spannungstensor  $[\sigma_{kl}]$ . Die ersten beiden Indizes,  $ij$ , ergeben sich durch den polarisationsoptischen Tensor, die beiden Indizes  $kl$  werden durch den Spannungstensor beschrieben. Der piezooptische Effekt beschreibt den Einfluß von mechanischer Spannung auf die Geschwindigkeit, mit der sich das Licht durch ein Medium bewegt.

Diese Eigenschaft kann u.a. zur Anwendung eines Materials als optischer Schalter genutzt werden, der die Funktion eines Drucksensors übernimmt. Dabei wird ein mechanischer Druck optisch detektiert. Ein Kristall, der hierbei Anwendung findet, ist Silizium [Ku1996]. Materialien mit großen piezooptischen Effekten dienen auch als piezooptische Brechwertmodulatoren [Ke1969]. Die Kenntnis des piezooptischen Effektes eines Materials ist von großer Bedeutung, sobald es in einer Halterung eingeklemmt, fixiert oder gespannt wird. Durch äußere Einflüsse (z.B. Temperatur, Schwingungen) kann der piezooptische Effekt zum Tragen kommen und andere Effekte stören. Eine Möglichkeit, den piezooptischen Effekt in elektrooptischen Modulatoren zu minimieren wurde ebenso patentiert [Ku1988]. In dieser Arbeit werden die piezooptischen Konstanten vom tetragonalen Dilitiumtetraborat, orthorhombischen Bleitetaborat sowie dem monoklinen Bismuttriborat bestimmt und diskutiert. Grund dafür ist, dass alle drei azentrischen Borate interessante Kandidaten für nichtlinear optische Applikationen sind. Die Kenntnis des piezooptischen Tensors ist nicht nur für die eben beschriebenen möglichen Störeinflüsse bei ihrer Anwendung von Bedeutung. Die piezooptischen Konstanten ermöglichen auch den Zugang zu anderen Tensoren, wie dem elastooptischen Tensor und damit ist dann die Bestimmung des elastooptisch-elektrostriktiven Anteils des spannungsfreien elektrooptischen Effektes geschaffen, welcher zur Überprüfung theoretischer Modelle zum elektrooptischen Effekt herangezogen werden kann.

Nach dieser Einleitung werden im *zweiten Kapitel* für die Arbeit relevanten theoretischen Grundlagen beschrieben. Das *dritte Kapitel* beschäftigt sich mit dem experimentellen Aufbau der dynamischen Apparatur zur Messung des piezooptischen Effektes. Nach der Beschreibung der Methode folgt der detaillierte Aufbau der dynamischen Druckzelle sowie des Jamin-Interferometers. Dieser experimentelle Teil schließt mit piezooptischen Testmessungen an Kaliumchlorid sowie Calciumfluorid ab. Das *vierte Kapitel* handelt von den o.g. azentrischen Boraten. Die piezooptischen Tensoren der drei Substanzen werden experimentell bestimmt. Aus den in dieser Arbeit bestimmten piezooptischen Koeffizienten und den elastischen  $c$ -Tensoren werden die elasto-optischen Tensoren von Dilithiumtetraborat, Bleitetraborat und Bismuttriborat berechnet. Die Kenntnis des elasto-optischen Tensors eröffnet den Zugang zum ionischen Beitrag der elektrooptischen Konstanten  $r_{ijk}^e$ . Am Beispiel des tetragonalen Dilithiumtetraborat werden die einzelnen Beiträge zum elektrooptischen Effekt herausgearbeitet und gestatten nun die Überprüfung der Theorie z.B. von Shih & Yariv [Sh1982]. Der *Anhang B* umfasst ebenfalls einen experimentellen Teil. Er handelt von elektrooptischen Messungen am *Metripol Birefringence Imaging System* mit dem Ziel ein Abbild der Homogenität des Kristalls unter Einfluss eines elektrischen Feldes zu erhalten. Diese Arbeiten wurden im Rahmen eines 3-monatigen DAAD-Stipendiums bei Prof. M.A. Glazer in Oxford durchgeführt.





# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die wichtigsten dieser Arbeit zu Grunde liegenden physikalischen Zusammenhänge kurz erläutert. Weiterführende und tiefergehende Einblicke in die Kristallphysik finden sich u.a. bei Haussühl [Ha1983] und Nye [Ny1995], in die Kristalloptik beispielsweise bei Born [Bo1965], Yariv & Yeh [Ya2003] und Narasimhamurty [Na1981]. Der erste zusammenfassende Überblick erfolgte bereits 1906 durch Pockels [Po1906].

Die Grundlage der elektromagnetischen optischen Theorie bilden die *Maxwell'schen Gleichungen*. Zusätzlich werden die sogenannten *Materialgleichungen* benötigt, die das Verhalten der Materie aufgrund seiner Struktur bei Einwirken induzierender Größen beschreiben. In dieser Arbeit werden nur transparente, homogene, unmagnetische und isolierende Kristalle untersucht, die eine dielektrische Anisotropie aufweisen. Unter dieser Voraussetzung ergeben sich deren Materialeigenschaften durch die Wechselwirkung allein mit dem elektrischen Anteil der aus den *Maxwell'schen Gleichungen* resultierende Lichtwelle. Diese Wechselwirkung lässt sich mit den für die folgenden Betrachtungen wichtigen Materialgleichungen beschreiben:

$$D_i = \epsilon_0 \epsilon_{ij}^r E_j \quad \text{und} \quad E_i = \frac{1}{\epsilon_0} a_{ij} D_j \quad (2.1)$$

- [ $D_i$ ] dielektrische Verschiebung
- [ $E_j$ ] elektrisches Feld
- [ $\epsilon_{ij}^r$ ] Tensor der relativen Dielektrizitätskonstanten (Dielektrizitätstensor)
- [ $a_{ij}$ ] Polarisationsstensor (inverser Tensor der relativen Dielektrizitätskonstanten)
- $\epsilon_0$  dielektrische Vakuumkonstante,  $\epsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{C}/(\text{Vm})$

Die Symmetrie des Dielektrizitätstensors resultiert aus der Reversibilität der dielektrischen Arbeit der elektromagnetischen Lichtwelle. Der Dielektrizitätstensor und somit auch der Polarisationsstensor sind symmetrisch. Durch die Vertauschbarkeit in den beiden Indexpositionen (Gleichung 2.2) reduzieren sich die neun Tensorkomponenten im allgemeinen Fall auf sechs.

$$\epsilon_{ij}^r = \epsilon_{ji}^r \quad (2.2)$$

Setzt man Gleichung (2.1) in die Gleichung der elektrischen Energiedichte  $W_{el} = 1/2 E_i D_i$  ein und transformiert die normierte Gleichung auf die Hauptachsen (optisches Hauptsystem  $\{\vec{e}_i^o\}$ ), so erhält man unter Berücksichtigung der Symmetrie des dielektrischen

Tensors die Ellipsoidgleichung des *Strahlenellipsoids*, auch FRESNEL'SCHES Ellipsoid genannt, und die Ellipsoidgleichung der *Indikatrix*, der Tensorfläche des Polarisationsensors. In Gleichung (2.3) ist linkerhand das Strahlenellipsoid und rechterhand die Indikatrix beschrieben.

$$\epsilon_{ii}^0 x_i^0 x_i^0 = 1 \quad \text{und} \quad a_{ii}^0 x_i^0 x_i^0 = 1 \quad (2.3)$$

Die Längen der Halbachsen dieses FRESNEL'SCHES Ellipsoids betragen  $\sqrt{1/\epsilon_{ii}^0}$ . Die Hauptachsen der Indikatrix fallen mit den dielektrischen Achsen des Kristalls zusammen. Die Längen der Halbachsen der Indikatrix betragen  $\sqrt{\epsilon_{ii}^0}$  und entsprechen den Hauptbrechwerten  $n_i^0$ .

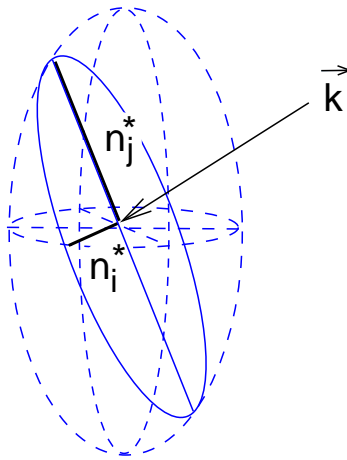


Abbildung 2.1: Schnittellipse der Indikatrix für den Wellennormalenvektor  $\vec{k}$  einer beliebigen Lichtwelle im Kristall.

Die optischen Eigenschaften eines Mediums können durch den Polarisationsensor beschrieben werden. Abbildung [2.1] zeigt die Wellennormale  $\vec{k}$  einer Lichtwelle, für eine beliebige Richtung im Kristall. Die Schnittkurve senkrecht zur Wellennormalen wird als Schnittellipse der Indikatrix bezeichnet (im Folgenden mit \* gekennzeichnet). Nach der *Fresnel'schen Gleichung* resultieren für jede Wellennormalenrichtung zwei Brechwerte  $n_i^*$  und  $n_j^*$ . Die Halbachsen der Schnittellipse verlaufen parallel zu den in dieser Wellennormalenrichtung möglichen Polarisationsrichtungen. Mittels einer Tensortransformation des Polarisationsensors  $[a_{ij}^*]$  vom Schnittellipsensystem in das Indikatrixsystem  $\{\vec{e}_i^0\}$  können die Änderungen der Phasengeschwindigkeiten ermittelt werden. In Gleichung (2.4) wird die Beziehung des Polarisationsensors mit den Brechwerten beschrieben. Für  $a_{ij}^0$  (mit  $a_{ij}^0 = 0$  für  $i \neq j$ ) gilt:

$$a_{ii}^0 = \frac{1}{\epsilon_{ii}^0} = \frac{1}{(n_i^0)^2} \quad (2.4)$$

Das Einwirken äusserer Einflüsse auf den Kristall induziert eine Änderung des Polarisationsensors und somit im Allgemeinen eine Änderung der Form und der Orientierung der Indikatrix. Für kristallographische Untersuchungen stellt die Indikatrix und im besonderen die Schnittellipse somit ein wichtiges Werkzeug dar.

## 2.1 Elektrooptischer Effekt

Der elektrooptische Effekt beschreibt die Änderung des Polarisationsensors bei Einwirken eines elektrischen Feldes  $\vec{E}$  auf den Kristall.

$$a_{ij}^{\text{mit}\vec{E}} - a_{ij}^{\text{ohne}\vec{E}} = \Delta a_{ij} = r_{ijk}E_k + r_{ijkl}E_kE_l + \dots \quad (2.5)$$

Die dargestellten Tensorkomponenten beziehen sich auf ein kristallphysikalisches System  $\{\vec{e}_i\}$ . Der lineare Term wird *Pockels-Effekt* genannt. Er wurde von F. Pockels erstmals 1893 nachgewiesen [Po1894]. Entdeckt wurde das Phänomen 10 Jahre zuvor von C. Röntgen [Na1881]. Als *Kerr-Effekt* bezeichnet man den quadratischen elektrooptischen Effekt. Er kommt als polarer Tensor 4. Stufe in allen Medien vor. Die Konstanten des Kerr-Effekts liegen bei Alkalihalogeniden [Ha1968] in der Größenordnung von  $10^{-22}\text{m}^2/\text{V}^2$ . Der Effekt ist um ein Vielfaches geringer als der Pockels-Effekt, welcher im Bereich von  $10^{-12}\text{m}/\text{V}$  liegt, und kann bei Messungen azentrischer Kristalle meist vernachlässigt werden. Eine der größten elektrooptischen Konstanten weist das ferroelektrische Strontium-Barium-Niobat auf. Beispielsweise beträgt von  $\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{Nb}_2\text{O}_6$  der elektrooptische Koeffizient  $r_{333} = 4 \cdot 10^{-9}\text{m}/\text{V}$  [Le1967]. Der elektrooptische Tensor  $[r_{ijk}]$  ist ein Tensor 3. Stufe. Basierend auf der Symmetrie des Polarisationsensors (Gleichung 2.2) ist der Tensor symmetrisch bezüglich der ersten beiden Indizes. Die Zahl der unabhängigen Komponenten reduziert sich somit im allgemeinen Fall von 27 auf 18. Nach dem *Neumannschen Prinzip*<sup>1</sup> reduziert sich die Zahl der unabhängigen Tensorkomponenten für eine gegebene Punktsymmetriegruppe wie folgend beschrieben.

$$r'_{ijk} = \alpha_{is}\alpha_{jt}\alpha_{ku}r_{stu} \stackrel{!}{=} r_{ijk}$$

Der obigen Transformation nach tritt der lineare elektrooptische Effekt demnach, mit Ausnahme der Punktsymmetriegruppe 432, nur in azentrischen Kristallen auf.  $\alpha_{ij}$  sind die Elemente der Transformationsmatrix, die das Ausgangssystem in ein symmetrieäquivalentes System überführen [siehe auch Anhang A]. Da sich das Kapitel [4.1.5] eingehend mit der Frequenzabhängigkeit und den thermodynamischen Randbedingungen des linearen elektrooptischen Effektes beschäftigt, sei an dieser Stelle nur ein kurzer Überblick zu diesem Bereich gegeben:

Zur Beschreibung des linearen elektrooptischen Effektes sind die thermodynamischen Randbedingungen zu berücksichtigen [Ag1994]. Eine wichtige Rolle spielen dabei die mechanische Spannung  $[\sigma_{ij}]$  und die mechanische Deformation  $[\varepsilon_{ij}]$ . Da alle elektrooptischen Kristalle auch piezoelektrisch sind, folgt beim Anlegen eines elektrischen Feldes, dass sich die Änderung des Polarisationsensors zusammensetzt aus einem elektrooptischen Anteil und einem elasto-optisch-elektrostriktiven Anteil:

$$\Delta a_{ij} = r_{ijk}^{\varepsilon}E_k + p_{ijmn}^E d_{kmn}E_k = r_{ijk}^{\sigma}E_k \quad \text{mit} \quad p_{ijmn}^E d_{kmn}E_k = p_{ijmn}^E \varepsilon_{mn} \quad ,$$

wobei  $[p_{ijkl}]$  den elasto-optischen Tensor und  $[d_{ijk}]$  den piezoelektrischen Tensor repräsentieren. Der experimentellen Bestimmung leicht zugänglich ist nur der spannungsfreie

---

<sup>1</sup>F. Neumann, (1798 - 1895):

"Die räumliche Symmetrie der Eigenschaften kann nicht geringer sein als die strukturelle Symmetrie des Kristalls." [Ha1983]

elektrooptische Tensor  $[r_{ijk}^\sigma]$  und nicht der deformationsfreie  $[r_{ijk}^\varepsilon]^2$ . Abbildung 2.2 zeigt die Frequenzabhängigkeit des linearen elektrooptischen Effekts. Im Frequenzbereich bis  $10^7$  Hz ist  $r_{ijk}^\sigma$  wirksam.  $r_{ijk}^\sigma$  setzt sich zusammen aus einem mechanischen Anteil, einem ionischen

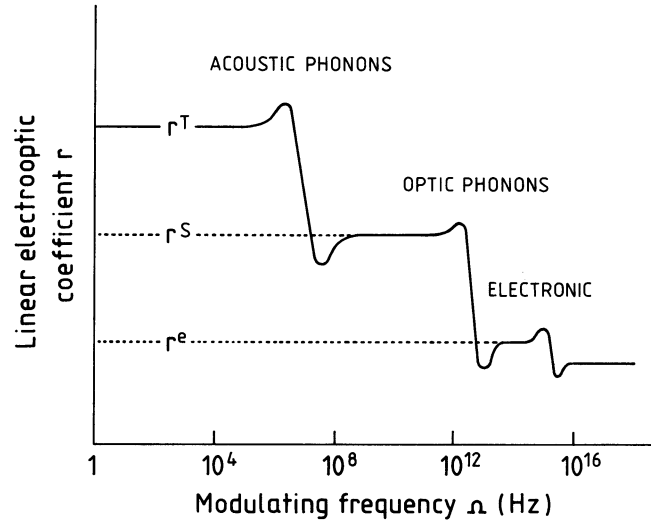


Abbildung 2.2: Frequenzabhängigkeit von  $[r_{ijk}]$ ; [AGULLÓ-LÓPEZ, 1994]. Für die Benennung der Koeffizienten der Abbildung gilt folgendes Schema:  $r^T \equiv r_{ijk}^\sigma$ ;  $r^S \equiv r_{ijk}^\varepsilon$ ;  $r^e \equiv r_{ijk}^{el}$

Anteil (Bindungsabstände und Bindungswinkel) sowie einem elektronischen Anteil (an der Bindung beteiligte Ladungen). In diesem Frequenzbereich folgt die Deformation des Kristalls dem elektrischen Feld und der entsprechend der Symmetrie wirkende effektive piezoelektrische Koeffizient ( $d'_{ijk}$ ) ist meßbar. Im Bereich  $10^7 - 10^8$  Hz, der Flanke von  $r_{ijk}^\sigma$  zu  $r_{ijk}^\varepsilon$ , treten mechanische Resonanzen auf.  $r_{ijk}^\varepsilon$  ist im Frequenzbereich von  $10^8 - 10^{12}$  Hz bestimmbar und besitzt einen ionischen und einen elektronischen Anteil;  $d_{ijk}$  leistet keinen Beitrag. Im Frequenzbereich der Flanke von  $r_{ijk}^\varepsilon$  zu  $r_{ijk}^{el}$  tritt ionische Resonanz auf. Ab einer Frequenz von etwa  $10^{13}$  Hz können nur noch die Bindungselektronen dem elektrischen Feld folgen.

## 2.2 Piezooptischer Effekt

Der piezooptische Effekt beschreibt die Änderung des Polarisationsensors durch Einwirken einer äusseren mechanischen Spannung auf den Kristall. D. Brewster beschrieb 1815 als erster die druckabhängige Doppelbrechung, sieben Jahre später gelang es A. J. Fresnel diese direkt nachzuweisen [Po1906]. Bewegt sich die induzierende Spannung im Kristall innerhalb der elastischen Grenzen des Materials (Hooke'scher Bereich), kann  $\Delta a_{ij}^*$  als lineare Funktion der mechanischen Spannung  $[\sigma_{ij}]$ , oder im Fall induzierender Deformation, als lineare Funktion der mechanischen Deformation  $[\varepsilon_{ij}]$  betrachtet werden. Abbildung [2.3]

<sup>2</sup>Die hochgestellten Indizes physikalischer Größen wie  $\varepsilon$ ,  $\sigma$  und  $E$  bedeuten, dass diese Größen konstant gehalten werden.

zeigt den Einfluss eines Druckes auf einen Kristallquader der Maße  $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$ . Der uniaxiale lineare Druck von beispielsweise  $10 \text{ N/cm}^2$  bewirkt im allgemeinen Fall eine Änderung der Form und der Lage der Indikatrix. Bei Alkalihalogeniden [Le1960] liegt der piezooptische Effekt in der Größenordnung von  $10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ . Der Brechwert ändert sich bei diesem Druck um ca.  $2 \cdot 10^{-6}$ . Mit die größten Effekte wurden an Taurin,  $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}$ , gemessen [Ha1968b]. Bei einem Druck entlang  $[001]^e$  zeigen sich piezooptische Effekte in der Größenordnung von  $20 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ .

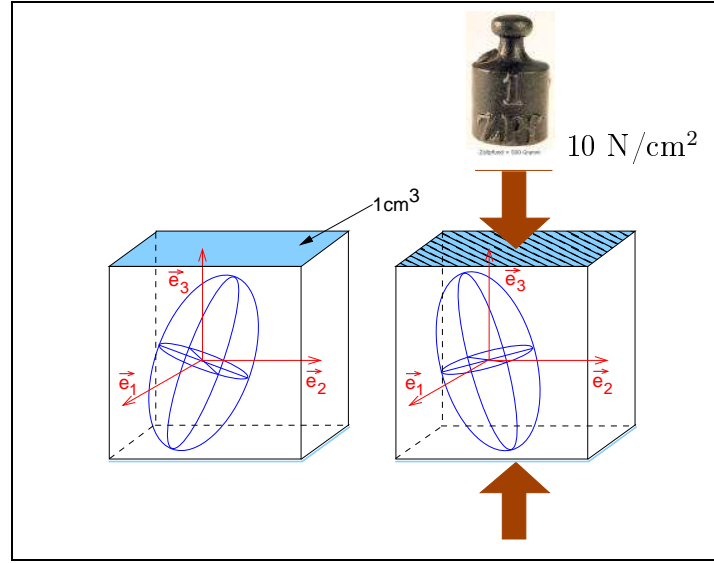


Abbildung 2.3: Die Änderung der Lage und Form der Indikatrix durch Einwirken eines linearen Druckes auf den Kristallquader.

Experimentell wird der resultierende Einfluss auf die Lichtfortpflanzung im Kristall in einer Änderung des Brechwertes der durch den Wellennormalenvektor aufgespannten Schnittellipse, wie sie die Gleichung (2.6) beschreibt, erfasst. Die Änderung des Polarisationsensors aufgrund induzierter mechanischer Spannung in diesem System ist in Gleichung (2.7), die aufgrund induzierter mechanischer Deformation ist in Gleichung (2.8) dargestellt.

$$\Delta n_i^* = -\frac{1}{2} n_i^{*3} \Delta a_{ii}^* \quad \text{mit} \quad (2.6)$$

$$\Delta a_{ij}^* = q_{ijkl}^* \sigma_{kl}^* \quad \text{bzw.} \quad (2.7)$$

$$\Delta a_{ij}^* = p_{ijkl}^* \varepsilon_{kl}^* \quad (2.8)$$

Der piezooptische Tensor  $[q_{ijkl}]$  wie auch der elasto-optische Tensor  $[p_{ijkl}]$  sind polare Tensoren 4. Stufe und sind somit in allen Medien möglich. Beide Tensoren lassen sich leicht ineinander mittels des elastischen c-Tensors bzw. des elastischen s-Tensors entsprechend der Gleichung (2.9) umrechnen.

$$\begin{aligned} p_{ijmn} &= q_{ijkl} c_{klmn} \\ q_{ijkl} &= p_{ijmn} s_{mnkl} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Basierend auf der Symmetrie des Polarisationsensors (Gleichung 2.2) ist der piezooptische Tensor symmetrisch in den ersten beiden Indizes,  $q_{ijkl} = q_{jikl}$ . Der Symmetrie des Spannungstensors folgend (bei Abwesenheit von Drehmomenten gilt  $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ ) ist  $q_{ijkl}$  symmetrisch bezüglich der letzten beiden Indizes,  $q_{ijkl} = q_{ijlk}$ . Somit ergibt sich eine symmetriebedingte Reduzierung der 81 unabhängigen Komponenten im allgemeinen Fall auf 36. Eine analoge Reduktion der unabhängigen Komponenten tritt ebenso beim elastooptischen Tensor  $[p_{ijkl}]$  auf. Die Anzahl der unabhängigen Komponenten in den einzelnen Punktsymmetriegruppen resultiert analog des elektrooptischen Tensors nach dem Neumannschen Prinzip.

## 2.3 Rotoptischer Effekt

Zu Beginn des Jahres 1970 stellten Nelson & Lax [Ne1970a] fest, dass die bisherige Theorie des elastooptischen Effektes unvollständig ist und die Gleichung (2.8) um einen Rotationsanteil vervollständigt werden muss. Dieser ist frequenzabhängig. Er tritt in einem inhomogenen Spannungsfeld auf, welches durch thermisch induzierte elastische Gitterschwingungen oder auch aufgrund akustischer Scherrwellen verursacht wird. Anhand elastooptischer Messungen an Rutil konnten Nelson & Lazey [Ne1970b] im selben Jahr diesen Rotations-effekt experimentell im Bereich von 36 bis 86 GHz nachweisen. Dabei berücksichtigten sie den Rotationsanteil  $r_{ij}$  des Verzerrungstensors  $\frac{\xi_i}{x_j} = \varepsilon_{ij} + r_{ij}$ . Dazu muss Gleichung (2.8) in der allgemeineren Form dargestellt werden [Ha1983]:

$$\Delta a_{ij} = p_{ijkl} \frac{\xi_k}{x_l} \quad \text{mit dem Rotationsanteil} \quad r_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\xi_i}{x_j} - \frac{\xi_j}{x_i} \right)$$

Unter Einwirkung einer induzierten mechanischen Deformation  $[\varepsilon_{ij}]$  kann es zu einer Drehung der Indikatrix kommen. Diese so erzeugte Änderung des Polarisationsensors liefert zusätzlich zum elastooptischen Effekt einen Beitrag. Im optischen Hauptsystem  $\{\vec{e}_i^\circ\}$  kann unter Berücksichtigung der Symmetrie des Rotationsanteils des Verzerrungstensors,  $r_{ij} = -r_{ji}$ , die Änderung des Polarisationsensors beschrieben werden:

$$\Delta_{rot} a_{ij} = (a_{jj} - a_{ii}) r_{ij}$$

Dieser Term wird rotoptischer Effekt, oder auch Optorotation [Ha1983], genannt. Die um den rotoptischen Effekt vervollständigte Gleichung (2.8) lautet im optischen Hauptsystem:

$$\Delta a_{ij} = p_{ijkl} \varepsilon_{kl} + (a_{jj} - a_{ii}) r_{ij} \quad (2.10)$$

Der Tensor  $[r_{ij}]$  der in dieser Arbeit untersuchten Punktsymmetriegruppen ist in Abbildung [2.4] dargestellt. Der messbare Einfluss des rotoptischen Effektes hängt jedoch nicht allein von der Punktsymmetriegruppe ab [Ha1983]:

- Der rotoptische Effekt ist nicht vorhanden oder kaum messbar
  - in kubischen Kristallen
  - in Kristallen mit geringer Doppelbrechung
  - bei Longitudinalmessungen

- Der rotoptische Effekt kann vernachlässigt werden
  - bei Einstrahlung der Lichtwelle innerhalb der Hauptebene der Indikatrix, mit geringem Beugungswinkel (wenige Grad).
- Der rotoptische Effekt hat einen großen Einfluss
  - bei Lichtwellen mit großen Transversalkomponenten in stark doppelbrechenden Kristallen

Dabei kann der Der rotoptische Effekt den elastooptischen Effekt um Größenordnungen übertreffen [Ha1983].

PSG 2 :  $\begin{pmatrix} r_{11} & 0 & r_{13} \\ 0 & r_{22} & 0 \\ -r_{13} & 0 & r_{33} \end{pmatrix}$	PSG mm2 :  $\begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & 0 \\ -r_{12} & r_{22} & 0 \\ 0 & 0 & r_{33} \end{pmatrix}$
PSG 4mm :  $\begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & 0 \\ -r_{12} & r_{11} & 0 \\ 0 & 0 & r_{33} \end{pmatrix}$	PSG $\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$ :  $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$

Abbildung 2.4: Tensor  $[r_{ij}]$  der in dieser Arbeit untersuchten Punktsymmetriegruppen (PSG).

Bei piezooptischen Messungen muss der rotoptische Effekt unter Umständen berücksichtigt werden. Durch Einsetzen der Gleichung (2.9) und der im Folgenden eingeführten Gleichung (2.12) in Gleichung (2.10) erhält man den um den rotoptischen Effekt ergänzten piezooptischen Effekt:

$$\Delta a_{ij} = q_{ijkl}\sigma_{kl} + (a_{jj} - a_{ii})r_{ij} \quad (2.11)$$

## 2.4 Elastischer Effekt

Die mechanische Deformation bzw. die mechanische Spannung bewirken neben einer Änderung der optischen Parameter [Kapitel 2.2] auch eine Änderung der Durchstrahlungslänge des Kristalls. Wird ein Körper einer mechanischen Spannung unterworfen, hängt die Deformation des Körpers sowohl von der Spannung, als auch von den elastischen Eigenschaften des Materials ab. Das HOOKESCHE GESETZ definiert ein Material als elastisch,

wenn die Spannung  $[\sigma_{ij}]$  und die Deformation  $[\varepsilon_{ij}]$  sich linear zueinander verhalten. D.h. wenn keine nichtlineare oder plastische Deformation des Materials vorliegt, lässt sich dies in Gleichung (2.12) mit dem elastischen c-Tensor  $[c_{ijkl}]$  beschreiben. Das elastische Verhalten kann auch in Form des elastischen s-Tensors  $[s_{ijkl}]$  entsprechend Gleichung (2.13) ausgedrückt werden.

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad (2.12)$$

$$\varepsilon_{ij} = s_{ijkl}\sigma_{kl} \quad (2.13)$$

Der elastische Effekt liegt bei Alkalihalogeniden im Bereich von  $10^{10}$  N/m<sup>2</sup> [Ha1983]. Große Koeffizienten des elastischen c-Tensors weist Sr<sub>0,5</sub>Ba<sub>0,5</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> mit etwa  $10^{12}$  N/m<sup>2</sup> [LB1992] auf. Der elastische c-Tensor und der elastische s-Tensor sind Tensoren 4. Stufe. Aufgrund der bereits erläuterten Symmetrien der mechanischen Spannung ( $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ ) und der mechanischen Deformation ( $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ ) ergibt sich für den elastischen c-Tensor bzw. den elastischen s-Tensor folgende Symmetrie:

$$c_{ijkl} = c_{jikl} = c_{ijlk} = c_{jilk} \quad \text{bzw.} \quad s_{ijkl} = s_{jikl} = s_{ijlk} = s_{jilk}$$

Daraus resultiert analog dem piezooptischen Tensor eine Reduzierung der Zahl der unabhängigen Komponenten von 81 auf 36. Eine weitere Symmetrie der elastischen c- und s-Tensoren wird durch die Reversibilität der Deformationsarbeit pro Volumeneinheit,  $\Delta W = \sigma_{ij}\Delta\varepsilon_{ij}$ , verlangt. Mit der Erfüllung der Reversibilität resultiert eine Vertauschbarkeit der ersten und zweiten Indexpaare und somit eine Reduzierung der unabhängigen Komponenten von 36 auf 21 im allgemeinen Fall:

$$c_{ijkl} = c_{klij} \quad \text{bzw.} \quad s_{ijkl} = s_{klij}$$

Anhand der Gleichungen (2.12) und (2.13) wird ersichtlich, dass man leicht den elastischen c-Tensor in den elastischen s-Tensor mittels einer Matrixinversion umrechnen kann und umgekehrt. Dazu nutzt man zur Erleichterung die *Voigt'sche Notation* und arbeitet mit zwei Indizes.

$$c_{mn} = (-1)^{m+n} \frac{A_{nm}}{\det(s_{mn})} \quad \text{bzw.} \quad s_{mn} = (-1)^{m+n} \frac{A_{nm}}{\det(c_{mn})}$$

$A_{mn}$  ist die Unterdeterminante der Matrix  $(s_{mn})$  bzw.  $(c_{mn})$ .

Bei der Messung druckabhängiger Gangunterschiedsänderungen muss zur Bestimmung des piezooptischen Effektes der elastische s-Tensor berücksichtigt werden. In dieser Arbeit wurden, wenn die elastischen s-Tensoren nicht bekannt waren, diese aus den elastischen c-Tensoren berechnet. Die Tatsache, dass die elastischen c-Tensoren bei einer anderen Frequenz bestimmt wurden als die piezooptischen Konstanten, kann vernachlässigt werden. Die elastischen Wellen sind nur unwesentlich abhängig von der Frequenz [Ha1983], da die Quantenenergie einer Frequenz von 1000 MHz meist nicht ausreicht, die Kristallbausteine zum Schwingen anzuregen.



# Kapitel 3

## Experimentelle Bestimmung des piezooptischen Effektes

Die Bestimmung qualitativ hochwertiger piezooptischer Konstanten beschränkte sich bislang auf statische Methoden. Bisherige Durchführungen dynamischer Messungen haben noch nicht zu befriedigenden Ergebnissen [Ga1992] geführt, da die Realisierung eines definierten dynamischen mechanischen Spannungsfeldes im untersuchten Kristallpräparat experimentelle Schwierigkeiten bereitet. In diesem Kapitel wird nach einem kurzen Überblick über statische Methoden eine dynamische Messapparatur vorgestellt, mit einer Messzelle zur Erzeugung homogener mechanischer Spannungsfelder niedriger Frequenz. Ein weiterer Teil des Kapitels beschäftigt sich mit einem Programm zur Aufstellung symbolischer Messgleichungen für die Bestimmung piezooptischer Konstanten von Kristallen beliebiger Symmetrie.

### 3.1 Statische Methoden

In der Literatur werden einige statische Messmethoden zur Bestimmung des piezooptischen Effektes an Kristallen beschrieben. Die meisten Methoden basieren auf der Strategie von Pockels. Dabei werden interferometrisch die relativen bzw. absoluten Gangunterschiedsänderungen detektiert [Na1981], [Po1889a], [Ha1983]. Zur Messung der piezooptischen Konstanten von Materialien in Form dünner, transparenter Platten oder Filmen werden polarimetrische Bildauswertemethoden verwendet (z.B. Faradaymodulator). Hierbei wird die Änderung der Transmission des Lichtes detektiert [Sa2000]. Im Folgenden soll ein Einblick in ausgewählte Methoden zur Bestimmung der piezooptischen Konstanten an Kristallen gegeben werden.

#### 3.1.1 Methode von Pockels

Zur Messung piezooptischer Konstanten verwendete Pockels einen Kompressionsapparat [Po1889a] aus Stahl mit einem Messingklotz als Fuß. Zur gleichmäßigen Verteilung des Druckes wird das Kristallparallelepiped mit den Druckseiten zwischen zwei Stahlstücke gleicher Querschnitte wie das des Kristallquaders gekittet. Das eine Stahlstück endet in einer Schneide, die auf den Messingklotz aufsitzt, das andere Ende des Stahlstücks bildet eine Spitze, die ihrerseits in einem Hebel einsitzt. Mittels aufgesetzter Gewichte wird der

Druck über den Hebel auf den Kristall ausgeübt.

Pockels verwendete seinen Kompressionsapparat für Messungen des absoluten Gangunterschieds, auch Absolutmethode genannt, unter Anwendung der Fresnel-Arago'schen Methode [Po1889a]. Diese Methode beruht auf der Verschiebung von Beugungsstreifen. Das monochromatische Licht wird mit einem Spaltrohr geteilt. Die beiden resultierenden Strahlen gehen durch zwei nebeneinander angeordneten Kristallplatten (ein Messkristall und ein Referenzkristall), die so orientiert sind, dass die Lichtwellen parallel laufen. Der Messkristall wird auf der oben beschriebenen Weise uniaxial belastet. Die zweite Kristallplatte ist frei. Der Gangunterschied der beiden aus den Kristallen austretenden Lichtstrahlen wird mittels einer drehbaren, rechtwinkligen Glasplatte kompensiert. Die aus der Glasplatte austretenden Lichtstrahlen werden mittels eines Doppelspalts gebeugt. Das Beugungsbild wird in einem Beobachtungsrohr mit integriertem Nicolschen Prisma ausgewertet. Mittels einer Winkelmesseinheit kann der Winkelabstand der beiden mittelsten Beugungsstreifen zueinander abgelesen werden. Durch Druckausübung auf den Messkristall wird das Beugungsbild verschoben. Der Quotient  $\delta$ , Streifenverschiebung dividiert durch den Streifenabstand, in Abhängigkeit des Druckes  $\sigma$  ist gegeben durch:

$$\delta = \frac{L^0 \sigma n^{03}}{2\lambda} \cdot \frac{v^{02} - v^2}{\sigma v^2} + \frac{L - L^0}{\lambda} (n^0 - 1)$$

mit der Wellenlänge  $\lambda$ , der Lichtgeschwindigkeit  $v$ , den Wellengeschwindigkeiten  $v^0$  vor der Kompression und  $v$  während der Kompression, den Dicken des Kristallparallelepipedes  $L^0$  vor der Kompression und  $L$  während der Kompression, sowie dem Hauptbrechwert  $n^0$ .

### 3.1.2 Methode der lokalisierten Interferenzringe

Diese Methode wurde 1926 von Peters [Pe1926] zur Untersuchung der temperaturabhängigen Brechwertänderungen von Glas vorgestellt, die nach einer Modifikation von Ramachandran [Ra1947] vielfach Anwendung auch im Bereich der piezooptischen Untersuchungen findet, wie u.a. von Bhagavantam et al. [Bh1949] und Narasimhamurty [Na1969], [Na1981]. Bei dieser Absolutmethode fungiert der Messkristall selbst als Interferometer. Dies hat gegenüber dem Jamin-Interferometer einen Vorteil bei der Messung optisch aktiver Substanzen [Na1969]. Der Kristall wird mit zwei reflektierenden Schichten versehen. Das Licht wird in einem Winkel von  $15^\circ$  auf das Flächenpaar eingestrahlt. Durch Reflexion des Lichtes an den Flächen werden im Kristall lokal Interferenzringe gebildet. Die Verschiebung der Interferenzringe durch Druckausübung wird mittels eines Mikroskops gemessen. Sie ist das Resultat aus der Brechwertänderung und der Längenänderung des Kristalls. Die absoluten Werte der piezooptischen Konstanten werden aus den folgenden Gleichungen berechnet [Na1981].

$$n - n_x = \frac{\lambda}{2t_2} \left[ \frac{2n}{\lambda} (t_2 - t_1) - m \right]$$

$$q_{11} = -(n - n_x) \frac{2}{n^3 \sigma_{xx}}$$

$n$  stellt den Brechwert vor der Kompression,  $n_x$  den Brechwert während der Kompression bei Einstrahlung einer vertikaler Lichtwelle,  $(t_2 - t_1)$  die Längenzunahme des Kristalls in

Durchstrahlungsrichtung und  $\lambda$  die Wellenlänge des Lichtes dar.  $m$  entspricht dem Anstieg der Ordnung der Interferenz am Durchstrahlungspunkt und  $\sigma_{xx}$  dem Druck. Zeigt die druckinduzierte Verschiebung weg vom Zentrum des Interferenzbildes, sinkt die Ordnung der Interferenz, dann ist  $m=-1$ . Im Entgegengesetzten Fall, weist die druckinduzierte Verschiebung in Richtung des Zentrums des Interferenzbildes, dann ist  $m=+1$ .

## 3.2 Die dynamische Methode

In dieser Arbeit wird eine dynamische Messmethode zur Bestimmung des piezooptischen Effektes an Kristallen vorgestellt. Sie basiert wie die Methode von Pockels [Kapitel 3.1.1] auf einer interferometrischen Messanordnung. Der interferometrische Aufbau der hier angewendeten Methode entspricht einem Jamin-Interferometer. Kern der Apparatur ist die dynamische Druckmesszelle. In dieser Arbeit wurde die Absolutmethode angewandt, anhand welcher einschließlich des monoklinen Falls alle piezooptischen Konstanten bestimmt werden konnten. Die dynamische Druckzelle kann auch in einer Apparatur zur Messung relativer Gangunterschiedsänderungen (Relativmethode) eingesetzt werden, wie die in unserem Hause angewandte Methode des Sénarmont Kompensators. Auf die Relativmethode wird in Kapitel [B.1] eingegangen.

Bei der angewandten Absolutmethode werden transversale Messanordnungen ( $\vec{k}, \sigma_{ij}'$ ) interferometrisch bei Raumtemperatur bestimmt. In einem Interferometerarm befindet sich der Messkristall, auf den periodisch mechanischer Druck ausgeübt wird. Der einem elektrischen Wechselfeld ausgesetzte Vergleichskristall befindet sich in dem anderen Interferometerarm. Die Frequenz der elektrischen Wechselspannung am Vergleichskristall stimmt mit der Frequenz des uniaxialen Drucks am Messkristall überein. Die druckinduzierte Gangunterschiedsänderung am Messkristall wird elektrooptisch am Vergleichskristall kompensiert. In dem so abgeglichenen Interferometer kann von der bekannten Gangunterschiedsänderung des Vergleichskristalls (Quarz, KDP)  $\Delta\Gamma_{VK}$  sowohl die gesuchte Gangunterschiedsänderung des Messkristalls  $\Delta\Gamma_{MK}$  bestimmt werden, als auch auf das Vorzeichen der druckinduzierten Gangunterschiedsänderung geschlossen werden:

$$\begin{aligned} \Delta\Gamma_{VK} &= \Delta\Gamma_{MK} \quad \text{mit} \\ \Delta\Gamma_{absolut} &= L'_k \Delta n_i^* + \Delta L'_k (n_i^* - 1) \end{aligned} \quad (3.1)$$

Die mit ' bzw. \* bezeichneten Größen kennzeichnen das Präparatesystem bzw. das Schnittellipsensystem (siehe A).

## 3.3 Messgleichungen

Eine exemplarische experimentelle Situation der Gleichung 3.1 wird in Abbildung [3.1] dargestellt. Die Lichtwelle  $\vec{k}$  trifft linear polarisiert (Polarisationsrichtung ist mit  $\vec{D}$  gekennzeichnet) parallel der Hauptachse  $n_i^*$  der Schnittellipse in senkrechter Inzidenz auf den Kristall. Sie durchstrahlt den Quader auf der Länge  $L'_k$ . Durch Induktion eines mechanischen Druckes  $\sigma'_{ii}$  auf das Kristallpräparat finden unter Vernachlässigung der Drehung der Schnittellipse folgende Veränderungen statt:

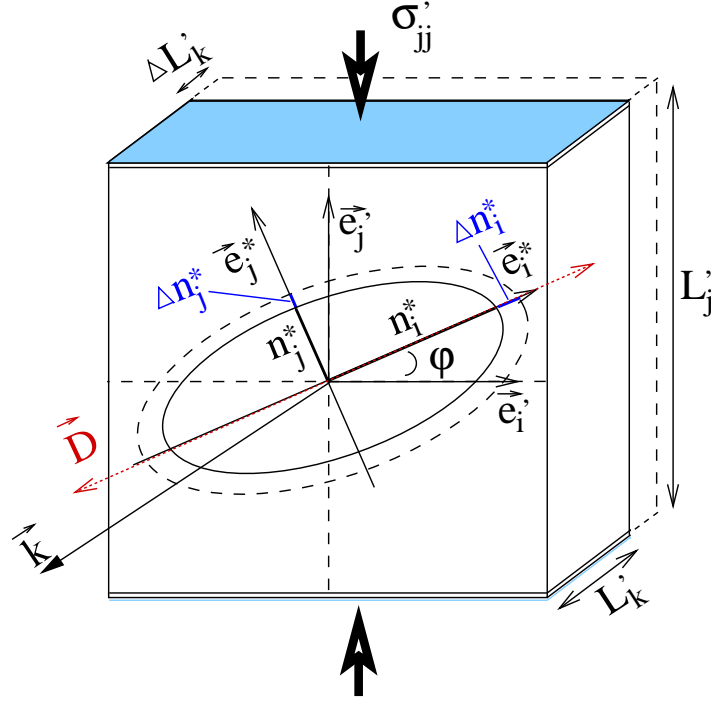


Abbildung 3.1: Exemplarische experimentelle Situation bei der Messung von Gangunterschieden nach der Absolutmethode mit (---) und (—) ohne Druck.  $\{\vec{e}_i^*\}$  stellt das Schnittellipsensystem,  $\{\vec{e}_i'\}$  stellt das Präparatesystem dar.

- Die Änderung der Geschwindigkeit des Lichtes durch den Kristall aufgrund der mechanischen Spannung und damit der Änderung des Brechwertes  $\Delta n_i^*$ . Aus Gleichungen (2.7) und (2.6) ergibt sich folgende Brechwertänderung:

$$\Delta n_i^* = -\frac{1}{2} n_i^{*3} q_{iikl}^* \sigma_{kl}^* \quad (3.2)$$

- Die Änderung der Durchstrahlungslänge  $\Delta L'_k$  ergibt sich aufgrund des transversalen Effekts resultierend aus dem gerichteten Druck. Unter Beachtung des *Hook'schen Gesetzes* (Gl. 2.12) und der Gleichung (2.13) kann er wie folgt beschrieben werden:

$$\Delta L'_k = L'_k \varepsilon'_{kk} = L'_k s'_{kkii} \sigma'_{ii} \quad (3.3)$$

Setzt man die Gleichungen (3.2) und (3.3) in die Gleichung (3.1) ein, erhält man die Messgleichung der Absolutmethode:

$$\Delta \Gamma = -\frac{1}{2} L'_k n_i^{*3} q_{iikl}^* \sigma_{kl}^* + L'_k s'_{kkii} \sigma'_{ii} (n_i^* - 1) \quad (3.4)$$

Die konventionelle Messgleichung enthält die Tensoren im kristallphysikalischen System, die Brechwerte im optischen System, sowie den Druck im Präparatesystem. Wie man

anhand der Messgleichung (3.5) sieht, wird die Messgleichung aufgrund der Tensortransformationen [siehe A] unhandlich.

$$\Delta\Gamma = -\frac{1}{2}L'_k n_i^{*3} \gamma_{im} \gamma_{in} \gamma_{ko} \gamma_{lp} q_{mnop} \beta_{ki} \beta_{li} \sigma'_{ii} + L'_k \alpha_{km} \alpha_{kn} \alpha_{io} \alpha_{ip} s_{mnop} \sigma'_{ii} (n_i^* - 1)$$

mit 
$$n_i^* = \sqrt{\frac{1}{a_{ii}^*}} = \sqrt{\frac{1}{v_{ik} v_{ik} a_{kk}^0}} \quad (3.5)$$

sowie den Elementen der Matrix  $(\alpha_{ij})$  der Transformation  $\vec{e}'_i = \alpha_{ij} \vec{e}_j$  und den Elementen der Matrix  $(\gamma_{ij})$  der Transformation  $\vec{e}^*_i = \gamma_{ij} \vec{e}_j$ .

In dieser Arbeit wurde mit *Matlab* unter Verwendung der *Maple*-Syntax ein Programm zur Berechnung symbolischer Messgleichungen für den allgemeinen Fall erarbeitet. Die Koeffizienten der Transformationsmatrizen gehen hierbei numerisch als Vorfaktoren in die Gleichung ein. Das Programm ist dem Anhang [C] angefügt. Im Anhang [D] sind für die Punktsymmetriegruppe 2 die konkreten Messgleichungen angegeben, die sich bei speziellen Präparatorientierungen im kristallphysikalischen System in speziellen Messanordnungen ergeben, d.h. unter Angabe der Wahl der Einstrahlrichtung, der Polarisation der eingestrahlten Lichtwelle sowie der Druckrichtung.

## 3.4 Aufbau der dynamischen Messapparatur

Im Folgenden wird die Apparatur zur dynamischen Messung der piezooptischen Konstanten detailliert vorgestellt. Die Grundeinheit bildet ein Jamin-Interferometer. Kern der Apparatur ist eine dynamische Druckzelle, auf die in Kapitel 3.5 näher eingegangen wird. Die dynamische Druckzelle ermöglicht die Ausübung eines homogenen, niederfrequenten Drucks, wobei der uniaxiale Druck mittels eines piezokeramischen Translators generiert und mittels eines Quarzkristall-Kraftsensors detektiert wird. Die druckabhängige Änderung des Gangunterschieds wird mit einem elektrooptisch wohlbekannten Quarz-Kristall [Bo1982] kompensiert.

### 3.4.1 Funktionsweise der Apparatur

Die Apparatur ist auf einem schwingungsarm gelagerten optischen Tisch aufgebaut, der mittels eines Vorhanges verdunkelt werden kann. Der experimentelle Aufbau der piezooptischen Messapparatur ist in Abbildung [3.2] dargestellt. Zur einfacheren Erläuterung werden der gerätespezifische Teil im *elektrischen Blockschaltbild* und der optische Teil im *optischen Blockschaltbild* schematisiert gesondert dargestellt.

*Elektrisches Blockschaltbild:*

Der Funktionsgenerator *a* gibt zwei synchronisierte Wechselspannungen an den Referenzkristall VK und den Messkristall MK mit gleicher Frequenz aus. Dabei können die beiden Wechselspannungswellen in beliebige Phase zueinander gebracht werden. Mit einem Trimmerpotentiometer und einem Verstärker wird das *VK*-Signal verstärkt und durch einen Transformator auf bis zu 2,5 kV transformiert. Die transformierte Spannung liegt am Referenzkristall VK an und wird mittels eines Oszilloskops *d* über Tastköpfe 100:1 bzw.

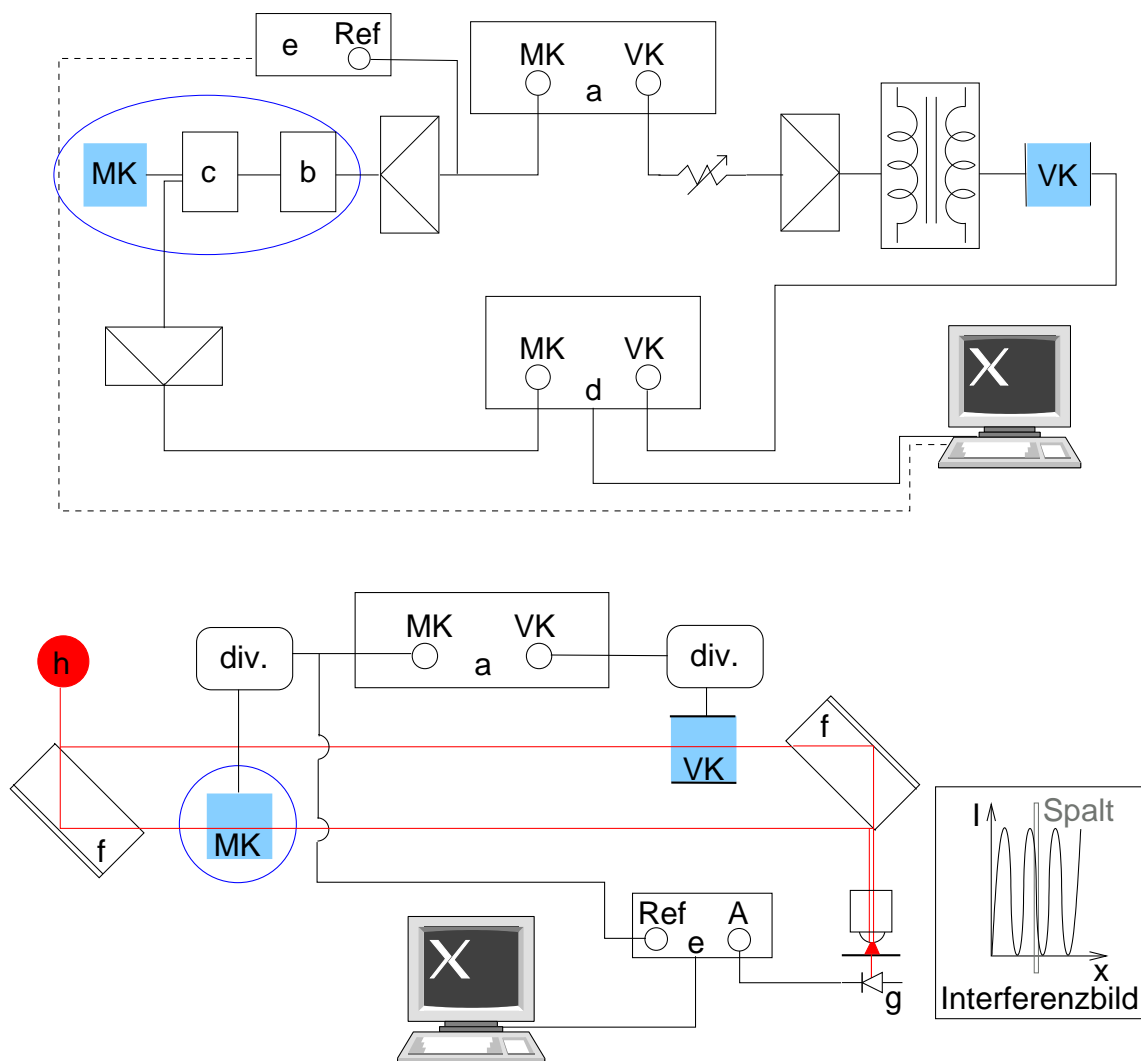


Abbildung 3.2: Darstellung des elektrischen (oben) und des optischen (unten) Blockschaltbildes der Apparatur zur dynamischen Messung des piezooptischen Effektes. Die Apparatur setzt sich aus den folgenden Elementen zusammen: **Elektrisches Blockschaltbild:** Funktionsgenerator *a* mit den Ausgang *MK* zum Messkristall *MK* über einen Verstärker, Translator *b*, Sensor *c*. Vom Sensor *c* wird über einen Verstärker das Eingangssignal *MK* an das Oszilloskop *d* gegeben. Vom Funktionsgenerator *a* geht ein Referenzsignal *Ref* an den *Lock-In* *e*. Die Wechselspannung des Ausgangs *VK* des Funktionsgenerators *a* zum Referenzkristall *VK* wird über einen Trimmerpotentiometer, einen Verstärker und einen Transformator geleitet. Vom Referenzkristall *VK* geht über Tastköpfe das Eingangssignal *VK* an das Oszilloskop *d*. **Optisches Blockschaltbild:** Das Jamin-Interferometer besteht aus einem HeNe-Laser *h*, den Jaminspiegeln *f*, das Interferenzbild wird mit einem Objektiv vergrößert, mit einem Spalt wird die größte Intensitätsänderung selektiert und über eine pin-Diode vom *Lock-In* *e* über den Eingang *A* erfasst. Als Referenzsignal *Ref* am *Lock-In* *e* dient das Ausgangssignal *MK* des Funktionsgenerators *a*. Die druckabhängige Änderung des Gangunterschiedes am Messkristall *MK* wird mittels einer dynamischen Druckzelle (*Kreis*) realisiert, die über die im elektrischen Blockschaltbild aufgeführten Elementen (*div*) gesteuert wird. Die Kompensation erfolgt elektrooptisch am Referenzkristall *VK* über die ebenfalls oben aufgeführten Elemente (*div*), initialisiert über die synchronisierten Ausgänge des Frequenzgenerators *a*. Mittels der Programmiersprache LabVIEW werden das Oszilloskop *d* und der *Lock-In* *e* über IEEE ausgelesen.

1000:1 gemessen. Das *MK*-Signal wird über einen Verstärker verstärkt und mit Hilfe des Translators *b* in Druck umgewandelt. Innerhalb der Druckzelle wird der Druck ausgehend vom Translator über eine Edelstahlsäule auf den Messkristall übertragen und mittels eines Sensors *c* detektiert und geht verstärkt als Messsignal in das Oszilloskop *d* ein. Die Spannungssignale, die über die *VK*- und *MK*-Eingänge am Oszilloskop anliegen, werden mit Hilfe der Programmiersprache LabVIEW ausgelesen. Gleichzeitig dient die sinusförmige Wechsellspannung *MK* vom Funktionsgenerator als Referenzsignal *Ref* für den *Lock-In* *e*, um einen reellen Phasenbezug zur elektromagnetischen Welle des Interferometers herzustellen.

#### *Optisches Blockschaltbild:*

Die elektromagnetische Lichtwelle des HeNe-Lasers *h* wird mit Hilfe des ersten Jaminspiegels *f* in zwei koherente Lichtwellen aufgesplittet, die einerseits den Referenzkristall *VK*, andererseits den Messkristall *MK* passieren und mittels des zweiten Jaminspiegels *f* zur Interferenz gebracht werden. Das Interferenzbild wird durch ein Objektiv vergrößert und die maximale Intensitätsänderung über einen Spalt selektiert und mit einer pin-Diode detektiert. Das pin-Diodensignal geht in den *A*-Eingang des *Lock-Ins* *e* ein und wird als Magnitudensignal am angezeigten Phasenpunkt, zusammen mit der zum Referenzsignal *Ref* gemessenen Phase, mittels einer IEEE-Schnittstelle mit der Programmiersprache LabVIEW ausgelesen.

Die gesamte Apparatur zur Messung des piezooptischen Effektes zeigt ein schwingungs- und eigenschwingungsfreies Messplateau im Bereich von 80 - 120 Hz. Die Messungen in dieser Arbeit wurden daher bei einer Druckfrequenz von 89 Hz durchgeführt. Einen Einfluss dieser niedrigen Frequenz auf den piezooptischen Effekt im Vergleich zu statischen Messungen ist abgesehen von thermodynamischen Randbedingungen nicht zu erwarten.

Für Messanordnungen bzw. Kristallpräparate, bei denen das linear polarisierte Licht parallel einer Halbachse der Schnittellipse der Indikatrix gewählt wird, die nicht parallel zur Druckachse liegt, wurde vor bzw. nach der Druckmesszelle ein System bestehend aus  $\lambda/4$ -Platte und Polarisator eingebaut. Die Feineinstellung des  $\lambda/4$ -Platte-Polarisator-Systems wurde mit einer eigens hierfür konstruierten drehbaren Halterung realisiert.

### 3.4.2 Technische Daten

Der Versuchsaufbau besteht aus den folgenden Komponenten:

- Funktionsgenerator AWG2005 Tektronix  
2 unabhängige, synchronisierte Ausgänge, integrierter Phasenschieber
- LVPZT (Low-Voltage Piezoelectric Translators) Verstärker PZ 45E PI
- Vorgespannter Piezoaktor P-840 PI  
Weggröße 45  $\mu\text{m}$ , Kraft bis 1000 N
- Quarzkristall-Kraftsensor 9203 Kistler  
Druckbereich -500 ...500 N, Empfindlichkeit: -48 pC/N

- Ladungsverstärker 5011 Kistler
- HiFi-Verstärker RA-840BX4 Rotel, später ersetzt durch Endstufe Telewatt A 120a
- Transformator, Übertragungsverhältnis  $\dot{U}$ : 2200, Leistung: 130 VA
- Tastköpfe P5100, P6109 Tektronix
- Oszilloskop 5102 NI  
15 MHz, 20 MS/s, Eingangssignalbereich  $\pm 5$  V
- Lock-In 7225 Signal Recovery  
Phase:  $\pm 0,01^\circ$  Frequenzbereich: 1 mHz – 120 kHz, Empfindlichkeit: 2 nV – 1 V
- HeNe-Laser 05-LHP-111 Melles Griot
- PCI-GPIB IEEE 488.2 NI
- LabVIEW 7.1

## 3.5 Dynamische Druckzelle

Die dynamische Druckzelle basiert auf einem Modell, das in unserer Arbeitsgruppe langjährig entwickelt wurde. Erste Ansätze machte Torsten Haibach [Ha1991] bei piezoelektrischen Messungen. Unter Verwendung einer mechanischen Druckerzeugung wurde die Druckzelle in der Arbeit von Christian Pötsch [Pö1999] für statische piezooptische Messungen weiterentwickelt. Die Umrüstung der Druckzelle für dynamische Messungen wurde von Volker Wirth [Wi2004] realisiert. In dieser Arbeit wurde eine Druckzelle auf der Basis des Wirth'schen Modells für das Jamin-Interferometer konzipiert und in der hauseigenen feinmechanischen Werkstatt angefertigt. Dabei durchlaufen nun beide kohärente Lichtwellen den Probenraum der Messzelle: die Lichtwelle, die den Messkristall passiert ebenso wie die die den Vergleichskristall passiert. Zur Realisierung der piezooptischen Messung über die gesamte Durchstrahlungsfläche des Kristallquaders wurde die dynamische Druckzelle mit einem y-z-Verschiebungssystem ausgestattet.

### 3.5.1 Aufbau der Druckzelle

Die dynamische Druckzelle ermöglicht die Ausübung eines homogenen, niederfrequenten Drucks (unter 100 Hz) auf einen Kristall der Maße bis ca.  $20 \times 20 \times 20$  mm<sup>3</sup> für kristalloptische aber auch andere kristallphysikalische Messungen. Der schematische Aufbau ist in Abbildung [3.3] wiedergegeben. Die lineare Druckübertragung im zylindrischen Druckzellmantel erfolgt über Edelstahlkomponenten, die über Edelmetallkugeln einander kontaktieren. Mit der Justierschraube  $d$  können alle Komponenten einem Vordruck unterworfen werden. Der uniaxiale Druck wird mittels eines piezokeramischen Translators  $a$  generiert und mittels eines Quarzkristall-Kraftsensors  $b$  detektiert. Die Edelmetallhalterung des Drucksensors  $b$  wird im Kugellager  $f$  geführt. Dies ermöglicht eine lineare und uniaxiale Druckübertragung auf die obere Edelmetallzylinderplatte  $g$ , die auf dem Kristall  $c$  liegt.



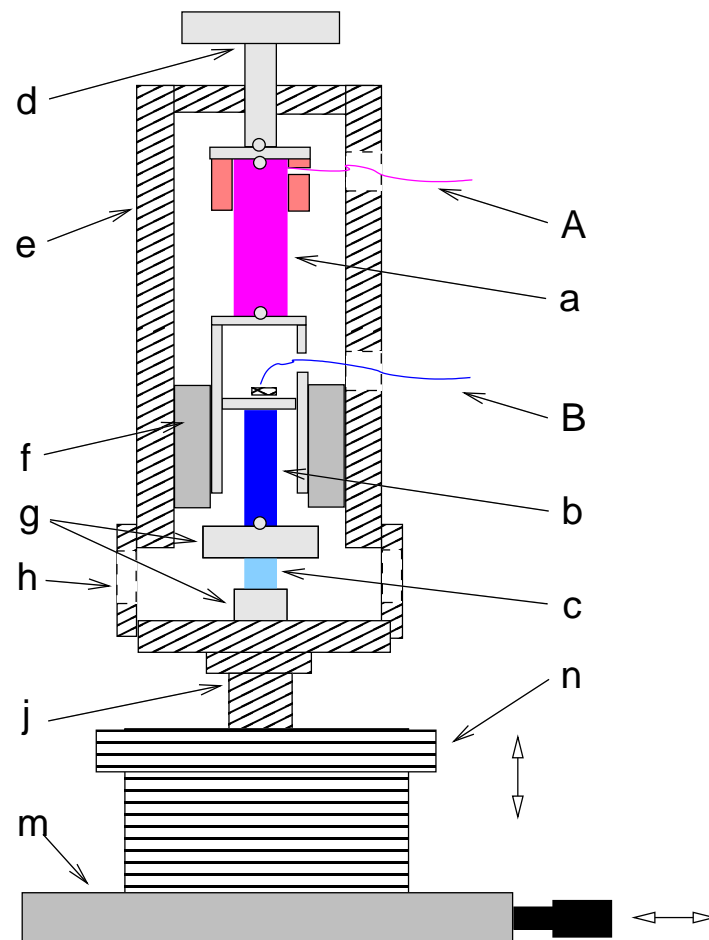


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau der dynamischen Druckzelle bestehend aus den Komponenten: Translator *a* mit Anschluss *A* an Verstärker, Drucksensor *b* mit Anschluss *B* an Verstärker, Messkristall *c*, Schraube zur Erzeugung des Vordrucks *d*, Zellenmantel *e*, Kugellagerführung *f*, Edelstahlzylinder *g*, Fenster für Laserstrahl *h*, Stativ *j*, Montagesockel *n* zur vertikalen Verschiebung, Lineartisch *m* mit Mikrometerschraube zur horizontalen Verschiebung

Die Auflagefläche des Kristalls bildet eine weitere Edelstahlzylinderplatte.

Im Bereich des Kristalls sind vier Sichtfenster  $h$  für das Laserstrahlenpaar des Jamin-Interferometers und zum Einbau des Messkristalls in den Druckzellenmantel eingearbeitet. Die Durchstrahlung des Kristalls an unterschiedlichen Kristallbereichen wird in der Horizontalen ( $y$ -Achse) mittels eines Lineartisches mit Mikrometerschraube  $m$  und in der Vertikalen ( $z$ -Achse) mittels eines höhenverstellbaren Montagesockels  $n$  der Firma Linos realisiert, die gleichzeitig den Halterungssockel der Druckmesszelle darstellen.

### 3.5.2 Druckverhalten der Zelle

Abbildung [3.4] zeigt das Druckverhalten der Druckzelle bei unterschiedlich vorgespanntem Messkristall. Wird der Kristall "gut" vorgespannt in der Druckzelle fixiert, ist das Druckverhalten der Zelle stets reproduzierbar, linear und der Ausgangsdruck bei einem nichtaktiven Translator nahezu Null. In dieser Arbeit wurden die Kristalle jeweils entsprechend der mittleren Kurve dieser Abbildung so eingespannt, dass bei einer vom Frequenzgenerator ausgehenden Spannung von 0,25 V ein Druck von 1,17(4) N mit dem Drucksensor gemessen wurde.

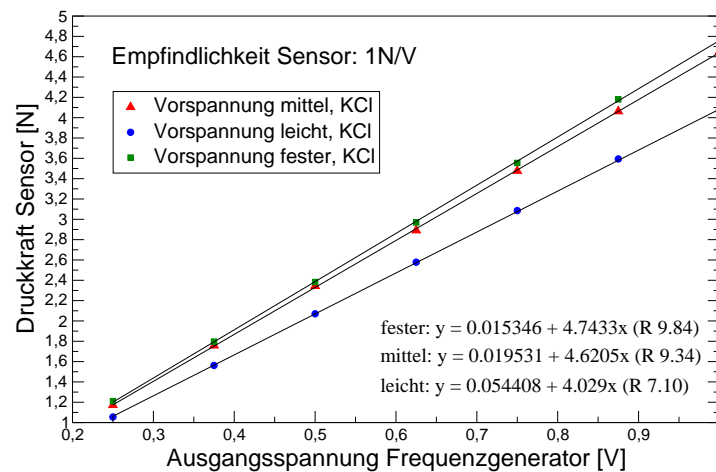


Abbildung 3.4: Druckverlauf der Zelle bei unterschiedlich vorgespanntem Messkristall (Beispiel: KCl) bei einer Druckfrequenz von 89 Hz.

Abbildung [3.5] zeigt das Druckverhalten der dynamischen Druckzelle in den Empfindlichkeitsbereichen 1 N/V und 10 N/V anhand von KCl. Die Druckzelle zeigt ein äquivalentes lineares Druckverhalten in beiden Druckbereichen.

## 3.6 Datenerfassung

Die Datenabfrage erfolgt in LabVIEW. LabVIEW ist eine graphische Entwicklungsumgebung mit der Leistungsfähigkeit und Flexibilität einer textbasierten Programmiersprache. Ein Vorteil dieser Entwicklungsumgebung liegt darin, dass jedes Programm aus zwei Hauptkomponenten besteht: dem *Frontpanel*, der Benutzeroberfläche der Messapplikation

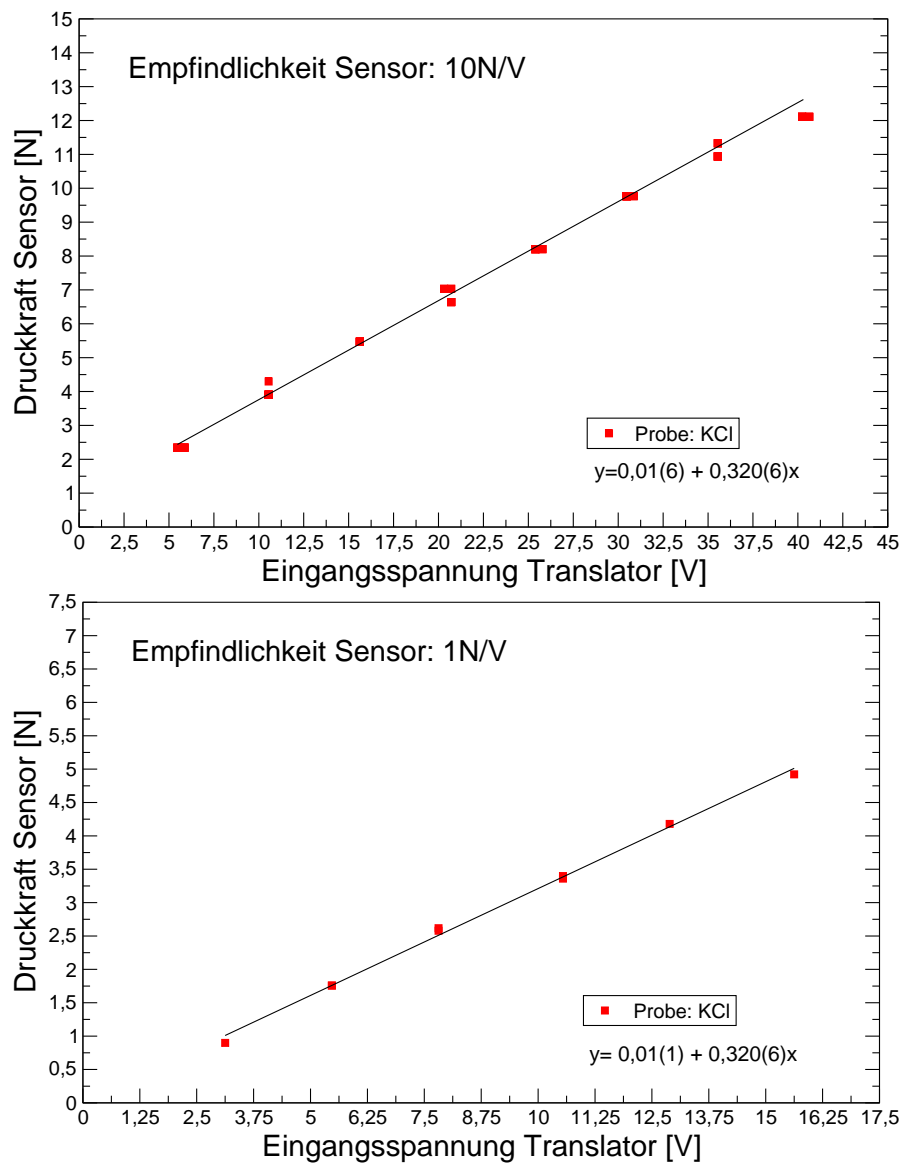


Abbildung 3.5: Darstellung des linearen Druckverhaltens der dynamischen Druckzelle anhand von KCl bei 89 Hz.

mit den Bedien- und Anzeigeelementen, und dem *Blockdiagramm*, dem selbstdokumentierenden Programmcode. Die Messapplikation zur dynamischen Messung des piezooptischen Effektes wird in Abbildung [3.6] dargestellt.

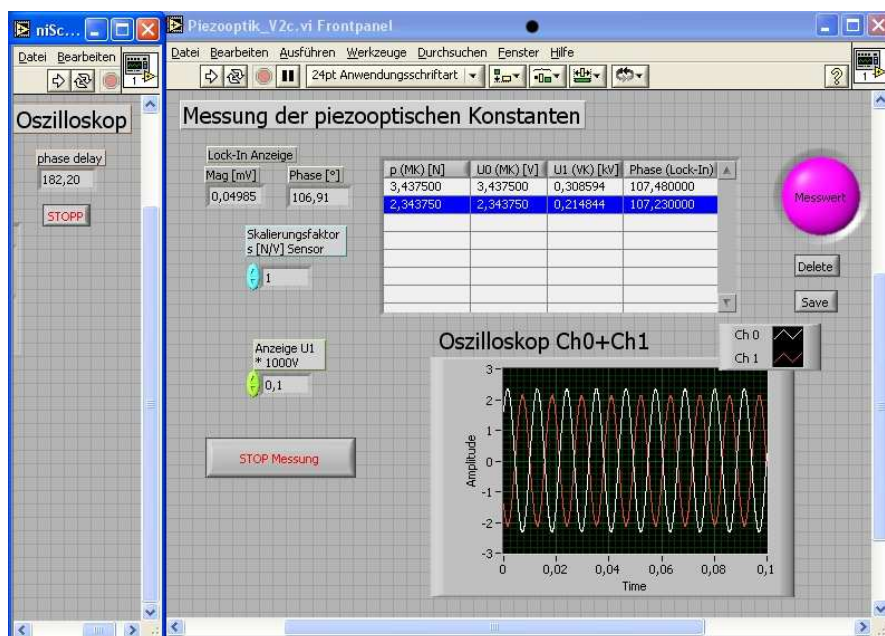


Abbildung 3.6: Darstellung der Applikationsoberfläche zur dynamischen Messung des piezooptischen Effektes.

Das Programm beinhaltet die Abfrage der vorliegenden Phase und der anliegenden Eingangsspannungen am PCI-Oszilloskop. Die Messdaten vom Messkristall und Vergleichskristall ergeben sich durch die Mittelung der jeweiligen Eingangsspannungen bei einer *Sample Rate* von 20 kS/s und einer *Record Length* von 2k. Durch die Eingabe des Empfindlichkeit (N/V) des Drucksensor-Verstärkers ergibt sich der am Messkristall anliegende Druck. Zur Kontrolle werden über IEEE vom *Lock-In* die Magnitude und die Phase abgefragt. Die Messdaten werden in einer Tabelle aufgelistet, die als *dat*-File abgespeichert werden kann.

### 3.7 Versuchsdurchführung

Die Messung des piezooptischen Effektes wurde an Kristallen der Maße von ca.  $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$  bei verschiedenen Drücken in den Empfindlichkeitsbereichen 0 bis 1 N/V bzw. 1 bis 10 N/V pro Druckfläche an jeweils 8 – 9 Messpunkten im Kristall durchgeführt. Die Abweichung von der Planparallelität und der Planität der Druckflächen betrug optimal  $\pm 0,5 \mu\text{m}$ . Zur elektrooptischen Kompensation konnten bis zu 2,4 kV an den Vergleichskristall angelegt werden.

Der Messkristall wurde in der Druckzelle mit Hilfe des Laserstrahls zentrisch in der Druckzelle justiert. Für die Messung wurde der Kristall einem Vordruck unterworfen, sodass bei

einer Ausgangsspannung des Frequenzgenerators von 0,5 V(ss) am Sensor ein Druck von 1,17 N [siehe 3.5.2] detektiert wurde. Die Messungen wurden bei einer Druckfrequenz von 89 Hz und einer Wellenlänge des Laserstrahls von 632,8 nm durchgeführt.

Anhand des elektrischen Blockschaltbildes [Abbildung 3.2] ist ersichtlich, dass die vom Funktionsgenerator ausgehenden Wellen durch die unterschiedlichen Bauteile in einer anderen Phasenbeziehung zueinander stehen, wenn sie am Oszilloskop ankommen. Diese Phasenverschiebung wird mittels des im Funktionsgenerator integrierten Phasenschiebers ausgeglichen, indem die beiden Wellen zueinander so phasenverschoben werden, dass sie an den Kristallen anliegend  $0^\circ$  bzw.  $180^\circ$  in Phase bzw. zueinander phasenverschoben sind. Zusätzlich kommt es bei der Kompensation zu einer spannungsabhängigen Phasenverschiebung. Abhängig von der benötigten Spannung kommt es zu einer Phasenverschiebung vorwiegend durch die Abhängigkeit der Stellung des Lautstärkepotentiometers am HiFi-Verstärker um bis zu  $5^\circ$  Grad, in den beiden Spannungsbereichen 50 – 500 V und 500 – 2500 V. Dies wirkt sich dementsprechend durch eine unerwünschte Inkonzanz der Phase der optischen Wellen des Interferometers aus. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit die Phasenkonstanz realisiert, indem die Phase der optischen Wellen am *Lock-In* konstant gehalten wurde, ungeachtet der daraus resultierenden Phasenverschiebung von einigen Grad, die am Oszilloskop zu beobachten ist. Dazu wurde je nach Verstärkung die Kompensationswelle VK am Funktionsgenerator zur Wechselspannungswelle des Messkristalls so weit phasenverschoben, bis die Phasenkonstanz am Lock-In hergestellt war.

Die druckinduzierte Gangunterschiedsänderung war elektrooptisch kompensiert, wenn bei konstanter Phase am *Lock-In* die Magnitude auf Null gesunken war. Die Magnitude entspricht dem reellen Messwert, bei gegebenem Phasenbezug des Eingangssignals zum Referenzsignal. Sie wird definiert als  $\sqrt{x^2 + y^2}$ , wobei x dem cos-, y dem sin-Wert entspricht.

## 3.8 Messempfindlichkeit

Die Messempfindlichkeit hängt zu einem großen Teil von der Messgenauigkeit des Oszilloskops ab. Bei dem verwendeten PCI-Oszilloskop kann für beide Eingänge nur ein Empfindlichkeitsbereich eingestellt werden. Deshalb muss der Druck, und somit die Wahl des Empfindlichkeitsbereiches des Druckkraftsensors, mit dem Spannungsbereich für die Kompensation, d.h. die Wahl der Tastköpfe, so abgestimmt sein, dass der Messfehler des Oszilloskops mit  $\pm 0,04 V$  im Bereich  $\pm 5,00 V$  im Bezug zum gemessenen Wert für die jeweilige Messkristall-Vergleichskristall-Kombination minimiert wird. In dieser Arbeit betrug der apparaturbedingte Messfehler maximal 5 %.

## 3.9 Testmessungen

### 3.9.1 Piezooptische Konstanten von Kaliumchlorid

Die piezooptischen Konstanten von Sylvin sind in der Literatur [LB1996] gut bekannt, erste Messungen führte bereits Pockels 1906 [Po1906] durch. Präzise Messungen folgten auch von Leibssle [Le1960]. Ebenso gut bekannt und für die Lösung der Messgleichungen wichtig, sind die Konstanten des elastischen s-Tensors [LB1979]. In dieser Arbeit wurden sie aus den elastischen c-Tensoren von Spangenberg & Haussühl [Sp1957] berechnet.

Der piezooptische Tensor von KCl, das in der Punktgruppe  $\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$  kristallisiert, besitzt die drei unabhängige Komponenten  $q_{1111}$ ,  $q_{1122}$  und  $q_{2323}$ . Die vollständige Bestimmung dieser Komponenten mittels der Absolutmethode wurde anhand von zwei Präparaten im kristallphysikalischen Hauptschnitt  $\{100\}^e$  und einem  $45^\circ$ -Schnitt dazu,  $[110]^e \times [\bar{1}10]^e \times [001]^e$ , durchgeführt. Dabei wurden die Präparate im  $\{100\}^e$ -Schnitt aus zwei verschiedenen Kristallen präpariert. Die Abweichungen von der Planparallelität und Planität entlang der Druckrichtung waren kleiner  $\pm 1\mu\text{m}$ . Die Kristallquader wurden aufgrund der Weichheit des Kristalls nicht poliert. In den Durchstrahlungsrichtungen wurden stattdessen optische Deckgläschen mittels Paraffinöl auf die Quaderflächen aufgebracht.

Die ersten Messungen wurden so durchgeführt, dass die Phase am *Lock-In* bis auf  $\pm 2^\circ$  konstant gehalten wurde, sowie auch die Phase am Oszilloskop bei  $0(2)^\circ$  bzw.  $180(2)^\circ$  gehalten wurde. Diese Methode erwies sich als sehr zeitaufwendig und aufgrund der von der Stellung des Lautstärkepotentiometers am HiFi-Verstärker abhängigen Phasenverschiebung [siehe Kapitel 3.7] als ungenau. Die Messung wurde mit der in Kapitel [3.7] beschriebenen Methode der Kompensation über der Phasenkonstanz am *Lock-In* wiederholt. Mit der neuen, optimierten Methode, die in dieser Arbeit fortlaufend verwendet wurde, konnte der Messfehler deutlich reduziert werden. Wie anhand der Tabelle [3.1] ebenso ersichtlich ist, liegt  $q_{1111}$  im Vergleich zur Literatur etwas höher. Die piezooptischen Koeffizienten  $q_{1122}$  und  $q_{2323}$ , sowie die Differenz  $q_{1111} - q_{1122}$  stimmen mit den gemessenen und teilweise berechneten Literaturwerten sehr gut überein.

Tabelle 3.1: Vergleich der piezooptischen Koeffizienten  $q_{ijkl}$  von KCl mit Literaturwerten. Es gilt  $q_{2323} = 1/2q_{44}$ ;  $q_{ijkl}$  [ $10^{-12}\frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ ].

Autor	$\lambda$ [nm]	$q_{1111}$	$q_{1122}$	$q_{2323}$	$q_{1111} - q_{1122}$
Diese Arbeit	632,8	5,15(18)	2,99(17)	-2,05(5)	2,16(25) <sup>c</sup>
Leibssle [Le1960]	589	4,75	2,87	-2,16	1,88
LB [LB1996]	548...800	4,6 <sup>c</sup>	3,0 <sup>c</sup>	-2,2	1,58
Pockels [Po1906]	589	-	-	-2,11	1,67
Bhagavantam [Bh1957]	589	-	-	-2,21	1,66
Bansigir [Ba1958]	589	-	-	-2,47(12)	1,47(11)
Krishna [Kr1966]	589	-	-	-2,37(46)	1,57(85)
Gorbach [Go1970]	554	-	-	-1,95	2,2

<sup>c</sup>: berechnet

### 3.9.2 Piezooptische Konstanten von Calciumfluorid

Die piezooptischen Konstanten von Calciumfluorid sind in der Literatur bekannt. Erste Messungen wurden bereits von Pockels 1906 [Po1906] durchgeführt. Weitere Messungen folgten. Doch streuen z.T. die Werte der einzelnen Arbeitsgruppen oder der Tensor wurde nur unvollständig bestimmt. Präzise Messungen sind daher unbedingt notwendig.

Der piezooptische Tensor von  $\text{CaF}_2$ , das in der Punktgruppe  $\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$  kristallisiert, besitzt drei unabhängige Komponenten. Die vollständige Bestimmung dieser Komponenten mittels der Absolutmethode wurde anhand von Präparaten im kristallphysikalischen Hauptschnitt  $\{100\}^e$  und einem  $45^\circ$ -Schnitt dazu, in unserem Fall  $[110]^e \times [\bar{1}10]^e \times [001]^e$  durchgeführt. Beide quaderförmigen Präparate stammen aus einem Mutterkristall und haben die Abmasse  $11\text{mm} \times 8\text{mm} \times 10\text{mm}$   $\{100\}$ , bzw.  $11\text{mm} \times 9\text{mm} \times 10\text{mm}$  ( $45^\circ$ -Schnitt). Entlang der Druckrichtung in der jeweiligen Messanordnung war es zwingend erforderlich, die Quaderflächen planparallel auf besser  $\pm 1\mu\text{m}$  zu schleifen und nicht zu polieren. Abweichungen bei den Planparallelitäten von  $\pm 1\mu\text{m}$  und größer führen zu Vibrationen in der Druckzelle. Die Quaderflächen in der Durchstrahlungsrichtung hingegen wurden poliert.

Für die Bestimmung der Koeffizienten wurden 11 Messanordnungen herangezogen. Der Brechwert wurde aus dem Landolt-Börnstein [LB1962] entnommen, die elastischen s-Tensoren wurden aus den elastischen c-Tensoren berechnet, die von S. Haussühl [Ha1963] bestimmt wurden. In der Tabelle [3.3] sind die Messergebnisse der jeweiligen Messanordnung aufgelistet. Die piezooptischen Koeffizienten stimmen mit den gemessenen und teilweise berechneten Literaturwerten sehr gut überein. Eine Vergleichsaufstellung findet sich in Tabelle [3.2].

Tabelle 3.2: Vergleich der piezooptischen Koeffizienten  $q_{ijkl}$  von  $\text{CaF}_2$  mit Literaturwerten. Es gilt  $q_{2323} = 1/2q_{44}$ ;  $q_{ijkl}$  [ $10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ ]

Autor	$\lambda$ [nm]	$q_{1111}$	$q_{1122}$	$q_{2323}$	$q_{1111} - q_{1122}$	$q_{1111} + 2q_{1122}$
Diese Arbeit	632,8	-0,55(3)	1,28(12)	0,41(22)	-1,83(12) <sup>c</sup>	2,01(13) <sup>c</sup>
Pockels [Po1906]	589,3		1,134	0,343	-1,420	
LB [LB1996]	550...589	-0,41 <sup>c</sup>	1,03 <sup>c</sup>	0,38	-1,44(3)	1,65
Haussühl [Ha1983]	589,3	-0,33	1,10	0,37		
Michael [Mi1968]	546,1				-1,44	
Ramachandran [Ra1948]	589,3		1,113	0,34	-1,393	

<sup>c</sup>: berechnet

Tabelle 3.3: Messanordnungen zur Bestimmung der piezooptischen Koeffizienten  $q_{1111}$ ,  $q_{1122}$  und  $q_{2323}$  von  $\text{CaF}_2$  für 632,8 nm und 89 Hz Druckfrequenz.

$k_i'$	$\sigma_{jj}'$	Pol'	$q (\rightarrow \Delta\Gamma_{\text{abs}})$	$s (\rightarrow \Delta\Gamma_{\text{abs}})$	$q_{1111}$	$q_{1122}$ [ $10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ ]	$q_{2323}$
$[100]^e$	$[001]^e$	$[001]^e$ $[010]^e$	$q_{1111}$ $q_{1122}$	$s_{1122}$ $s_{1122}$	-0,56(3)	1,19(21)	
$[010]^e$	$[001]^e$	$[001]^e$ $[100]^e$	$q_{1111}$ $q_{1122}$	$s_{1122}$ $s_{1122}$	-0,58(4)	1,40(27)	
$[001]^e$	$[010]^e$	$[010]^e$ $[100]^e$	$q_{1111}$ $q_{1122}$	$s_{1122}$ $s_{1122}$	-0,51(4)	1,24(19)	
$[001]^e$	$[110]^e$	$[110]^e$ $[\bar{1}10]^e$	$-q_{1111} - q_{1122} - 2q_{2323}$ $-q_{1111} - q_{1122} + 2q_{2323}$	$s_{1122}$ $s_{1122}$			0,44(17) 0,35(5)
$[001]^e$	$[\bar{1}10]^e$	$[\bar{1}10]^e$ $[110]^e$	$-q_{1111} - q_{1122} - 2q_{2323}$ $-q_{1111} - q_{1122} + 2q_{2323}$	$s_{1122}$ $s_{1122}$			0,79(13) 0,38(9)
$[110]^e$	$[\bar{1}10]^e$	$[\bar{1}10]^e$	$-q_{1111} - q_{1122} - 2q_{2323}$	$s_{1111} + s_{1122} -$ $-2s_{2323}$			0,10(31)
Piezooptische Koeffizienten:					<b>-0,55(3)</b>	<b>1,28(12)</b>	<b>0,41(22)</b>



## 3.10 Diskussion

Im Rahmen des ersten Abschnitts dieser Arbeit wurde eine interferometrische Apparatur zur dynamischen Messung piezooptischer Konstanten aufgebaut. Die dynamische Druckzelle wurde in unserer Arbeitsgruppe langjährig entwickelt. Während dieser Dissertation wurde eine neue Druckzelle auf der Basis des Modells von Volker Wirth [Wi2004] angefertigt. Dabei wurde der Durchstrahlungsbereich des Laserstrahls für den Einsatz im Jamin-Interferometer verändert. Zusätzlich ermöglicht das neue Halterungssystem der Zelle eine Verschiebung der Druckzelle in der horizontalen sowie vertikalen Richtung. Damit ist es möglich, den gesamten Durchstrahlungsbereich eines Kristallquaders der Kantenlängen von etwa  $20\text{mm} \times 20\text{mm} \times 20\text{mm}$  zu analysieren.

Anhand der Testmessungen konnte gezeigt werden, dass die Leistungsfähigkeit der Apparatur zur dynamischen Messung piezooptischer Konstanten den bisherigen statischen Apparaturen überlegen ist. Der Vorteil gegenüber einer statischen Methode liegt in der Präzision der Daten, die eine dynamischen Messmethode mit sich bringt, und auch der damit verbundenen Verkürzung der Messdauer. Anhand der Messwerte von  $\text{CaF}_2$  bestätigt sich das in dieser Arbeit entwickelte Messverfahren der Kompensation mit Hilfe der Phasenkonstanz am *Lock-In*. Trotz der kleinen piezooptischen Effekte ist der Messfehler mit 0,03 bis 0,22 [ $10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ ] klein. Die Messung weicher Materialien gestaltet sich schwieriger. Dies zeigt sich in einer größeren Schwankung der Phase am *Lock-In*. Wie anhand von  $\text{KCl}$  gezeigt werden konnte, ist die Methode auch bei weichen Materialien erfolgreich einsetzbar.

## 3.11 Ausblick

Erfahrungsgemäß dauert die Messung bei einer gewählten Messanordnung 3 - 4 Stunden. Im Wesentlichen gibt es zwei Modifizierungsmöglichkeiten der Apparatur, um die Messdauer zu reduzieren: die Messdatenerfassung mittels des Oszilloskops sowie die Verstärkung beim Kompensieren. Durch ein Oszilloskop mit größerem Messbereich könnte die Messempfindlichkeit [Kapitel 3.8] erhöht bzw. optimiert werden. Zum anderen lässt sich die Messung durch den Einsatz eines Verstärkers beschleunigen, der keine Phasenverschiebung erzeugt. Dies wurde am Ende dieser Arbeit durch die Verwendung einer Endstufe erreicht.



# Kapitel 4

## Substanzgruppe: Borate

Azentrische Borate haben seit der Entwicklung der Laser in den 60er Jahren an Bedeutung stetig gewonnen und weisen sich durch ihre beachtlichen nichtlinear optischen Effekte aus. In diesem Kapitel werden die piezooptischen Tensoren vom tetragonalen Dilithiumtetraborat  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , erstmals auch vom orthorhombischen Bleitetraborat  $\text{PbB}_4\text{O}_7$  sowie dem monoklinen Bismuttriborat  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  experimentell bestimmt. Die elasto-optischen Tensoren dieser azentrischen Borate wurden aus den hier gewonnenen experimentellen piezooptischen Daten und elastischen Daten von Haussühl [Bo1989, Bo2006, Ha2006] berechnet. Anhand von Dilithiumtetraborat konnte, unter Verwendung der Koeffizienten des SHG-Tensors aus der Arbeit von Kwon [Kw1997] und der spannungsfreien elektrooptischen Koeffizienten sowie der elektrostriktiven Koeffizienten von Bohatý [Bo1989], der ionische Beitrag des frequenzabhängigen elektrooptischen Tensors ermittelt werden.

### 4.1 Dilithiumtetraborat $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Viele Borate sind vielversprechende Kandidaten für die Entwicklung von neuen Festkörperlasersystemen.  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  zeichnet sich aus durch seine große piezoelektrische Konstante [Bo1989], einen geringen Ausdehnungskoeffizienten, eine hohe mechanische Festigkeit, seine geringe elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur [Is2005] und ist bei höherer Temperatur bekannt als Superionenleiter [Fu1990]. Das Material findet u.a. Anwendung als SAW (*surface acoustic wave*), als pyroelektrischer Temperatursensor, in elektroakustischen Bauteilen [Is2005], zur Frequenzverdopplung in Lasern und als Hochleistungs-UV-Laserquelle [Ko1997]. Dilithiumtetraborat ist transparent im Wellenlängenbereich von 170 bis 3300 nm und somit ein Kandidat für die Erzeugung der vierten Harmonischen von der Grundwelle (1064 nm) eines Nd:YAG-Lasers [Pe1998]. Obwohl Dilithiumtetraborat bereits seit 1962 als polarer Kristall bekannt ist [Kr1962] und seit den 80er Jahren als attraktives Material für akustische Oberflächenwellen sowie Frequenzkonversion des Laserlichtes erkannt wurde, wird es auch aktuell intensiv untersucht.

Dilithiumtetraborat kristallisiert in der Raumgruppe  $I4_1cd$ . Die Einheitszelle enthält 8 Formeleinheiten  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ . Das Li-Atom ist von vier Sauerstoffatomen in einem Bindungsabstand von 1,97 - 2,14 Å umgeben. Die O-Atome bilden die Form eines verzerrten Tetraeders. Der mittlere Li-O-Abstand beträgt 2,05 Å und ist somit größer als er einer 4-er Koordination entsprechen sollte. Das nächste Sauerstoffatom hat einen Abstand von

2,63 Å zum Lithium. Ob das fünfte O-Atom der Koordinationssphäre des Lithiums anzuordnen ist, wird hinreichend bei [Kr1968] diskutiert.

Abbildung [4.1] zeigt die Koordination der Bor-Atome. Das  $B_I$ -Atom ist dreifach von O-Atomen planar koordiniert, Das  $B_{II}$ -Atom bildet mit vier O-Atomen Tetraeder aus. Die Grundeinheit besteht aus zwei nichtplanaren Borat-6er-Ringen. Dabei gehören zwei B-Atome und ein O-Atom zu gleichen Teilen den beiden Ringen an. Über je vier Sauerstoffatome bilden diese Doppelring-Einheiten ein dreidimensionales Netzwerk aus. In der Struktur sind zwei Netzwerke dieser Art vorhanden, die miteinander ineinandergreifend verzahnt sind. Abbildung [4.2] zeigt ein Netzwerk in der Projektion der Struktur entlang der  $c$ -Achse. Das zweite Netzwerk befindet sich darunter. Dabei ist es in  $a_1$ -Richtung gespiegelt und um  $1/2$  in  $a_2$ -Richtung verschoben.

#### 4.1.1 Bestimmung der piezooptischen Konstanten von $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

In der Punktsymmetriegruppe  $4mm$  besitzt der piezooptische Tensor sieben unabhängige Komponenten. Die vollständige Bestimmung der Koeffizienten erfolgte mittels der Absolutmethode anhand von Präparaten im kristallphysikalischen Hauptschnitt  $\{100\}^e$ , einem  $45^\circ$ -Schnitt um die  $\vec{e}_3$ -Achse,  $[110]^e \times [\bar{1}10]^e \times [001]^e$  sowie einem  $45^\circ$ -Schnitt um  $[110]^e$ ,  $[110]^e \times [1\bar{1}\sqrt{2}]^e \times [\bar{1}1\sqrt{2}]^e$ .  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Kristalle wurden von Prof. Liebertz gezüchtet [Li1983]. Alle drei Präparate stammen aus einem Mutterkristall und wurden in den Abmaßen  $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 10\text{mm}$   $\{100\}^e$ ,  $10\text{mm} \times 12\text{mm} \times 10\text{mm}$  ( $45^\circ$ -Schnitt um  $[001]^e$ ) sowie  $11\text{mm} \times 11\text{mm} \times 10\text{mm}$  ( $45^\circ$ -Schnitt um  $[110]^e$ ) präpariert [Abbildung 4.3]. Entlang der Druckrichtung wurde der jeweilige Kristallquader planparallel mit einer maximalen Abweichung der Planparallelität von  $\pm 1\mu\text{m}$  geschliffen, aber nicht poliert. Die Quaderflächen in der Durchstrahlungsrichtung wurden mit  $\text{CeO}_2$  poliert. Für die Bestimmung der Koeffizienten wurden 20 verschiedene Messanordnungen herangezogen. Die Brechwerte wurden von Sugawara [Su1998] übernommen. Die verwendeten Brechwerte stimmen mit denen von Kubler [Ku1998] sehr gut überein. Die elastischen  $s$ -Tensoren wurden aus den  $c$ -Tensoren von Haussühl [Bo1989] berechnet.

In der Tabelle [4.1] sind die für die Messungen herangezogenen Messanordnungen aufgelistet. Die piezooptischen Koeffizienten wurden auf verschiedenen Wegen berechnet und stimmen in ihren Werten sehr gut miteinander überein. Eine Aufstellung der Ergebnisse findet sich in Tabelle [4.2].

Bei der Auswertemethode A wurden die Messgleichungen nach Blöcken sortiert: der erste Block setzt sich zusammen aus Messgleichungen mit einer Unbekannten, der zweite Block aus den Messgleichungen mit drei Unbekannten und den dritten Block bilden die Messgleichungen mit sieben Unbekannten. Im ersten Block wurden fünf unbekannte  $q_{ijkl}$  direkt durch Umformung der jeweiligen Messgleichung ermittelt. Jede Unbekannte wurde mittels mehrere Messgleichungen direkt bestimmt. Der angegebene Wert der jeweiligen Unbekannten entspricht dem Mittelwert  $\bar{x} \pm \sigma_i$  der relevanten Messgleichungen, der in Klammern angegebene Fehler entspricht der Standardabweichung vom Mittelwert  $\sigma_i$  der

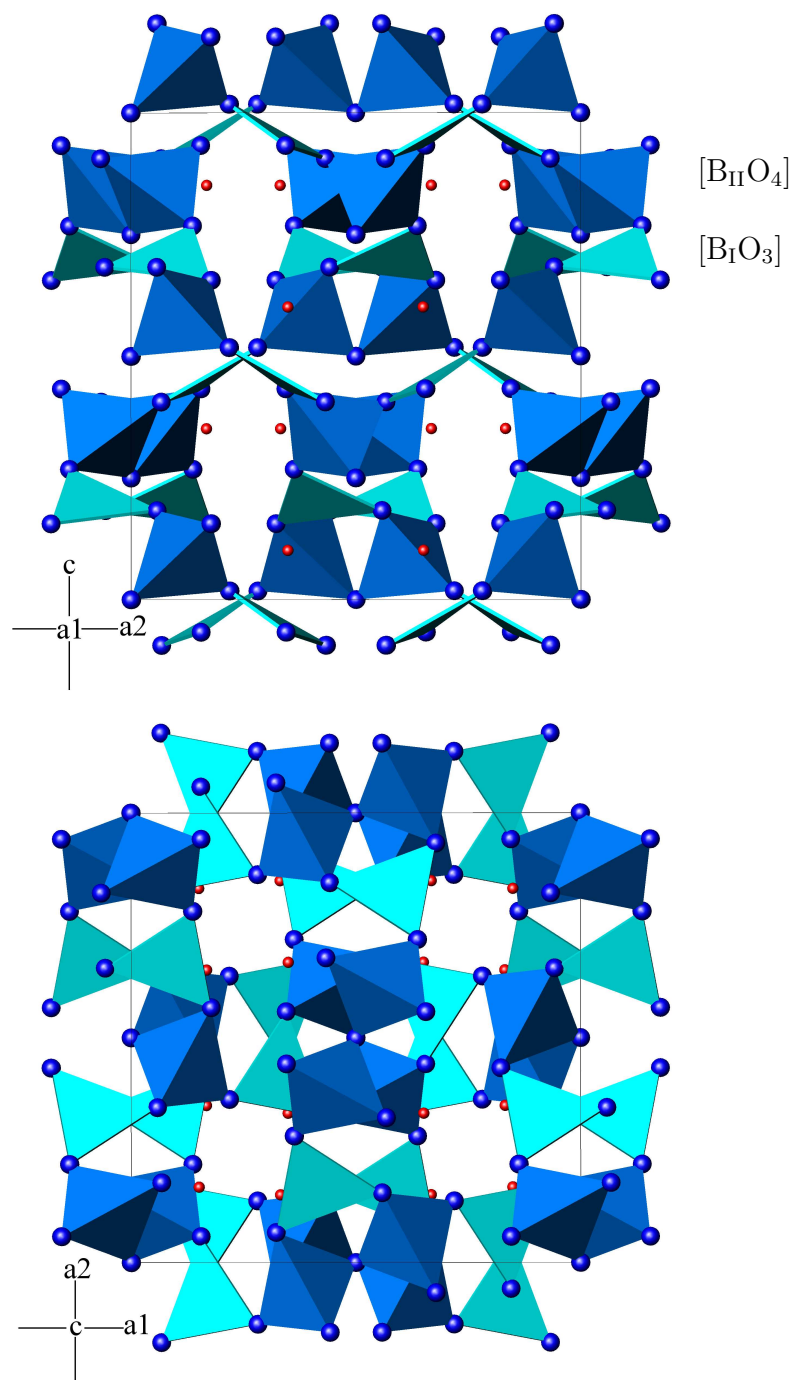


Abbildung 4.1: Darstellung von  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  nach Krogh-Moe [Ko1968]. Die dunkelblauen Tetraeder stellen die  $\text{BO}_4$ -Gruppen, die hellblauen Dreiecke die planaren  $\text{BO}_3$ -Gruppen dar. Die blauen Kugeln stellen Sauerstoffatome, die roten Kugeln stellen Lithiumatome dar. Die obere Abbildung zeigt eine Projektion der Struktur auf die  $(a_2, c)$ -Ebene, die untere Abbildung stellt eine Projektion auf die  $(a_1, a_2)$ -Ebene dar.

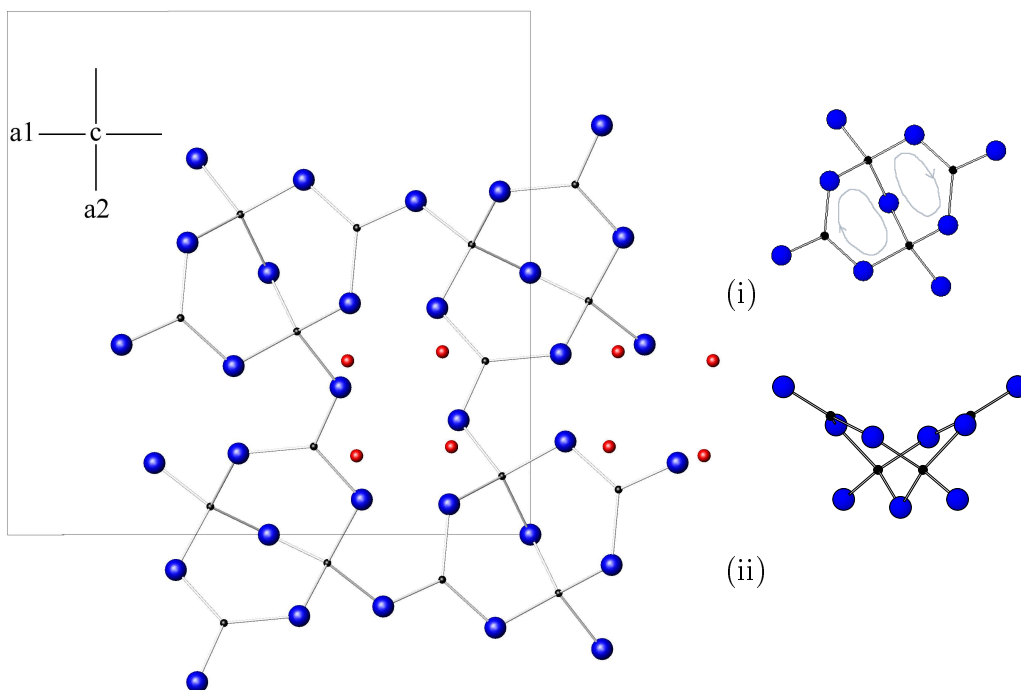


Abbildung 4.2: Darstellung von  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  nach Krogh-Moe [Ko1962]. Die Abbildung zeigt eine Projektion der Struktur entlang der  $c$ -Achse. Das dreidimensionale Netzwerk bildet sich aus zwei nichtplanaren Borat-6er-Ringen. Die zwei Borat-6er-Ringe sind in Abbildung (i) entlang der  $c$ -Achse separat dargestellt. Die Nichtplanarität dieser Einheit ist in Abbildung (ii) in einer Projektion auf die  $(a_2, c)$ -Ebene sichtbar. Die B-Atome sind schwarz, die O-Atome blau und die Li-Atome rot dargestellt.

einzelnen Messgleichungen (Gleichung 4.1).

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (4.1)$$

Die Standardabweichung berechnet sich ebenso für jede Messgleichung aus den Einzelmessungen an den verschiedenen Messpunkten am Kristallpräparat. Die sechste Unbekannte ergibt sich aus dem zweiten Auswerteblock. In die Gleichungen mit drei Unbekannten wurden die Werte der aus dem ersten Block bekannten  $q_{ijkl}$  eingesetzt und nach der sechsten Unbekannten aufgelöst. Die Fehlerberechnung erfolgte analog dem ersten Block. Die siebte Unbekannte ergibt sich aus der Auswertung des dritten Blocks.

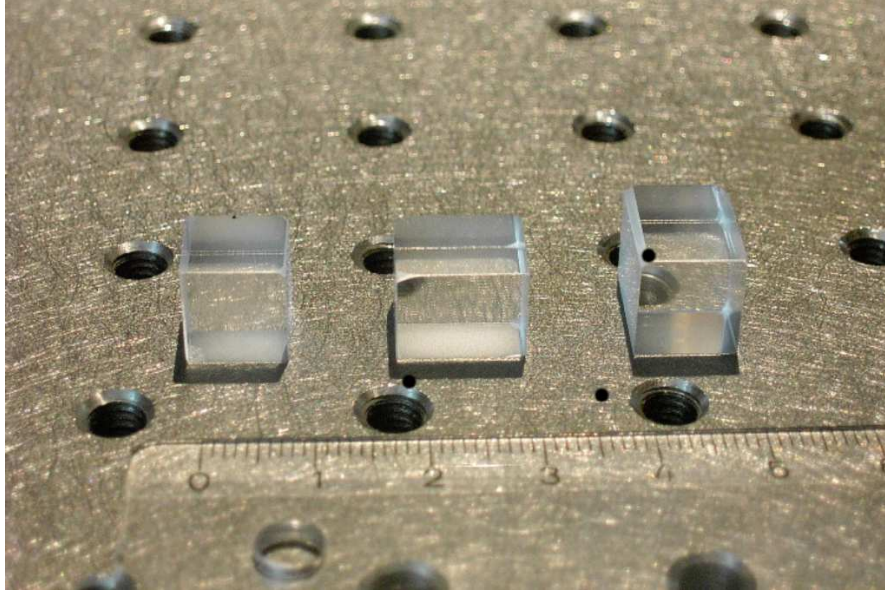


Abbildung 4.3: Alle drei Kristallpräparate von  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  stammen aus einem Mutterkristall.

In der Auswertemethode B werden die Werte  $x \pm m_x$  der sieben unbekannt  $q_{ijkl}$  mittels Ausgleichsrechnung eines überbestimmten Gleichungssystems des Typs  $A \cdot x = b$ , basierend auf der Gauss'schen Transformation, berechnet.

$$x = (A^T A)^{-1} A^T b \quad (4.2)$$

$$m_x = \sqrt{R^T R / (n - u)} \cdot \sqrt{e_{diag}} \quad \text{mit } R = AX - b$$

n: Zahl der Messgleichungen

u: Zahl der Unbekannten  $q_{ijkl}$

$A^T$ : transponierte Matrix A

$e_{diag}$ : Diagonalelemente der invertierten Matrix  $A^T$

Die Auswertemethode C entspricht einer gewichteten Ausgleichsrechnung basierend auf der Gleichung (4.2). Analog der Auswertemethode B baut sich die Messgleichung wie folgt auf:

$$\frac{\Delta \Gamma_{qz}}{\sigma_{jj'}} = -L'_k \frac{1}{2} n_i^{*3} \gamma_{im} \gamma_{in} \gamma_{kr} \gamma_{ls} q_{mnr} \alpha_{kj} \alpha_{lj} + L'_k \alpha_{kl} \alpha_{km} \alpha_{jn} \alpha_{jo} s_{lmno} (n_i^* - 1) \quad (4.3)$$

$$\text{entsprechend } d = ax + c \quad \text{mit } d - c = b \quad (4.4)$$

d entspricht dem Mittelwert der Messungen am Kristallquader, mit der Standardabweichung vom Mittelwert z (Gl. 4.1). Die Invertierung der Standardabweichung vom Mittelwert z der Messungen einer Messanordnung ergibt die Wichtung des Gleichungssystems:

$$A^z x = b^z \quad (4.5)$$

$A^z$  bzw.  $b^z$  ergeben sich aus der komponentenweisen Multiplikation von  $1/z$  mit A bzw. b. Das gewichtete Gleichungssystem (Gl. 4.5) geht analog dem ungewichteten Gleichungssystem der Auswertemethode B in die Ausgleichsrechnung ein.

Tabelle 4.1: Messanordnungen zur Bestimmung der piezooptischen Koeffizienten  $q_{1111}$ ,  $q_{1122}$ ,  $q_{1133}$ ,  $q_{3311}$ ,  $q_{3333}$ ,  $q_{1212}$  und  $q_{2323}$  in der PSG 4mm.

Gl.	$k_i'$	$\sigma_{jj}'$	Pol'	$q (\rightarrow \Delta\Gamma_{\text{abs}})$	$s(\rightarrow \Delta\Gamma_{\text{abs}})$
1	$[100]^e$	$[001]^e$	$[001]^e$	$q_{3333}$	$s_{1133}$
2			$[010]^e$	$q_{1133}$	$s_{1133}$
3	$[100]^e$	$[010]^e$	$[010]^e$	$q_{1111}$	$s_{1122}$
4			$[001]^e$	$q_{3311}$	$s_{1122}$
5	$[010]^e$	$[001]^e$	$[001]^e$	$q_{3333}$	$s_{1133}$
6			$[100]^e$	$q_{1133}$	$s_{1133}$
7	$[010]^e$	$[100]^e$	$[100]^e$	$q_{1111}$	$s_{1122}$
8			$[001]^e$	$q_{3311}$	$s_{1122}$
9	$[001]^e$	$[100]^e$	$[100]^e$	$q_{1111}$	$s_{1133}$
10			$[010]^e$	$q_{1122}$	$s_{1133}$
11	$[001]^e$	$[010]^e$	$[010]^e$	$q_{1111}$	$s_{1133}$
12			$[100]^e$	$q_{1122}$	$s_{1133}$
14	$[110]^e$	$[001]^e$	$\bar{1}10^e$	$q_{1133}$	$s_{1133}$
18	$\bar{1}10^e$	$[001]^e$	$110^e$	$q_{1133}$	$s_{1133}$
21	$[001]^e$	$[110]^e$	$[110]^e$	$-q_{1111} - q_{1122} - 2q_{1212}$	$s_{1133}$
22			$\bar{1}10^e$	$-q_{1111} - q_{1122} + 2q_{1212}$	$s_{1133}$
23	$[001]^e$	$\bar{1}10^e$	$\bar{1}10^e$	$-q_{1111} - q_{1122} - 2q_{1212}$	$s_{1133}$
24			$110^e$	$-q_{1111} - q_{1122} + 2q_{1212}$	$s_{1133}$
41	$\bar{1}1\sqrt{2}^e$	$1\bar{1}\sqrt{2}^e$	$1\bar{1}\sqrt{2}^e$	$-q_{1111} - q_{1122} - 2q_{1133}$ $-2q_{3311} - 2q_{3333} - 2q_{1212}$ $-8q_{2323}$	$2s_{1111} + 2s_{1122} + 4s_{3333}$ $+4s_{1212} + 8s_{1133} - 16s_{2323}$
47	$1\bar{1}\sqrt{2}^e$	$\bar{1}1\sqrt{2}^e$	$\bar{1}1\sqrt{2}^e$	$-q_{1111} - q_{1122} - 2q_{1133}$ $-2q_{3311} - 2q_{3333} - 2q_{1212}$ $-8q_{2323}$	$2s_{1111} + 2s_{1122} + 4s_{3333}$ $+4s_{1212} + 8s_{1133} - 16s_{2323}$



Tabelle 4.2: Bestimmung der piezooptischen Koeffizienten  $q_{ijkl}$  [ $10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ ] von  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  mittels unterschiedlicher Auswertesysteme, bei einer Wellenlänge von 632,8 nm und einer Druckfrequenz von 89 Hz.

M	Gl.	$q_{1111}$	$q_{1122}$	$q_{1133}$	$q_{3311}$	$q_{3333}$	$q_{1212}$	$q_{2323}$
A	3	-1,11(19)						
A	7	-0,68(15)						
A	9	-0,49(11)						
A	11	-0,29(23)						
A	10		0,99(50)					
A	12		1,48(25)					
A	2			5,02(92)				
A	4			5,43(80)				
A	14			7,15(99)				
A	18			5,19(62)				
A	4				1,52(13)			
A	8				1,52(08)			
A	1					2,37(25)		
A	2					2,47(32)		
A	21						-0,61(21)	
A	22						-0,59(20)	
A	23						-0,08(20)	
A	24						-1,15(29)	
A	41							-0,97(08)
A	47							-1,07(13)
<b>A</b>		<b>-0,64(35)</b>	<b>1,24(35)</b>	<b>5,71(97)</b>	<b>1,52(00)</b>	<b>2,42(07)</b>	<b>-0,61(44)</b>	<b>-1,02(07)</b>
<b>B</b>		<b>-0,63(24)</b>	<b>1,24(31)</b>	<b>5,64(25)</b>	<b>1,52(42)</b>	<b>2,42(42)</b>	<b>-0,61(26)</b>	<b>-0,99(42)</b>
<b>C</b>		<b>-0,63(09)</b>	<b>1,28(20)</b>	<b>5,53(50)</b>	<b>1,52(09)</b>	<b>2,41(25)</b>	<b>-0,56(14)</b>	<b>-0,99(17)</b>

M: Auswertemethode

Alle drei Auswertemethoden zeigen eine sehr gute Übereinstimmung in den erhaltenen Werten für die piezooptischen Konstanten. Die Auswertemethode A liefert die genauesten Werte für die piezooptischen Konstanten, da fünf piezooptische Koeffizienten jeweils direkt aus Messgleichungen mit nur einer Unbekannten ermittelt werden. Wie in Tabelle [4.1] ersichtlich, werden die Koeffizienten  $q_{1212}$  und  $q_{2323}$  mittels Messanordnungen bestimmt, bei denen drei bzw. alle sieben piezooptischen Konstanten wirken. Bei dieser Auswertemethode gehen die direkt bestimmten  $q_{ijkl}$  mit ihren ermittelten Werten unmittelbar in die Messgleichung mit mehreren Unbekannten ein.

Die piezooptischen Koeffizienten von  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  wurden bereits von einer anderen Gruppe experimentell mehrfach bestimmt und daraus die elasto-optischen Koeffizienten z.T. berechnet und veröffentlicht [Ma2002, Ma2003, Ma2004]. Allerdings führen die Autoren widersprüchliche Ergebnisse an (Tabelle 4.3). Nach unserem Kenntnisstand wurden statische Methoden der Relativ- und der Absolutmessungen verwendet. Die der Bestimmung der piezooptischen Konstanten zugrunde liegenden elastischen Konstanten wurden eben-

falls bestimmt [Ma2002, Ma2004]. Sie weichen z.T. von den in dieser Arbeit verwendeten elastischen Konstanten ab.

Tabelle 4.3: Vergleich der piezooptischen  $q_{ij}$  [ $10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ ] und elastooptischen Koeffizienten  $p_{ij}$  von  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  der Arbeitsgruppe [Ma2002, Ma2003, Ma2004] mit dieser Arbeit (mit  $q_{12} = q_{1122}$ ,  $q_{44} = 2q_{2323}$ ,  $q_{66} = 2q_{1212}$ ,  $p_{12} = p_{1122}$ ,  $p_{44} = p_{2323}$ ).

Autor	Piezooptische Koeffizienten							
	$q_{11}$	$q_{12}$	$q_{13}$	$q_{31}$	$q_{33}$	$q_{66}$	$q_{44}$	
Ma2002						1,66	1,04	
Ma2003	-2,75	-0,45	1,08	-2,53	2,9	1,05	1,1	
Ma2004						1,04	-	
Diese Arbeit	-0,64(35)	1,24(35)	5,71(97)	1,52(0)	2,42(7)	-1,22(88)	-2,04(14)	
	$q_{11}-q_{12}$	$1,11q_{13}-q_{33}$	$1,11q_{11}-q_{31}$					
Ma2002	0,79	1,62	1,43					
Ma2003	-2,30 <sup>c</sup>	-1,70 <sup>c</sup>	-0,50 <sup>c</sup>					
Ma2004	0,79	1,62	1,43					
Diese Arbeit	-1,88 <sup>c</sup>	3,92 <sup>c</sup>	-2,23 <sup>c</sup>					

c: berechneter Wert

Autor	Elastooptische Koeffizienten						
	$p_{11}$	$p_{12}$	$p_{13}$	$p_{31}$	$p_{33}$	$p_{66}$	$p_{44}$
Ma2002						0,0498	0,0916
Ma2003	-0,32	-0,04	-0,06	-0,24	-0,02	0,06	0,05
Ma2004						0,0498	-
Diese Arbeit	0,097(57)	0,349(57)	0,332(56)	0,284(2)	0,230(4)	-0,058(42)	-0,117(8)

### 4.1.2 Der piezooptische Effekt von $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Die Koeffizienten des piezooptischen Tensors von  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  sind bis auf  $q_{1111}$ ,  $q_{1212}$ , und  $q_{2323}$  positiv [siehe Tabelle 4.4]. Letztere sind negativ mit jeweils einem Wert im Bereich  $-0,6 \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$  bis  $-1,0 \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ . Den Maximalwert bildet  $q_{1133}$  mit  $5,71 \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ . Von den bislang in dieser Arbeit untersuchten Substanzen besitzen die piezooptischen Koeffizienten in  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  die größten Werte (vgl.  $\text{CaF}_2$ ), zeigen aber eine geringere Anisotropie als in  $\text{KCl}$ .

Betrachtet man die Änderung des Brechwertes bei uniaxialem Druck entsprechend der Gleichung

$$\Delta n_i = -\frac{n_i^3}{2} \sum_{k,l=1}^3 q_{iikl} \sigma_{kl}$$

führt das negative Vorzeichen von  $q_{1111}$  bei einem Druck (d.h. negative Spannung) in Richtung [100] zu einer Erniedrigung des Brechwertes  $n_1$ . Liegt  $n_1$  in der Ebene senkrecht zur Druckrichtung, erfährt es durch das positive Vorzeichen von  $q_{1122}$  bzw.  $q_{1133}$  eine Erhöhung mit zunehmenden Druck. Der Brechwert  $n_3$  hingegen wird durch einen uniaxialen

Druck in der Ebene sowie senkrecht dazu erhöht aufgrund der positiven Vorzeichen von  $q_{3311}$  bzw.  $q_{3333}$ . Die größte Brechwerterhöhung erfährt  $n_3$  bei ausgeübten Druck entlang der optischen Achse (OA), die größte Brechwerterniedrigung erfährt  $n_1$  bei einem Druck parallel [100]. Betrachtet man die Indikatrix in der Ebene  $(\vec{e}_1^{\circ}, \vec{e}_3^{\circ})$ , kommt es zu einer Ausdehnung der Indikatrix entlang der OA und zu einer Stauchung senkrecht zur OA, bei einem Druck in Richtung [100]. Hingegen vergrößert die rotationssymmetrische Indikatrix ihre beiden Halbachsen bei einem uniaxialen Druck entlang [001].

Abbildung [4.4] stellt die longitudinalen bzw. transversalen piezooptischen Koeffizienten  $q_{3333}'$  und  $q_{1133}^*$  räumlich dar. Die longitudinale Fläche von  $q_{3333}'$  ist als Radiusvektor in Richtung von  $\vec{e}_3'$  abgetragen, entsprechend der Gleichung [4.6]

$$q_{3333}' = \alpha_{3m}\alpha_{3n}\alpha_{3r}\alpha_{3s}q_{mnr s} \quad \text{mit} \quad \vec{e}_3' = \alpha_{3i}\vec{e}_i \quad (4.6)$$

Dabei entspricht die Richtung des Radiusvektors auch der Richtung des mechanischen Drucks  $\sigma_{33}'$ . Analog werden in dieser Arbeit auch andere longitudinale Flächen dargestellt.

Der transversale Effekt  $q_{1133}^*$  ist als Radiusvektor  $|q_{1133}^*|\vec{e}_3^*$  abgetragen, wobei Gleichung [4.7] gilt:

$$|q_{1133}^*|\vec{e}_3^* = |q_{1133}^*|\vec{e}_3' \quad \text{mit} \quad \vec{e}_3' \parallel \sigma_{33}' \parallel \vec{k} \quad (4.7)$$

Die Anregung durch die linear polarisierte Welle erfolgt somit entlang der Hauptachse  $\vec{e}_1^*$  der Schnittellipse. Unter Anwendung der Gleichung [4.7] mit Anregung entlang der Hauptachse  $\vec{e}_2^*$  der Schnittellipse lässt sich der transversale Effekt  $q_{2233}^*$  darstellen. Analog dieser Beschreibung werden die Repräsentationsflächen der transversalen Effekte in dieser Arbeit dargestellt.

Die roten Flächen stellen die longitudinalen bzw. transversalen Werte mit positivem Vorzeichen dar, die blauen Flächen jene mit negativem Vorzeichen. Die Achsen x,y,z liegen im longitudinalen Fall parallel zu den kristallphysikalischen Achsen  $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$ , den kristalloptischen Achsen  $\vec{e}_1^{\circ}, \vec{e}_2^{\circ}, \vec{e}_3^{\circ}$ , sowie zu den kristallographischen Achsen  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{c}$ . Im transversalen Fall liegen sie parallel zu den kristalloptischen Achsen, die ebenfalls in diesem Fall parallel zu den kristallphysikalischen sowie kristallographischen Achsen liegen. Die dargestellten symmetrieebenen Extremalwerte der longitudinalen  $q_{3333}'$  bzw. transversalen  $q_{1133}^*$  liegen in symmetrieebenen Richtungen.

Nach Haussühl [Ha1966] signalisiert

$$q_{iii}n_{(i)}^3 - q_{jjj}n_{(j)}^3 < 0$$

eine starke Diagonalbindung. In der Struktur des tetragonalen  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  sind in Richtung von [110] und entsprechend symmetrieäquivalenten starke Bindungsketten vorhanden. In der Tat beobachtet man auch, dass die o.g. Bedingung erfüllt ist. Bei einem Druck in Richtung [001], d.h.  $q_{3333}n_3^3 - q_{1133}n_1^3 < 0$ , ist sie um das 1,8fache stärker ausgeprägt als bei einem Druck in Richtung [100], entsprechend  $q_{1111}n_1^3 - q_{3311}n_3^3 < 0$ .

Das elastische und das piezoelastische Verhalten wurde von Bohatý et al. [Bo1989] untersucht. Die Druckabhängigkeit von  $c_{1111}$  und  $c_{3333}$  (beide Koeffizienten gehen dominierend

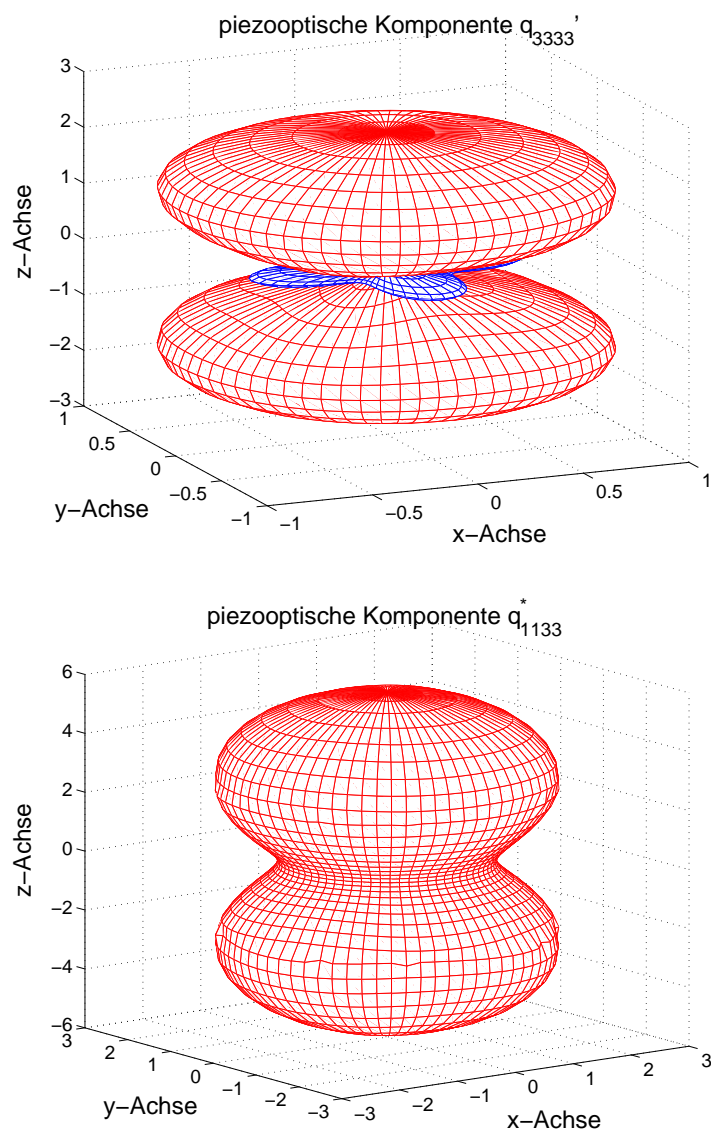


Abbildung 4.4: Darstellung des longitudinalen piezooptischen Koeffizienten  $q'_{3333}$  (oben) und des transversalen piezooptischen Koeffizienten  $q^*_{1133}$  (unten) als Radiusvektor in Richtung von  $\vec{k}$  ( $\vec{e}'_3$ ) von  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  bei einer Wellenlänge von 632,8 nm und einer Druckfrequenz von 89 Hz. Abgetragene Werte mit negativem Vorzeichen sind blau, mit positivem Vorzeichen rot eingefärbt.

in  $s_{1133}$  ein) erwies sich dabei doppelt so groß wie die von  $c_{1133}$  (dominierender Koeffizient in  $s_{1122}$ ). Die elastischen s-Tensorkoeffizienten  $s_{1133}$  und  $s_{1122}$  sind bei sechs piezooptischen Koeffizienten alleinverantwortlich für die druckabhängige Längenänderung der Präparate in der Durchstrahlungsrichtung (Tabelle [4.1]). In der Literatur wurde die Analogie der Anisotropie im elastischen Verhalten (s-Tensor) zur Anisotropie im piezooptischen Verhalten ausführlich beschrieben [Ha1966, Ha1968b]. Dieses Phänomen kann bei  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  nur teilweise bestätigt werden. So sind die Werte von  $s_{1111}$ ,  $s_{1212}$ , und  $s_{2323}$  etwa gleich groß, das Maximum des elastischen Effekts liegt jedoch bei  $s_{3333}$ . Das Verhältnis der elastischen s-Koeffizienten  $s_{1111}/s_{3333}$  entspricht im Betrag in etwa dem äquivalenten piezooptischen Verhältnis. D.h. der longitudinale Effekt ist beim elastischen s-Tensor und beim piezooptischen Tensor vergleichbar ausgeprägt.

### 4.1.3 Bestimmung der elastooptischen Konstanten von $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Aus theoretischen Gesichtspunkten ist die Kenntnis der elastooptischen Koeffizienten  $p_{ijkl}$  aussagekräftiger als die der piezooptischen Koeffizienten  $q_{ijkl}$ . Wie die piezooptischen können auch die elastooptischen Koeffizienten experimentell bestimmt werden. Der elastooptische Effekt, auch photoelastischer Effekt genannt, ist mittels optischer interferometrischer Methoden sowie diverser Ultraschallmethoden experimentell zugänglich [Na1981]. Jedoch erfolgt die Bestimmung der piezooptischen Koeffizienten direkt und ist somit im Allgemeinen genauer. Die elastooptischen Koeffizienten können dann aus den jeweils direkt bestimmten piezooptischen Koeffizienten  $q_{ijkl}$  und elastischen Koeffizienten  $c_{ijkl}$  berechnet werden. Aus diesem Grund sind präzise Messungen der elastischen Koeffizienten unabdingbar.

Die elastooptischen Koeffizienten ergeben sich aus den piezooptischen und elastischen Koeffizienten über die Beziehung:

$$p_{ijkl} = q_{ijmn}c_{mnkl} \quad (4.8)$$

Die elastooptischen Koeffizienten  $p_{ijkl}$  von  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  wurden anhand der Gleichung [4.8] aus den in dieser Arbeit bestimmten piezooptischen Koeffizienten [Tabelle 4.2] sowie den von S. Haussühl bestimmten elastischen Koeffizienten [Bo1989] berechnet. In Tabelle [4.4] sind die Koeffizienten zusammengefasst. Eine Diskussion über den elastooptischen Effekt findet im folgenden Kapitel statt.

Tabelle 4.4: Bestimmung der elastooptischen Koeffizienten  $p_{ijkl}$  aus den in dieser Arbeit bestimmten piezooptischen Koeffizienten  $q_{ijkl}$  [ $10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ ] und den von S. Haussühl [Bo1989] bestimmten elastischen Koeffizienten  $c_{ijkl}$  [ $10^{10} \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$ ] von  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .

Autor	Unabhängige Koeffizienten						
	$q_{1111}$	$q_{1122}$	$q_{1133}$	$q_{3311}$	$q_{3333}$	$q_{1212}$	$q_{2323}$
Diese Arbeit	-0,65(17)	0,75(29)	4,48(81)	1,33(00)	1,73(06)	-0,51(27)	-0,60(06)
	$c_{1111}$	$c_{1122}$	$c_{1133}$	$c_{3333}$	$c_{1212}$	$c_{2323}$	
Haussühl S.	13,527(12)	0,109(8)	3,186(10)	5,480(10)	4,738(6)	5,739(8)	
	$P_{1111}$	$P_{1122}$	$P_{1133}$	$P_{3311}$	$P_{3333}$	$P_{1212}$	$P_{2323}$
Diese Arbeit	<b>0,097(57)</b>	<b>0,349(57)</b>	<b>0,332(56)</b>	<b>0,284(2)</b>	<b>0,230(4)</b>	<b>-0,058(42)</b>	<b>-0,117(8)</b>

#### 4.1.4 Der elastooptische Effekt von $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

An  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  bestätigt sich die bereits bei anderen Kristallarten wie beispielsweise Taurin und Calciumformiat beobachtete Regel, dass der elastooptische Tensor eine wesentlich schwächere Entfaltung der Anisotropie aufweist als der piezooptische Tensor [Ha1968b]. Dies zeigt sich einerseits im Verhältnis der Extremal-Koeffizienten  $p_{1133}/p_{1111}$ , das 2,6 mal geringer ist als das äquivalente piezooptische Verhältnis, andererseits tragen alle elasto-optischen Koeffizienten  $p_{ijj}$  ( $i, j = 1, 2, 3$ ) das gleiche positive Vorzeichen und sie weisen nahezu gleiche Werte für  $p_{1122}$ ,  $p_{1133}$  und  $p_{3311}$  auf.

Die elastooptischen Koeffizienten  $p_{ijj}$  ( $i, j = 1, 2, 3$ ) sind alle positiv, die Konstanten  $p_{1212}$  und  $p_{2323}$  negativ [Tabelle 4.4]. Der elastooptische Tensor zeigt mit  $p_{3333}/p_{1111}=2,37$  einen ausgeprägten longitudinalen Effekt in Richtung [001] auf. Die transversalen Komponenten bei gleicher Spannungsrichtung, d.h.  $(p_{hhii}/p_{kkii})$ , sind bei  $\varepsilon||[001]$  2,0mal größer als bei  $\varepsilon||[100]$ .

Abbildung [4.5] zeigt  $p_{1111}'$  in einer Projektion auf die x,y-Ebene. Der longitudinale elasto-optische Effekt ist in z-Richtung in Form einer Hantel ausgeprägt, mit einem Maximalwert in der z-Richtung von  $p_{3333} = 0,230$  in der x- bzw. y-Richtung mit 0,9. In der x,y-Ebene ( $z=0$ ) ist die räumliche Entfaltung des longitudinalen elastooptischen Effektes  $p_{1111}'$  geringer ausgebildet und zeigt die Wirkung der 4-zähligen Drehachse. Die Minima zeigen  $p_{1111}$  entlang der x- bzw. y-Richtung, die Maxima befinden sich in [110]. Diese Extrema-verteilung in der Vierzähligkeit findet sich auch in der Struktur wieder, bei Betrachtung der Ebene senkrecht [001], die in der Abbildung rechterhand dargestellt ist. Die nichtplanaren Borat-6er-Ringe dehnen sich entlang [110] aus. Die Li-Atome sind parallel der  $a_1$ - und  $a_2$ -Achsen von den O-Atomen 4- bzw. 5-fach koordiniert.

Das photoelastische Verhalten eines Kristalls ist theoretisch schwer zugänglich. Bereits für kubische Kristalle sind die Theorien von beispielsweise Ewald-Born und Bragg zur Beschreibung der Brechwertänderung aufgrund der mechanischen Deformation nicht befriedigend. Auch die Theorie von Mueller [Mu1935], basierend auf der Theorie von Born, trifft nicht auf alle kubische Kristalle [Na1981] zu. Bansigir und Iyengar widersprechen in ihrer Weiterentwicklung der Braggschen Theorie [Ba1961a],[Ba1961b] der Spannungspolarisierbarkeit Muellers'. Aufgrund der theoretischen Diskrepanzen, die bereits bei der Beschreibung kubischer Kristalle auftreten, wird hier die Beschreibung der elastooptischen Anisotropie auf den Vergleich vom tetragonalen  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (PG 4mm) mit den tetragonalen Kristallen  $\text{CaMoO}_4$  und  $\text{CaWO}_4$  (beide PG 4/m) und dem kubischen  $\text{CaF}_2$  (PG  $\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$ ) beschränkt. Wie beim kubischen  $\text{CaF}_2$  sind bei  $\text{CaMoO}_4$  und  $\text{CaWO}_4$  die Bindungen überwiegend ionisch, wie die kleinen Spannungspolarisierbarkeitskonstanten von 0,4 - 0,5 [Da1968] zeigen. Die  $B_I$ -O- und die  $B_{II}$ -O-Bindungen in  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  sind, wie anhand einer Analyse der Elektronendichteverteilung gezeigt werden konnte, hauptsächlich kovalent, währenddessen die Li-O-Bindungen überwiegend ionisch sind [Is2005].

Ähnlich zum piezooptischen Effekt, ist auch der elastooptische Effekt von  $\text{CaF}_2$  geringer als der von  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Die elastooptischen Konstanten von  $\text{CaF}_2$  sind  $p_{1111}=0,0227$ ,  $p_{1122}=0,2415$  und  $p_{2323}=0,0278$ . Sie wurden aus den in dieser Arbeit bestimmten piezo-

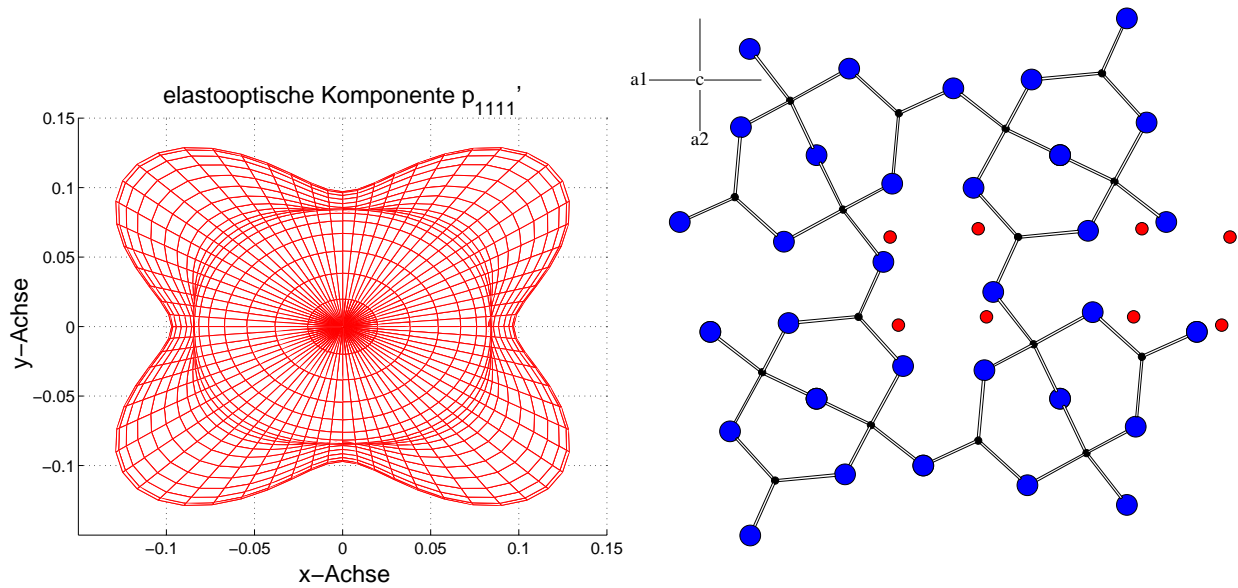


Abbildung 4.5: Die Anisotropie des longitudinalen elastooptischen Koeffizienten  $p_{1111}'$  von  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  bei einer Wellenlänge von 632,8 nm im Zusammenhang mit der Kristallstruktur. Die Darstellung der Repräsentationsfläche erfolgt entsprechend Seite 43.

optischen Konstanten und den elastischen Konstanten von S. Haussühl berechnet [Seite 31]. Das elasto-optische Verhalten von  $\text{CaF}_2$  ähnelt dem von  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ;  $p_{1111}$  ist am niedrigsten, der größte Effekt liegt bei der Transversalkomponente  $p_{1122}$ . Dies spiegelt sich auch in der räumlichen Verteilung der longitudinalen und transversalen elasto-optischen Koeffizienten in Graphik [4.6] wieder. Sowohl  $p_{1111}'$  als auch  $p_{1122}^*$  beider Kristalle sind in ihrer räumlichen Entfaltung in der  $x,y$ -Ebene ähnlich, allerdings fallen die Extrema von  $\text{CaF}_2$  deutlicher aus. Anders hingegen verhält sich der elasto-optische Effekt beim tetragonalen Ca-Molybdat.  $\text{CaMoO}_4$  und  $\text{CaWO}_4$  sind isostrukturell und kristallisieren in der PG  $4/m$ . Sie dienen als akustooptische Filter [Av1982], finden Anwendung als wichtige Lasermaterialien [Da1968] und eignen sich, dotiert mit  $\text{Nd}^{3+}$ , zur selbststimulierten Ramanstreuung [Ka2002]. Davis und Vedom [Da1968] untersuchten die druckabhängige Brechwertänderung als Funktion der Abhängigkeit der ionischen Polarisierbarkeit von den Atomabständen (basierend auf der Muellerschen Theorie) und veröffentlichten erstmals piezooptische Messergebnisse von  $\text{CaMoO}_4$  und  $\text{CaWO}_4$ . Die zehn elasto-optischen Koeffizienten von  $\text{CaMoO}_4$  wurden von Avakyants et al. [Av1982] zusammen mit den elastischen Konstanten mittels Brillouin-Streuung bestimmt.

In der Tabelle [4.5] sind die Messergebnisse  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{CaWO}_4$  und  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  gegenübergestellt. Die Werte der piezooptischen Summen ( $q_{11} + q_{12} + q_{13}$  bzw.  $2q_{31} + q_{33}$ ) zeigen beim Ca-Wolframat und Ca-Molybdat deutlich geringere Werte als beim Dilithiumtetraborat. Eine Aussage über die Ausprägung der räumlichen Anisotropie kann aus diesen Summenkonstanten nicht getroffen werden. Die elasto-optischen Koeffizienten sind beim Ca-Molybdat in ihren Maxima um das 2,0fache geringer als die beim Dilithiumtetraborat.

Das Maximum im positiven Effekt liegt hier bei  $p_{1111}$ ,  $p_{1122}$  (=  $p_{2211}$ ) zeigt den größten negativen Effekt. Entgegen dem  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  unterscheiden sich die elastooptischen Koeffizienten  $p_{1122}$ ,  $p_{1133}$  und  $p_{3311}$  in ihren Werten wie auch im Vorzeichen.

Der elastooptische Tensor von  $\text{CaMoO}_4$  weist mit  $p_{1111}/p_{3333}=2,13$  einen ausgeprägten longitudinalen Effekt in Richtung  $[100]$  auf. Die transversalen Komponenten bei gleicher Spannungsrichtung, d.h. ( $p_{hhii}/p_{kkii}$ ), sind beim Ca-Molybdat ebenfalls deutlich geringer ausgebildet als beim Dilithiumtetraborat. Vergleicht man die räumliche Entfaltung des longitudinalen elastischen Koeffizienten  $p_{1111}'$  von  $\text{CaMoO}_4$  und  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  in der Abbildung [4.6] miteinander, ist deutlich die unterschiedliche longitudinale Ausprägung zu sehen. Noch auffallender ist die unterschiedliche räumliche Entfaltung des transversalen  $p_{2211}^*$ , aufgrund der verschiedenen Vorzeichen bei beiden Kristallarten. Die Anisotropie des transversalen  $p_{2211}^*$  ist beim Ca-Molybdat deutlicher ausgeprägt als diejenige von Dilithiumtetraborat und ähnelt dem von  $\text{CaF}_2$ . Die Größe des transversalen Effekts ist dagegen im Vergleich zum  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  und zum  $\text{CaF}_2$  deutlich geringer und mit entgegengesetztem Vorzeichen versehen.

Tabelle 4.5: Gegenüberstellung der piezooptischen Summenkonstanten  $q_{ij}$  [ $10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ ] und elastooptischen Koeffizienten  $p_{ij}$  von  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{CaWO}_4$  und  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  aus der Literatur: Da1968 (a), Av1982 (b), und diese Arbeit (c) (mit  $q_{11} = q_{1111}$ ,  $q_{12} = q_{1122}$  etc.,  $p_{12} = p_{1122}$ ,  $p_{44} = p_{2323}$ ,  $p_{45} = p_{2331}$  etc.).

	Piezooptische Koeffizienten	
	$(q_{11} + q_{12} + q_{13})$	$(2q_{31} + q_{33})$
$\text{CaMoO}_4$ <sup>a</sup>	2,5	2,8
$\text{CaWO}_4$ <sup>a</sup>	3,5	3,7
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ <sup>c</sup>	6,31	5,46

	Elastooptische Koeffizienten					
	$p_{11}$	$p_{12}$	$p_{13}$	$p_{33}$	$p_{44}$	$p_{66}$
$\text{CaMoO}_4$ <sup>b</sup>	0,17	-0,15	-0,08	0,08	0,06	0,026
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ <sup>c</sup>	0,097(57)	0,349(57)	0,332(56)	0,230(4)	-0,117(8)	-0,058(42)
	$p_{31}$	$p_{16}$	$p_{61}$	$p_{45}$		
$\text{CaMoO}_4$ <sup>b</sup>	0,10	0,03	0,10	0,06		
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ <sup>c</sup>	0,284(2)	-	-	-		



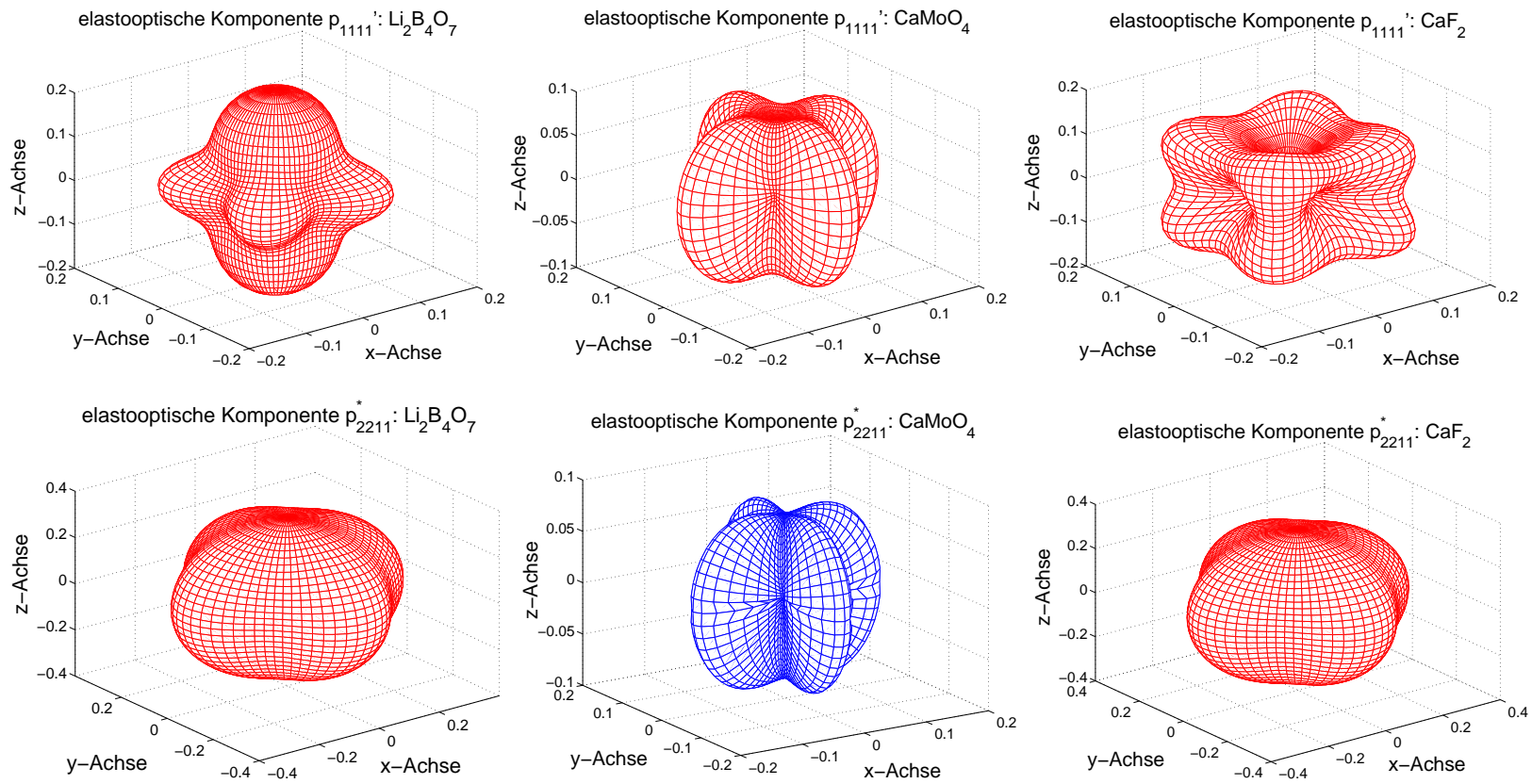


Abbildung 4.6: Räumliche Verteilung der longitudinalen und transversalen elasto-optischen Koeffizienten  $p_{1111}'$  (oben) und  $p_{2211}^*$  (unten) von  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (PSG 4mm) im Vergleich mit  $\text{CaMoO}_4$  (PSG 4/m) und  $\text{CaF}_2$  (PSG m3m) entsprechend Seite 43. Die roten Flächen stellen positive Werte, die blauen Flächen stellen negative Werte des betrachteten longitudinalen bzw. transversalen elasto-optischen Koeffizienten dar.

### 4.1.5 Auswirkungen des elastooptischen Effekts auf den elastooptisch-elektrostriktiven Effekt

Der lineare elektrooptische Effekt, beschrieben durch den Tensor  $[r_{ijk}]$ , ist frequenzabhängig. Bei seiner frequenzabhängigen Änderung können drei Regionen unterschieden werden [Graphik 2.2]. Bei niedrigen Frequenzen  $\nu$  ist der lineare elektrooptische Effekt von der Ursache her eine komplexe Größe. In diesem Frequenzbereich verursacht das elektrische Feld nicht nur eine direkte Änderung des Polarisationsensors via  $[r_{ijk}^\varepsilon]$  (eines mechanisch geklemmten Kristalls), sondern auch eine Deformation des Kristalls mittels der linearen Elektrostriktion  $[d_{kmn}]$  (reziproker piezoelektrischer Effekt). Die elektrostriktiv erzeugte mechanische Deformation verursacht ihrerseits über den elastooptischen Effekt eine weitere Änderung des Polarisationsensors. Damit erhält man für einen mechanisch freien Kristall (mechanische Spannung  $\sigma$  ist konstant) die Beziehung:

$$r_{ijk}^\sigma = r_{ijk}^\varepsilon + p_{ijmn}d_{kmn} \quad \text{mit} \quad (4.9)$$

$$r_{ijk}^\varepsilon = r_{ijk}^{ion} + r_{ijk}^{el} \quad (4.10)$$

Bei einer Frequenz des äußeren elektrischen Feldes jenseits der mechanischen Resonanzfrequenzen ( $10^7 - 10^8$  Hz) entfällt der elastooptisch-elektrostriktive Beitrag  $p_{ijmn}d_{kmn}$ . Eine weitere Erhöhung der Frequenz führt dann im Bereich von  $10^{13}$  Hz zum Ausbleiben des ionischen Anteils  $r_{ijk}^{ion}$ . Übrig bleiben die rein elektronischen Beiträge  $r_{ijk}^{el}$ . Der elektronische Beitrag hängt mit den SHG-Koeffizienten wie folgt zusammen:

$$r_{ijk}^{el} = -\frac{4}{n_i^2 n_j^2} d_{kij}^{SHG} \quad (4.11)$$

Das Auseinandertrennen der einzelnen Beiträge gestattet es, die Theorien von Shih & Yariv [Sh1982] überprüfen zu können. Die Kenntnis des elastooptischen Tensors von  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  erlaubt nun den elastooptisch-elektrostriktiven Beitrag des linearen elektrooptischen Gesamteffekts  $r_{ijk}^\sigma$  bei Kenntnis der piezooptischen Konstanten zu ermitteln und damit den Zugang zu den elektrooptischen Konstanten  $r_{ijk}^\varepsilon$  bei konstanter mechanischer Deformation zu ermöglichen. Darüberhinaus gestattet die Kenntnis des SHG-Tensors eine weitere Aufspaltung von  $r_{ijk}^\varepsilon$  in den ionischen und den elektronischen Beitrag.

In dieser Arbeit wird der ionische Beitrag aus den experimentell bestimmten Daten mittels der Gleichungen (4.9), (4.10), (4.11) berechnet. Der ionische elektrooptische Beitrag lässt sich somit wie folgt beschreiben:

$$r_{ijk}^{ion} = r_{ijk}^\sigma - p_{ijmn}d_{kmn} + \frac{4}{n_i^2 n_j^2} d_{kij}^{SHG} \quad (4.12)$$

Die entsprechend der Gleichung (4.12) erhaltenen ionischen Beiträge sind in Tabelle [4.6] aufgelistet. Die elastooptischen Datensätze werden aus dieser Arbeit entnommen [Kapitel 4.1.3], die spannungsfreien elektrooptischen Koeffizienten  $r_{ijk}^\sigma$  und die elektrostriktiven Koeffizienten  $d_{ijk}$  entstammen den Messungen von Bohatý et al. [Bo1989]. Die Koeffizienten des SHG-Tensors  $d_{ijk}^{SHG}$  wurden aus der Arbeit von Kwon et al. [Kw1997] entnommen, den gleichen Datenquellen, auf die auch Elalaoui et al. [El2005] zugriff. Die SHG-Koeffizienten  $d_{33}$  und  $d_{31}$  wurden dabei unabhängig voneinander bestimmt, die Vorzeichen sind somit

nicht bestätigt. Aus diesem Grund wurden die Berechnungen von  $r_{ijk}^{\text{el}}$  bzw.  $r_{ijk}^{\text{ion}}$  für zwei Fälle durchgeführt, einmal dass die SHG-Koeffizienten ein positives Vorzeichen tragen sowie für den Fall, dass sie ein negatives Vorzeichen tragen.

Tabelle 4.6: Die elektrooptischen Koeffizienten  $r_{ijk}^{\sigma}$  [Bo1989],  $r_{ijk}^{\varepsilon}$ ,  $r_{ijk}^{\text{el}}$  und erstmalig  $r_{ijk}^{\text{ion}}$  mit  $r_{ijk}$  [ $10^{-12} \frac{\text{m}}{\text{V}}$ ] sowie der elasto-optisch-elektrostriktive Beitrag  $p_{ijmn}d_{kmn}$  [ $10^{-12} \frac{\text{m}}{\text{V}}$ ] von  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Zur Berechnung der elektrooptischen Koeffizienten wurden folgende Literaturdaten verwendet:  $d_{ijk}$  von Bohatý et al. [Bo1989],  $d_{ijk}^{\text{SHG}}$  von Kwon et al. [Kw1997], sowie Brechwerte von Sugawara et al. [Su1998].

$r_{ijk}$	$r_{ijk}^{\sigma}$	$p_{ijmn}d_{kmn}$	$r_{ijk}^{\varepsilon}$	$d_{ijk}^{\text{SHG}}$ sign: +		$d_{ijk}^{\text{SHG}}$ sign: -	
				$r_{ijk}^{\text{el}}$	$r_{ijk}^{\text{ion}}$	$r_{ijk}^{\text{el}}$	$r_{ijk}^{\text{ion}}$
$r_{113}$	3,74(10)	5,1(11)	-1,4(11)	-0,044(5)	<b>-1,0(11)</b>	+0,044(5)	<b>-1,4(11)</b>
$r_{333}$	3,67(15)	2,73(20)	0,93(25)	-0,38(3)	<b>1,31(25)</b>	+0,38(3)	<b>0,55(25)</b>
$r_{131}$	-0,11(8)	7,49(10)	0,64(11)	-0,047(5)	<b>0,69(11)</b>	+0,047(5)	<b>0,59(11)</b>

Erwartungsgemäß ist der ionische Einfluß auf das elektrooptische Verhalten größer als der elektronische Einfluß. Die elektronischen und die berechneten ionischen Beiträge werden mit den aus Raman-Daten berechneten ionischen und ionisch/elektronischen Beitragsverhältnissen von Elalaoui [El2005] in Tabelle [4.7] verglichen. Elalaoui bildete die Verhältniswerte zum Vergleich mit seinen Raman-Daten auch aus EO- und SHG-Daten, welche ebenfalls aufgeführt werden. Die Werte der Verhältnisse der elektrischen Beiträge  $r_{13}^{\text{el}}/r_{51}^{\text{el}}$  sowie der ionisch-elektronischen Beiträge  $r_{13}^{\text{ion}}/r_{13}^{\text{el}}$  (im Falle  $d_{ijk}^{\text{SHG}}$  sign: +) bestätigen die Daten von Elalaoui. Wie man jedoch anhand der Werte in Klammern sehen kann ergeben sich unter Berücksichtigung des Fehlers des jeweiligen Messwertes sehr große Bereiche für die jeweiligen Beitragsverhältnisse. Eine Darstellung der elektrooptischen Beiträge in dieser Form ist somit nicht aussagekräftig.

Tabelle 4.7: Die Verhältnisse der elektrooptischen Koeffizienten  $r_{ij}^{\text{el}}$  und  $r_{ij}^{\text{ion}}$  von  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  dieser Arbeit im Vergleich mit Literaturdaten von Elalaoui et al. [El2005], mit  $r_{13} = r_{113}$ ,  $r_{33} = r_{333}$  und  $r_{51} = r_{131}$ . Die in Klammern gesetzten Datenbereiche entsprechen den Maximalwerten bei Berücksichtigung des Fehlers der einberechneten Messgrößen.

	Elalaoui		diese Arbeit	
	Raman-Daten	EO- & SHG-Daten	$d_{ijk}^{\text{SHG}}$ sign: +	$d_{ijk}^{\text{SHG}}$ sign: -
$\frac{r_{13}^{\text{ion}}}{r_{33}^{\text{ion}}}$	0,98	1	-0,8 (0,1 ... -2,1)	-2,6 (-1,0 ... -8,7)
$\frac{r_{13}^{\text{ion}}}{r_{51}^{\text{ion}}}$	2,2	23	-1,5 (0,2 ... -3,8)	-2,5 (-0,6 ... -5,4)
$\frac{r_{13}^{\text{el}}}{r_{51}^{\text{el}}}$	13	93	23,4 (55,9 ... -3,1)	-33,0 (-6,1 ... -66,7)
$\frac{r_{51}^{\text{ion}}}{r_{51}^{\text{el}}}$	6,1	3,2	-14,7 (-11,2 ... -19,1)	12,6 (16,7 ... 9,2)
$\frac{r_{13}^{\text{el}}}{r_{51}^{\text{el}}}$	1	0,8	0,9 (1,2 ... 0,8)	0,9 (1,2 ... 0,8)

## 4.2 Bleitetraborat $\text{PbB}_4\text{O}_7$

Ein weiteres attraktives Material für die Anwendung in der nichtlinearen Optik ist  $\text{PbB}_4\text{O}_7$  (PBO). Bleitetraborat bietet keine Phasenanpassungsmöglichkeiten [Os1995], weist aber eine der größten  $[d_{ijk}]^{\text{SHG}}$ -Komponenten azentrischer Borate auf [Ba2006].  $\text{PbB}_4\text{O}_7$  ist bereits ab 300 nm transparent [Ni1997] und somit für Anwendungen im nahen UV vielversprechend. Dixon-Cohen-Untersuchungen von Aleksandrov [Al2004] zeigten, daß Bleitetraborat auffallend kleine akustooptische und elastooptische Effekte aufweist. In dieser Arbeit sollen die piezooptischen Koeffizienten dieses Borats bestimmt werden.

PBO kristallisiert in der Punktsymmetriegruppe  $mm2$  (Raumgruppe  $\text{Pnm}2_1$ ) und ist isostrukturell mit  $\text{SrB}_4\text{O}_7$ . Beide Materialien weisen im Vergleich zu anderen Boraten eine besonders hohe Strukturichte auf [Pe1966]. Das Boratom ist tetraedrisch koordiniert. Die  $\text{BO}_4$ -Tetraeder bilden ein dreidimensionales Netzwerk aus. Sie sind über die Ecken miteinander verknüpft, wobei z.T. drei Tetraeder über ein Sauerstoffatom miteinander verbunden sind. Dies ist in Abbildung [4.7] (unteres Bild) dargestellt. Die B-O-Abstände sind bei den Sauerstoffatomen, die zwei Tetraeder verknüpfen kürzer als bei den Sauerstoffatomen, die drei Tetraeder verbinden, wodurch eine starke Asymmetrie in den Tetraedern entsteht. Das Bleiatom befindet sich in Kanälen entlang  $[100]$  (siehe Abbildung [4.7], oberes Bild). Pb ist in einem Abstand [St2007] von  $2.4699(11) - 2.6629(10) \text{ \AA}$  von fünf O-Atomen umgeben, wobei die Koordination der Sauerstoffatome um das Bleiatom ebenfalls stark asymmetrisch ist [Co1996]. Stein [St2007] konnte die Kristallstrukturdaten von  $\text{SrB}_4\text{O}_7$  und  $\text{PbB}_4\text{O}_7$  um einen Faktor 10 und mehr gegenüber der Literatur verbessern. Damit war es möglich, beide Strukturen quantitativ zu vergleichen. Er fand heraus, dass die Positionen von Sr und Pb nicht gleich sind. Die Asymmetrie des Bleis ist bedingt durch sein *lone pair*, welches im wesentlichen in  $c$ -Richtung orientiert ist.

### 4.2.1 Piezooptische Untersuchungen an $\text{PbB}_4\text{O}_7$

Erste qualitativ hochwertige Kristalle wurden von Liebertz [Li1983] und Roggendorf [Ro1979] hergestellt. Die in dieser Arbeit verwendeten Brechwerte wurden an diesen Kristallen von Bayarjargal vermessen [Ba2006]. Sie stimmen mit denen von Oseledchik [Os1995] sehr gut überein. Die elastischen  $s$ -Tensoren wurden aus den ebenfalls an den Liebertz'schen Kristallen von Haussühl [Bo2006] bestimmten  $c$ -Tensoren berechnet.

Der piezooptische Tensor besitzt in der orthorhombischen PSG zwölf unabhängige Komponenten. Die vollständige Bestimmung der Koeffizienten erfolgte mittels der Absolutmethode anhand von Präparaten im kristallphysikalischen Hauptschnitt  $\{100\}^e$ , dem  $45^\circ$ -Schnitt um  $[100]^e$ ,  $[100]^e \times [011]^e \times [0\bar{1}1]^e$ , dem  $45^\circ$ -Schnitt um  $[010]^e$ ,  $[10\bar{1}]^e \times [010]^e \times [101]^e$ , sowie dem  $45^\circ$ -Schnitt um  $[001]^e$ ,  $[110]^e \times [\bar{1}10]^e \times [001]^e$ . Die verwendeten Präparate wurden von Prof. L. Bohatý zur Verfügung gestellt. Sie haben die Abmessungen  $10\text{mm} \times 7\text{mm} \times 6\text{mm}$   $\{100\}^e$ ,  $12\text{mm} \times 8\text{mm} \times 9\text{mm}$  ( $45^\circ$ -Schnitt um  $[100]^e$ ),  $9\text{mm} \times 8\text{mm} \times 9\text{mm}$  ( $45^\circ$ -Schnitt um  $[010]^e$ ), sowie  $8\text{mm} \times 8\text{mm} \times 11\text{mm}$  ( $45^\circ$ -Schnitt um  $[001]^e$ ). Entlang der Druckrichtung wurde der jeweilige Kristallquader auf eine Abweichung von der Planparallelität und Planität von kleiner  $\pm 1\mu\text{m}$  geschliffen und nicht poliert. Die Quaderflächen in der Durchstrahlungsrichtung wurden mit  $\text{CeO}_2$  poliert.

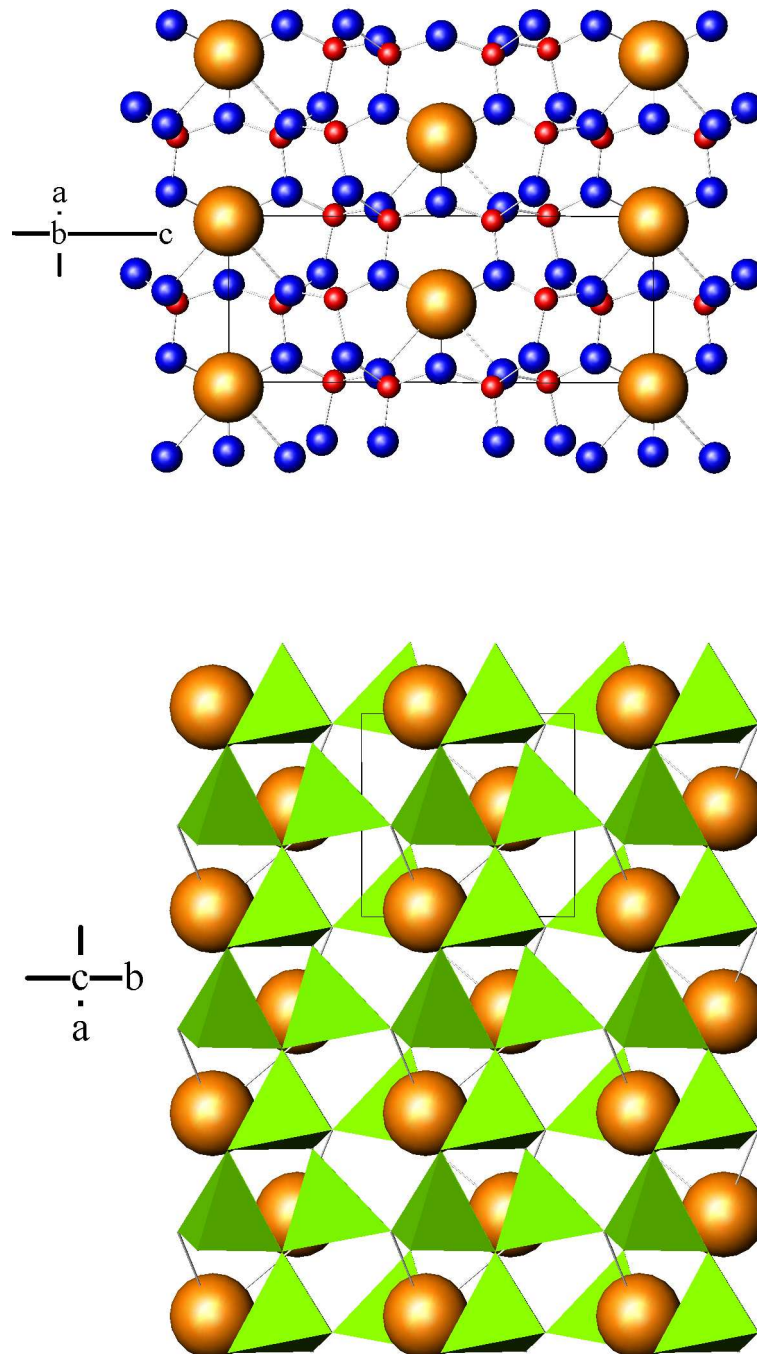


Abbildung 4.7: Struktur von  $PbB_4O_7$  nach Corker et al. [Co1996] (dargestellt in der Raumgruppe  $P2_1nm$ ) in einer Projektion entlang  $\vec{b}$  (oberes Bild) bzw. entlang  $\vec{c}$  (unteres Bild). Bei der Transformation in die Raumgruppe  $Pnm2_1$  entspricht der hier dargestellte  $\vec{b}$  in Betrag und Richtung  $[100]$ ,  $\vec{c}$  in Betrag und Richtung  $[010]$ , sowie  $\vec{a}$  in Betrag und Richtung  $[001]$ . Die braunen Kugeln stellen die Pb-Atome, die roten die B-Atome und die blauen die O-Atome dar. Die Boratome sind tetraedrisch mit Sauerstoff koordiniert und im unteren Bild in Form grüner Tetraeder dargestellt.

Für die Bestimmung der piezooptischen Koeffizienten wurden 34 Messanordnungen herangezogen. In der Tabelle [4.8] sind die für die Messungen herangezogenen Messanordnungen aufgeführt. Die jeweiligen piezooptischen Koeffizienten ergeben sich mittels Mehrfachbestimmung. Eine Aufstellung der Ergebnisse, ermittelt durch die in Kapitel 4.1.1 erläuterten blockweise Auswertung (A) sowie der Ausgleichsrechnung (B), findet sich in Tabelle [4.9]. Die Werte der piezooptischen Koeffizienten beider Auswertemethoden stimmen gut überein. Die einzelnen Blöcke zur Auswertung mittels der Methode A setzen sich aus Gleichungen mit einer, zwei bzw. fünf Unbekannten zusammen. Sie lassen sich anhand der Tabelle [4.8] ableiten. Die Abweichungen der Werte vergleichbarer Messanordnungen (siehe Tabelle) ergeben sich durch lokale makroskopische Inhomogenitäten im Kristallmaterial. Zum Teil wiesen die Kristallquader braune Streifen auf. An einzelnen Stellen im Präparat konnten keine Interferenzstreifen erhalten werden. Diese Stellen wurden nicht berücksichtigt. Untersuchungen unter dem Polarisationsmikroskop zeigten züchtungsbedingte Spannungslamellen (siehe Abbildung 4.8).

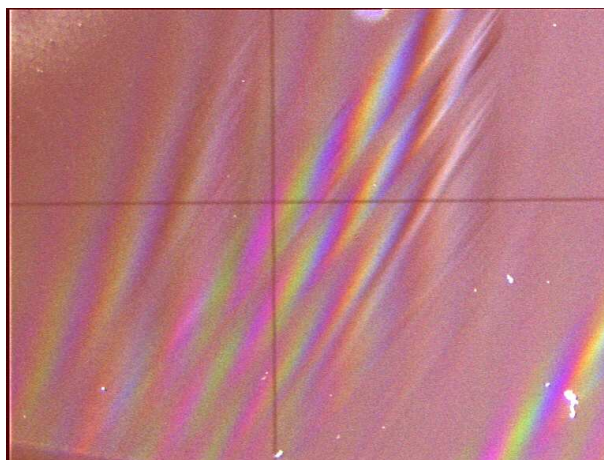


Abbildung 4.8: Spannungslamellen im Bleitetraborat, beobachtet an einer Kristallplatte  $(010)^e$ .

Tabelle 4.8: Messanordnungen zur Bestimmung der piezooptischen Koeffizienten  $q_{1111}$ ,  $q_{2222}$ ,  $q_{3333}$ ,  $q_{1122}$ ,  $q_{1133}$ ,  $q_{2211}$ ,  $q_{2233}$ ,  $q_{3311}$ ,  $q_{3322}$ ,  $q_{3131}$ ,  $q_{2323}$  und  $q_{1212}$  in der PSG mm2.

Gl.	$k_i'$	$\sigma_{jj}'$	Pol'	$q (\rightarrow \Delta\Gamma_{\text{abs}})$	$s (\rightarrow \Delta\Gamma_{\text{abs}})$
1	$[100]^e$	$[001]^e$	$[001]^e$	$q_{3333}$	$s_{1133}$
2			$[010]^e$	$q_{2233}$	$s_{1133}$
3	$[100]^e$	$[010]^e$	$[010]^e$	$q_{2222}$	$s_{1122}$
4			$[001]^e$	$q_{3322}$	$s_{1122}$
5	$[010]^e$	$[001]^e$	$[001]^e$	$q_{3333}$	$s_{2233}$
6			$[100]^e$	$q_{1133}$	$s_{2233}$
7	$[010]^e$	$[100]^e$	$[100]^e$	$q_{1111}$	$s_{1122}$
8			$[001]^e$	$q_{3311}$	$s_{1122}$
9	$[001]^e$	$[100]^e$	$[100]^e$	$q_{1111}$	$s_{1133}$
10			$[010]^e$	$q_{2211}$	$s_{1133}$
11	$[001]^e$	$[010]^e$	$[010]^e$	$q_{2222}$	$s_{2233}$
12			$[100]^e$	$q_{1122}$	$s_{2233}$
13	$[10\bar{1}]^e$	$[010]^e$	$[010]^e$	$q_{2222}$	$s_{2233} + s_{1122}$
17	$[010]^e$	$[10\bar{1}]^e$	$[00\bar{1}]^e$	$-q_{3311} - q_{3333}$	$s_{2233} + s_{1122}$
20		$[101]^e$		$-q_{3311} - q_{3333}$	$s_{2233} + s_{1122}$
18	$[010]^e$	$[10\bar{1}]^e$	$[100]^e$	$-q_{1111} - q_{1133}$	$s_{2233} + s_{1122}$
19		$[101]^e$		$-q_{1111} - q_{1133}$	$s_{2233} + s_{1122}$
15	$[10\bar{1}]^e$	$[101]^e$	$[101]^e$	$-q_{3333} - q_{3311} - q_{1133} - q_{1111}$ $-4q_{3131}$	$s_{3333} + s_{1111} + 2s_{1133}$ $-4s_{3131}$
21	$[101]^e$	$[10\bar{1}]^e$	$[10\bar{1}]^e$	$-q_{3333} - q_{3311} - q_{1133} - q_{1111}$ $-4q_{3131}$	$s_{3333} + s_{1111} + 2s_{1133}$ $-4s_{3131}$
31	$[011]^e$	$[100]^e$	$[100]^e$	$q_{1111}$	$s_{1133} + s_{1122}$
33	$[0\bar{1}1]^e$			$q_{1111}$	$s_{1133} + s_{1122}$
25	$[100]^e$	$[011]^e$	$[001]^e$	$-q_{3322} - q_{3333}$	$s_{1133} + s_{1122}$
28		$[0\bar{1}1]^e$		$-q_{3322} - q_{3333}$	$s_{1133} + s_{1122}$
26	$[100]^e$	$[011]^e$	$[0\bar{1}0]^e$	$-q_{2233} - q_{2222}$	$s_{1133} + s_{1122}$
27		$[0\bar{1}1]^e$		$-q_{2233} - q_{2222}$	$s_{1133} + s_{1122}$
29	$[011]^e$	$[0\bar{1}1]^e$	$[0\bar{1}1]^e$	$-q_{3333} - q_{3322} - q_{2233} - q_{2222}$ $-4q_{2323}$	$s_{3333} + s_{2222} + 2s_{2233}$ $-4s_{2323}$
35	$[0\bar{1}1]^e$	$[011]^e$	$[011]^e$	$-q_{3333} - q_{3322} - q_{2233} - q_{2222}$ $-4q_{2323}$	$s_{3333} + s_{2222} + 2s_{2233}$ $-4s_{2323}$
41	$[\bar{1}10]^e$	$[001]^e$	$[001]^e$	$q_{3333}$	$s_{2233} + s_{1133}$
45	$[001]^e$	$[110]^e$	$[010]^e$	$-q_{2211} - q_{2222}$	$s_{2233} + s_{1133}$
48		$[\bar{1}10]^e$		$-q_{2211} - q_{2222}$	$s_{2233} + s_{1133}$
46	$[001]^e$	$[110]^e$	$[\bar{1}00]^e$	$-q_{1122} - q_{1111}$	$s_{2233} + s_{1133}$
47		$[\bar{1}10]^e$		$-q_{1122} - q_{1111}$	$s_{2233} + s_{1133}$
37	$[110]^e$	$[\bar{1}10]^e$	$[\bar{1}10]^e$	$-q_{2222} - q_{2211} - q_{1111} - q_{1122}$ $-4q_{1212}$	$s_{2222} + s_{1111} + 2s_{1122}$ $-4s_{1212}$
43	$[\bar{1}10]^e$	$[110]^e$	$[110]^e$	$-q_{2222} - q_{2211} - q_{1111} - q_{1122}$ $-4q_{1212}$	$s_{2222} + s_{1111} + 2s_{1122}$ $-4s_{1212}$

Tabelle 4.9: Bestimmung der piezooptischen Koeffizienten  $q_{ijkl}$  [ $10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ ] von  $\text{PbB}_4\text{O}_7$  bei einer Wellenlänge von 632,8 nm und 89 Hz Druckfrequenz. (M: Auswertemethode; A: Auswertung blockweise; B: Ausgleichsrechnung)

M	Gl.	$q_{1111}$	$q_{2222}$	$q_{3333}$	$q_{1133}$	$q_{2233}$	$q_{3322}$	$q_{3311}$	$q_{2211}$	$q_{1122}$	$q_{3131}$	$q_{2323}$	$q_{1212}$
	09	-0,28(2)											
	07	-0,12(1)											
	31	-0,18(1)											
	33	-0,22(2)											
	03		+0,02(2)										
	11		-0,09(2)										
	13		-0,04(1)										
	05			-0,29(2)									
	01			-0,33(3)									
	41			-0,22(1)									
	06				0,86(17)								
	18				0,55(8)								
	19				0,37(8)								
	02					0,47(6)							
	26					0,30(8)							
	27					0,41(8)							
	04						0,71(10)						
	25						0,60(8)						
	28						0,61(8)						
	08							0,40(13)					
	17							0,68(11)					
	20							0,46(8)					
	10								0,30(4)				
	45								0,17(5)				
	48								0,14(4)				
	12									0,53(8)			
	46									0,29(6)			
	47									0,40(9)			
	15										0,15(6)		
	21										0,03(4)		
	29											- 0,06(3)	
	35											+0,07(5)	
	37												- 0,02(3)
	43												- 0,02(2)
<b>A</b>		<b>-0,20(6)</b>	<b>-0,04(4)</b>	<b>-0,28(5)</b>	<b>0,59(20)</b>	<b>0,39(7)</b>	<b>0,64(5)</b>	<b>0,51(12)</b>	<b>0,20(7)</b>	<b>0,41(9)</b>	<b>0,09(6)</b>	<b>0,01(7)</b>	<b>-0,02(1)</b>
<b>B</b>		<b>-0,23(4)</b>	<b>-0,06(4)</b>	<b>-0,29(4)</b>	<b>0,70(7)</b>	<b>0,43(5)</b>	<b>0,67(5)</b>	<b>0,48(7)</b>	<b>0,23(7)</b>	<b>0,45(7)</b>	<b>0,07(6)</b>	<b>0,02(6)</b>	<b>-0,02(6)</b>



Die piezooptischen Koeffizienten  $q_{iiii}$  sind mit  $-0,06(4) \cdot 10^{-12}$  bis  $-0,29(4) \cdot 10^{-12} \frac{m^2}{N}$  gering und tragen ein negatives Vorzeichen. Die Koeffizienten  $q_{ijij}$  sind positiv und größer. Die piezooptischen Koeffizienten  $q_{ijij}$  sind nahezu Null. Mit dem Maximalwert mit  $q_{1133} = 0,70(7) \cdot 10^{-12} \frac{m^2}{N}$  ist der piezooptische Effekt von  $PbB_4O_7$  deutlich geringer als von  $Li_2B_4O_7$  sowie den untersuchten Alkali- und Erdalkalihalogiden.

Betrachtet man die Indikatrix von Bleitetraaborat, bewirkt ein uniaxialer Druck entlang einer optischen Hauptachse eine Erhöhung der Brechwerte in der Ebene senkrecht zur Druckrichtung, bei gleichzeitiger Erniedrigung des Brechwertes parallel zur Druckachse. Die größten druckbedingten Brechwertänderungen von  $PbB_4O_7$  werden bei einer Druckachse parallel zu  $[001]^e$  in  $n_1$  bzw. parallel zu  $[010]^e$  in  $n_3$  erzielt.

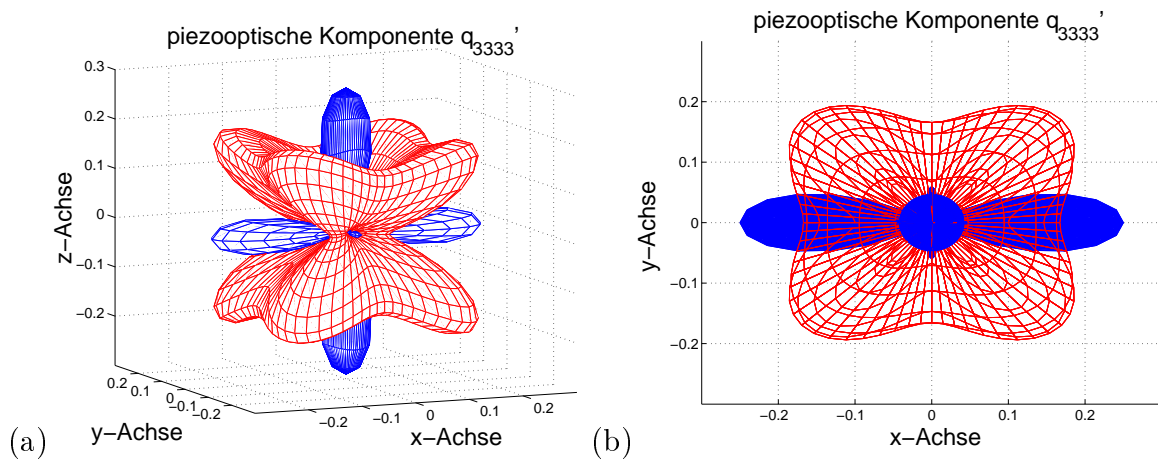


Abbildung 4.9: Darstellung des longitudinalen piezooptischen Koeffizienten  $q_{3333}'$  von  $Pb_2B_4O_7$  bei einer Wellenlänge von 632,8 nm und einer Druckfrequenz von 89 Hz. Werte mit negativem Vorzeichen sind blau, mit positivem Vorzeichen sind rot eingefärbt.

Abbildung [4.9] stellt den longitudinalen piezooptischen Koeffizienten  $q_{3333}'$  räumlich dar. Dabei ist  $q_{3333}'$  als Radiusvektor abgetragen, entsprechend der Gleichung [4.1.2]. Die roten Flächen stellen Werte mit positivem Vorzeichen dar, die blauen Flächen Werte mit negativem Vorzeichen. Die räumliche Entfaltung des longitudinalen  $q_{3333}'$  ist mit unterschiedlichem Vorzeichen versehen. Entlang den Achsen ist der longitudinale piezooptische Effekt negativ. In der x-y-Ebene [Abbildung 4.9(b)] sind die hantelförmigen Anisotropien mit den Extrema  $q_{1111}$  bzw.  $q_{2222}$  zu sehen. Entlang der y-Achse ist die longitudinale Entfaltung sehr gering ausgeprägt. Dies kann auf die dichte Struktur in Richtung  $[010]$  zurückzuführen sein, welche sich neben den Pb-Atomen entlang dieser Achse zusätzlich durch den Raumbedarf von Boratetraederpaaren auszeichnet. Entlang  $[100]$  sowie  $[001]$  ist dieser Raumbedarf deutlich geringer. Dies spiegelt sich in den größeren Werten entlang den y- und z-Achsen wieder.

### 4.2.2 Druckabhängiger Ladungseffekt

Bei den piezooptischen Messungen von  $\text{PbB}_4\text{O}_7$  traten Messschwierigkeiten bei Messanordnungen auf, bei denen die Druckrichtung von parallel  $[001]^e$  abwich. Dies äußerte sich in einer sinusförmigen Schwankung der Magnitude am Lock-In: Dabei stieg bei gegebener Phase a die Magnitude auf ein Maximum an. Beim Passieren des Maximums blieb die Phase a kurze Zeit stabil und wechselte rasch um  $180^\circ$  zu Phase b sobald sich die Magnitude dem Null-Wert näherte. Um den Null-Wert bleibt die Phase b wiederum kurze Zeit stabil und wechselte um  $180^\circ$  zurück zu Phase a sobald sich die Magnitude dem Maximalwert näherte. Die Periodendauer der Magnitudenschwankung zeigte sich abhängig von dem auf den Kristall einwirkenden Druck sowie der bestehenden Messanordnung. Sie liegt im Sekunden- bzw. Minutenbereich.

Innerhalb des Frequenzstabilitätsfeldes der Messapparatur [siehe Kapitel 3.5.2] wurde die Magnitudenschwankung auf Frequenzabhängigkeit untersucht. Eine Frequenz, bei der die Magnitude konstant bleibt konnte nicht gefunden werden. Die Periodendauer der Magnitudenschwankung zeigte sich abhängig von der Druckfrequenz.

Es wurde untersucht, ob eventuell durch Druck entstehende Ladungen an der Kristalloberfläche das Phänomen verursachen. Dazu wurden an den Edelstahlzylindern ober- und unterhalb des Kristalls mittels Leitsilber Golddrähte befestigt und kurzgeschlossen. Die Magnitude wie auch die Phase blieben stabil. Es zeigte sich dabei, dass die Kontaktierung der Edelstahlzylinder mit den Golddrähten mechanisch empfindlich ist. Die Ladungsabführung vom Kristall wird am besten gewährleistet, wenn die obere Druckfläche sowie eine Seitenfläche des Messkristalls mit Gold bedampft werden und die Ladungen über die Goldbeschichtung abfließen können. Dabei ist auf eine gute Bedampfung der Kanten zu achten.

Die auftretende Amplitudenschwankung der Magnitude bei  $\text{PbB}_4\text{O}_7$  deutet darauf hin, dass sich durch den auf den Kristall ausgeübten Druck Ladungen bilden, die einen optischen Effekt induzieren. Dieser optische Effekt überlagert die piezooptischen bzw. elastooptischen Messsignale allerdings weder phasen- noch amplitudensynchron. Die lange Periodendauer der Magnitudenschwankung im Sekundenbereich indiziert eine Resonanzerscheinung. Für die Messungen der piezooptischen Konstanten wurde dieser Ladungseffekt umgangen, indem am Messkristall die obere Druckfläche sowie die Fläche senkrecht zur Durchstrahlungsfläche und zur Druckfläche mit einer Goldschicht versehen wurde.

### 4.2.3 Der elastooptische Effekt von $\text{PbB}_4\text{O}_7$

Entsprechend Gleichung [4.8] wurden aus den in dieser Arbeit bestimmten piezooptischen Konstanten  $q_{ijkl}$  und den elastischen c-Tensoren von Bohatý et al. [Bo2006] alle zwölf elastooptischen Koeffizienten berechnet. Sie sind in der Tabelle [4.10] aufgelistet. Aleksandrov [Al2004] untersuchte die akustischen und akustooptischen Eigenschaften von PBO und berechnete anhand der akustooptischen Daten acht der zwölf elastooptischen Koeffizienten [Tabelle 4.10]. Die Absolutwerte stimmen bis auf  $p_{1111}$ ,  $p_{1133}$  sowie  $p_{3311}$  gut überein. Ob die Vorzeichen bei den aus akustischen Messungen bestimmten elasto-

optischen Koeffizienten berücksichtigt wurden, wird nicht deutlich. Die aussergewöhnlich geringen akustischen, akustooptischen sowie elastooptischen Effekte von Bleitetraaborat begründete Aleksandrov mit der hohen Dichte des Materials.

Tabelle 4.10: Bestimmung der elastooptischen Koeffizienten  $p_{ijkl}$  von  $PbB_4O_7$  aus den in dieser Arbeit bestimmten piezooptischen Koeffizienten  $q_{ijkl}$  und den von Bohatý et al. [Bo2006] bestimmten elastischen Koeffizienten  $c_{ijkl}$  von  $PbB_4O_7$  im Vergleich mit den aus akustischen Messungen berechneten Daten von Aleksandrov [Al2004].

Autor	$P_{1111}$	$P_{2222}$	$P_{3333}$	$P_{1133}$	$P_{2233}$	$P_{3322}$
Diese Arbeit (Methode A)	-0,003(25)	0,031(14)	-0,024(20)	0,233(74)	0,152(26)	0,208(18)
Diese Arbeit (Methode B)	-0,010(15)	0,029(14)	-0,035(16)	0,273(26)	0,167(19)	0,184(16)
Aleksandrov	0,0387	0,0177	0,0474	0,1152	-	0,1632

Autor	$P_{3311}$	$P_{2211}$	$P_{1122}$	$P_{3131}$	$P_{2323}$	$P_{1212}$
Diese Arbeit (Methode A)	0,202(41)	0,090(24)	0,152(31)	0,021(14)	0,003(19)	-0,005(5)
Diese Arbeit (Methode B)	0,186(24)	0,101(24)	0,169(22)	0,016(14)	0,005(16)	-0,005(15)
Aleksandrov	0,1082	0,0885	0,1073	-	-	-

Ausgenommen der elastooptischen Koeffizienten  $p_{1111}$ ,  $p_{3333}$ , sowie  $p_{1212}$  sind die elastooptischen Koeffizienten positiv. Mit einem Faktor von  $1/2$  bis  $1/7$  ist der elastooptische Effekt beim  $PbB_4O_7$  deutlich geringer ausgeprägt als beim  $Li_2B_4O_7$ . Während die Anisotropie der Hauptkoeffizienten  $p_{3333}/p_{1111}$  mit 3,5 im Vergleich zu 2,4 beim Dilithiumtetraaborat größer ausfällt, weist Bleitetraaborat eine deutliche Anisotropie der Koeffizienten  $p_{ijj}/p_{ijj}$  im Bereich von 1,1 bis 2,7 auf. Der longitudinale Effekt in Richtung  $||[001]$  ist bei Bleitetraaborat nicht nur etwas geringer ausgebildet als beim Dilithiumtetraaborat, er ist zudem mit einem entgegengesetzten Vorzeichen versehen.

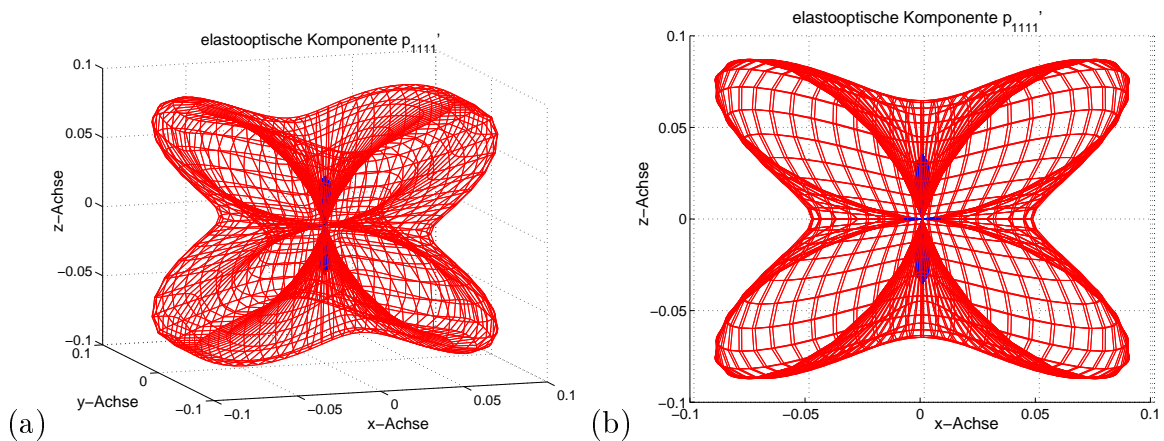


Abbildung 4.10: Darstellung des longitudinalen elastooptischen Koeffizienten  $p_{1111}'$  von  $Pb_2B_4O_7$  in räumlicher Darstellung (a) sowie in der (x,z)-Ebene (b). Werte mit negativem Vorzeichen sind blau, mit positivem Vorzeichen sind rot eingefärbt.

Der longitudinale elastooptische Koeffizient  $p_{1111}'$  ist in Abbildung [4.10] dargestellt. Er-

wartungsgemäß ist die räumliche Verteilung geringer ausgeprägt als beim longitudinalen piezooptischen Effekt, wie er auf Seite 57 beschrieben wurde. Die longitudinalen elasto-optischen Extrema entlang der x- bzw. z-Achse tragen wie die entsprechenden piezooptischen Extrema ein negatives Vorzeichen, allerdings mit deutlich unterschiedlicher räumlicher Ausbreitung. In Richtung des *lone pairs* ist der elasto-optische Effekt größer. Entlang der y-Achse ist der longitudinale elasto-optische Koeffizient  $p_{1111}'$  mit positivem Vorzeichen behaftet. Entsprechend der tensoriellen Verknüpfung des piezooptischen Tensors mit dem elastischen c-Tensor leisten hierbei die transversalen Koeffizienten ( $q_{2233}$ ,  $q_{2211}$ ,  $c_{2211}$ ,  $c_{2233}$ ) einen bedeutenden Beitrag. Der longitudinale elasto-optische Koeffizient  $p_{1111}'$  zeigt in den Richtungen  $[101]$  und  $[\bar{1}01]$  positive Extrema [Abbildung 4.10(b)]. Eine Korrelation des Winkels von  $90^\circ$  ist in den entsprechenden Richtungen mit den Positionen des Pb-Atoms in der Struktur gegeben [siehe Abbildung 4.7 unten].

### 4.3 Bismuttriborat $\text{BiB}_3\text{O}_6$

Das aufgrund seiner großen nichtlinear-optischen Koeffizienten [He1999] bekannte  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  wird aktuell intensiv untersucht, von Haussühl et al. [Ha2006], sowie im Graduiertenkolleg Azentrische Kristalle 549 von Stein [St2007], Yang [Ya2007] und Ochrombel [Oc2007], mit dem Ziel, einer Verknüpfung der Struktur mit den kristallphysikalischen Eigenschaften und die Aufgabe des Lone-Pair-Elektronenpaares des Bismuts experimentell sowie anhand theoretischer Modelle näher zu kommen. Im Rahmen dieser Arbeit sollen die piezooptischen Koeffizienten dieser Substanz erstmals bestimmt werden. Mit ihrer Kenntnis wird die Berechnung der elektrooptischen Koeffizienten nach der Theorie von Shih & Yariv [siehe Kapitel 4.1.5] zugänglich sein.

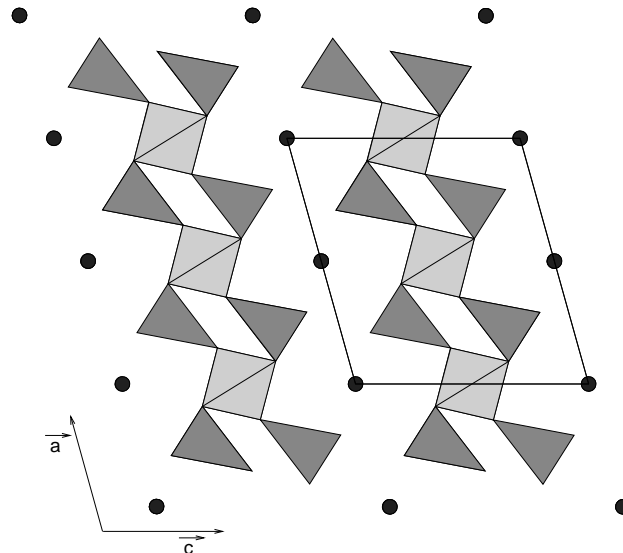


Abbildung 4.11: Darstellung von  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  nach Fröhlich [Fr1984, He2003]. Die hellgrauen Tetraeder stellen die  $\text{BO}_4$ -Gruppen, die dunkelgrauen Dreiecke die planaren  $\text{BO}_3$ -Gruppen dar. Die schwarzen Kugeln entsprechen den Bismutatomen. Die Abbildung zeigt eine Projektion der Struktur auf die  $(a,c)$ -Ebene.

Bismuttriborat kristallisiert in der PSG 2 (Raumgruppe  $C2$ ). Es bildet eine Schichtstruktur aus, mit alternierenden Lagen von Bismutatomen sowie trigonal und tetraedrisch koordinierten Boratgruppen  $\text{BO}_3$  und  $\text{BO}_4$  parallel zu  $(001)$ . Abbildung [4.11] stellt die Schichten in einer Projektion der  $(a,c)$ -Ebene dar, die Abbildung [4.12] zeigt  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  in einer Projektion entlang der  $c$ -Achse. Das 2-dimensionale Borat-Netzwerk  $[\text{B}_3\text{O}_6]_\infty$  weist ein Verhältnis  $\text{BO}_3$  zu  $\text{BO}_4$  von 2:1 auf [Fr1984]. Der Abstand B-O beträgt bei der trigonalen Koordination  $1,37 \text{ \AA}$ , und  $1,46 \text{ \AA}$  bei den leicht verzerrten Tetraedern. Bismut ist sechsfach koordiniert, mit einem Bi-O-Abstand im Bereich von  $2,087(8) \text{ \AA}$  bis  $2,629(9) \text{ \AA}$ .

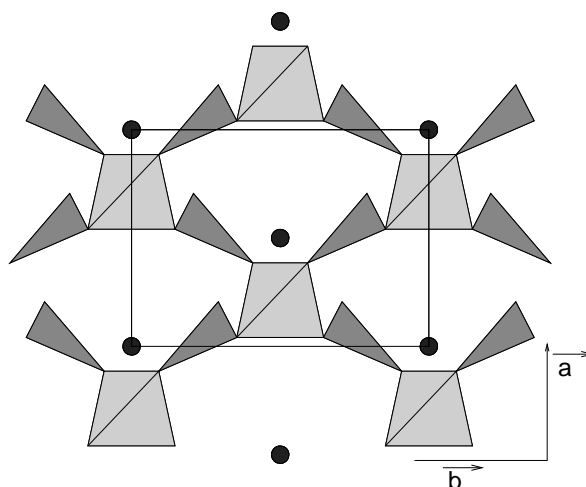


Abbildung 4.12: Darstellung von  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  nach Fröhlich [Fr1984, He2003]. Die hellgrauen Tetraeder stellen die  $\text{BO}_4$ -Gruppen, die dunkelgrauen Dreiecke die planaren  $\text{BO}_3$ -Gruppen dar. Die schwarzen Kugeln entsprechen den Bismutatomen. Die Abbildung stellt eine Projektion auf die  $(a,b)$ -Ebene dar.

#### 4.3.1 Bestimmung der piezooptischen Konstanten von $\text{BiB}_3\text{O}_6$

Die ersten Bismuttriboratkristalle wurden von Liebertz [Li1983] gezüchtet. Becker [Be2001] optimierte das Züchtungsverfahren, sodass im Hause große Einkristalle optischer Qualität hergestellt werden können. Die in dieser Arbeit verwendeten Brechwerte wurden von Hellwig [He2000], die elastischen  $c$ -Tensoren von Haussühl [Ha2006] an diesen Kristallen vermessen. Aus den Becker'schen Kristallen stammen ebenso die für die Messung der piezooptischen Konstanten von Prof. L. Bohatý zu Verfügung gestellten Kristallquader.

In monoklinen Kristallen besitzt der piezooptische Tensor 20 unabhängige Komponenten. Die vollständige Bestimmung der Koeffizienten erfolgte mittels der Absolutmethode anhand von Präparaten im kristallphysikalischen Hauptschnitt  $\{100\}^e$  ( $8\text{mm} \times 8\text{mm} \times 7\text{mm}$ ), dem  $45^\circ$ -Schnitt um  $[100]^e$ ,  $[100]^e \times [011]^e \times [0\bar{1}1]^e$  ( $6\text{mm} \times 7\text{mm} \times 7\text{mm}$ ), dem  $45^\circ$ -Schnitt um  $[010]^e$ ,  $[10\bar{1}]^e \times [010]^e \times [101]^e$  ( $7\text{mm} \times 8\text{mm} \times 7\text{mm}$ ), sowie dem  $45^\circ$ -Schnitt um  $[001]^e$ ,  $[110]^e \times [\bar{1}10]^e \times [001]^e$  ( $11\text{mm} \times 8\text{mm} \times 10\text{mm}$ ). Entlang der Druckrichtung wurde der jeweilige Kristallquader auf eine Abweichung der Planparallelität und Planität von kleiner  $\pm 1\mu\text{m}$  geschliffen und nicht poliert. Die Quaderflächen in der Durchstrahlungsrichtung wurden mit  $\text{CeO}_2$  poliert.

Bei den Messungen von Bismuttriborat wurden ebenfalls die Ladungseffekte beobachtet, wie sie bei Bleitetraborat [Kapitel 4.2.2] beschrieben wurden. Um diese zu umgehen wurde bei gewählter Messanordnung die obere Druckfläche sowie eine seitliche Fläche mit Gold bedampft. In einem Fall war bei gegebenem Druck die Ausdehnung des Kristalls so groß, dass die Kontaktierung der beiden bedampften Flächen über die Kante nicht mehr vorhanden war. Sie wurde erreicht, indem die Edelstahlzylinder ober- bzw. unterhalb des Kristalls mittels Leitsilber und einem Golddraht kurzgeschlossen wurden.

Für die Bestimmung der piezooptischen Koeffizienten wurden 48 Messanordnungen herangezogen [Tabelle 4.11]. Die dazugehörigen Messgleichungen sind im Anhang aufgeführt. Im Folgenden werden, nach der Beschreibung des linearen Gleichungssystems, alle 20 unabhängigen Koeffizienten des piezooptischen Tensors von Bismuttriborat vorgestellt.

### 4.3.2 Das Gleichungssystem

Die Messstrategie zur Bestimmung der 20 unabhängigen piezooptischen Koeffizienten in monoklinen Kristallen wurde anhand von Messgleichungen unterschiedlich orientierter Präparate entwickelt. Dabei wurden Messgleichungen aller möglichen Messanordnungen kristallphysikalisch orientierter Kristallquader im Hauptschnitt und den drei Schnitten von  $45^\circ$  zu einer Hauptrichtung (Gl.nr 1-48) sowie eines Kristallquaders beliebig gewählter Orientierung (Gl.nr 49-60) berechnet, ebenso die Messgleichungen kristalloptisch orientierter Kristallquader im Haupt- und den drei  $45^\circ$ -Schnitten (Gl.nr 61-108).

Die Messanordnungen bezüglich des kristallphysikalischen Systems  $\{\vec{e}_i\}$  orientierter Kristallquader im Hauptschnitt (Präparat 1) sowie den  $45^\circ$ -Schnitten (Präparate 2a-2c) ergeben ein lösbares und überbestimmtes lineares Gleichungssystem. Die Messgleichungen (Gl.nr 49-60) des im kristallphysikalischen System beliebig orientierten Präparats (Präparat 3) weisen eine große Zahl Unbekannter auf und könnten zur Überprüfung der Koeffizienten herangezogen werden, sie eignen sich aber nicht zur Bestimmung einzelner Koeffizienten. Die möglichen Messanordnungen bei den Präparaten, die parallel dem optischen System orientiert sind, bzw. bei den  $45^\circ$ -Schnitten hierzu (Gl.nr. 61-108) führen im Allgemeinen ebenfalls zu Gleichungen mit einer großen Anzahl an Unbekannten und werden bei den Messungen in dieser Arbeit somit ebenfalls nicht berücksichtigt. Von den Gleichungen 49-108 ist die Charakteristik der Messgleichungen zusammen mit den Messanordnungen im Anhang aufgeführt. Die Messanordnungen der gewählten Präparatorientierungen, d.h. der Gleichungen 1-48, sind in der Tabelle [4.11] wiedergegeben. Eine Übersicht über die Charakteristik dieser Gleichungen findet sich auf den Seiten 66 und 67. Tabelle [4.13] zeigt die Verteilung der unbekanntenen Koeffizienten  $q_{ijkl}$  auf die einzelnen Messanordnungen und verdeutlicht den Lösungsweg.

Tabelle 4.11: Messanordnungen für Präparate im kristallphysikalischen System zur Bestimmung der 20 unabhängigen piezooptischen Koeffizienten  $q_{ijkl}$  in der PSG 2 (:Präparatesystem).

Gl.nr	$\vec{k}'  \vec{e}$	$\sigma'    \vec{e}$	Pol'    $\vec{e}$
Präparat 1	[100] $\times$ [010] $\times$ [001]		
1	1 0 0	0 0 1	0 0 1
2	1 0 0	0 0 1	0 1 0
3	1 0 0	0 1 0	0 0 1
4	1 0 0	0 1 0	0 1 0
5	0 1 0	0 0 1	0.73 0 0.69
6	0 1 0	0 0 1	0.69 0 -0.73
7	0 1 0	1 0 0	0.73 0 0.69
8	0 1 0	1 0 0	0.69 0 -0.73

Gl.nr	$\vec{k}'  \vec{e}$	$\sigma'    \vec{e}$	Pol'    $\vec{e}$		
9	0 0 1	0 1 0	0	1	0
10	0 0 1	0 1 0	1	0	0
11	0 0 1	1 0 0	0	1	0
12	0 0 1	1 0 0	1	0	0
Präparat 2A $[100] \times [011] \times [0 - 11]$					
13	1 0 0	0 1 1	0	-1	0
14	1 0 0	0 1 1	0	0	1
15	1 0 0	0 -1 1	0	0	1
16	1 0 0	0 -1 1	0	-1	0
17	0 1 1	1 0 0	0.84	0.38	-0.38
18	0 1 1	1 0 0	0.54	-0.60	0.60
19	0 1 1	0 -1 1	0.84	0.38	-0.38
20	0 1 1	0 -1 1	0.541	-0.60	0.60
21	0 -1 1	1 0 0	0.54	0.60	0.60
22	0 -1 1	1 0 0	-0.84	0.38	0.38
23	0 -1 1	0 1 1	0.54	0.60	0.60
24	0 -1 1	0 1 1	-0.84	0.38	0.38
Präparat 2B $[10 - 1] \times [010] \times [101]$					
25	1 0 -1	0 1 0	0	1	0
26	1 0 -1	0 1 0	1	0	1
27	1 0 -1	1 0 1	0	1	0
28	1 0 -1	1 0 1	1	0	1
29	0 1 0	1 0 -1	0.69	0	-0.73
30	0 1 0	1 0 -1	0.73	0	0.69
31	0 1 0	1 0 1	0.69	0	-0.73
32	0 1 0	1 0 1	0.73	0	0.69
33	1 0 1	1 0 -1	1	0	-1
34	1 0 1	1 0 -1	0	1	0
35	1 0 1	0 1 0	1	0	-1
36	1 0 1	0 1 0	0	1	0
Präparat 2C $[110] \times [-110] \times [001]$					
37	1 1 0	-1 1 0	-0.35	0.35	0.87
38	1 1 0	-1 1 0	0.61	-0.61	0.50
39	1 1 0	0 0 1	-0.35	0.35	0.87
40	1 1 0	0 0 1	0.61	-0.61	0.50
41	-1 1 0	1 1 0	0.35	0.35	-0.87
42	-1 1 0	1 1 0	0.61	0.61	0.50
43	-1 1 0	0 0 1	0.35	0.35	-0.87
44	-1 1 0	0 0 1	0.61	0.61	0.50
45	0 0 1	1 1 0	0	1	0
46	0 0 1	1 1 0	-1	0	0
47	0 0 1	-1 1 0	0	1	0
48	0 0 1	-1 1 0	-1	0	0

Zur Bestimmung der 20 piezooptischen Koeffizienten von Bismuttriborat wird ein überbestimmtes Gleichungssystem aus den Messanordnungen 1-48 herangezogen. Zur Aufstellung des linearen Gleichungssystems  $a_{mn} \cdot q_n = b_m$  werden bei der Messung des absoluten



Gangunterschieds folgende Zuordnungen getroffen:

$$\Delta\Gamma = -\frac{1}{2}L_{(i)}'n_{(j)}^{*3}q_{jjkl}^*\sigma_{kl}^* + \Delta L_{(i)}'(n_{(j)}^* - 1) \quad \text{entsprechend} \quad g = A \cdot q + c \quad (4.13)$$

daraus folgend  $g - c = h = A \cdot q$

mit  $q_{jjkl}^* = \gamma_{jm}\gamma_{jn}\gamma_{ko}\gamma_{lp}q_{mnop}$  und  $A = konst \cdot a$

mit  $konst = L_i'n_j^*\sigma_{kl}^*$  und  $\sigma_{kl}^* = \beta_{km}\beta_{ln}\sigma'_{mn}$

Anhand der Zuordnungsgleichungen (4.13) ergibt sich das folgend dargestellte lineare Gleichungssystem:

$$a_{mn} \cdot q_n = \frac{h_m}{konst} = \frac{\Delta\Gamma - \Delta L_{(i)}'(n_{(j)}^* - 1)}{L_{(i)}'\sigma'_{mn}n_{(j)}^{*3}} = b_m \quad (4.14)$$

$$\text{mit} \quad \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \\ q_4 \\ q_5 \\ q_6 \\ q_7 \\ q_8 \\ q_9 \\ q_{10} \\ q_{11} \\ q_{12} \\ q_{13} \\ q_{14} \\ q_{15} \\ q_{16} \\ q_{17} \\ q_{18} \\ q_{19} \\ q_{20} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q_{1111} \\ q_{1122} \\ q_{1133} \\ q_{1131} \\ q_{2211} \\ q_{2222} \\ q_{2233} \\ q_{2231} \\ q_{3311} \\ q_{3322} \\ q_{3333} \\ q_{3331} \\ q_{2323} \\ q_{2312} \\ q_{3111} \\ q_{3122} \\ q_{3133} \\ q_{3131} \\ q_{1223} \\ q_{1212} \end{pmatrix}$$

0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	a0111	0	0	0	0	0	0	0	0	b1	
0	0	0	0	0	0	0	a0207	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	b2
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	a0310	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	b3
0	0	0	0	0	a0406	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	b4
0	0	a0503	0	0	0	0	0	0	0	0	a0511	0	0	0	0	a0517	0	0	0	0	b5
0	0	a0603	0	0	0	0	0	0	0	0	a0611	0	0	0	0	a0617	0	0	0	0	b6
a0701	0	0	0	0	0	0	0	0	a0709	0	0	0	0	0	a0715	0	0	0	0	0	b7
a0801	0	0	0	0	0	0	0	0	a0809	0	0	0	0	0	a0815	0	0	0	0	0	b8
0	0	0	0	0	a0906	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	b9
0	a1002	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	b10
0	0	0	0	a1105	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	b11
a1201	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	b12
0	0	0	0	0	a1306	a1307	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	b13
0	0	0	0	0	0	0	0	0	a1410	a1411	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	b14
0	0	0	0	0	0	0	0	0	a1510	a1511	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	b15
0	0	0	0	0	a1606	a1607	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	b16
a1701	0	0	0	a1705	0	0	0	a1709	0	0	0	0	0	a1715	0	0	0	0	0	0	b17
a1801	0	0	0	a1805	0	0	0	a1809	0	0	0	0	0	a1815	0	0	0	0	0	0	b18
0	a1902	a1903	0	0	a1906	a1907	0	0	a1910	a1911	0	a1913	0	0	a1916	a1917	0	a1919	0	0	b19
0	a2002	a2003	0	0	a2006	a2007	0	0	a2010	a2011	0	a2013	0	0	a2016	a2017	0	a2019	0	0	b20
a2101	0	0	0	a2105	0	0	0	a2109	0	0	0	0	0	a2115	0	0	0	0	0	0	b21
a2201	0	0	0	a2205	0	0	0	a2209	0	0	0	0	0	a2215	0	0	0	0	0	0	b22
0	a2302	a2303	0	0	a2306	a2307	0	0	a2310	a2311	0	a2313	0	0	a2316	a2317	0	a2319	0	0	b23
0	a2402	a2403	0	0	a2406	a2407	0	0	a2410	a2411	0	a2413	0	0	a2416	a2417	0	a2419	0	0	b24
0	0	0	0	0	a2506	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	b25
0	a2602	0	0	0	0	0	0	0	a2610	0	0	0	0	0	a2616	0	0	0	0	0	b26
0	0	0	0	a2705	0	a2707	a2708	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	b27
a2801	0	a2803	a2804	0	0	0	0	a2809	0	a2811	a2812	0	0	a2815	0	a2817	a2818	0	0	0	b28
a2901	0	a2903	a2904	0	0	0	0	a2909	0	a2911	a2912	0	0	a2915	0	a2917	a2918	0	0	0	b29
a3001	0	a3003	a3004	0	0	0	0	a3009	0	a3011	a3012	0	0	a3015	0	a3017	a3018	0	0	0	b30
a3101	0	a3103	a3104	0	0	0	0	a3109	0	a3111	a3112	0	0	a3115	0	a3117	a3118	0	0	0	b31
a3201	0	a3203	a3204	0	0	0	0	a3209	0	a3211	a3212	0	0	a3215	0	a3217	a3218	0	0	0	b32
a3301	0	a3303	a3304	0	0	0	0	a3309	0	a3311	a3312	0	0	a3315	0	a3317	a3318	0	0	0	b33
0	0	0	0	a3405	0	a3407	a3408	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	b34
0	a3502	0	0	0	0	0	0	0	a3510	0	0	0	0	0	a3516	0	0	0	0	0	b35
0	0	0	0	0	a3606	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	b36
a3701	a3702	0	0	a3705	a3706	0	0	a3709	a3710	0	0	0	a3714	a3715	a3716	0	0	0	0	a3720	b37
a3801	a3802	0	0	a3805	a3806	0	0	a3809	a3810	0	0	0	a3814	a3815	a3816	0	0	0	0	a3820	b38
0	0	a3903	0	0	0	a3907	0	0	0	a3911	0	0	0	0	0	a3917	0	0	0	0	b39
0	0	a4003	0	0	0	a4007	0	0	0	a4011	0	0	0	0	0	a4017	0	0	0	0	b40
a4101	a4102	0	0	a4105	a4106	0	0	a4109	a4110	0	0	0	a4114	a4115	a4116	0	0	0	0	a4120	b41
a4201	a4202	0	0	a4205	a4206	0	0	a4209	a4210	0	0	0	a4214	a4215	a4216	0	0	0	0	a4220	b42
0	0	a4303	0	0	0	a4307	0	0	0	a4311	0	0	0	0	0	a4317	0	0	0	0	b43
0	0	a4403	0	0	0	a4407	0	0	0	a4411	0	0	0	0	0	a4417	0	0	0	0	b44
0	0	0	0	a4505	a4506	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	b45
a4601	a4602	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	b46
0	0	0	0	a4705	a4706	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	b47
a4801	a4802	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	b48

- q1
- q2
- q3
- q4
- q5
- q6
- q7
- q8
- q9
- q10
- q11
- q12
- q13
- q14
- q15
- q16
- q17
- q18
- q19
- q20



Tabelle 4.13: Aus den Messgleichungen 1-48 ergibt sich folgendes Bestimmungsspektrum der piezoptischen Koeffizienten:

$\sum G_l$	$\frac{Q_{ijkl}}{G_l}$	$Q_{1111}$	$Q_{1122}$	$Q_{1133}$	$Q_{1131}$	$Q_{2211}$	$Q_{2222}$	$Q_{2233}$	$Q_{2231}$	$Q_{3311}$	$Q_{3322}$	$Q_{3333}$	$Q_{3331}$	$Q_{2323}$	$Q_{2312}$	$Q_{3111}$	$Q_{3122}$	$Q_{3133}$	$Q_{3131}$	$Q_{1223}$	$Q_{1212}$	
1	1	x																				
1	1		x																			
1	1					x																
4	1						x															
1	1							x														
1	1									x												
1	1											x										
2	2	x	x																			
2	2					x	x															
2	2						x	x														
2	2											x										
2	3	x								x						x						
2	3		x								x						x					
2	3			x										x					x			
2	3					x		x	x													
4	4	x				x				x						x						
4	4			x				x				x							x			
6	9	x		x	x					x		x	x			x		x	x			
4	10	x	x			x	x			x	x			x	x	x						x
4	10		x	x			x	x			x					x	x					x

### 4.3.3 Ergebnis

Die 20 unabhängigen piezooptischen Koeffizienten von Bismuttriborat wurden mittels einer Ausgleichsrechnung des überbestimmten Gleichungssystems (Gl. 4.14) basierend auf der Gauss'schen Transformation (Gl. 4.2) berechnet. Eine Aufstellung der Ergebnisse findet sich in Tabelle [4.14].

Bei der Auswertemethode A wurden die Messgleichungen nach Blöcken sortiert: der erste Block setzt sich zusammen aus Messgleichungen mit einer Unbekannten, der zweite Block aus den Messgleichungen mit zwei Unbekannten. Im ersten Block wurden sieben unbekannte  $q_{ijkl}$  direkt durch Umformung der jeweiligen Messgleichung ermittelt. Jede Unbekannte wurde mittels einer einzelnen Messgleichung direkt bestimmt, mit Ausnahme von  $q_{2222}$ , welches mittels vier Messgleichungen direkt bestimmt wurde. Der angegebene Wert der jeweiligen Unbekannten entspricht dem Mittelwert der Einzelmessungen an den verschiedenen Messpunkten am Kristallpräparat  $\bar{x} \pm \sigma_i$  der relevanten Messgleichung. Der in Klammern angegebene Fehler entspricht der Standardabweichung vom Mittelwert  $\sigma_i$ . In die Gleichungen mit zwei Unbekannten wurden die Werte der aus dem ersten Block bekannten  $q_{ijkl}$  eingesetzt und nach der zweiten Unbekannten aufgelöst. Die Fehlerberechnung erfolgte analog dem ersten Block. Die in den Gleichungen mit einer Unbekannten ermittelten piezooptischen Koeffizienten werden in den Gleichungen mit zwei Unbekannten sehr gut bestätigt.

In der Auswertemethode B werden die Werte  $x \pm m_x$  der zwanzig unbekanntes  $q_{ijkl}$  mittels der Ausgleichsrechnung 4.2 berechnet, indem alle 48 Messgleichungen berücksichtigt wurden. Der Fehler der einzelnen piezooptischen Koeffizienten ist auffallend groß.

Die Auswertemethode C entspricht der Methode B, wobei die fünf Gleichungen 6,8,18,21 und 26 nicht berücksichtigt wurden. Die Kristallquader wiesen wachstumsbedingt braune Bereiche auf, die bei gegebenen Messanordnungen große Durchstrahlungsbereiche ausmachten (Messanordnungen 18 und 21). Auch zeigten die Kristalle bei gegebenen Messanordnungen ein sehr inhomogenes druckabhängiges Verhalten (Messanordnungen 6, 8 und 26). Bei der Messanordnung 12 ( $q_{1111}$  direkt zugänglich) wurde aufgrund der großen druckabhängigen Gangunterschiedsänderung mit KDP als Vergleichskristall kompensiert. Das Gleichungssystem ist mit 43 Gleichungen zur Lösung der 20 piezooptischen Koeffizienten gut überbestimmt. Die Daten zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Daten der Auswertemethoden A und B [Tabelle 4.14]. Die Extremalwerte liegen bei  $q_{1122}$  und  $q_{1111}$  bzw. mit einer großen Messungenauigkeit bei  $q_{1131}$  und  $q_{3331}$ . Die Koeffizienten  $q_{1131}$  und  $q_{3331}$  wurden aus sechs Gleichungen mit 9 Unbekannten gewonnen, von denen sechs Unbekannte durch Gleichungen mit weniger Unbekannten zugänglich waren. Die Fehler der restlichen piezooptischen Koeffizienten liegen im Bereich der Fehler der einzelnen Messungen.

Tabelle 4.2: Bestimmung der piezooptischen Koeffizienten  $q_{ijkl}$  [ $10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ ] von  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  mittels Ausgleichsrechnungen und Gegenüberstellung der Ergebnisse der Gleichungen mit einer und zwei Unbekannten, bei einer Wellenlänge von 632,8 nm und einer Druckfrequenz von 89 Hz.

M	Gl.	$q_{1111}$	$q_{1122}$	$q_{1133}$	$q_{1131}$	$q_{2211}$	$q_{2222}$	$q_{2233}$	$q_{2231}$	$q_{3311}$	$q_{3322}$	$q_{3333}$									
A	12	-9,3(24)	16,8(4)			-1,5(7)	7,8(3) 8,06(66) 8,05(66) 7,72(72) 7,43(99)				7,9(12)	0,89(9)									
A	10																				
A	11																				
A																					
A	4																				
A	9																				
A	25																				
A	36																				
A	2																				
A	3																				
A	1																				
A	46	-10,2(8)	E				E E E E	4,1(18) 5,3(12)			8,3(18) 9,0(10)	E E									
A	48	-10,6(11)	E																		
A	45																				
A	46																				
A	13																				
A	16																				
A	14																				
A	15																				
<b>B</b>		-10,2(10)	17,0(10)										-4,7(19)	11(27)	-2,9(11)	7,9(8)	5,2(12)	1,8(14)	5,2(19)	8,5(12)	0,9(10)
<b>C</b>		<b>-9,4(5)</b>	<b>16,4(5)</b>										<b>-6,3(13)</b>	<b>-14(12)</b>	<b>-2,0(5)</b>	<b>7,7(4)</b>	<b>5,4(5)</b>	<b>1,8(6)</b>	<b>3,1(14)</b>	<b>8,1(6)</b>	<b>1,2(5)</b>
M	Gl.		$q_{3331}$	$q_{2323}$	$q_{2312}$	$q_{3111}$		$q_{3122}$	$q_{3133}$	$q_{3131}$	$q_{1223}$	$q_{1212}$									
<b>B</b>			-15(27)	3,0(19)	3,0(15)	-2,6(7)		5,6(11)	0,8(8)	-1,1(15)	-3,3(16)	-4,7(16)									
<b>C</b>			<b>9(12)</b>	<b>4,2(9)</b>	<b>1,3(9)</b>	<b>-0,5(5)</b>		<b>4,7(7)</b>	<b>1,2(5)</b>	<b>0,3(7)</b>	<b>-3,7(9)</b>	<b>-3,6(9)</b>									

M: Auswertemethode, E: Wert aus Einzelmessung zur Lösung der zweiten Unbekannten eingesetzt.

In Tabelle [4.15] ist für jede Messanordnung die gemessene Gangunterschiedsänderung  $\Delta\Gamma_{\text{Messwert}}$  der Gangunterschiedsänderung  $\Delta\Gamma_{\text{elastisch}}$ , die durch den elastischen Beitrag verursacht wird, gegenübergestellt. Die dargestellten Werte wurden auf den Einheitsdruck normiert. Die Messdaten der Gleichungsnummern in Klammern wurden bei der Ausgleichsrechnung nicht berücksichtigt. Aus diesem Vergleich geht hervor, dass ein Teil der Gangunterschiedsänderungen fast ausschließlich durch den piezooptischen Effekt (Gl.nr. 1,2,11,12) bzw. überwiegend durch diesen (Gl.nr. 9,10,26,28,46,48) hervorgerufen werden. Bei diesen Messanordnungen werden u.a. die piezooptischen Koeffizienten  $q_{2233}$ ,  $q_{2222}$ ,  $q_{1122}$ ,  $q_{1111}$  direkt, die Koeffizienten  $q_{1122}$  &  $q_{1111}$  in Gleichungen mit zwei Unbekannten bestimmt. Ein großer Teil der Messanordnungen führen unter Einwirken eines mechanischen Drucks zu deutlichen Gangunterschiedsänderungen, bei denen der piezooptische sowie der elastische Anteil groß sind. Messanordnungen, bei denen die messbare Gangunterschiedsänderung fast ausschließlich durch den elastischen Einfluß hervorgerufen wird, gibt es nur wenige (Gl.nr. 5,6,34,43). Der druckinduzierte Effekt ist bei diesen gering, die dabei beteiligten drei bzw. vier piezooptischen Koeffizienten wirken einander entgegen, so dass sich die piezooptisch bedingte Gangunterschiedsänderung nahezu selbst kompensiert.

Tabelle 4.15: Gegenüberstellung des Anteils der Gangunterschiedsänderung bedingt durch den elastischen Effekt an der gemessenen Gangunterschiedsänderung. Die Gangunterschiedsänderungen wurden auf den Druck normiert [ $\Delta\Gamma = 10^{-14}\text{m}^3/\text{N}$ ]. Die Gleichungen in Klammern wurden bei der Ausgleichsrechnung nicht berücksichtigt.

Gl.nr	$\Delta\Gamma_{\text{Messwert}}$	$\Delta\Gamma_{\text{elastisch}}$
1	$-2,23 \pm 0,23$	$-0,02 \pm 0,49$
2	$-11,69 \pm 1,05$	$-0,02 \pm 0,40$
3	$-50,83 \pm 2,88$	$-30,98 \pm 2,97$
4	$-44,54 \pm 1,39$	$-27,46 \pm 2,63$
5	$-0,56 \pm 0,04$	$-0,72 \pm 0,77$
(6)	$-1,59 \pm 0,09$	$-0,84 \pm 0,90$
7	$-22,25 \pm 3,63$	$-26,47 \pm 2,54$
(8)	$-41,67 \pm 4,33$	$-31,05 \pm 2,98$
9	$-18,15 \pm 1,44$	$-0,76 \pm 0,81$
10	$-43,11 \pm 1,09$	$-0,85 \pm 0,91$
11	$3,18 \pm 1,46$	$-0,02 \pm 0,02$
12	$23,21 \pm 6,04$	$-0,02 \pm 0,45$
13	$-21,05 \pm 1,51$	$-10,97 \pm 1,06$
14	$-21,57 \pm 1,77$	$-12,38 \pm 1,20$
15	$-22,27 \pm 1,06$	$-12,38 \pm 1,20$
16	$-22,07 \pm 1,08$	$-10,97 \pm 1,06$
17	$-1,41 \pm 0,74$	$-15,27 \pm 1,48$
(18)	$-2,09 \pm 1,10$	$-13,51 \pm 1,31$
19	$-11,91 \pm 0,82$	$5,36 \pm 1,27$
20	$-11,95 \pm 0,48$	$4,74 \pm 1,12$
(21)	$0,57 \pm 1,26$	$-13,24 \pm 1,29$
22	$0,73 \pm 1,21$	$-14,97 \pm 1,45$

Gl.nr	$\Delta\Gamma_{\text{Messwert}}$	$\Delta\Gamma_{\text{elastisch}}$
23	-11,32±0,34	4,64±1,10
24	-11,44±0,91	5,24±1,24
25	-19,25±1,32	-5,17±1,68
(26)	-42,06±2,56	-5,37±1,74
27	-4,53±0,26	-1,24±0,45
28	10,21±0,65	1,29±0,47
29	-3,79±0,24	-7,66±2,49
30	-2,10±0,22	-6,53±2,12
31	-14,45±1,01	-28,29±2,49
32	-8,45±0,46	-24,12±2,12
33	3,47±0,56	1,60±0,58
34	2,06±0,17	1,32±0,48
35	-43,87±1,99	-24,72±2,17
36	-34,72±1,98	-20,30±1,79
37	-6,05±1,15	1,13±2,81
38	-8,06±0,66	0,99±2,47
39	-0,97±0,21	0,62±0,72
40	-2,87±0,17	-0,55±0,64
41	-5,19±0,48	0,91±2,27
42	-7,42±0,52	0,80±2,00
43	-1,25±0,18	-0,50±0,58
44	-2,50±0,35	-0,44±0,51
45	-8,61±0,63	-0,49±0,57
46	-10,99±1,31	-0,54±0,64
47	-6,62±1,48	-0,49±0,57
48	-10,41±1,79	-0,54±0,64

Dieses Ergebnis des Vergleichs des elastischen bzw. piezooptischen Anteils der Gangunterschiedsänderungen findet auch bei der Betrachtung der Graphen [4.13] und [4.14] des longitudinalen piezooptischen Koeffizienten  $q_{1111}'$  sowie des longitudinalen elastischen Koeffizienten  $s_{1111}'$  eine Übereinstimmung. Die räumliche Enfaltung der longitudinalen Koeffizienten besitzt zum großen Teil gleiche Vorzugsrichtungen. Die Maxima der beiden Repräsentationsflächen weisen in unterschiedliche Richtungen [4.13(a)] und [4.14(a)]. Der kleinere Flügel der longitudinalen elastischen Repräsentationsfläche setzt sich gemeinsam mit dem Maximum des longitudinalen piezooptischen Effekts in die gleiche Richtung  $70(1)^\circ$  bzw.  $68(1)^\circ$  von  $\vec{e}_3$  in Richtung  $\vec{e}_1$  fort. Dies wird anhand der Graphen [4.13(b)] und [4.14(b)] deutlich. Sie stellen die Repräsentationsflächen beider Effekte mit Blickrichtung entlang  $\vec{e}_2$  dar.

Der elektrooptische Effekt  $[r_{ijk}^\sigma]$  zeigt sich vergleichbar mit  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) [Bo2003A]. Die bislang unveröffentlichten Tensorkoeffizienten  $r_{ijk}^\sigma$  sind bei  $632,8$  nm wie folgt [Bo2003B]:  $r_{112} = -9,9 \cdot 10^{-12} \text{m/V}$ ,  $r_{222} = -7,9 \cdot 10^{-12} \text{m/V}$ ,  $r_{332} = -7,0 \cdot 10^{-12} \text{m/V}$ ,  $r_{132} = 0,3 \cdot 10^{-12} \text{m/V}$ ,  $r_{231} = 2,1 \cdot 10^{-12} \text{m/V}$ ,  $r_{123} = 1,2 \cdot 10^{-12} \text{m/V}$ ,  $r_{233} = -2,1 \cdot 10^{-12} \text{m/V}$ ,  $r_{121} = -2,8 \cdot 10^{-12} \text{m/V}$ . Ausgeprägte elektrooptische Anisotropien sind bei longitudinalen als auch transversalen Messanordnungen gegeben, bei denen das elektrische Feld parallel  $\vec{e}_2$ , d.h.



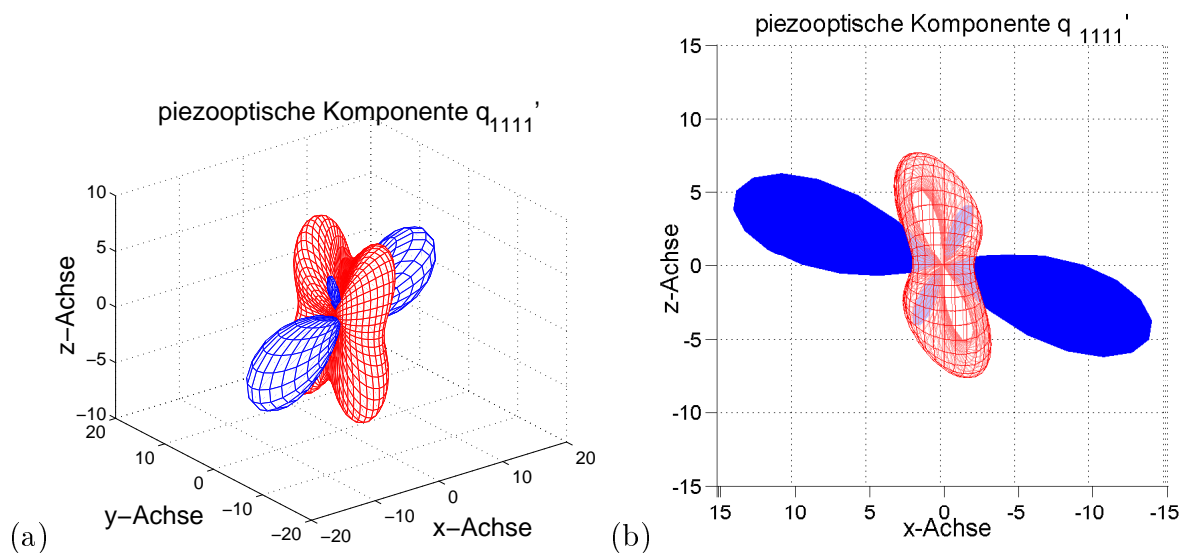


Abbildung 4.13: Darstellung des longitudinalen piezooptischen Koeffizienten  $q_{1111}'$  von  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  bei einer Wellenlänge von 632,8 nm und einer Druckfrequenz von 89 Hz. Werte mit negativem Vorzeichen sind blau, mit positivem Vorzeichen rot eingefärbt.

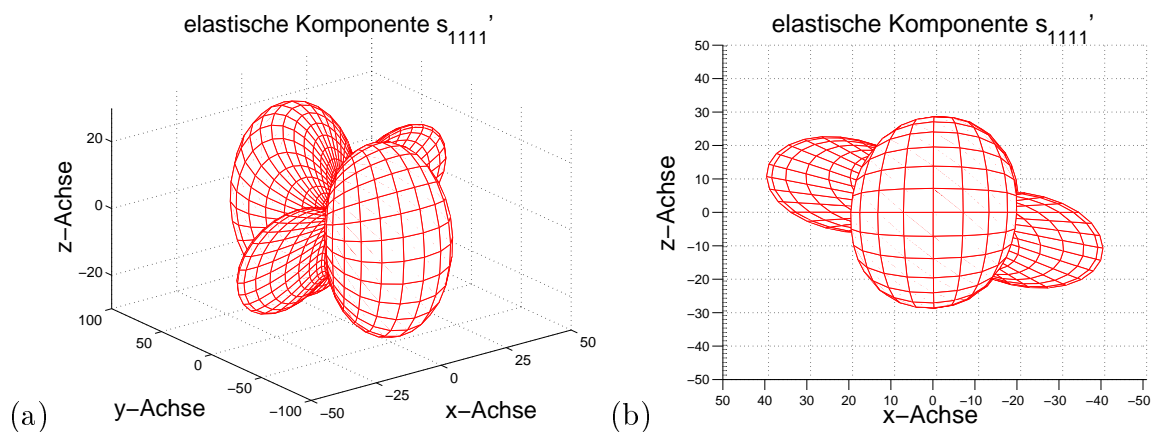


Abbildung 4.14: Darstellung des longitudinalen elastischen Koeffizienten  $s_{1111}'$  von  $\text{BiB}_3\text{O}_6$ . Werte mit negativem Vorzeichen sind blau, mit positivem Vorzeichen rot eingefärbt.

parallel der 2-zähligen Achse, angelegt wird. Die linear polarisierte Lichtwelle durchläuft dabei den Kristall parallel zu einer der drei optischen Hauptachsen der Indikatrix. Vergleichbar mit dem elektrooptischen Tensor weist der piezooptische Tensor bei angelegtem mechanischen Druck ebenfalls parallel  $\vec{e}_2$  große Effekte auf, mit  $q_{1122} = 16,4(5) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ ,  $q_{2222} = 7,7(4) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ ,  $q_{3322} = 8,1(6) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ . Die Extremalwerte liegen neben  $q_{1122}$  bei  $q_{1111} = -9,4(5) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$  bzw. mit einer großen Messungenauigkeit bei  $q_{1131} = -13(12) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$  und  $q_{3331} = 9(12) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ . Diese Extrema liegen allerdings bei Druckeinwirkungen senkrecht zur 2-zähligen Achse mit  $\sigma_{11}$  bzw.  $\sigma_{31}$ . Das bedeutet Bismuttriborat reagiert sehr sensibel auf Scherungen in der Ebene ( $\vec{e}_3, \vec{e}_1$ ). Dies zeigt sich analog beim elastischen Verhalten. Die Koeffizienten  $c_{1131} = -4,97(6) \cdot 10^{10} \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$  &  $c_{3331} = -7,08(6) \cdot 10^{10} \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$  weisen auf große Scherungen in dieser Ebene bei Einwirken einer mechanischen Deformation hin. Die Maximalwerte liegen beim c-Tensor allerdings bei den Hauptkoeffizienten  $c_{iiii}$ , gefolgt von den Koeffizienten  $c_{3131}$ ,  $c_{1122}$ ,  $c_{1212}$ ,  $c_{1133}$ .

#### 4.3.4 Der elasto-optische Effekt von $\text{BiB}_3\text{O}_6$

Die elasto-optischen Koeffizienten  $p_{ijkl}$  von  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  wurden anhand der in dieser Arbeit bestimmten piezooptischen Koeffizienten und den elastischen Koeffizienten von S. Haussühl [Ha2006] berechnet. In Tabelle [4.17] sind die Koeffizienten einander gegenübergestellt.

Tabelle 4.17: Bestimmung der elasto-optischen Koeffizienten  $p_{ijkl}$  aus den in dieser Arbeit bestimmten piezooptischen Koeffizienten  $q_{ijkl}$  [ $10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ ] und den von S. Haussühl [Ha2006] bestimmten elastischen Koeffizienten  $c_{ijkl}$  [ $10^{10} \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$ ] von  $\text{BiB}_3\text{O}_6$ .

Autor	Unabhängige Koeffizienten						
	$q_{1111}$	$q_{1122}$	$q_{1133}$	$q_{1131}$	$q_{2211}$	$q_{2222}$	$q_{2233}$
Diese Arbeit	-9,4(5)	16,4(5)	-6,3(13)	-13(12)	-2,0(5)	7,7(4)	5,4(5)
	$q_{2231}$	$q_{3311}$	$q_{3322}$	$q_{3333}$	$q_{3331}$	$q_{2323}$	$q_{2312}$
Diese Arbeit	1,8(6)	3,1(14)	8,1(6)	1,2(5)	9(12)	4,2(9)	1,3(9)
	$q_{3111}$	$q_{3122}$	$q_{3133}$	$q_{3131}$	$q_{1223}$	$q_{1212}$	
Diese Arbeit	-0,5(5)	4,7(7)	1,2(5)	0,3(7)	-3,7(9)	-3,6(9)	
	$c_{1111}$	$c_{1122}$	$c_{1133}$	$c_{1131}$	$c_{2222}$	$c_{2233}$	$c_{2231}$
Haussühl S.	15,97(6)	7,42(10)	6,00(8)	-4,97(6)	5,25(6)	1,34(20)	-0,43(12)
	$c_{3333}$	$c_{3331}$	$c_{2323}$	$c_{3131}$	$c_{1212}$	$c_{2312}$	
Haussühl S.	20,52(7)	-7,08(6)	2,33(3)	7,46(4)	6,69(4)	-1,86(4)	
	$p_{1111}$	$p_{1122}$	$p_{1133}$	$p_{1131}$	$p_{2211}$	$p_{2222}$	$p_{2233}$
Diese Arbeit	<b>0,7(12)</b>	<b>0,19(12)</b>	<b>0,3(17)</b>	<b>-1,2(18)</b>	<b>0,40(11)</b>	<b>0,31(4)</b>	<b>0,83(14)</b>
	$p_{2231}$	$p_{3311}$	$p_{3322}$	$p_{3333}$	$p_{3331}$	$p_{2323}$	$p_{2312}$
Diese Arbeit	<b>-0,05(9)</b>	<b>-0,2(12)</b>	<b>0,59(15)</b>	<b>-0,8(17)</b>	<b>1,1(18)</b>	<b>0,14(5)</b>	<b>0,02(12)</b>
	$p_{3111}$	$p_{3122}$	$p_{3133}$	$p_{3131}$	$p_{1223}$	$p_{1212}$	
Diese Arbeit	<b>0,30(11)</b>	<b>0,22(5)</b>	<b>0,22(14)</b>	<b>-0,03(10)</b>	<b>-0,04(5)</b>	<b>-0,35(12)</b>	

Bei der Betrachtung der Extremal-Koeffizienten weist Bismuttriborat entgegen den bisher untersuchten Boraten eine elastooptisch ( $p_{3331}/p_{3111}$ ) und piezooptisch ( $q_{1131}/q_{3333}$ ) vergleichbare Entfaltung der Anisotropie auf. Sie ist um das 1,2fach größer als die elastische Extremal-Entfaltung ( $c_{3333}/c_{2231}$ ). Der elastooptische Tensor zeigt mit  $p_{1111}/p_{2222}$  einen ausgeprägten longitudinalen Effekt in Richtung  $[100]^e$ . In Richtung  $[001]^e$  ist der longitudinale Effekt  $p_{3333}/p_{iiii}$  (für  $i=1,2$ ) deutlich größer, wie anhand der Graphen des longitudinalen elastooptischen Effekts  $p_{1111}'$  in Abbildung [4.15] ersichtlich ist. Wie der piezooptische Tensor weist auch der elastooptische Tensor sehr große Werte in den Koeffizienten  $p_{1131}$  und  $p_{3331}$  auf, mit den gleichen Vorzeichen wie die analogen piezooptischen Koeffizienten. Neben  $p_{2233}$  bilden sie die Extremalwerte. Der longitudinale elastooptische Effekt  $p_{1111}'$  entfaltet sich überwiegend in der  $(\vec{e}_3, \vec{e}_1)$ -Ebene. Die maximale räumliche Entfaltung des longitudinalen  $p_{1111}'$  von  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  [Abbildung 4.15(b)] ist im Vergleich zu den räumlichen Entfaltungen von  $q_{1111}'$  mit  $-13^\circ$  bzw.  $108^\circ$  von  $\vec{e}_3$  in Richtung  $\vec{e}_1$  um etwa  $8^\circ$  weiter in Richtung  $\vec{e}_3$  verschoben. Somit bildet sich der positive longitudinale elastooptische Effekt von  $p_{1111}'$  vorzugsweise parallel zur kristallographischen  $\vec{a}$ -Achse aus, d.h. entlang der  $[\text{BO}_3]$  -  $[\text{BO}_4]$  - Ketten [Abbildung 4.11]. Der negative longitudinale elastooptische Effekt von  $p_{1111}'$  bildet sich räumlich in die gleiche Richtung wie der negative transversale elektrostriktive Effekt von  $d_{211}'$  [Ha2006] aus.

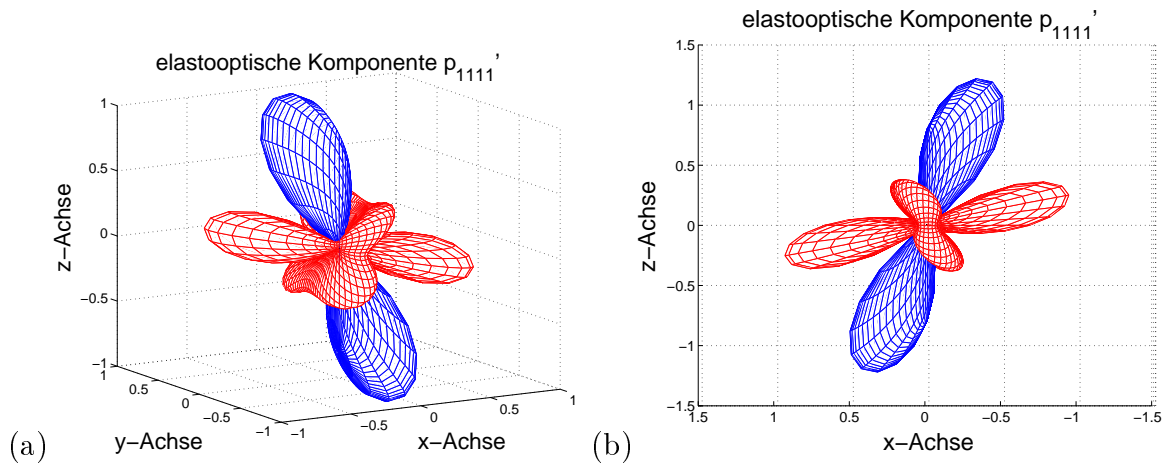


Abbildung 4.15: Darstellung des longitudinalen elastooptischen Koeffizienten  $p_{1111}'$  von  $\text{BiB}_3\text{O}_6$ . Werte mit negativem Vorzeichen sind blau, mit positivem Vorzeichen rot eingefärbt.

## 4.4 Diskussion

In diesem Teil der Arbeit wurden experimentell die piezooptischen Tensoren des tetragonalen Dilithiumtetraborat, des orthorhombischen Bleitettraborat sowie des monoklinen Bismuttriborat mittels der vorgestellten dynamischen Messapparatur vollständig bestimmt.

Die piezooptischen Koeffizienten von  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  sind mit Ausnahme von  $q_{1111}$ ,  $q_{1212}$ , und  $q_{2323}$  positiv. Letztere sind negativ mit jeweils einem Wert von  $-0,6 \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$  bis  $-1,0 \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ . Den Maximalwert bildet  $q_{1133}$  mit  $5,7(9) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ . Bei  $\text{PbB}_4\text{O}_7$  sind alle longitudinalen piezooptischen Koeffizienten negativ und liegen im Bereich von  $-0,06(4) \cdot 10^{-12}$  bis  $-0,29(4) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ . Den Maximalwert bildet analog Dilithiumtetraborat  $q_{1133}$ , mit  $q_{1133} = 0,70(7) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ . Dilithiumtetraborat weist damit einen größeren piezooptischen Effekt auf als  $\text{CaF}_2$  und Bleitettraborat sowie auch als tetragonales Calciummolybdat und Calciumwolframat, es zeigt aber ein geringeres anisotropes Verhalten als KCl. Die in der Struktur von  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  vorhandenen diagonalen B-O-Bindungsketten wirken sich erwartungsgemäß auf die piezooptischen Koeffizienten [Ha1966] aus. Bei einem Druck in Richtung [001], entsprechend  $q_{3333}n_3^3 - q_{1133}n_1^3 = -14,7 \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ , ist die diagonale Bindung um das 1,8fache stärker ausgeprägt als bei einem Druck in Richtung [100], entsprechend  $q_{1111}n_1^3 - q_{3311}n_3^3 = -8,4 \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ . Die räumliche Entfaltung des longitudinalen  $q_{3333}'$  von Bleitettraborat entlang der y-Achse ist sehr gering ausgeprägt. Dies kann auf die dichtgepackte Struktur in Richtung [010] zurückzuführen sein. Parallel [010] befinden sich zwischen den Pb-Atomen vier Borattetraeder, darunter ein Borattetraederpaar, welches durch die kurzen B-O-Abstände bei den Sauerstoffatomen, die zwei Tetraeder verbinden, einen weiteren Beitrag für eine dichtgepackte Struktur leistet. Auch beim Bismuttriborat ist  $q_{1133}$  groß mit  $-6,3(13) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ , ebenso  $q_{1111}$  mit  $-9,4(5) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ . Erwartungsgemäß ist der piezooptische Effekt bei einem uniaxialen Druck entlang der 2-zähligen Achse sehr groß mit  $q_{2222} = 7,7(4) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ ,  $q_{3322} = 8,1(6) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$  und  $q_{1122} = 16,4(5) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ . Gleich den elastischen Koeffizienten liegen auch Extremalwerte bei den Komponenten mit einem Scheranteil durch einen Druck in der Ebene senkrecht zur 2-zähligen Achse, wie dem  $q_{1131}$  mit  $-13(12) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ . Den Minimalwert bildet  $q_{3131}$  mit  $0,3(7) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ .

Elastisches und piezooptisches Verhalten von  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  sind in ihrer räumlichen Entfaltung nur bedingt vergleichbar. Die Werte von  $s_{1111}$ ,  $s_{1212}$ , und  $s_{2323}$  sind etwa gleich groß, das Maximum des elastischen Effekts liegt hingegen bei  $s_{3333}$ . Das Verhältnis der elastischen s-Koeffizienten  $s_{1111}/s_{3333}$  entspricht dem Betrag in etwa nach dem äquivalenten piezooptischen Verhältnis. Bei Bismuttriborat wurden die Gangunterschiedsänderungen hinsichtlich deren piezooptischen bzw. elastischen Anteile für jede Messanordnung untersucht [Tabelle 4.15]. Die räumliche Entfaltung des longitudinalen piezooptischen Koeffizienten  $q_{1111}'$  sowie des longitudinalen elastischen Koeffizienten  $s_{1111}'$  besitzt zu einem großen Teil die gleiche Vorzugsrichtung. Die Maxima der beiden Repräsentationsflächen weisen in unterschiedliche Richtungen [Seite 73]. Der kleinere Flügel der longitudinalen elastischen Repräsentationsfläche setzt sich gemeinsam mit dem Maximum des longitudinalen piezooptischen Effekts in die gleiche Richtung  $70(1)^\circ$  bzw.  $68(1)^\circ$  von  $\vec{e}_3$  in Richtung  $\vec{e}_1$  fort.

Sowohl bei Bleitettraborat als auch bei Bismuttriborat traten Messschwierigkeiten auf, die

sich durch sinusförmige Schwankungen der Magnitude am Lock-In äußerten und sich über das gesamte Frequenzstabilitätsfeld der Messapparatur erstreckte. Es zeigte sich, dass sich auf dem Kristall durch mechanischen Druck Ladungen aufbauen, die einen optischen Effekt induzieren. Dieser überlagert die piezooptischen bzw. elasto-optischen Messsignale weder phasen- noch amplitudensynchron. Um den Ladungseffekt zu unterbinden wurde der Messkristall kurzgeschlossen, indem vom Kristallpräparat die obere Druckfläche sowie die Fläche senkrecht zur Durchstrahlungsfläche und zur Druckfläche mit einer Goldschicht versehen wurde.

Die elasto-optischen Tensoren dieser drei azentrischen Borate wurden aus den im Rahmen dieser Arbeit bestimmten piezooptischen Daten sowie den elastischen Daten von Haussühl [Bo1989, Bo2006, Ha2006] berechnet. Bei Dilithiumtetraborat reichen die elasto-optischen Koeffizienten von minimal  $p_{1212} = -0,058(42)$  bis maximal  $p_{1122} = 0,349(57)$ . Der elasto-optische Tensor zeigt einen ausgeprägten longitudinalen Effekt in Richtung  $[001]$  auf. Die räumliche Entfaltung des longitudinalen elasto-optischen Effekts  $p_{1111}'$  zeigt die Wirkung der 4-zähligen Drehachse. Die beobachtbare Extremalverteilung parallel  $[110]$  und in dazu symmetrieäquivalenten Richtungen findet sich in der Struktur wieder - in diesen Richtungen dehnen sich die nichtplanaren Borat-6er-Ringe aus [Abbildung4.2]. Der elasto-optische Effekt ist beim Bleitetraborat um den Faktor  $1/2$  bis  $1/7$  geringer ausgeprägt als beim Dilithiumtetraborat. Die elasto-optischen Hauptkoeffizienten sind klein. Der longitudinale Effekt in Richtung  $[001]$  ist bei Bleitetraborat nicht nur etwas geringer als beim Dilithiumtetraborat, er ist zudem mit einem negativen Vorzeichen versehen. In dieser Richtung breitet sich nach Stein [St2007] das *lone pair* des Pb-Atoms aus. Positive Extrema entfalten sich parallel  $[101]$  und in dazu symmetrieäquivalenten Richtungen. Der Winkel von  $90^\circ$  in den entsprechenden Richtungen korreliert mit einer Anordnung Pb-Atome. Den Maximalwert bildet  $p_{1133}$  mit  $0,273(26)$ . Aleksandrov [Al2004] berechnete acht der zwölf elasto-optischen Koeffizienten anhand akustooptischer Daten. Die Absolutwerte der in dieser Arbeit berechneten Koeffizienten stimmen bis auf  $p_{1111}$ ,  $p_{1133}$  sowie  $p_{3311}$  mit seinen Daten gut überein. Bei Bismuttriborat liegen die elasto-optischen Koeffizienten im Bereich von  $p_{1131} = -1,2(18)$  bis  $p_{3331} = 1,1(18)$ , mit den longitudinalen elasto-optischen Koeffizienten  $p_{1111} = 0,7(12)$ ,  $p_{2222} = 0,31(4)$  und  $p_{3333} = -0,8(17)$ . Der große Fehlerbereich der Daten resultiert aus der schwierigen und damit z.T. ungenauen Bestimmung der Koeffizienten  $q_{1131}$ ,  $q_{3331}$  sowie  $c_{2231}$ . Entgegen Dilithiumtetraborat und Bleitetraborat zeigt Bismuttriborat bei der Betrachtung des elasto-optischen Extremal-Verhältnisses ( $p_{1131}/p_{2312}$ ) und des piezooptischen Verhältnisses ( $q_{1122}/q_{3131}$ ) eine ähnliche Richtungsabhängigkeit. Sie ist etwas größer ausgebildet als das elastische Extremal-Verhältnis. Wie der piezooptischen Tensor weist der elasto-optische Tensor sehr große Werte in den Koeffizienten  $p_{1131}$  und  $p_{3331}$  auf. Der longitudinale elasto-optische Effekt  $p_{1111}'$  entfaltet sich in seinen Extremalwerten in der  $(\vec{e}_3, \vec{e}_1)$ -Ebene in zwei Richtungen. Der positive longitudinale elasto-optische Effekt von  $p_{1111}'$  entfaltet sich parallel zur kristallographischen  $\vec{a}$ -Achse, d.h. entlang der  $[\text{BO}_3]$  -  $[\text{BO}_4]$  - Ketten. Das Extrema des negativen longitudinalen elasto-optischen Effekts von  $p_{1111}'$  bildet sich räumlich in der gleichen Richtung wie das Extrema des negativen transversalen elektrostriktiven Effekts von  $d_{211}'$  aus.

Durch die Kenntnis des elasto-optischen Tensors von Dilithiumtetraborat konnte im Weiteren der elasto-optisch-elektrostriktive Beitrag des linearen elektro-optischen Gesamteffekts

$r_{ijk}^{\sigma}$  ermittelt werden. Mit den elektrooptischen und elektrostriktiven Koeffizienten von Bohatý [Bo1989] sowie den Koeffizienten des SHG-Tensors von Kwon [Kw1997] war es möglich, die nun zugänglichen elektrooptischen Konstanten  $r_{ijk}^{\varepsilon}$  in ihren ionischen und ihren elektronischen Beitrag aufzuspalten. Erwartungsgemäß ist der ionische Einfluss auf das elektrooptische Verhalten größer als der elektronische Einfluss. Die elektronischen und die berechneten ionischen Beiträge wurden mit den aus Raman-Daten sowie aus EO- und SHG-Daten berechneten ionischen und ionisch/elektronischen Beitragsverhältnissen von Elalaoui [El2004] verglichen. Innerhalb der Fehlerbereiche konnten die von Elalaoui gewonnenen Beitragsverhältnisse nur zum Teil bestätigt werden. Es zeigte sich jedoch, dass sich unter Berücksichtigung der Fehlerschranken der einzelnen Koeffizienten sehr große Unsicherheitsbereiche für die jeweiligen Beitragsverhältnisse ergeben, die die Aussagekraft dieser Darstellung in Frage stellen.

# Kapitel 5

## Zusammenfassung

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt im Aufbau einer dynamischen Apparatur zur Messung piezooptischer Konstanten sowie der experimentellen Bestimmung des piezooptischen Tensors von tetragonalem Dilithiumtetraborat  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , orthorhombischem Bleitetraborat  $\text{PbB}_4\text{O}_7$  und monoklinem Bismuttriborat  $\text{BiB}_3\text{O}_6$ .

Die von Pockels [Po1889a] entwickelte Messmethode wurde an einem Jamin-Interferometer realisiert. Den Kern der Messapparatur bildet eine dynamische Druckzelle. Im Rahmen dieser Arbeit wurde sie auf der Basis der Wirth'schen Druckmesszelle [Wi2004] für das Interferometer umkonzipiert sowie mit einem x-y-Verschiebungssystem ausgestattet. Damit ist es möglich, den gesamten Durchstrahlungsbereich eines Kristallquaders der Abmaße  $20 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$  stufenlos zu analysieren. Die dynamische Druckzelle ermöglicht die Ausübung eines homogenen, niederfrequenten Drucks (unter 100 Hz) für kristalloptische aber auch andere kristallphysikalische Messungen, wie z.B. piezoelektrische Messungen. Der uniaxiale Druck mit einer Druckkraft bis 20 N wird mittels eines piezokeramischen Translators generiert und mit Hilfe eines Quarzkristall-Kraftsensors detektiert. Bei der angewandten interferometrischen Absolutmethode werden transversale Messanordnungen realisiert. Die am Messkristall druckinduzierte Gangunterschiedsänderung wird mit einem Vergleichskristall elektrooptisch kompensiert. In dem so abgeglichenen Interferometer kann bei bekannter Gangunterschiedsänderung des Vergleichskristalls (z.B. Quarz, KDP) die gesuchte Gangunterschiedsänderung des Messkristalls bestimmt werden. Das Vorzeichen wird anhand der Phasenbeziehung der optischen Wellen vom Messkristall und dem Vergleichskristall ermittelt. Die Datenabfrage erfolgt in der Entwicklungsumgebung LabVIEW. Die dynamische Messmethode erfordert eine hohe Qualität der Kristallpräparate. Die Messungen werden an Kristallquadern von ca.  $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$  mit einer Abweichung von der Planparallelität und Planität der Druckflächen von optimal  $\pm 0,5 \mu\text{m}$  durchgeführt. In dieser Arbeit beträgt der apparaturbedingte Messfehler maximal 5 %. Anhand von Kaliumchlorid und Calciumfluorid konnte gezeigt werden, dass die Leistungsfähigkeit der Apparatur zur dynamischen Messung piezooptischer Konstanten den bisherigen statischen Apparaturen überlegen ist. Der Vorteil dieser Apparatur liegt nicht nur in der Präzision der Daten sondern auch in der Verkürzung der Messdauer.

Zur Berechnung symbolischer Messgleichungen für den allgemeinen Fall trikliner Kristalle wurde mit dem Programmsystem *Matlab* unter Verwendung der *Maple*-Syntax ein

Programm erarbeitet [Anhang C]. Die Koeffizienten der Transformationsmatrizen gehen hierbei numerisch in die Gleichung ein. Für den monoklinen Fall sind konkrete Messgleichungen für die gängigsten Präparateorientierungen und Messanordnungen im kristallphysikalischen System im Anhang D angefügt.

Von den ausgewählten azentrischen Boraten wurden die kompletten piezooptischen Tensoren experimentell bestimmt. Für die Bestimmung der sieben unabhängigen piezooptischen Koeffizienten von Dilithiumtetraborat wurden 20 verschiedene Messanordnungen herangezogen. Die Koeffizienten liegen im Bereich von minimal  $q_{1111} = -0,64(35) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$  bis maximal  $q_{1133} = 5,71(97) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ . Mit Ausnahme von  $q_{1111}$ ,  $q_{1212}$  und  $q_{2323}$  sind alle piezooptischen Koeffizienten positiv. Die zwölf unabhängigen piezooptischen Koeffizienten von Bleitetraborat wurden mittels 34 verschiedenen Messanordnungen bestimmt. Bei Bleitetraborat sind alle longitudinalen piezooptischen Koeffizienten negativ und liegen im Bereich von  $-0,06(4) \cdot 10^{-12}$  bis  $-0,29(4) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ . Den Maximalwert bildet  $q_{1133} = 0,70(7) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ . Dilithiumtetraborat weist damit einen größeren piezooptischen Effekt auf als Bleitetraborat und das in dieser Arbeit untersuchte  $\text{CaF}_2$ . Betrachtet man die Indikatrix von Dilithiumtetraborat in der Ebene  $(\vec{e}_1^0, \vec{e}_3^0)$  bei uniaxialen Druck entlang  $[100]$ , kommt es zu einer Ausdehnung der Indikatrix entlang der OA und zu einer Stauchung senkrecht zur OA. Hingegen vergrößert die rotationssymmetrische Indikatrix ihre beiden Halbachsen bei einem uniaxialen Druck entlang  $[001]$ . Betrachtet man die Indikatrix von Bleitetraborat, resultiert bei uniaxialen Druck entlang  $[001]$  ebenfalls eine Erhöhung der Brechwerte in der Ebene senkrecht zur Druckrichtung, bei gleichzeitiger Erniedrigung des Brechwertes parallel zur Druckachse. Die in der Struktur von  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  vorhandenen diagonalen B-O-Bindungsketten zeigen einen Einfluss auf den piezooptischen Effekt [Ha1966]. Bei einem Druck in Richtung  $[001]$ , entsprechend  $q_{3333}n_3^3 - q_{1133}n_1^3 = -14,7 \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ , ist die diagonale Bindung um das 1,8fache stärker ausgeprägt als bei einem Druck in Richtung  $[100]$ , entsprechend  $q_{1111}n_1^3 - q_{3311}n_3^3 = -8,4 \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ . Die räumliche Entfaltung des longitudinalen  $q_{3333}'$  von Bleitetraborat entlang der y-Achse ist sehr gering ausgeprägt [Abbildung 4.9]. Dies kann auf die dichtgepackte Struktur in Richtung  $[010]$  zurückzuführen sein. Parallel  $[010]$  befinden sich zwischen den Pb-Atomen vier Borattetraeder. Darunter ist ein Borattetraederpaar mit besonders kurzen B-O-Abständen, da hier ein Sauerstoffatom die zwei Tetraeder verbindet. Entlang  $[100]$  sowie  $[001]$  ist die Struktur weniger dicht gepackt. Der longitudinale  $q_{3333}'$  weist in diesen Richtungen eine größere Entfaltung des piezooptischen Effekts auf. Der piezooptische Effekt von Bismuttriborat beträgt ein Vielfaches der Effekte von Dilithiumtetraborat und Bleitetraborat. Die 20 unabhängigen Koeffizienten wurden anhand von 43 Messanordnungen bestimmt. Erwartungsgemäß ist der piezooptische Effekt bei einem uniaxialen Druck entlang der 2-zähligen Achse sehr groß mit  $q_{2222} = 7,7(4) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ ,  $q_{3322} = 8,1(6) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$  und  $q_{1122} = 16,4(5) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ . Gleich den elastischen Koeffizienten sind die piezooptischen Koeffizienten mit einem Scheranteil durch einen Druck in der Ebene senkrecht zur zweizähligen Achse sehr groß:  $q_{3331} = 9(12) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$  und  $q_{1131} = -14(12) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ . Der kleinste positive Koeffizient von Bismuttriborat ist mit  $q_{3131} = 0,3(7) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$  etwa halb so groß wie der Maximalwert von Bleitetraborat.

Bei Bleitetraborat sowie bei Bismuttriborat traten Messschwierigkeiten auf. Es zeigte sich,



dass sich durch mechanischen Druck auf dem Messkristall Ladungen aufbauen, die einen optischen Effekt induzieren. Dieser überlagert die piezooptischen bzw. elastooptischen Messsignale weder phasen- noch amplitudensynchron. Der Ladungseffekt wurde unterbunden, indem die Kristalle kurzgeschlossen wurden.

Die elastooptischen Koeffizienten aller drei Borate wurden anhand der experimentell bestimmten piezooptischen Daten dieser Arbeit sowie den elastischen Daten von Haussühl [Bo1989, Bo2006, Ha2006] berechnet. Die elastooptischen Tensoren von Dilithiumtetraborat und Bleitetraborat weisen eine geringere Anisotropie auf als die piezooptischen Tensoren. Somit bestätigen beide Borate diese beobachtete Regel von Haussühl [Ha1968b]. Bei Bismuttriborat ist die Anisotropie des elastooptischen sowie des piezooptischen Tensors vergleichbar ausgeprägt. Die elastooptischen Koeffizienten reichen bei Dilithiumtetraborat von minimal  $p_{1212} = -0,058(42)$  bis maximal  $p_{1122} = 0,349(77)$ . Der elastooptische Effekt ist beim Bleitetraborat um den Faktor  $1/2$  bis  $1/7$  geringer ausgeprägt als beim Dilithiumtetraborat. Entlang  $[001]$  ist er beim Bleitetraborat sowohl etwas geringer, des Weiteren ist er mit einem negativen Vorzeichen versehen. Entlang dieser Richtung ist das *lone pair* der Pb-Atome ausgerichtet [St2007]. Den Maximalwert bildet  $p_{1133}$  mit  $0,273(26)$ . Aleksandrov [Al2004] berechnete acht der zwölf elastooptischen Koeffizienten anhand akustooptischer Daten. Die Absolutwerte der in dieser Arbeit berechneten Koeffizienten stimmen mit seinen Daten bis auf  $p_{1111}$ ,  $p_{3311}$  und  $p_{1133}$  gut überein. Ob die Vorzeichen bei den aus akustischen Messungen bestimmten elastooptischen Koeffizienten berücksichtigt wurden, wird nicht deutlich. Die elastooptischen Koeffizienten von Bismuttriborat liegen im Bereich von  $p_{1131} = -1,2(18)$  bis  $p_{3331} = 1,1(18)$ , mit den longitudinalen elastooptischen Koeffizienten  $p_{1111} = 0,7(12)$ ,  $p_{2222} = 0,31(4)$  und  $p_{3333} = -0,8(17)$ . Der große Fehlerbereich der Daten resultiert aus der schwierigen und damit z.T. ungenauen Bestimmung einzelner Koeffizienten. Der positive longitudinale elastooptische Effekt von  $p_{1111}'$  entfaltet sich parallel zur kristallographischen  $\vec{a}$ -Achse, d.h. entlang der  $[\text{BO}_3]$  -  $[\text{BO}_4]$  - Ketten. Das Extremum des negativen longitudinalen elastooptischen Effekts von  $p_{1111}'$  bildet sich räumlich in der gleichen Richtung aus wie das Extremum des negativen transversalen elektrostriktiven Effekts von  $d_{211}'$  [Ha2006].

Anhand der experimentell ermittelten Daten konnte erstmals die elektrooptische Konstante  $r_{ijk}^e$  von Dilithiumtetraborat in den ionischen  $r_{ijk}^{\text{ion}}$  und elektronischen Beitrag  $r_{ijk}^{\text{el}}$  aufgespalten werden. Erwartungsgemäß ist der ionische Einfluss auf das elektrooptische Verhalten größer als der elektronische Einfluss. Die elektronischen und die berechneten ionischen Beiträge wurden mit den aus Raman-Daten sowie aus EO- und SHG-Daten berechneten Beitragsverhältnissen von Elalaoui [El2005] verglichen. Innerhalb der Fehlerbereiche konnten Elalaouis gewonnene Beitragsverhältnisse teilweise bestätigt werden. Die Beitragsverhältnisse  $r_{13}^{\text{ion}}/r_{51}^{\text{ion}}$  sowie  $r_{13}^{\text{ion}}/r_{13}^{\text{el}}$ , die Elalaoui aus EO- und SHG-Daten der Literatur gebildet hat, betragen ein Vielfaches der entsprechenden Beitragsverhältnissen aus Raman-Daten. Anhand der in dieser Arbeit gewonnenen Daten wird gezeigt, dass sich unter Berücksichtigung der Fehlerschranken der einzelnen Koeffizienten sehr große Unsicherheitsbereiche für die jeweiligen Beitragsverhältnisse ergeben, die die Aussagekraft dieser Darstellung in Frage stellen.

M. A. Glazer entwickelte eine Lichtmikroskopechnik, die eine präzise Bestimmung der

Brechwerte transparenter Materialien mit hoher lokaler Auflösung ermöglicht [Gl1996]. Das *Metripol Birefringence Imaging System* (MBI-System) [Ge2001] ist mit einer CCD-Kamera ausgestattet und basiert auf dem System des rotierenden Analysators. Für jeden Pixel des digitalen Bildes werden mittels Fourieranalyse der Lichtintensität drei Bilder in Falsch-Farben berechnet: Betrag der Sinus-Funktion der Phasenverschiebung der beiden Teilwellen  $|\sin\delta|$ , die Orientierung einer Schnittellipsenhauptachse sowie die Transmission des Lichtes. Bei Professor M. A. Glazer am Clarendon Laboratory an der University of Oxford wurden anhand dieses Mikroskops an ausgewählten Boraten elektrooptische Messungen durchgeführt, die in Köln nicht möglich sind [Anhang B]. Das MBI-System bietet die Möglichkeit während der Messung ein Bild über die Homogenität des elektrischen Feldes innerhalb des Messkristalls zu erlangen. Die Größe von  $r_{ijk}^{\sigma}$  bildet dabei ein direktes Maß für die Homogenität des Effektes. Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die elektrooptischen Messungen am MBI-System drei Messzellen für longitudinale und transversale Messanordnungen entwickelt. Anhand Kaliumdihydrogenphosphat und Lithiumniobat konnte gezeigt werden, dass sich diese Lichtmikroskopie zur Messung des elektrooptischen Effektes eignet. Die Anwendbarkeit hängt jedoch von der Größe des elektrooptischen Effektes ab. Um präzise Messdaten zu erhalten, sollte die Änderung von  $|\sin\delta|$  mindestens 0,1 betragen. Somit war eine Detektion des elektrooptischen Effektes von Dilithiumtetraborat sowie Zinkborat  $\text{Zn}_4[\text{O}(\text{BO}_2)_6]$  nicht möglich. Die Bilder des Betrags der Sinus-Funktion der Phasenverschiebung der beiden Teilwellen und der Orientierung einer Schnittellipsenhauptachse weisen jedoch auf sehr homogene Kristalle hin.

# Anhang A

## Bezugssysteme und Symbole

In dieser Arbeit werden verschiedene Bezugssysteme zur Berechnung und Beschreibung herangezogen. In Abbildung [A.1] ist die Kopplung des kristallphysikalischen Systems  $\{\vec{e}_i\}$  mit dem kristallographischen System  $\{\vec{a}_i\}$  veranschaulicht und unterliegt folgender Konvention [Ha1983]:

$$\begin{aligned} \vec{e}_3 & \parallel \vec{a}_3 \\ \vec{e}_2 & \parallel \vec{a}_2^* \quad \text{mit } \vec{a}_2^* : \text{ Grundvektor des reziproken kristallographischen Systems} \\ \vec{e}_1 & \parallel \vec{e}_2 \times \vec{e}_3 \end{aligned}$$

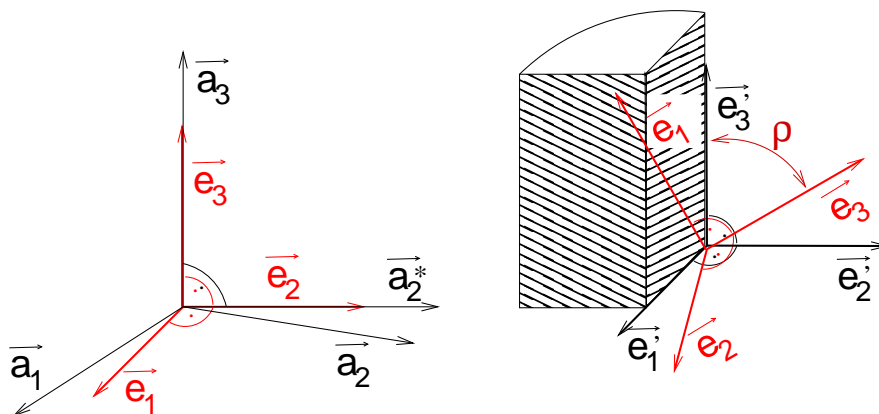


Abbildung A.1: Darstellung der Lage des kristallphysikalischen Bezugssystems  $\{\vec{e}_i\}$  im kristallographischen Bezugssystem  $\{\vec{a}_i\}$  (links), sowie des Präparatesystems  $\{\vec{e}'_i\}$  (rechts).

In Abbildung [A.2] sind das kristalloptische System  $\{\vec{e}_i^{\circ}\}$  und das Schnittellipsensystem  $\{\vec{e}_i^*\}$  dargestellt. Eine Auflistung der verwendeten Symbole und Abkürzungen findet sich in Tabelle [A.1].

Es gilt die Einstein'sche Summenkonvention, sofern der Index nicht eingeklammert ist. Der Fehler eines Messwertes wird wie im folgenden Beispiel angegeben:

$$-0,20(1) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}} \equiv (0,20 \pm 0,01) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$$

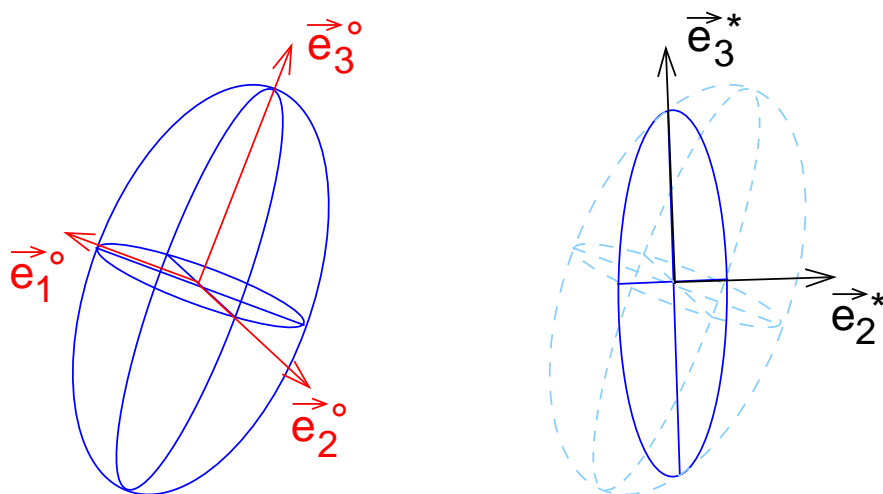


Abbildung A.2: Darstellung des kristalloptischen Bezugssystems  $\{\vec{e}_i^o\}$  der Indikatrix (links) und des Schnittellipsensystems  $\{\vec{e}_i^*\}$  (rechts).

Tabelle A.1: Verwendete Symbole und Abkürzungen.

Symbol	Bedeutung [SI-Einheit]
$n_i$	Brechwert
$n_i^o$	Hauptbrechwert
$[a_{ij}]$	Polarisationstensor
$[q_{ijkl}]$	piezooptischer Tensor [ $10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ ]
$[p_{ijkl}]$	elastooptischer Tensor
$[c_{ijkl}]$	elastischer (c-) Tensor [ $10^{10} \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$ ]
$[s_{ijkl}]$	elastischer (Kompressibilitäts-) s-Tensor [ $10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ ]
$[r_{ijk}]$	linearer elektrooptischer Tensor [ $10^{-12} \frac{\text{m}}{\text{V}}$ ]
$[d_{ijk}]$	piezoelektrischer Tensor [ $10^{-12} \frac{\text{m}}{\text{V}}$ ]
$[d_{ijk}^{\text{SHG}}]$	Tensor der Frequenzverdopplung (SHG-Tensor) [ $10^{-12} \frac{\text{m}}{\text{V}}$ ]
$[\varepsilon_{ij}]$	Deformationstensor
$[\sigma_{ij}]$	Spannungstensor [ $10^{-12} \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$ ]
$\vec{k}$	Wellennormalenvektor [ $\text{m}^{-1}$ ]
$\omega$	Frequenz [Hz]
$\lambda$	Wellenlänge [m]
(hkl)	Millersche Indizes
$[uvw]^e$	Vektor im kristallphysikalischen System
$\{hkl\}^e$	Kristallpräparateform (mit den symmetrieäquivalenten Flächen (hkl) <sup>e</sup> )
<i>eff</i>	effektive Größe
$(\alpha_{ij})$	Matrix der Transformation $\vec{e}_i' = \alpha_{ij} \vec{e}_j$
$(\beta_{ij})$	Matrix der Transformation $\vec{e}_i^* = \beta_{ij} \vec{e}_j'$
$(\gamma_{ij})$	Matrix der Transformation $\vec{e}_i^* = \gamma_{ij} \vec{e}_j$
$(v_{ij})$	Matrix der Transformation $\vec{e}_i^* = v_{ij} \vec{e}_j^o$

# Anhang B

## Experimentelle Bestimmung des elektrooptischen Effektes

Im Rahmen eines 3-monatigen DAAD-Stipendiums bot sich die Gelegenheit, bei Professor M. A. Glazer am Clarendon Laboratory an der University of Oxford mitzuarbeiten und elektrooptische Messungen anhand eines Mikroskops durchzuführen, die in Köln nicht möglich sind. Das *Metripol Birefringens Imaging System* (MBI-System) bietet die Möglichkeit während der Messung ein Bild über die Homogenität des elektrischen Feldes innerhalb des Messkristalls zu erlangen. Die Größe (bei  $\sigma$ =konstant) des elektrooptischen Effektes bildet dabei ein direktes Maß für die Homogenität des Effektes in der untersuchten Probe. In diesem Kapitel wird das auf der Relativmethode beruhende MBI-System und die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommene Erweiterung des Systems zur Messung elektrooptischer Konstanten vorgestellt. Abschliessend folgen erste Messungen an Kaliumdihydrogenphosphat und Lithiumniobat.

### B.1 Messmethode

M. A. Glazer [Gl1996] entwickelte eine Lichtmikroskoptechnik, die es möglich macht, präzise die Brechwerte von transparenten Materialien mit hoher lokaler Auflösung zu bestimmen. Das hier beschriebene *Metripol Birefringence Imaging System* wurde im Rahmen der Dissertation von M. A. Geday [Ge2001] aufgebaut. Es ist mit einer CCD-Kamera ausgestattet und basiert auf dem System des rotierenden Analysators [Wo1980].

Die Lichtwelle aus der Lichtquelle des Mikroskops wird durch einen rotierenden Polarisator linear polarisiert und tritt senkrecht in die Kristallplatte ein. Beim Durchstrahlen einer doppelbrechenden Kristallplatte wird die lineare Lichtwelle durch die verschiedenen Phasengeschwindigkeiten der Teilwellen elliptisch polarisiert. Die resultierende Phasenverschiebung  $\delta$  der beiden Teilwellen wird in Gleichung [B.1] beschrieben.

$$\delta = 2\frac{\pi}{\lambda}\Delta nL \quad \text{mit} \quad \Delta nL = \Delta\Gamma \quad (\text{B.1})$$

In dieser Gleichung stellt  $\lambda$  die Wellenlänge,  $L$  die Durchstrahlungslänge und  $\Delta\Gamma$  den Gangunterschied dar. Die resultierende elliptisch polarisierte Lichtwelle verlässt das Präparat und wird mit einer nachgeschalteten  $\lambda/4$ -Platte, die im Winkel von  $45^\circ$  zum darauf

nachfolgenden Analysator justiert ist, wieder in eine linear polarisierte Welle überführt. Die Intensität  $I$  ergibt sich als Funktion des Positionswinkels  $\alpha$  des rotierenden Polarisators. Sie wird mit der nachfolgenden CCD-Kamera erfasst und wird für jeden Bildpunkt berechnet.

$$I = \frac{I_0}{2}[1 + \sin(2\varphi - 2\alpha)\sin\delta]$$

mit der Intensität des unpolarisierten Lichtes  $I_0$ , das die Probe durchstrahlt, der Orientierung  $\varphi$  der kürzeren Achse der Schnittellipse der Probe zum Polarisator, d.h. die Angabe, in welcher Richtung in der Kristallplatte der größte Brechwert zu verzeichnen ist, und der Phasenverschiebung  $\delta$  (Gleichung B.1). Dabei variiert die Lichtintensität mit der Orientierung des Polarisators sinusförmig. Die relative Phasenverschiebung  $\delta_0$  bei einer Phasenänderung kleiner  $\pi/2$  lässt sich mit Gleichung (B.2) beschreiben.

$$\delta_0 = \arcsin(|\sin\delta|) \quad \text{mit} \quad \delta = \delta_0 + m\pi \quad (\text{B.2})$$

$m\pi$  beschreibt die Ordnung. Die Intensität wird bei verschiedenen Positionswinkeln  $\alpha$  des rotierenden Polarisators gemessen. So lässt sich unter Anwendung der Methode des kleinsten Fehlerquadrats für jeden Pixel des digitalen Bildes folgende Bilder in Falschfarben mittels Fourieranalyse der Lichtintensität berechnen [Ge2000]:

- Betrag der Funktion der Phasenverschiebung  $|\sin\delta|$
- optische Orientierung einer der Schnittellipsenhauptachsen ( $\varphi$ )
- Transmission des Lichtes  $I$

Mit einer 8-Bit CCD-Kamera beträgt die Empfindlichkeit [Gl1996] des Metripol Birefringence Imaging System  $|\sin\delta|=0,01$ .

## B.2 Messgleichung

Im Gegensatz zu der in Kapitel [3.2] beschriebenen Absolutmethode werden bei der Relativmethode bei senkrechter Einstrahlung einer linear polarisierten Lichtwelle die beiden Schwingungsrichtungen im Kristall angeregt. Legt man ein elektrische Feld an den Kristall an, ergibt sich eine Änderung des Gangunterschieds  $\Delta\Gamma$  gemäß Gleichung (B.3).

$$\Delta\Gamma = \Delta L'_i(n_j^* - n_l^*) + L'_i(\Delta n_j^* - \Delta n_l^*) \quad (\text{B.3})$$

$n_i^*, n_l^*$  sind die Brechwerte der Schnittellipse in der Ebene senkrecht zur einfallenden Lichtwelle,  $L'_i$  ist die Durchstrahlungslänge in Richtung der einfallenden Lichtwelle. Die Längenänderung des Kristallpräparats resultiert durch die elektrostriktiv induzierte mechanische Deformation. In Abhängigkeit des elektrischen Feldes lässt sie sich mit der piezoelektrischen Konstanten  $d_{ijk}$  anhand Gleichung (B.4) beschreiben:

$$\Delta L'_i = L'_i d'_{kii} E'_k \quad (\text{B.4})$$

Der zweite Term der Gleichung (B.3) resultiert aus dem linearen elektrooptischen Effekt. Setzt man Gleichung (2.5) unter Vernachlässigung von Effekten höherer Ordnung in Gleichung (2.6) ein, lässt sich die Änderung der Doppelbrechung ( $\Delta n_j^* - \Delta n_l^*$ ) mittels der linearen elektrooptischen Konstanten ausdrücken.

$$\Delta n_j^* - \Delta n_l^* = -\frac{1}{2}E_k^* \left( n_{(j)}^{*3} r_{jjk}^* - n_{(l)}^{*3} r_{llk}^* \right) \quad (\text{B.5})$$

Setzt man die Gleichungen (B.4) und (B.5) in Gleichung (B.3) ein, erhält man die allgemeine Gleichung (B.6) für die Relativmethode.

$$\Delta\Gamma = L'_i d'_{kii} E'_k (n_j^* - n_l^*) - \frac{1}{2} E_k^* L'_i \left( n_{(j)}^{*3} r_{jjk}^* - n_{(l)}^{*3} r_{llk}^* \right) \quad (\text{B.6})$$

Die Änderung der ermittelten  $|\sin\delta|$  in Abhängigkeit des elektrischen Feldes wird mit dem MBI-System aufgenommen. Die so gewonnenen  $|\sin\delta|$ -Bilder können als Film wiedergegeben werden und lassen sich pixelgenau auswerten. Unter Verwendung der Gleichung (B.6) und Berücksichtigung der Gleichungen (B.1) und (B.2) ergibt sich die Messgleichung für das MBI-System<sup>1</sup>.

$$|\sin\delta| = \left| \sin \frac{2\pi}{\lambda} \Delta\Gamma + m\pi \right| \quad (\text{B.7})$$

## B.3 Aufbau der Apparatur

Für die elektrooptischen Untersuchungen wurde das Metripol Birefringence Imaging System um einen Keithley Instruments *245 high voltage supply* erweitert und mit zwei Messzelltypen ausgestattet - für longitudinale und transversale Messanordnungen. Abbildung [B.1] zeigt die eingesetzte Apparatur. Der schematische Aufbau der Apparatur wird in Abbildung [B.2] dargestellt. Aus der Lichtquelle *a* wird das Licht mit Hilfe eines Interferenzfilters *b* monochromatisiert (632,8 nm) und durch den rotierenden Polarisator *c* linear polarisiert. Die Lichtwelle durchläuft das Präparat *MK*. Die im allgemeinen resultierende elliptisch polarisierte Lichtwelle wird mittels einer  $\lambda/4$ -Platte *e* wieder linear polarisiert, welche im Winkel von  $45^\circ$  zum Analysator *f* justiert ist. Das durch das Objektiv *d* vergrößerte Bild sowie die durch die Rotation des Polarisators resultierende Intensitätsänderung werden mit der CCD-Kamera *g* erfasst. Der Antrieb des Motors für die Rotation des Polarisators sowie die CCD-Kamera erfolgen über die Rechneinheit des MBI-Systems *h*. Die Gleichspannung bis 2000 V wird mit dem Hochspannungsnetzgerät *k* erzeugt.

Die Ellipse um den Messkristall stellt die Messzelle dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Messzellen für die longitudinale Messanordnung sowie eine Messzelle für die transversale Messanordnung entwickelt und in der bereitgestellten und professionell betreuten feinmechanischen Werkstatt eigenhändig hergestellt. Die Messzellen werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt.

---

<sup>1</sup>Die Ordnung  $m\pi$  lässt sich unter Kenntnis des Brechwertes unter Verwendung der Gleichungen (B.1) und (B.2) berechnen.

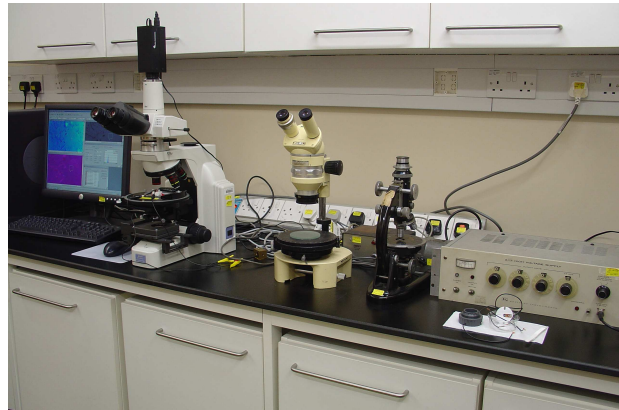


Abbildung B.1: Metripol Birefringence Imaging System (links) mit den Messzellen auf dem Mikroskoptisch bzw. vor dem Hochspannungsnetzgerät von Keithley Instruments (rechts). Die Messzelle wird direkt mit dem Keithley Instruments *245 high voltage supply* verbunden.

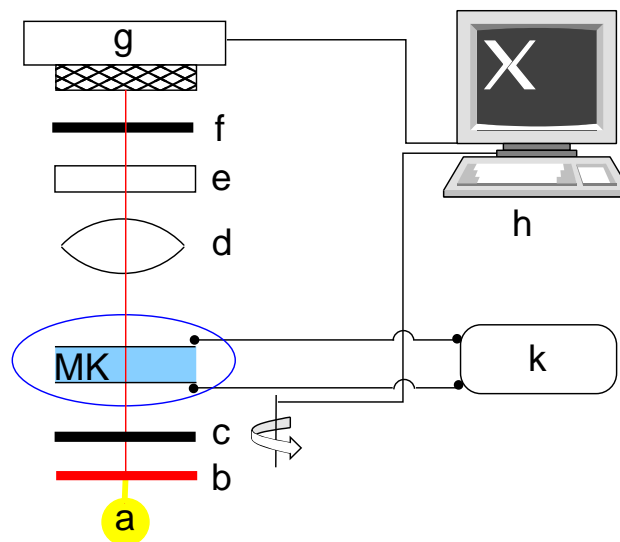


Abbildung B.2: Schematische Darstellung der Apparatur zur Messung des elektrooptischen Effektes mittels des MBI-Systems. Die einzelnen Komponenten sind im Folgenden aufgelistet: Lichtquelle *a*, Interferenzfilter *b*, rotierender Polarisator *c*, Objektiv *d*, Messkristall *MK*,  $\lambda/4$ -Platte *e*, Analysator *f*, CCD-Kamera *g*, Rechnereinheit des MBI-Systems *h*, sowie das Hochspannungsnetzgerät *k*.



### B.3.1 Messzelle für die longitudinale Messanordnung

Zu Beginn der Arbeit wurde das Hochspannungsnetzgerät über ein selbstklebendes Kupferband mit den aufgedampften bzw. aufgesputterten transparenten Elektroden des Messkristalls kontaktiert. Aufgrund der glatten Oberfläche der Elektroden auf den polierten Kristallplättchen war die Haftung des Klebebandes über die Dauer einer Messung unbeständig. Um dieses Problem zu beheben, wurden im Rahmen dieser Arbeit für longitudinale Messanordnungen Messzellen für Kristallplättchen mit mindestens zwei Kantenlängen grösser 6 mm bzw. grösser 9 mm entwickelt. Abbildung [B.3] zeigt eine Messzelle für die longitudinale Messanordnung. Der schematische Aufbau der Messzelle ist in Abbildung

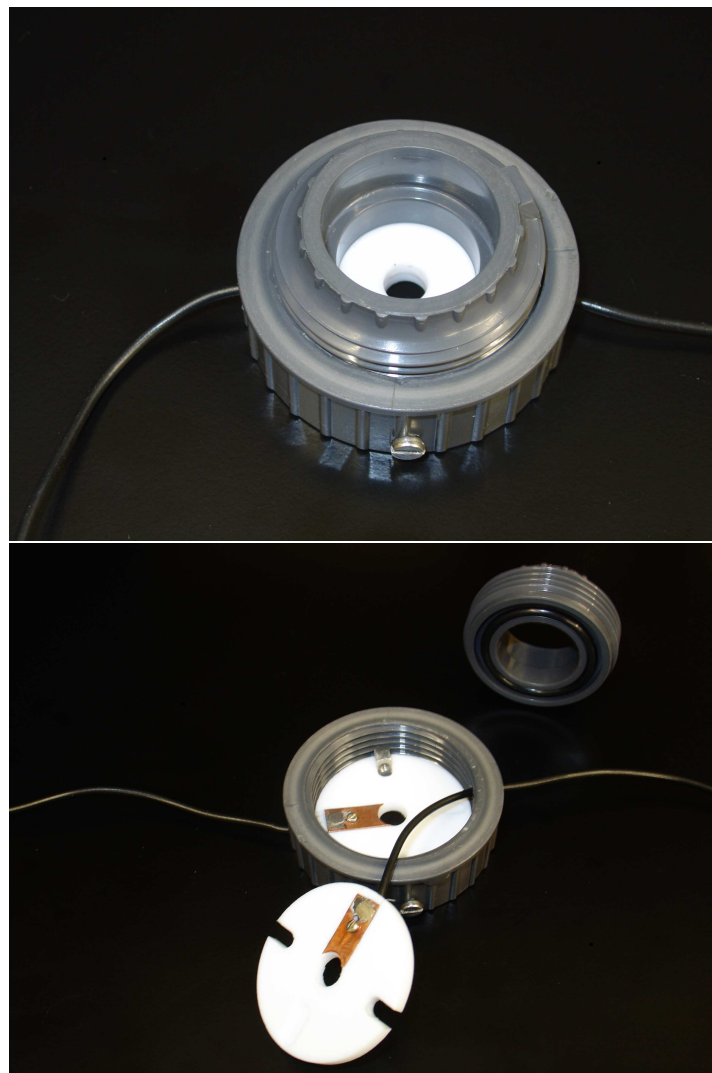


Abbildung B.3: Messzelle für longitudinale Messanordnungen.

[B.4] dargestellt. Das mit transparenten Elektroden (2) versehene Messkristallplättchen (1) wird dabei zwischen zwei isolierende Teflonscheiben (3) plaziert. Der Kontakt zu den Elektroden wird mittels Kupferplättchen (4) realisiert, die in die Teflonscheiben eingelassen sind. An die Kupferplättchen sind Kabel mit einer Kupferinnenseele (5) gelötet,

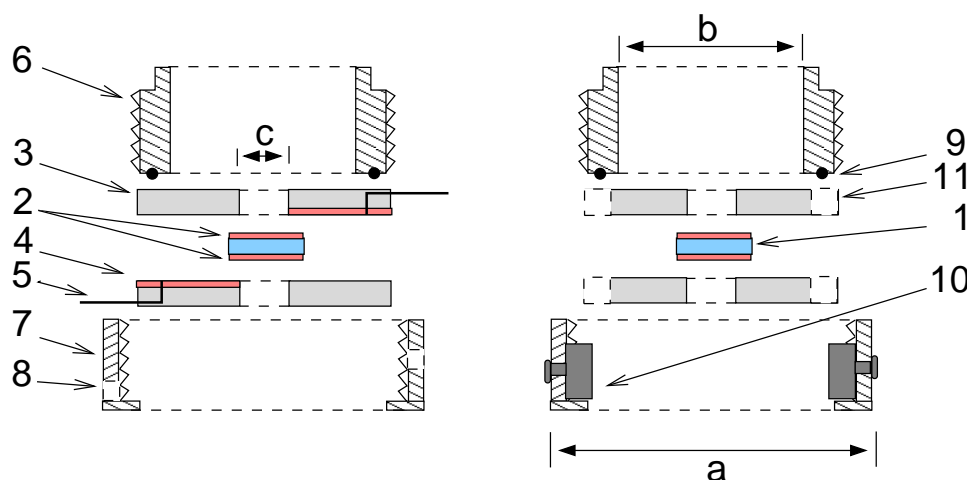


Abbildung B.4: Schematische Ansicht der Messzelle für longitudinale Messanordnungen. Die beiden seitlichen Ansichten der Schnitte durch das Zentrum der Messzelle sind  $90^\circ$  zueinander gedreht. Die Messzelle setzt sich aus den folgenden Komponenten zusammen: (1) Messkristall, (2) transparente Elektroden, (3) Teflonscheiben, (4) Kupferplättchen, (5) Verbindungskabel mit Kupferinnenseele, (6) + (7) modifiziertes Rohrverbindungsstück aus Kunststoff, (8) Kabeldurchführung aus der Messzelle, (9) O-Ring, (10) Aluminiumblöcke, (11) Aussparungen zur Fixierung,  $a=53$  mm,  $b=22$  mm,  $c=7$  mm bzw. 4 mm.

welche, durch eine kreisförmige Aussparung (8) geführt, mit dem Hochspannungsnetzgerät ausserhalb der Messzelle verbunden werden. Das Sandwich-System Teflon-Kristall-Teflon befindet sich innerhalb eines modifizierten Rohrverbindungsstücks (6 + 7). Durch die Verschraubung der beiden Rohrverbindungsstücke ineinander erfolgt die Kontaktierung der Kupferplättchen mit den transparenten Elektroden. Ein Dichtungsring (9) gewährleistet einen homogenen Kontakt über die gesamte Auflagefläche. Zwei Aluminiumblöcke (10) und entsprechende Aussparungen in den Teflonscheiben (11) gewährleisten eine Fixierung des Sandwich-Systems beim Verschrauben. Die Betrachtung durch das Mikroskop erfolgt durch die Aussparung  $c$ . Es wurden zwei Messzellen dieser Art gebaut, mit  $c=7$  mm und  $c=4$  mm.  $a$  und  $b$  stellen die Innenmaße der Rohrverbindungsstücke dar, mit  $a=53$  mm und  $b=22$  mm.

### B.3.2 Messzelle für die transversale Messanordnung

Eine dritte Messzelle [Abbildung B.5] wurde für transversale Messanordnungen entwickelt. Bei diesem Messzelltyp wird auf den Seiten des Messkristallplättchens, die  $90^\circ$  zur Durchstrahlungsfläche präpariert werden, Elektroden aufgebracht. In dieser Arbeit wurde als Elektode eine aufgedampfte Goldschicht verwendet. Der schematische Aufbau der Messzelle ist in Abbildung [B.6] dargestellt. Der Messkristall (1) wird mit einer Elektrodenseite (2) an die Elektrode (4) der Messzelle plaziert. Mit Hilfe des beweglichen PTFE-Stabs (6), an dem die Elektrode (5) aufgeschraubt ist, kann der Elektrodenkontakt zwischen den Messkristallelektroden und den Messzellenelektroden hergestellt werden. Der PTFE-Stab wird mit der PTFE-Schraube (7) bei bestehendem Elektrodenkontakt fixiert. Dabei

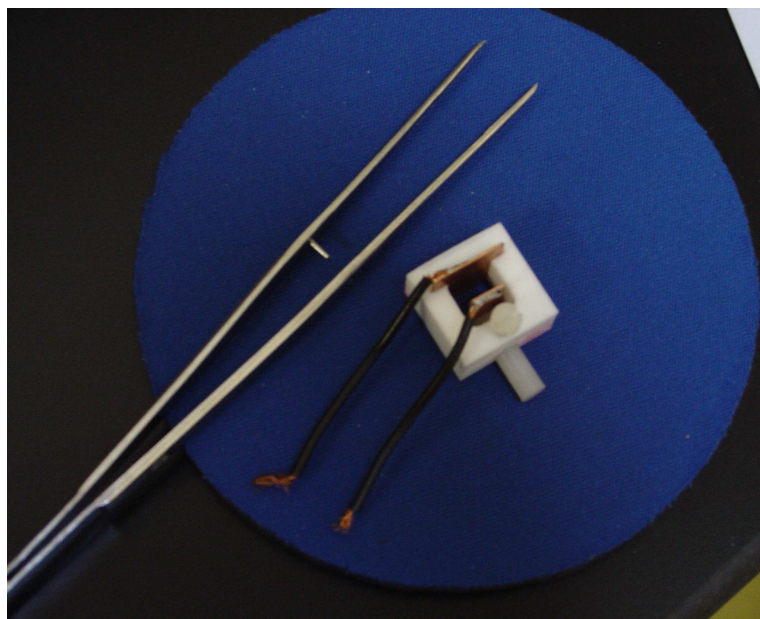


Abbildung B.5: Messzelle für transversale Messanordnungen.

muss darauf geachtet werden, dass der Messkristall plan und unverspannt in die Messzelle eingebaut wird.

## B.4 Testmessungen

Für die elektrooptischen Untersuchungen unter Anwendung des MBI-Systems war die Messung verschiedener Borate geplant, deren elektrooptische und piezoelektrische Konstanten bereits in der Literatur [Bo1982b, Bo1989] beschrieben sind, mit dem Ziel, die Homogenität des elektrischen Feldes im Präparat zu untersuchen. In Köln wurden mehrere Kristallplatten von  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BO}_2)_6$  und  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  unterschiedlicher Dicken präpariert. Im Forschungszentrum Jülich wurde von Gunnar Schöpe (Institut für Energieforschung, IEF), in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Professor Ch. Buchal, transparente ZnO-Elektroden auf die Kristallplatten aufgesputtert. Die verwendeten Sputterparameter sind in Tabelle [B.1] ersichtlich. Die Schichtdicke der transparenten Elektroden beträgt jeweils ca. 650 nm, mit einem Flächenwiderstand von  $6,7 \Omega$ . Die Schichtdickenmessung erfolgte an einem Testpräparat am Dektak 3030 (Veeco Instruments GmbH), die Flächenwiderstandsmessung mittels 4-Punktmessung (Digistand Typ 6426). Die Messungen wurden ebenfalls von Gunnar Schöpe durchgeführt. Als weitere Testsubstanz wurde Kaliumdihydrogenphosphat (KDP) ausgewählt, da dieses Material große elektrooptische Effekte aufweist. Wie in der Diskussion [Kapitel B.5] dargelegt, waren die Effekte der Borate nicht ausreichend groß, um überzeugende Aussagen über die Homogenität des elektrischen Feldes im Kristallpräparat treffen zu können. Daraufhin wurde in Oxford Lithiumniobat ( $\text{LiNbO}_3$ ) als weitere Substanz für Testmessungen ausgewählt. Transparente Elektroden wurden vor Ort mit Hilfe des Aufdampfverfahrens von Chris Godwin (Physics, Denys Wilkinson Building) aufgebracht. Ausheizprozesse der aufgedampften ITO-Schichten führte Roger Ward

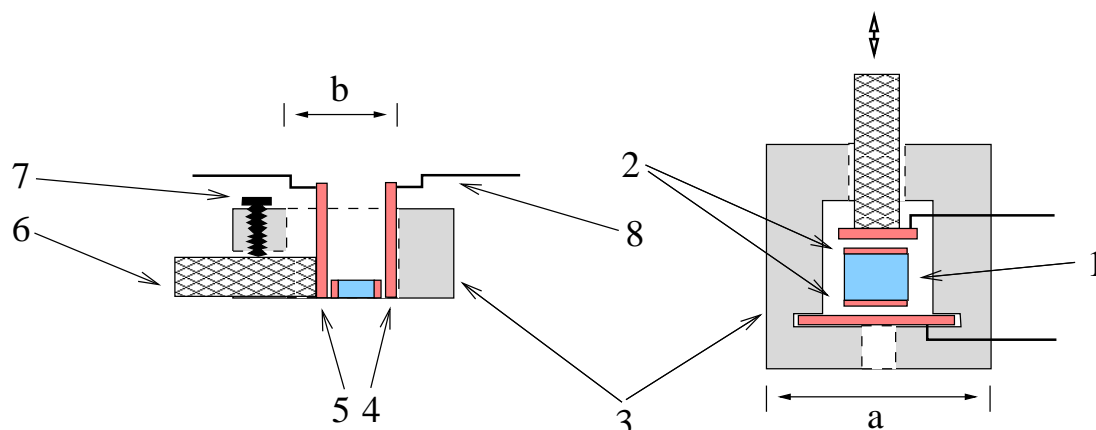


Abbildung B.6: Schematische Ansicht der Messzelle für transversale Messanordnungen in einem vertikalen Schnitt (links) und einem horizontalen Schnitt (rechts). Die Messzelle setzt sich aus den folgenden Komponenten zusammen: (1) Messkristall, (2) Elektroden, (3) ausgefräster Teflonquader, (4) + (5) Kupferplatten, (6) beweglicher PTFE-Stab, (7) PTFE-Fixierschraube, (8) Verbindungskabel mit Kupferinnenseele,  $a=20$  mm,  $b=10$  mm.

(CMP, Clarendon Laboratory, Oxford) durch. Die Messungen der Schichtdicken (Planer SF 220) und des Flächenwiderstands erfolgten durch Peter Leigh (Engineering Science, Thome Building, Oxford). Die Aufdampfparameter und Schichtcharakterisierung sind an der entsprechenden Stelle aufgeführt. Im Folgenden werden die Messungen an dem tetragonalen KDP und dem trigonalen  $\text{LiNbO}_3$  vorgestellt.

Tabelle B.1: Auflistung der Sputterparameter für ZnO-Schichten auf  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BO}_2)_6$ - und  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Kristallplättchen (Forschungszentrum Jülich). sccm: Standardkubikzentimeter pro Minute. Die resultierende Schichtdicke der Elektroden beträgt etwa 650 nm, bei einem Flächenwiderstand von  $6,7 \Omega$ .

Aufdampfparameter für ZnO-Schichten

Sputteranlage	Kurt J. Lesker Company
Target	ZnO, dotiert mit $\text{Al}_2\text{O}_3$ (2%)
Depositionsleistung	225 W
Abscheidetemperatur (Strahlungsheizer)	$250^\circ\text{C}$
Gasfluss	8 sccm Ar, 0,5 sccm $\text{O}_2$
Frequenz	RF (Standard ratio frequency = 13,5 MHz)

#### B.4.1 Elektrooptische Messungen an Kaliumdihydrogenphosphat

In der tetragonalen Punktsymmetriegruppe  $\bar{4}2m$  haben der elektrooptische und der piezoelektrische Tensor jeweils zwei unabhängige Koeffizienten,  $r_{123}$  und  $r_{231}$  bzw.  $d_{321}$  und  $d_{231}$ . Wählt man die longitudinale Messanordnung, bei der die Durchstrahlungsrichtung der linear polarisierten Lichtwelle sowie das elektrische Feld parallel der optischen Achse angeordnet werden, kann der elektrooptische Koeffizient  $r_{123}$  direkt in Abhängigkeit des elektrischen Feldes gemessen werden. Ein piezoelektrischer Einfluss ist in dieser Mess-

anordnung nicht gegeben. Die resultierende Gangunterschiedsänderung ist in Gleichung (B.8) aufgeführt. Der Brechwert  $n_1 = n_1^0$  wurde aus den Sellmeier-Koeffizienten von Eimerl et al. [Ei1987] für die Wellenlänge von 632,8 nm berechnet. Setzt man Gleichung (B.8) in Gleichung (B.7) ein, erhält man die Messgleichung<sup>2</sup> (B.9) für die gewählte Messanordnung.

$$\Delta\Gamma = L_3 n_1^3 r_{123} E_3 \quad \text{mit} \quad E_3 = \frac{U_3}{L_3} \quad (\text{B.8})$$

$$|\text{sin}\delta| = \left| \text{sin} \left( \frac{2\pi}{\lambda} n_1^3 r_{123} U_3 \right) \right| \quad (\text{B.9})$$

Für diese Messung wurden fünf Kristallplatten (001)<sup>e</sup> unterschiedlicher Dicken im Bereich von 0,414(5) bis 0,768(5) mm präpariert. Da die Zersetzungstemperatur von KDP bei ca. 250°C liegt, ist die Wahl eines geeigneten Elektrodenmaterials begrenzt. Es wurde als transparente Elektrode ZnO gewählt. In Oxford wurden Testreihen durchgeführt, transparente Elektroden unter Verwendung des Aufdampfverfahrens zu bekommen. Die Aufdampfparameter sind in Tabelle [B.2] aufgeführt. Die aufgedampften Schichten blieben auch bei Variation der Aufdampfperatur und des Sauerstoffpartialdrucks bis  $1 \times 10^{-4}$  mbar metallisch. Professor L. Bohatý stellte drei weitere Kristallplatten zu Verfügung, die im Forschungszentrum Jülich mit ZnO besputtert wurden. Es wurde die gleiche Sputteranlage wie für die Borate verwendet. Abweichend von Tabelle [B.1] wurde die Abscheidung bei Raumtemperatur bei einer Gasflusszusammensetzung von 9 sccm Ar und 1 sccm O<sub>2</sub> durchgeführt. Die aufgesputterten ZnO-Schichten waren transparent. Wie man anhand der Intensitätsbilder der Probe I in Abbildung [B.7] sehen kann, war die Beschichtung teilweise rissig und nicht homogen über die gesamte Kristalloberfläche verteilt. Bei den zwei anderen KDP-Kristallplättchen war die Leitfähigkeit zu gering, um elektrooptische Messungen durchführen zu können.

Tabelle B.2: Aufdampfparameter für ZnO-Schichten auf KDP (University Oxford).

Aufdampfanlage	Varian 3120
Target	ZnO (Tabletten)
Elektronenstrahlleistung	20 mA (bei 5 kV)
Depositionsleistung	100 W
Sauerstoffpartialdruck	bis zu $1 \times 10^{-4}$ mbar
Rate	0,3 nm/s

Anhand der Probe I wurden die elektrooptischen Messungen im Bereich von 0 bis 1200 V durchgeführt. Abbildung [B.9] (Seite 96) stellt die Bilder von  $|\text{sin}\delta|$  und der Orientierung  $\varphi$  der Schnittellipse bei 0 bzw. 1200 V dar. Bei 0 V ist  $|\text{sin}\delta|$  nahezu Null, wie es der lila-Färbung entspricht. Die blauen Bereiche ergeben sich aufgrund der inhomogenen ZnO-Schicht. Wie man am Bild von  $|\text{sin}\delta|$  bei 1200 V erkennen kann, ist im linken Bereich des Bildes kein Elektrodenkontakt vorhanden, im unteren rechten Bereich besteht ein guter Kontakt. Die Schnittellipse entartet in dieser Anordnung zu einem Kreis. Für die Darstellung des Bildes der Orientierung  $\varphi$  wird die gleichmäßige Graufärbung der bei verschiedenen Positionswinkeln des rotierenden Polarisators gemessenen Intensität  $I$  in die Farbkodierung umgesetzt. Ist die Schnittellipse kreisförmig (bei 0 V) kann mit dem MBI

<sup>2</sup>Siehe Gleichung (B.2); die Ordnung ist Null aufgrund  $n_1^* = n_2^*$  der Schnittellipse im Grundzustand.

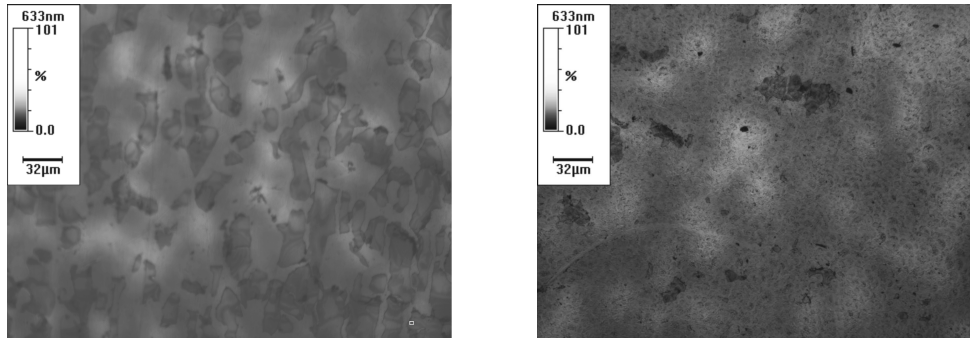


Abbildung B.7: Bilder der Intensität der Probe I von KDP (001)<sup>e</sup> bei 633 nm. Die transparenten ZnO-Schichten sind teilweise gerissen und bedecken nicht die gesamte Oberfläche (links). Das rechte Bild zeigt die ZnO/KDP-Grenzschicht. Eine Kontaktierung ist an dieser Stelle größtenteils gegeben.

System keine Orientierungsrichtung zu einer Schnittellipsenhauptachse gemessen werden. Das Bild der Orientierung erscheint in diesem Falle schwarz mit Pixeln in allen Farben. In Abbildung [B.9] weist die Orientierung bei 0 V in geringem Maße eine Vorzugsrichtung auf. Dies ist in einer überwiegenden grünen bzw. blauen Färbung ersichtlich. Bei 1200 V wird die Isotropie der Schnittellipse aufgehoben, im rechten Bereich des Bildes stellt sich eine Orientierung ein. Der linke Bereich zeigt weiterhin eine Isotropie der Orientierung an, was auf einen schlechten bzw. keinen Kontakt der Elektrode mit der Kristallplatte hinweist. Die sichtbaren Strukturierungen von  $|\sin\delta|$  und  $\varphi$  resultieren aus der inhomogenen, gerissenen ZnO-Schicht.

Der elektrooptische Effekt wurde an zwei Stellen der Kristallplatte mit gutem Elektrodenkontakt analysiert und weist mit  $10(1) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}}{\text{V}}$  eine gute Übereinstimmung mit der Literatur auf [siehe Tabelle B.3]. Dabei ist zu beachten, dass die Messung von  $|\sin\delta|$  keine Rückschlüsse auf das Vorzeichen des Effektes zulässt. Die Graphen der Abbildung [B.8] (Seite 95) stellen die Messgrößen  $|\sin\delta|$  und  $\varphi$ , sowie der berechnete elektrooptische Koeffizient  $r_{123}$  in Abhängigkeit der angelegten Spannung  $U$  dar. Eine Änderung von  $|\sin\delta|$  ist erst ab 250 V erkennbar. Der elektrooptische Koeffizient steigt mit Anlegen der Spannung sprunghaft an, flacht dann rasch ab und ist ab 500 V konstant. Der angegebene Wert für  $r_{123}$  stellt den Mittelwert der Messungen im Bereich von 500 - 1200 V dar.

Tabelle B.3: Literaturwerte elektrooptischer Konstanten und des Brechwertes von Kaliumdihydrogenphosphat (KDP) bei 633 nm.

Koeffizient	[Einheit]	Literatur	Diese Arbeit
$r_{ijk}$	$10^{-12} \frac{\text{m}}{\text{V}}$	[LB1996]	
$r_{231}$		-8,28	-
$r_{123}$		10,22	10(1)
$n_i^\circ$		[Ei1987]	
$n_1^\circ$		1,50737	-
$n_3^\circ$		1,46685	-

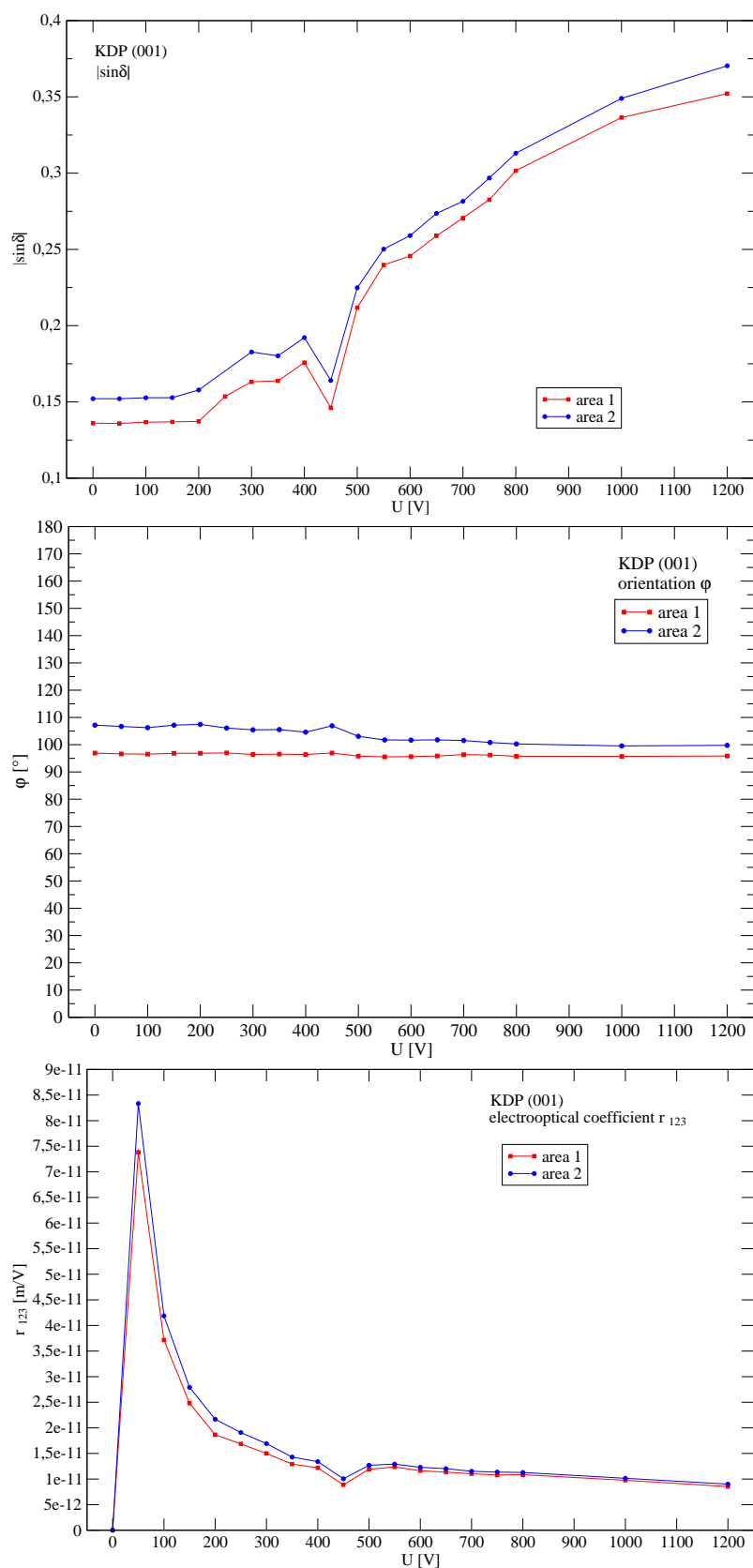


Abbildung B.8: Die Graphen stellen die Abhängigkeit  $|\sin\delta|$  (oben), der Orientierung der Schnittellipse  $\varphi$  (mitte) und des elektrooptischen Koeffizienten  $r_{113}$  (unten) von der angelegten Spannung  $U$  zweier Bereiche mit gutem Elektrodenkontakt der Probe I von KDP ((001)<sup>e</sup>-Platte) bei 633 nm dar.

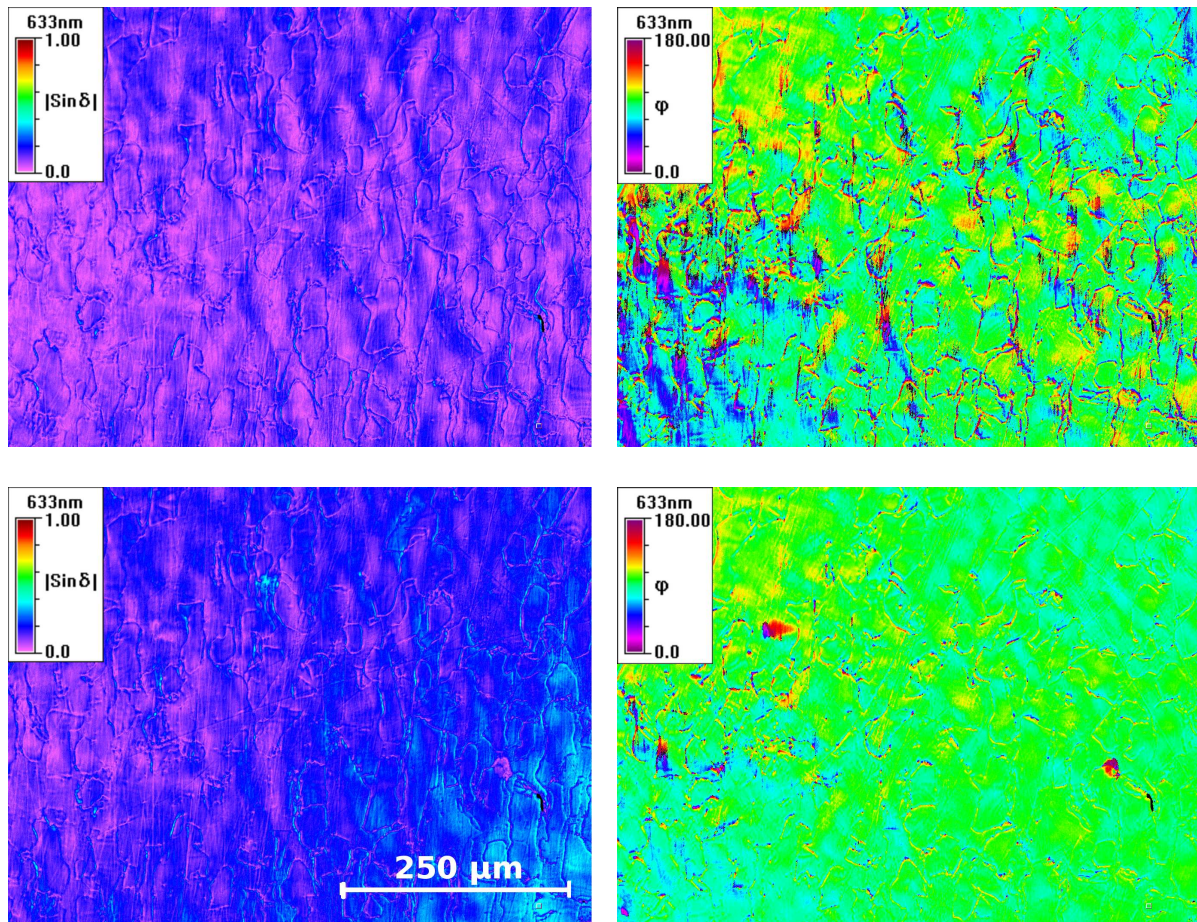


Abbildung B.9: Die Bilder zeigen  $|\sin \delta|$  (links) und die Orientierung der Schnittellipse  $\varphi$  (rechts) der Probe I KDP  $((001)^e$ -Platte) bei 0 V (obere Zeile) und bei 1200 V (untere Zeile) bei 633 nm. Die transparenten ZnO-Schicht ist teilweise gerissen und auf der Kristalloberfläche schlecht haftend. Ein guter Elektrodenkontakt ist im Bereich rechts unten im Bild bei 1200 V in der Änderung von  $|\sin \delta|$  zu erkennen.



## B.4.2 Elektrooptische Messungen an Lithiumniobat

Lithiumniobat kristallisiert in der trigonalen Punktsymmetriegruppe 3m. Der elektrooptische und der piezoelektrische Tensor haben aufgrund der Symmetrie jeweils vier unabhängige Tensorkomponenten. In dieser Arbeit wurden zwei Kristallplatten,  $(111)^e$  und  $(001)^e$ , für eine longitudinale und eine transversale Messanordnung präpariert.

Wählt man die longitudinale Messanordnung  $\vec{k}||\vec{E}||[111]^e||\vec{e}_1'$ , erwartet man beim Anlegen eines elektrischen Feldes keine Änderung der Orientierung der Schnittellipse  $\varphi$  zu erwarten, wohl aber eine große Änderung von  $|\sin\delta|$  mit 0,1 je 350 V angelegter Spannung. Die Änderung des Gangunterschieds der gewählten Messanordnung ist in Gleichung (B.10) beschrieben. Die Messgleichung ergibt sich durch Einsetzen der Gleichung (B.10) in Gleichung (B.7).

$$\Delta \Gamma = L_1' E_1' \frac{\sqrt{3}}{9} (-d_{222} + 4d_{113} + 2d_{311} + d_{333}) \left[ n_1^\circ + \left[ \frac{1}{3}n_1^{\circ-2} + \frac{2}{3}n_3^{\circ-2} \right]^{-\frac{1}{2}} \right] - \frac{1}{2} L_1' E_3' \left\{ \frac{\sqrt{2}}{6} r_{222} n_1^{\circ 3} - \frac{\sqrt{6}}{9} (-2r_{113} - r_{333} - r_{222}) \left[ \frac{1}{3}n_1^{\circ-2} + \frac{2}{3}n_3^{\circ-2} \right]^{-\frac{3}{2}} \right\} \quad (\text{B.10})$$

Als transparente Elektrode wurde in Oxford ITO (Indium-Tin-Oxide) aufgedampft (siehe Tabelle [B.4]). Bei dem Aufdampfprozess scheidet sich ITO in einer reduzierten Form auf das Substrat ab. Die Oxidation wurde in einem nachgeschalteten Heizprozess bei 550°C vorgenommen, zusammen mit der Analyse der Schichtdicke und des Schichtwiderstandes. Die Schichtdicke betrug 0,20(5) $\mu\text{m}$ , der Schichtwiderstand betrug 258 Ohm. Der Beschichtungsprozess wurde ein weiteres Mal wiederholt, so dass die ITO-Schicht einen Schichtwiderstand von 107 Ohm aufwies, bei einer Schichtdicke von 0,56(5) $\mu\text{m}$ . Mit diesem Schichtwiderstand ist eine ITO-Schicht gut als transparente Elektrode nutzbar [Sw1983].

Tabelle B.4: Aufdampfparameter für ITO-Schichten auf Lithiumniobat (University Oxford).

Aufdampfanlage	Varian 3120
Target	ITO 90/10 (CERAC, Testbourne Ltd.)
Aufdampftemperatur	ca. 600°C
Sauerstoffpartialdruck	etwa $5 \times 10^{-5}$ mbar
Rate	0,2 nm/s
Substrattemperatur	etwa 300°C

Die elektrooptische Messung zeigte keine Änderung in  $|\sin\delta|$  im Bereich von 0 bis 1400 V. Die mögliche Ursache hierfür kann u. a. in der Grenzschicht ITO-Lithiumniobat liegen, oder auch in der bislang ungeklärten Auswirkung des Temperprozesses auf die Polung des Materials gesucht werden. Es soll hier jedoch nicht weiter darauf eingegangen werden, da eine eingehende Untersuchung aufgrund der kurzen Dauer des Forschungsaufenthaltes nicht stattfinden konnte.

Für die transversale Messung wurde eine Kristallplatte  $(001)^e$  präpariert, mit einer Dicke  $L_3'$  entlang  $[001]^e$  von 0,97 mm und einer Länge  $L_2'$  entlang  $[010]^e$  von 2,36 mm. Auf dem Flächenpaar  $(010)^e$  wurden Goldelektroden aufgedampft. Bei der Messanordnung

mit  $\vec{k}||\vec{e}_3' || [001]^e$  und  $\vec{E}||\vec{e}_2' || [010]^e$  kann der elektrooptische Koeffizient  $r_{222}$  direkt gemessen werden, ein piezoelektrischer Einfluss ist in dieser Messanordnung nicht gegeben. Bei Anlegen eines elektrischen Feldes kommt es zu einer Änderung der Schnittellipse von der kreisförmigen zur elliptischen Anordnung. So wird eine Änderung der Orientierung  $\varphi$  von undefiniert bunt (siehe Seite 94) bei 0 V mit Anlegen einer Spannung zu einer definierten Orientierung erwartet. Die Änderung von  $|\sin\delta|$  mit 0,1 je  $120V \cdot \frac{L_2'}{L_3'}$  angelegter Spannung resultiert aus der in Gleichung (B.11) beschriebenen Gangunterschiedsänderung. Die Messgleichung ergibt sich durch Einsetzen der Gleichung (B.11) in Gleichung (B.7), mit der Ordnung Null.

$$\Delta\Gamma = L_3' E_2' r_{222} n_1^{\circ 3} \quad \text{mit} \quad E_2' = U_2' / L_2' \quad (\text{B.11})$$

Die Kristallplatte wurde unter Verwendung der transversalen Messzelle untersucht. Die elektrooptische Messung erfolgte im Bereich von 0 bis 1400 V in 50 V-Schritten. Abbildung [B.10] (Seite 99) zeigt den Vergleich der Situationen von 0 V und unter Anlage von 1400 V. Die Elektroden befinden sich seitlich rechts und links des Bildes.  $|\sin\delta|$  steigt von 0,03 auf 0,36 an, die Orientierung  $\varphi$  ist bei 0 V undefiniert bunt, zeigt bei 1400 V eine homogene Orientierung bei etwa  $0^\circ$ . Neun Bereiche wurden im gegebenen Spannungsbereich analysiert. Die Orientierung wird mit ansteigender Spannung im gesamten Bild homogen, erreicht aber keinen konstanten Wert. Analog der Messung beim KDP steigt der elektrooptische Effekt mit Anlegen eines elektrischen Feldes sprunghaft an, und fällt dann exponentiell wieder ab. Ab 500 V ist  $r_{222}$  konstant. Über den gesamte Bild variiert  $r_{222}$  im Bereich  $4,0(1) - 6,1(4) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}}{\text{V}}$ . Wie man anhand des Bildes bei 1400 V deutlich wird, ist der elektrooptische Effekt im mittleren Bereich geringer ausgebildet. Die große Varianz von  $r_{222}$  zwischen dem mittleren und den Randbereichen ist nicht ein Effekt der Elektroden, da die Spannung um 50 V alle 30 sec erhöht wurde. Vielmehr scheint die Kristallplatte im mittleren Bereich leicht gebogen zu sein, oder zu fest in der Messzelle eingespannt zu sein.

Um dies zu überprüfen wurden weitere Messungen durchgeführt. Zuerst wurde die Kristallplatte sehr fest und möglichst plan in die Messzelle eingespannt. Dann wurde sie unter leichter Spannung und möglichst plan in die Messzelle eingespannt. Als drittes wurde sie möglichst spannungsfrei aber schräg in Bezug zur Horizontalen in die Messzelle eingebaut. Schliesslich wurde die Kristallplatte möglichst spannungsfrei und plan zwischen die Elektroden der Messzelle plazierte. Die Spannungsfreiheit wurde durch Vergleich der  $|\sin\delta|$ -Bilder der Probe in der Messzelle mit der Probe ohne Messzelle überprüft. Vier Bereiche des Bildes wurden je Experiment analysiert. Die Abbildungen [B.11, B.12] (Seiten 100, 101) zeigen den typischen Verlauf von  $|\sin\delta|$ , der Orientierung  $\varphi$ , der Änderung des optischen Gangunterschieds  $\Delta\Gamma$ , sowie des elektrooptischen Koeffizienten  $r_{222}$ . Wird der Kristall unter starker mechanischer Spannung einem elektrischen Feld unterworfen, ist bereits der Wert von  $|\sin\delta|$  bei 0 V mit 0,13 sehr hoch. Sowohl die Orientierung als auch der elektrooptische Koeffizient zeigen zu keiner Zeit ein konstantes Verhalten, d.h. der Kristall ist inhomogen. Bei 1400 V ist  $r_{222}$  relativ klein und sehr schwankend mit  $1,9 - 4,5 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$ . Wird der Messkristall mit geringerer Spannung in die Messzelle eingebaut, ist der Verlauf der Messung mit der unter starker mechanischer Spannung vergleichbar, mit etwas geringeren Werten. Anders verhält es sich bei einer leicht gekippt eingebauten Probe.  $|\sin\delta|$  beginnt mit einem hohen Wert, durchläuft ein Minimum und

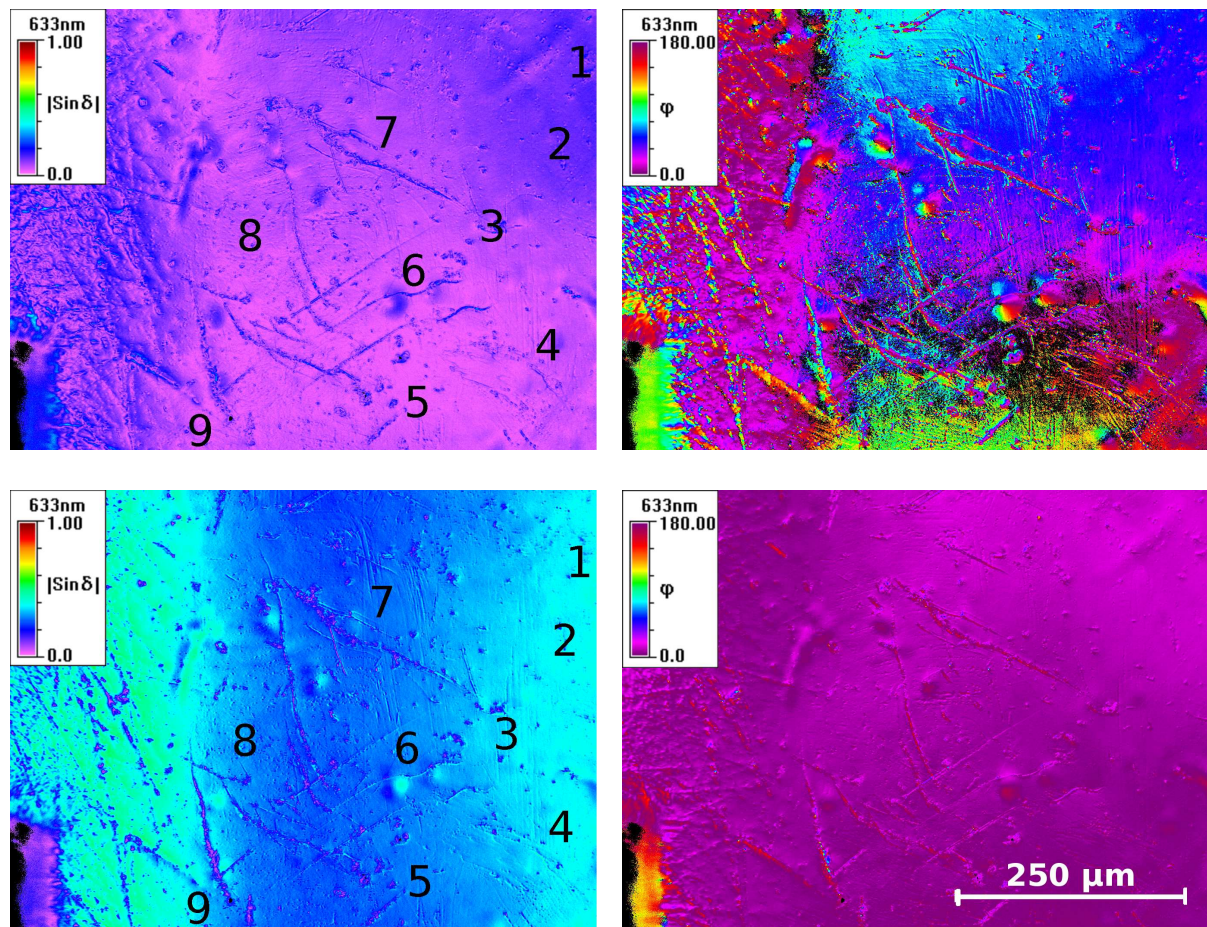


Abbildung B.10: Darstellung der Bilder von  $|\sin\delta|$  (links), der Orientierung der Schnittellipse  $\varphi$  (rechts) der  $(001)^e$ -Platte von  $\text{LiNbO}_3$  bei 0 V (obere Reihe) und bei 1400 V (untere Reihe) bei 633 nm. Die Elektroden befinden sich seitlich der Bilder auf den Flächen  $(010)^e$ .

steigt dann wieder an. Die Änderung des optischen Gangunterschiedes verläuft nicht mehr linear in Abhängigkeit der angelegten Spannung. Die Orientierung erreicht keinen konstanten Wert, aber der gemessene elektrooptische Koeffizient ist ab 500 V konstant. Ist der Kristall dagegen plan und möglichst spannungsfrei zwischen die Elektroden der Messzelle eingebaut, zeigt sich ein stetiger Anstieg von  $|\sin\delta|$ . Die lineare Abhängigkeit der Änderung des optischen Gangunterschiedes ist größer als im unter Spannung eingebauten Zustand. Bereits ab 100 V ist die Orientierung der Schnittellipse erfasst und stabil. Der elektrooptische Effekt steigt sprunghaft an und erreicht ab etwa 300 V einen konstanten Wert.

Die elektrooptische Messung von  $\text{LiNbO}_3$  an der Platte  $(001)^e$  wurde an einer anderen Stelle der Kristallplatte von 0 V bis 1400 V wiederholt. Dabei wurde die Kristallplatte möglichst spannungsfrei und plan in die transversale Messzelle eingebaut. Abbildung [B.14] (Seite 106) zeigt die Bilder von  $|\sin\delta|$  und der Orientierung der Schnittellipse  $\varphi$  bei

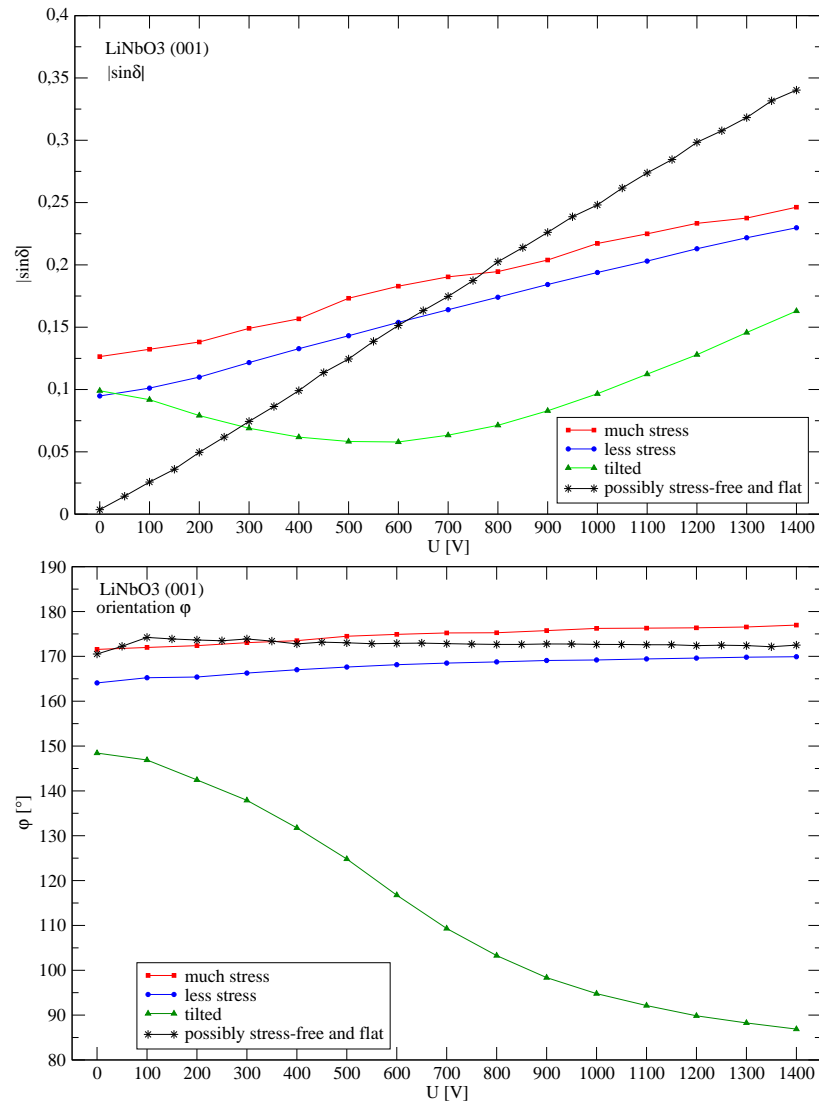


Abbildung B.11: Die Graphen zeigen den typischen Verlauf von  $|\sin\delta|$  und der Orientierung  $\varphi$  einer  $(001)^e$ -Kristallplatte von  $\text{LiNbO}_3$ , die unter großer mechanischer Spannung, unter geringer Spannung, gekippt bzw. möglichst spannungsfrei und plan zwischen die Elektroden der Messzelle eingebaut ist.

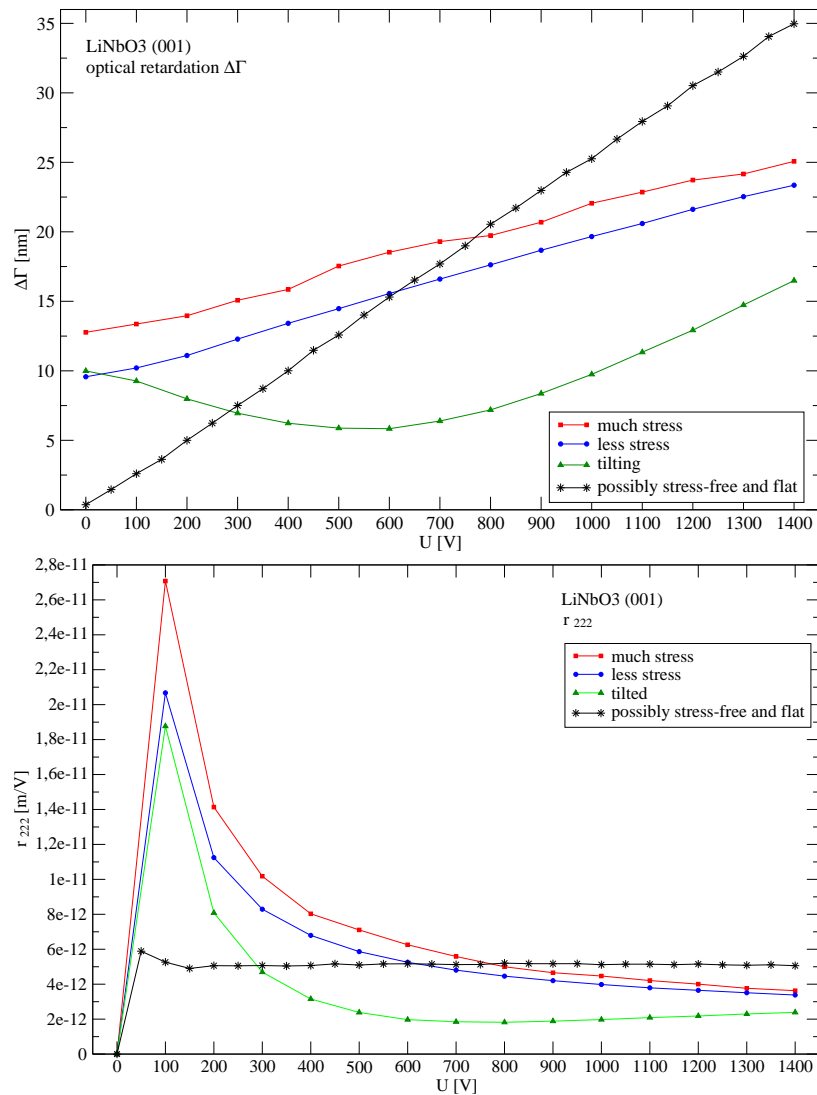


Abbildung B.12: Die Graphen zeigen den typischen Verlauf von der optischen Gangunterschiedsänderung  $\Delta\Gamma$  sowie des elektrooptischen Koeffizienten  $r_{222}$  einer (001)<sup>e</sup>-Kristallplatte von LiNbO<sub>3</sub>, die unter großer mechanischer Spannung, unter geringer Spannung, gekippt bzw. möglichst spannungsfrei und plan zwischen die Elektroden der Messzelle eingebaut ist.

0 V und bei 1400 V. In einigen Bereichen waren immer noch Spannungen sichtbar (im Bild weiss umrahmt), in anderen nicht. Acht spannungsfreie Bereiche wurden ausgewertet, der elektrooptische Koeffizient  $r_{222}$  bestätigt mit  $6,0(3) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}}{\text{V}}$  gut die Literaturwerte [Tabelle B.5]. Da die Berechnung von  $r_{222}$  aus dem Betrag von  $\sin\delta$  erfolgt, kann eine Aussage über das Vorzeichen des Effektes nicht getroffen werden. Die Einzelergebnisse der Bereiche sind in Tabelle [B.6] dargelegt, eine graphische Auswertung ist in den Abbildungen [B.15, B.16] (Seite 107, B.16) gegeben. Die Messbereiche fünf bis acht zeigen, dass  $r_{222}$  zunächst leicht ansteigt, ab 600 V konstant verläuft. In den Messbereichen eins bis vier ist das bereits beim KDP beschriebene sprunghafte Ansteigen des elektrooptischen Effektes zu beobachten, das im weiteren Spannungsverlauf exponentiell abfällt. Ab etwa 650 V ist  $r_{222}$  konstant. In den Gebieten sieben und acht fallen  $|\sin\delta|$  und die Änderung des optischen Gangunterschieds bis 100 V zunächst ab, steigen dann wieder an. Parallel ist eine Änderung der Orientierung der Schnittellipse um  $90^\circ$  zu sehen. Diese Beobachtungen sind auf das Untergrundrauschen von  $|\sin\delta|$  [Ge2001] zurückzuführen. Im Spannungsbereich von 1150 bis 1400 V haben sich die Kurven aller Messbereiche angeglichen und laufen parallel. Der optische Gangunterschied zeigt wie erwartet eine lineare Abhängigkeit vom elektrischen Feld. Die Orientierung ist z.T. bei geringer Spannung mit sehr großem Fehler behaftet, besonders in den Messbereichen fünf bis acht. Dieser große Fehler tritt dann auf, wenn  $|\sin\delta|$  nahe bei Null liegt [Ge2001].

Tabelle B.5: Literaturwerte elektrooptischer und piezoelektrischer Koeffizienten und der Brechwerte von  $\text{LiNbO}_3$  bei 633 nm und Raumtemperatur.

Koeffizient	[Einheit]	Literaturdaten			
$r_{ijk}$	$10^{-12} \frac{\text{m}}{\text{V}}$	[Ha1983]	[Tu1966]		
$r_{113}$		9,6	8,6		
$r_{222}$		6,8	3,4		
$r_{311}$		32,6	28		
$r_{333}$		30,9	30,8		
$d_{ijk}$	$10^{-12} \frac{\text{m}}{\text{V}}$	[Ya1967]	[Ch1971]	[Ko1971]	[Ha1983]
$d_{311}$		-0,86(2)	1,3	-1,2	-0,86(2)
$d_{222}$		20,7(1)	19,2	22,4	20,8(1)
$d_{131}$		70,0(3)	78	78,0	37,0(3)
$d_{333}$		16,2(1)	18,9	18,8	16,2(2)
$n_i^\circ$		[LB1997]			
$n_1^\circ$		2,2884			
$n_3^\circ$		2,2019			

Während aller Messreihen wurde beobachtet, dass sich das von der CCD-Kamera aufgenommene Bild innerhalb einer Messreihe kontinuierlich in Richtung  $[010]^e$  verschiebt. Anhand der Intensitätsbilder wurde die Verschiebung ausgewertet. Die Bewegung des Bildes im Spannungsbereich von 0 bis 1400 V der Abbildung [B.14] beträgt 34 Pixel (1 Pixel = 0,00116 mm), entsprechend  $3,9(1) \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}}{1400\text{V}}$ . Die Messung (0 V to 1400 V, 50 V/step, 30 sec/step) wurde mehrfach wiederholt, wobei die Elektroden am Kristall jedes Mal vertauscht wurden. Es zeigte sich, dass die Verschiebung abhängig von der Polung des Kristalls ist und nur bei einer Polung auftritt. Dies jedoch reproduzierbar.

Tabelle B.6: Elektrooptischer Koeffizient  $r_{222}$  von  $\text{LiNbO}_3$  gemessen an acht verschiedenen, spannungsfreien Bereichen (siehe Abbildung [B.14], S. 106).  $r_{222}$  ergibt sich aus dem Mittelwert der einzelnen Messungen im Bereich von 600 - 1400 V, mit 50 V-Schritten, unter Berücksichtigung des Wertes von  $|\sin\delta|$  bei 0 V, sowie der Bewegung während der Messung. Das Vorzeichen von  $r_{222}$  kann aufgrund der Messung des Betrages von  $\sin\delta$  nicht angegeben werden.

Messbereich	$r_{222}$ [ $10^{-12}\text{m/V}$ ]
1	6,57(84)
2	5,81(51)
3	6,28(54)
4	6,59(67)
5	5,13(4)
6	5,01(4)
7	6,36(6)
8	6,17(6)
Mittelwert	6,00(27)

Abbildung [B.13] zeigt linker Hand die Abhängigkeit der beobachtbaren Verschiebung in mm von der angelegten Spannung in Volt jeweils von drei Messbereichen der Messreihe mit 50V/step sowie der Messreihe mit 100V/step. Die Verschiebung verhält sich quadratisch zur anliegenden Spannung. Sie ist bei einem Anstieg der angelegten Spannung von 100V/step halb so groß wie bei 50V/step. Rechter Hand ist die Verschiebung in  $\text{mm/V}^2$  in Abhängigkeit der angelegten Spannung aufgetragen. Der Kurvenverlauf ähnelt dem Verlauf des elektrooptischen Effektes in Abbildung [B.16]. Anhand der durchgeführten Versuche lässt sich die beobachtete Verschiebung des Bildes wie folgend beschreiben: Die Verschiebung folgt der Richtung  $[010]^e$ , in der ebenfalls das elektrische Feld anliegt. Sie tritt nur in einer Richtung des elektrischen Feldes auf und verhält sich quadratisch zur angelegten Spannung. Ebenso zeigt sich eine Abhängigkeit von der Anlegedauer der Spannung. Die Ursache dieses beobachteten Effektes ist weiterhin ungeklärt.

## B.5 Diskussion

Im Rahmen dieses Abschnitts der Arbeit wurde das *Metripol Birefringens Imaging System* (MBI) für elektrooptische Messungen mit einem Spannungsnetzteil bis 2000 V und zwei Messzellen für longitudinale Messanordnungen für Kristalle mit mindestens zwei Kantenlängen größer 6 bzw. größer 9 mm, sowie um eine Messzelle für transversale Messanordnungen für Kristalle mit Kantenlängen kleiner 8 mm erweitert. Anhand Kaliumdihydrogenphosphat und Lithiumniobat konnte gezeigt werden, dass sich das MBI-System zur Messung des elektrooptischen Effektes eignet, die Literaturwerte wurden gut bestätigt. Die Anwendbarkeit der Apparatur hängt jedoch von der Größe des elektrooptischen Effektes der gewählten Messanordnung ab. Unter Verwendung einer 8-Bit CCD-Kamera gewährleistet das MBI-System eine Auflösung von  $|\sin\delta|=0,01$ . Um präzise Messdaten zu erhalten, sollte die Änderung von  $|\sin\delta|$  mindestens 0,1 betragen. Es wurden longitudinale Messungen an  $\text{Zn}_4[\text{O}(\text{BO}_2)_6]$  zur Bestimmung von  $r_{123}$  durchgeführt. Die Auflösung der

Messanordnung gestattete es nicht, den elektrooptischen Effekt detektieren zu können. Eine Bestätigung der Literaturwerte konnte nicht getroffen werden, da die Änderung von  $|\sin\delta|$  viel geringer als 0,1 war. Um aussagefähige Messwerte erlangen zu können, müsste eine Spannung von 8 kV an die Kristallplatten angelegt werden. Die Bilder von  $|\sin\delta|$  und der Orientierung zeigen, dass der Kristall sehr homogen ist. Der elektrooptische Effekt von  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  konnte nicht gemessen werden, die notwendige Spannung beträgt ein Vielfaches der von  $\text{Zn}_4[\text{O}(\text{BO}_2)_6]$ .

Die im Rahmen des Aufenthaltes bei Professor M. A. Glazer am Clarendon Laboratory an der University of Oxford durchgeführten Versuche zeigen, dass es mit Hilfe des MBI-Systems möglich ist, die Homogenität der Phasenänderung in Abhängigkeit des elektrischen Feldes graphisch darzustellen. Die longitudinale Messanordnung gibt die Qualität der Kristallprobe sehr gut wieder. Die inhomogenen Bereiche bei den Messungen an Kaliumdihydrogenphosphat wurden durch die nur teilweise haftende ITO-Schicht verursacht. Hierzu müssen Versuche unternommen werden, eine transparente Elektrode auf das bei etwa 250°C zersetzbare Material aufzubringen. Bei der Messung an Lithiumniobat waren mechanische Spannungen sichtbar, die durch den Einbau des sehr dünnen und kleinen Kristallplättchens in die transversale Messzelle bedingt waren. Weitere Kristallplättchen größerer Dimensionierung könnten für eine Aussage über die Homogenität hilfreich sein.

Anhand von Lithiumniobat wurde die Beeinflussung des elektrooptischen Effektes  $r_{222}$  durch mechanisch induzierte Spannungen entlang  $[010]^e$  untersucht. Mit zunehmender Spannung war der gemessene elektrooptische Effekt geringer. Die durch die mechanische Spannung induzierte Gangunterschiedsänderung war sehr gut sichtbar. Bei den elektrooptischen Messungen an Lithiumniobat wurde eine Verschiebung des von der CCD-Kamera aufgenommenen Bildes beobachtet. Versuche zeigten, dass die Verschiebung in Richtung  $[010]^e$ , in der ebenfalls das elektrische Feld anliegt, stattfindet. Sie tritt nur in einer Richtung des elektrischen Feldes auf und hängt quadratisch von der angelegten Spannung ab. Die Ursache dieses beobachteten Effektes ist weiterhin ungeklärt.



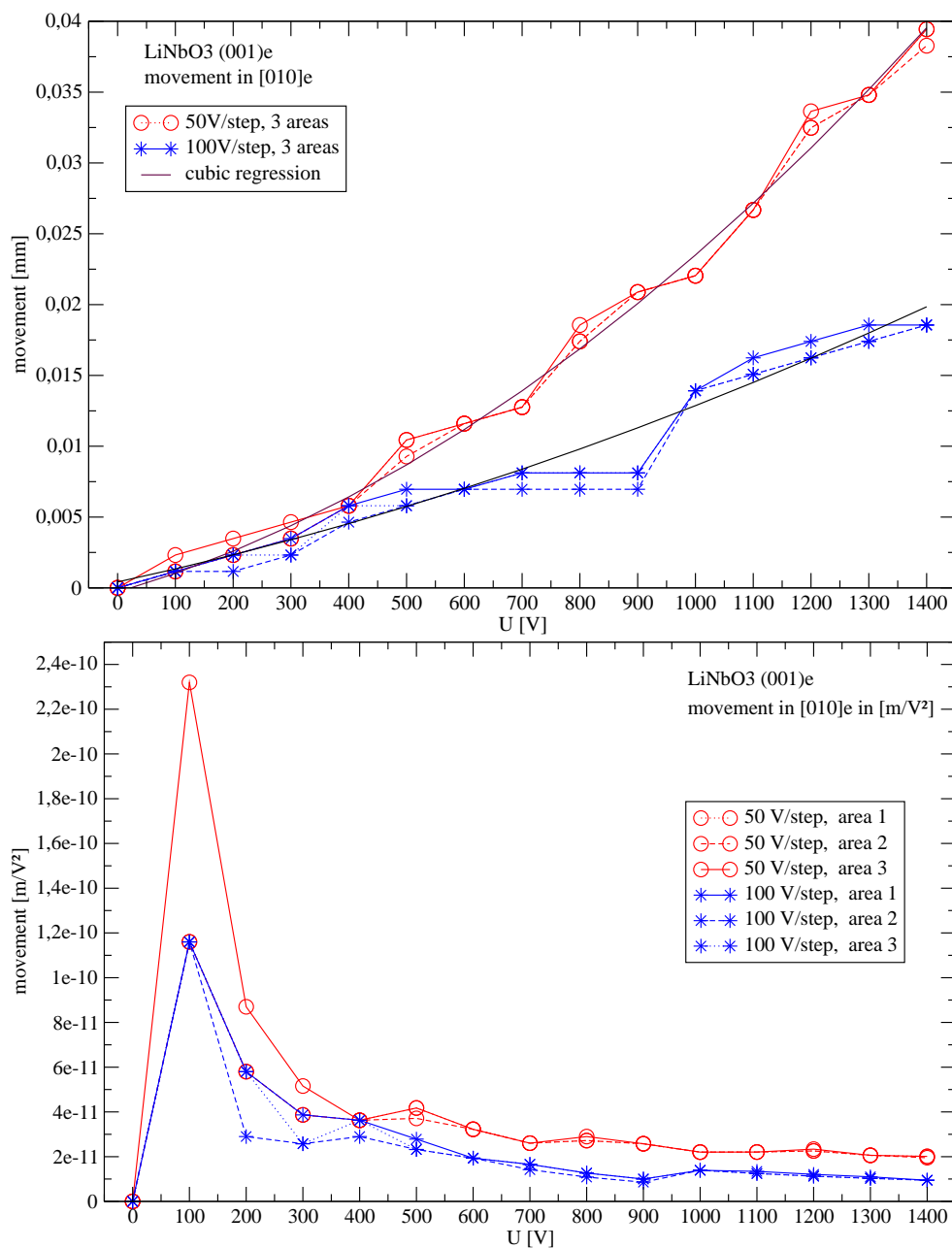


Abbildung B.13: Die obere Graphik zeigt die Verschiebung in mm in Abhängigkeit von der angelegten elektrischen Spannung  $U$  von  $\text{LiNbO}_3$  (001)<sup>e</sup>. Die Verschiebung weist ein quadratisches Verhalten auf. In der unteren Graphik ist die Verschiebung in  $\text{mm}/\text{V}^2$  in Abhängigkeit der angelegten elektrischen Spannung  $U$  von  $\text{LiNbO}_3$  (001)<sup>e</sup> aufgetragen. Der Verlauf der Kurve ähnelt dem des elektrooptischen Effektes [Abbildung B.16].

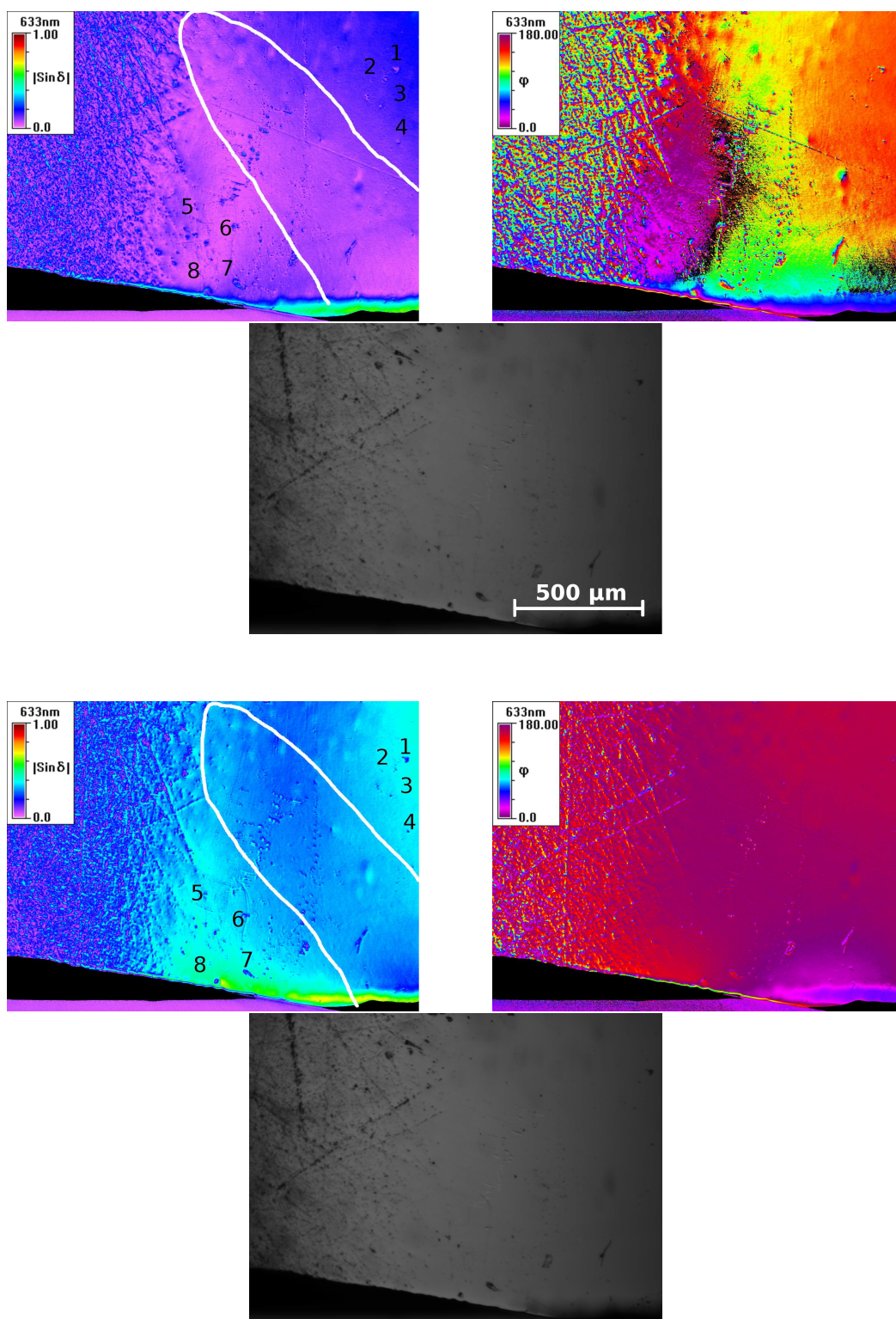


Abbildung B.14: Die Bilder von  $|\sin \delta|$  (links), der Orientierung  $\varphi$  (rechts) und der Intensität (Mitte) von  $\text{LiNbO}_3 (001)^e$  bei 0 V (obenere Zeilen) und 1400 V (untere Zeilen) bei 633 nm. Es wurden 8 spannungsfreie Bereiche ausgewertet. Die weiße Kurve schliesst einen Spannungsbereich ein. Die Elektroden befinden sich seitlich der Bilder auf dem  $(010)^e$ -Flächenpaar. Anhand der Intensitätsbilder lässt sich eine Bewegung des Bildes in Richtung  $[010]^e$  erkennen.

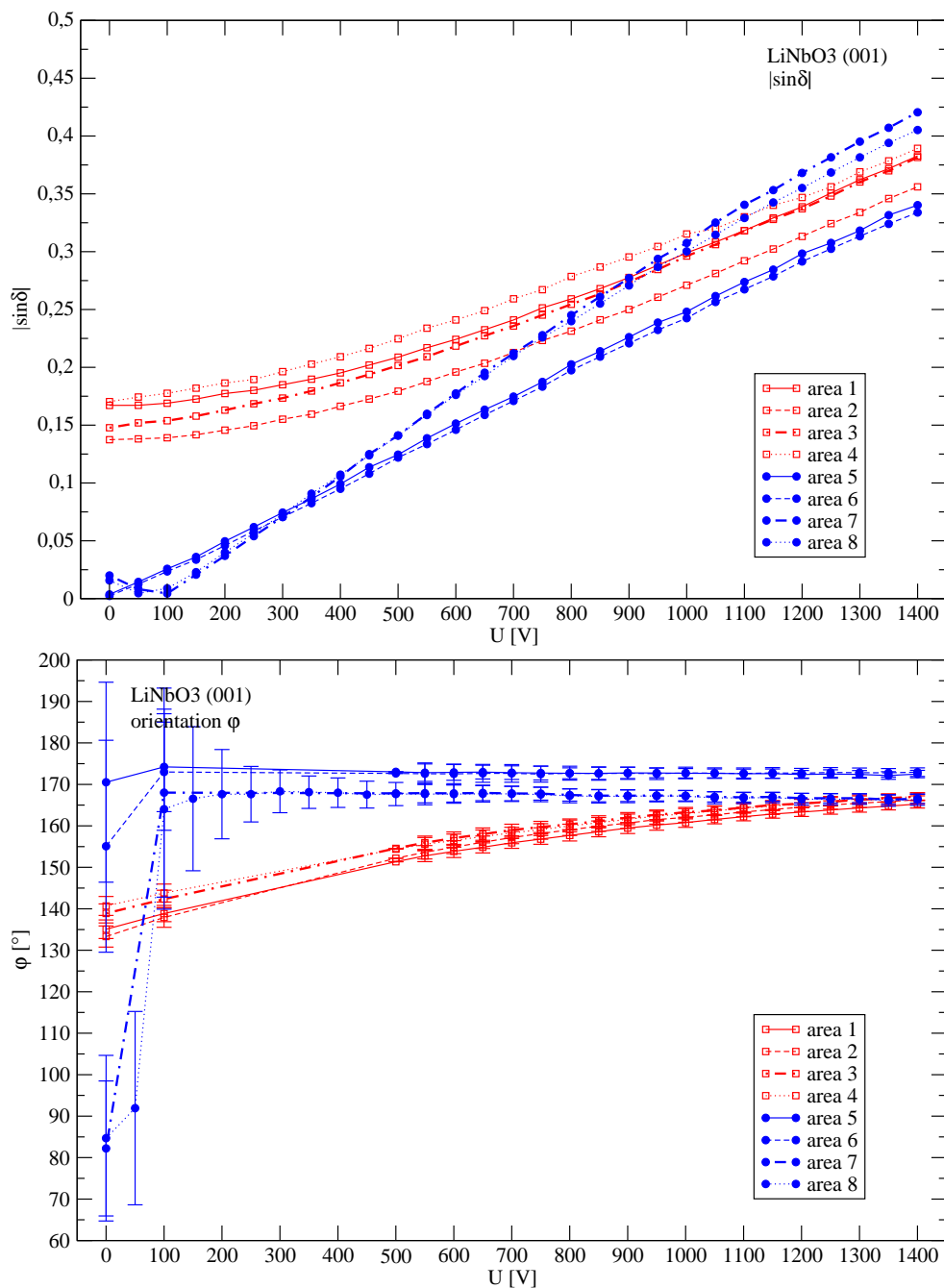


Abbildung B.15: Die Graphen stellen den Verlauf von  $|\sin\delta|$  (oben) und der Orientierung  $\varphi$  (unten) der acht spannungsfreien Bereiche (siehe Abbildung [B.14]) von LiNbO<sub>3</sub> (001)<sup>e</sup> bei 633 nm dar.

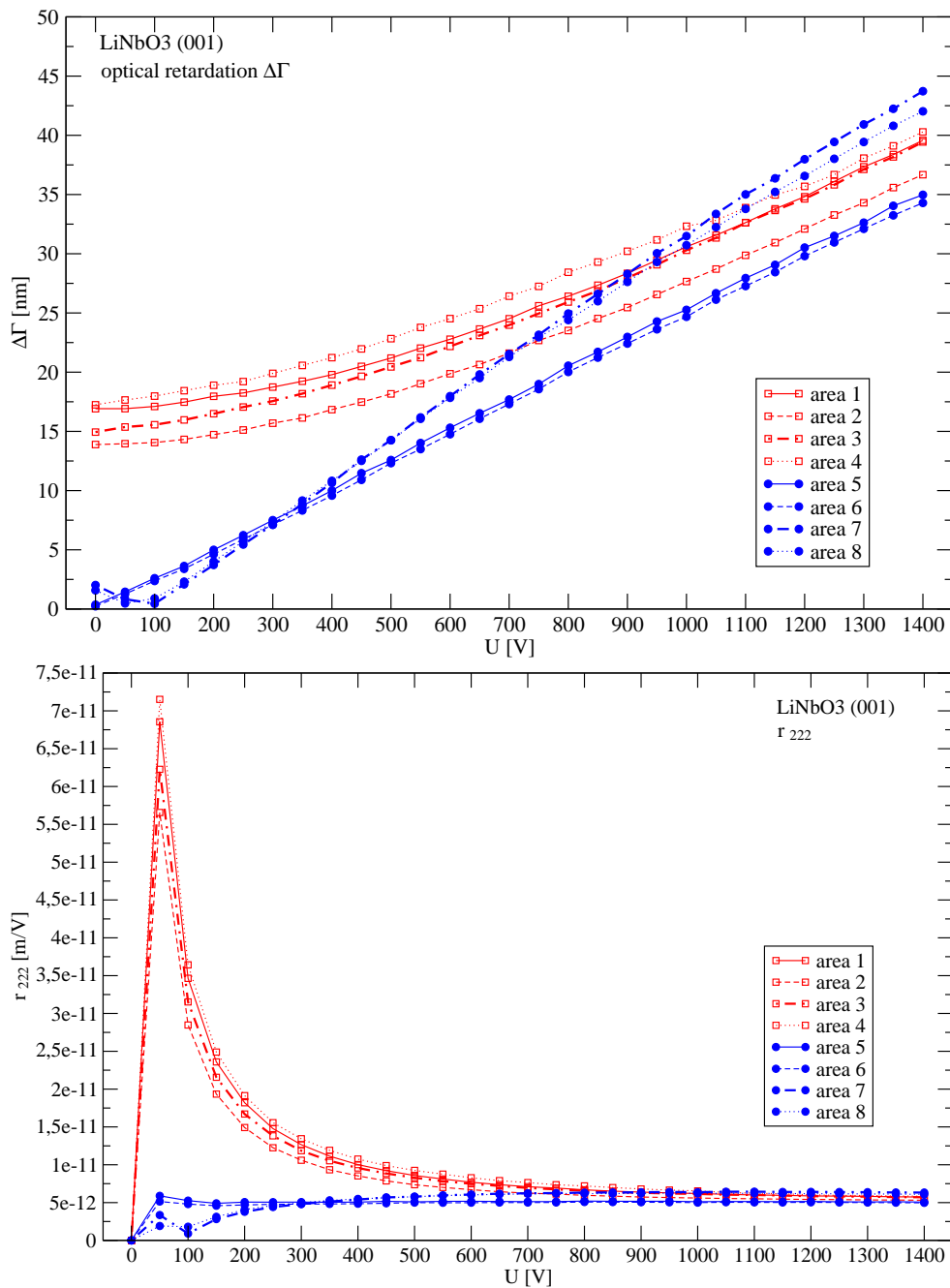


Abbildung B.16: Die Graphen stellen den Verlauf von der optischen Gangunterschiedsänderung  $\Delta\Gamma$  (oben) und des elektrooptischen Koeffizienten  $r_{222}$  (unten) der acht spannungsfreien Bereiche (siehe Abbildung [B.14]) von LiNbO<sub>3</sub> (001)<sup>e</sup> bei 633 nm dar.

# Anhang C

## Programm zur Berechnung der Messgleichungen

```
1 % Berechnung der piezooptischen Messgleichung exakt und in symbolischer Schreibweise.
2 % Matlab Version 12 (Windows)
3 % 09.08.04 KSR
4 % Berechnung der Messgleichung (absoluter Gangunterschied) für die Messung der piezooptischen Koeffizienten an
5 % einem vorgegebenen Präparateschnitt (Parallelepiped !)
6 % -----
7 %%      ** Hinweis, Bei einer Error-Meldung bei der zeta-Berechnung (Ebene Hauptachsentransformation)
8 %%      muss der zeta-Winkel unter Berücksichtigung des Druckes manuell berechnet und an der
9 %%      entsprechenden Stelle im Programm (Zeile 190) eingegeben werden.
10 % -----
11
12 % Gleichungen:
13 % Delta_G = L_i' . (Delta_n_j*)^3 + Delta_L_i' . (n_j* - 1)
14 % Delta_n_j* = -1/2 . (n_j*)^3 . q_(jjkl)* . sigma_(kl)*
15 % Delta_L_i' = L_i' . epsilon_(ii)' = L_i' . s_(iikk)' . sigma_(kk)'
16
17 % q_(jjkl)* = gamma_(jm).gamma_(jn).gamma_(kr).gamma_(ls).q_(mhrs)
18 % s_(iikk)' = alpha_(il).alpha_(im).alpha_(kn).alpha_(ko).s_(lmmo)
19 % sigma_(ij)* = beta_(ik).beta_(jk).sigma_(kk)'
20
21 % Koordinatensysteme:
22 % e = e      = kristallphysikalisches HA-System
23 % e' = es    = Präparatesystem
24 % e* = estern = HA der Schnittellipse (Präparateschnitt)
25 % e^o = eo   = Hauptachsensystem der Indikatrix
26
27 % =====
28
29 % TEIL 1 Eingaben
30 % k|{e_i'} ==> Zuordnung i', Festlegung L_i' der Messgleichung, Delta_L_i'
31 % sigma|{e_i'} ==> Zuordnung sigma_i' der Messgleichung
32 % P|{e_j*} ==> Zuordnung j*, Festlegung n_j*, Delta_n_j*, der Messgleichung
33 % n_i^o ==> Zur Berechnung a_ij^o, geht ein in Messgleichung (zuerst symbolisch, später numerisch)
34
35 % Matrix alpha_ij: Präparatesystem= alpha * Kristallphys.System
36 % Auslöschungswinkel psi für Matrix chi (Indikatrixsystem = chi_ij * Kristallphys.System)
37
38 % Kristallphysikalische Hauptsystem
39 e1=[1; 0; 0];e2=[0; 1; 0];e3=[0; 0; 1];
40
41 % Präparatesystem (HA)
42 es1=[1; 0; 0];es2=[0; 1; 0];es3=[0; 0; 1];
43
44 % Schnittellipsensystem (des Präparats)
45 estern1=[1; 0; 0];estern2=[0; 1; 0];estern3=[0; 0; 1];
46
47 % EINGABEFENSTER: #####
```

```

48 % EINGABEFENSTER: #####
49
50 % Nummer der Messgleichung EINGEBEN:
51 Gleichung=16; % Gleichungsnummer
52 sprintf('Messgleichung %d', Gleichung)
53
54 % Brechwerte eingeben und Literaturangabe der Quelle:
55 disp('Hauptbrechwerte von xxx bei 633 nm (Literaturverweis):')
56
57 no1=1.48826 %%
58 no2=1.45321 %%
59 no3=1.53245 %%
60
61
62 % Matrix alpha_ij (Orientierung Präparat zum Kristallphys. HA-System)- Berechnung exakt: (EINGEBEN)
63 disp('Auslöschungswinkel:')
64 psi= 0 % Auslöschungswinkel [°] (e3 zu eo3), geht ein in Matrix chi (R||e2),
65 % ausgenommen monoklin, triklin: psi = 0 eingeben. Bei triklin entsprechende zusätzliche
66 % Winkel eingeben
67
68 psi=sym(pi/180*psi); % Umrechnung Winkel psi in Bogenmaß
69
70
71 phi_grad= 45 % Winkel [°] eingeben für Matrix alpha
72 phi=sym(pi/180*phi_grad); % Umrechnung Winkel phi in Bogenmaß
73
74 %% hier die entsprechende Matrix alpha bzw. epsilon auswählen oder neue Matrix eingeben für die
75 %% Transformation: Präparatesystem= alpha * Kristallphys.System
76
77 % epsilon= sym([1, 0, 0;0,cos(phi),sin(phi);0,-sin(phi),cos(phi)]) % Drehung e_i' um e_1° % Drehung 45°
78 % epsilon=sym([cos(phi), sin(phi),0;-sin(phi),cos(phi),0;0,0,1]) % Drehung e_i' um e_3° % Drehung 45°
79 % epsilon=sym([cos(phi), 0, -sin(phi);0,1,0;sin(phi),0,cos(phi)]) % Drehung e_i' um e_2° % Drehung 45°
80 %%Gl.89-93 mit phi=91.69, ohne epsilon und ohne alpha=epsilon*chi:
81 %% alpha=sym([cos(phi), 0, -sin(phi);0,1,0;sin(phi),0,cos(phi)]) % Drehung e_i' um e_2° % Drehung 45°
82 % alpha=sym([cos(psi), 0, -sin(psi);0,1,0;sin(psi),0,cos(psi)]) % Präparatesystem||Indikatricesystem
83 % alpha=sym([sqrt(3)/3,sqrt(3)/3,sqrt(3)/3;sqrt(2)/2,-sqrt(2)/2,0;sqrt(6)/6,sqrt(6)/6,-sqrt(6)/3]); % Schnitt
84 % [111]x[1-10]x[11-2]
85 % alpha=sym([1, 0, 0;0,cos(phi),sin(phi);0,-sin(phi),cos(phi)]) % Drehung um e_1
86 % alpha=sym([cos(phi), 0, -sin(phi);0,1,0;sin(phi),0,cos(phi)]) % Drehung um e_2
87 alpha=sym([cos(phi), sin(phi),0;-sin(phi),cos(phi),0;0,0,1]) % Drehung um e_3
88
89
90 chi = sym([cos(psi), 0, -sin(psi);0,1,0;sin(psi),0,cos(psi)]); % Orientierung Indikatricesystem zum Kriphys. System
91 % (Auslöschungswinkel)
92
93 %% hier, wenn epsilon mit aktiviert wurde, dann nächste Zeile aktivieren:
94 % alpha = epsilon*chi;
95
96 % Messanordnung (EINGEBEN):
97 disp('Messanordnung (k||epräparatesystem(=es), sigma|es, P||e_schnittellipsensystem(=estern) ):')
98 k=es3 % Einstrahlrichtung Lichtwelle k || es_i
99 Sigmas=es1 % Druckrichtung auf Kristall sigma || es_j,k
100 Pstern=estern1 % linear polarisierte Lichtwelle || estern_j,k
101
102 %% WICHTIG:
103 % Je nach Punktsymmetriegruppe die Komponenten des s-Tensors (Zeile 340f) und des q-Tensors eingeben (Zeile 448f) !!!!
104
105 % Ende EINGABEFENSTER #####
106 % Ende EINGABEFENSTER #####
107
108 disp('Präparatematrix (Orientierung Präparatesystem zum kristallphys. HA)')
109 % phi % Winkel für Matrix alpha (s.o.)
110 alpha % Matrix alpha_ij (Orientierung Präparat zum Kristallphys. HA-System)
111
112 SYMS Lis real;
113 Lis=Lis % Zuweisung Durchstrahlungsrichtung; (Li||k) (SPÄTER EINGEBEN)
114
115 stellen=20; % vpa Genauigkeit
116 % -----
117

```

```

118 % TEIL 2a Zuweisung und Berechnung der Grundgleichungen und Transformationsmatrizen für zeta-Berechnung
119
120 % Indikatrix, Polarisationsensor ao_ij:
121 ao=sym(zeros(3,3));
122 ao(1,1)=sym(1/(no1^2));ao(2,2)=sym(1/(no2^2));ao(3,3)=sym(1/(no3^2));
123
124
125 % Transformationssysteme:
126 % es = alpha * e (e_i' = alpha_ij . e_j)
127 alpha = alpha;
128
129 % eo = chi * e (e_i^o = chi_ij . e_j)
130 chi = sym([cos(psi), 0, -sin(psi);0,1,0;sin(psi),0,cos(psi)]);
131
132 chiI=inv(chi);
133 chiI=SIMPLIFY(chiI); % Matrix vereinfachen
134
135 for mm=1:3;
136     for nn=1:3;
137         asum=0;
138             for m=1:3;
139                 for n=1:3;
140                     ahelp=chiI(mm,m)*chiI(nn,n)*ao(m,n);
141                     asum=ahelp+asum;
142                 end;
143             end;
144             a(mm,nn)=asum;
145         end;
146     end;
147 a;
148
149
150
151 %a=chiI*ao*chiI' % Polarisationsensor a_ij im Kristallphys. HA-System
152
153 % es= ksi* eo (e_i' = ksi_ij . e_j^o); mit ksi = alpha * chiI
154 ksi = alpha*chiI;
155
156 for mm=1:3;
157     for nn=1:3;
158         assum=0;
159             for m=1:3;
160                 for n=1:3;
161                     ashelp=ksi(mm,m)*ksi(nn,n)*ao(m,n);
162                     assum=ashelp+assum;
163                 end;
164             end;
165             as(mm,nn)=assum;
166         end;
167     end;
168 as;
169
170
171
172
173 % estern = beta * es (e_i* = beta . e_j')
174 % zeta (Auslöschungswinkel (es zu estern) Schnittellipse zu Präparatesystem)
175     j=1;
176     l=1;
177     if k== es1 j=2; l=3;
178     elseif k== es2 j=3; l=1;
179     else j=1; l=2;
180     end
181
182 %           j
183 %           l
184 %
185
186 %.....Hinweis.....
187 %Pockels (32"),S.68, Lösungen für zeta-Bestimmung....anfang:

```

```

188         %sin_zaeher=as(j,l)
189         %sin_nenner=((as(j,j)-as(1,1))^2+4*as(j,l)^2)^(1/2)
190         %sinussenlebenenner = sym((as(j,j)-as(1,1))^2+4*as(j,l)^2)^(1/2));
191         %Pockels: sym(1/2*asin(2*as(j,l)/((as(j,j)-as(1,1))^2+4*as(j,l)^2)^(1/2)))
192         %%...ende.....
193
194     % zeta =      ,(disp:'Zeta manuel eingegeben') %% Bei Errormeldung hier zeta manuel eingeben und
195                 %% Zeile aktivieren.
196     zeta = sym(1/2*atan(2*as(j,l)/(as(j,j)-as(1,1))));
197     if 2*as(j,l)==0 & (as(j,j)-as(1,1))==0 ; zeta=NaN, disp('tan0/0=zeta ;!!!!!! ACHTUNG ERROR!!!!');
198     elseif as(j,l)==0; zeta=zeta, disp('zeta=1/2 tan 0°');
199     elseif (as(j,j)-as(1,1))==0; zeta=45.00, disp('zeta=1/2 tan 90° ACHTUNG zeta kontrollieren!!!!');
200     else zeta=simplify(zeta*180/pi);
201     end
202
203     disp(' zeta= Winkel zwischen Präparate- und Schnittellipsensystem')
204     zeta=vpa(zeta,4) %% nur sinnvoll, wenn zeta=Winkel ergibt. mit no_i nicht sinnvoll!!!
205                 %% Dann hier lieber zeta-Eingabe
206     zeta=numeric(zeta); %% Tricky!! Für if-Zuweisung UND für exakte Berechnung unten!
207
208     % Zuweisung zeta= positiver Winkel UND in Richtung mathematischem Sinn (gegen Uhr) definiert,
209     if zeta<(-10); zeta=vpa(zeta,4);
210     elseif zeta<0; zeta=vpa(zeta,3);
211     end
212     zeta=numeric(zeta)
213     zeta;
214
215     if zeta<0; zeta=zeta+90, disp('Komplementärwinkel, da 0<= 2zeta <180°');
216     else zeta = zeta;
217     end
218
219
220     if zeta<10; zeta=vpa(zeta,3);
221     end
222     zeta=numeric(zeta)
223     %zeta
224
225 %%-----
226 % TEIL 2b Zuweisung und Berechnung der Grundgleichungen und Transformationsmatrizen für symbolische Berechnung
227 % der Messgleichung
228
229     SYMS no_1 no_2 no_3 real;
230     no1=no_1; no2=no_2; no3=no_3;
231
232     % Indikatrix, Polarisationsstensor ao_ij:
233     ao=sym(zeros(3,3));
234     ao(1,1)=1/(no1^2);ao(2,2)=1/(no2^2);ao(3,3)=1/(no3^2)
235
236     % Transformationssysteme:
237     % es = alpha * e (e_i' = alpha_ij . e_j)
238     alpha = alpha;
239
240     % eo = chi * e (e_i° = chi_ij . e_j)
241     chi = sym([cos(psi), 0, -sin(psi);0,1,0;sin(psi),0,cos(psi)])
242
243     chiI=inv(chi);
244     chiI=SIMPLIFY(chiI) % Matrix vereinfachen
245
246     for mm=1:3;
247         for nn=1:3;
248             asum=0;
249             for m=1:3;
250                 for n=1:3;
251                     ahelp=chiI(mm,m)*chiI(nn,n)*ao(m,n);
252                     asum=ahelp+asum;
253                 end;
254             end;
255             a(mm,nn)=asum;
256         end;
257     end;

```



```

258     a
259
260
261
262     % a=chiI*ao*chiI' % Polarisationsstensor a_ij im Kristallphys. HA-System
263
264     % es= ksi* eo (e_i' = ksi_ij . e_j^o); mit ksi = alpha * chiI
265     ksi = alpha*chiI;
266
267     for mm=1:3;
268         for nn=1:3;
269             assum=0;
270                 for m=1:3;
271                     for n=1:3;
272                         ashelp=ksi(mm,m)*ksi(nn,n)*ao(m,n);
273                         assum=ashelp+assum;
274                     end;
275                 end;
276             as(mm,nn)=assum;
277         end;
278     end;
279     as
280
281 %% Ende der Wdh von Teil 2a.-----
282 %% Ab hier weitere symbolische Berechnung der Messgleichung
283
284     zeta=sym(zeta);
285     zeta=sym(pi/180*zeta);
286
287     if k== es1 beta=sym([1, 0, 0;0,cos(zeta),sin(zeta);0,-sin(zeta),cos(zeta)]);
288     elseif k== es2 beta=sym([cos(zeta), 0, -sin(zeta);0,1,0;sin(zeta),0,cos(zeta)]);
289     else beta = sym([cos(zeta), sin(zeta),0;-sin(zeta),cos(zeta),0;0,0,1]);
290     end
291     beta % der Schnitt-Ebene senkrecht zur Einstrahlrichtung k.
292
293 % gamma Matrix: Schnittellipsensystem orientiert zum kristallphysikalischen System (e_m* = gamma_mk . e_k)
294 gamma = beta*alpha
295
296
297     for mm=1:3;
298         for nn=1:3;
299             asternsum=0;
300                 for m=1:3;
301                     for n=1:3;
302                         asternhelp=gamma(mm,m)*gamma(nn,n)*a(m,n);
303                         asternsum=asternhelp+asternsum;
304                     end;
305                 end;
306             astern(mm,nn)=asternsum;
307         end;
308     end;
309     astern %%astern anzeigen lassen
310
311
312 % Druck sigmas
313 SYMS sigmas11 sigmas22 sigmas33
314 sigmas=( [sigmas11 0 0;0 0 0; 0 0 0] );
315 if Sigmas==es1 sigmas(1,1)=sigmas11;
316 elseif Sigmas==es2 sigmas(2,2)=sigmas22; sigmas(1,1)=0;
317 else sigmas(3,3)=sigmas33; sigmas(1,1)=0;
318 end
319 sigmas
320
321     for mm=1:3;
322         for nn=1:3;
323             sigmasternsum=0;
324                 for m=1:3;
325                     for n=1:3;
326                         sigmasternhelp=beta(mm,m)*beta(nn,m)*sigmas(m,n);
327                         sigmasternsum=sigmasternhelp+sigmasternsum;

```

```

328         end;
329         end;
330         sigmastern(mm,nn)=sigmasternsum;
331     end;
332 end;
333 sigmastern
334
335
336
337 %% -----
338
339 % TEIL 3 Messgleichung berechnen
340
341 % elastischer Anteil
342 % %      s-Tensor PG 2
343 SYMS s1111 s1122 s1133 s1131 s2222 s2233 s2231 s3333 s3331 s2323 s2312 s3131 s1212 real;
344 s_ijkl=( [s1111 0 0 ; 0 0 0 ; 0 0 0 ] );
345 s=cat(4,s_ijkl);
346 % Zuordnung der Tensorkoeffizienten zu den Tensormatrixfeldern:
347 s(1,1,1,1)=s1111;
348 s(2,2,2,2)=s2222;
349 s(3,3,3,3)=s3333;
350 s(1,1,2,2)=s1122; % 2x
351 s(2,2,1,1)=s1122; %==s2211
352 s(1,1,3,3)=s1133; % 2x
353 s(3,3,1,1)=s1133; %==s3311
354 s(2,2,3,3)=s2233; % 2x
355 s(3,3,2,2)=s2233; %==s3322
356 s(3,1,3,1)=s3131; % 4x
357 s(3,1,1,3)=s3131; %=s3113
358 s(1,3,1,3)=s3131; %=s1313
359 s(1,3,3,1)=s3131; %=s1331
360 s(1,2,1,2)=s1212; % 4x
361 s(1,2,2,1)=s1212; %=s1221
362 s(2,1,2,1)=s1212; %=s2121
363 s(2,1,1,2)=s1212; %=s2112
364 s(2,3,2,3)=s2323; % 4x
365 s(3,2,2,3)=s2323; %=s3223
366 s(3,2,3,2)=s2323; %=s3232
367 s(2,3,3,2)=s2323; %=s2332
368 s(1,1,3,1)=s1131; % 4x
369 s(1,1,1,3)=s1131; %==s1113
370 s(3,1,1,1)=s1131; %==s3111
371 s(1,3,1,1)=s1131; %==s1311
372 s(2,2,3,1)=s2231; % 4x
373 s(2,2,1,3)=s2231; %=s2213
374 s(3,1,2,2)=s2231; %=s3122
375 s(1,3,2,2)=s2231; %=s1322
376 s(3,3,3,1)=s3331; % 4x
377 s(3,3,1,3)=s3331; %=s3313
378 s(3,1,3,3)=s3331; %=s3133
379 s(1,3,3,3)=s3331; %=s1333
380 s(2,3,1,2)=s2312; % 8x
381 s(1,2,2,3)=s2312; %=s1223
382 s(3,2,2,1)=s2312; %=s3221
383 s(3,2,1,2)=s2312; %=s3212
384 s(2,3,2,1)=s2312; %=s2321
385 s(2,1,2,3)=s2312; %=s2123
386 s(1,2,3,2)=s2312; %=s1232
387 s(2,1,3,2)=s2312; %=s2132
388
389 s % Ausgabe des Tensors s_ijkl
390
391 % Tensortransformation: s_ijkl'=alpha_im.alpha_jn.alpha_kr.alpha_ls.s_mnrs
392 % mit ss=s_ijkl' und s=s_mnrs
393 for kkk=1:3;
394     for lll=1:3;
395         for mmm=1:3;
396             for nnn=1:3;
397                 ssum=0;

```

```

398
399         for kk=1:3;
400             for ll=1:3;
401                 for mm=1:3;
402                     for nn=1:3;
403                         shelp=alpha(kkk,kk)*alpha(lll,ll)*alpha(mmm,mm)*alpha(nnn,nn)*s(kk,ll,mm,nn);
404                         ssum=shelp+ssum;
405                     end;
406                 end;
407             end;
408         end;
409         ss(kkk,lll,mmm,nnn)=ssum;
410     end;
411 end;
412 end;
413 end;
414 ss; % Ausgabe sstern
415
416
417 % % piezooptischer Anteil PG 2 !!!
418 SYMS q1111 q1122 q1133 q1131 q2211 q2222 q2233 q2231 q3311 q3322 q3333 q3331 q2323 q2312 q3111 q3122 q3122 q3133 q3131 q1223 q1211
419 q_ijkl=( [q1111 0 0 ; 0 0 0 ; 0 0 0 ] );
420 q=cat(4,q_ijkl);
421 % Zuordnung der Tensorkoeffizienten zu den Tensormatrixfeldern:
422 q(1,1,1,1)=q1111;
423 q(1,1,2,2)=q1122;
424 q(1,1,3,3)=q1133;
425 q(1,1,3,1)=q1131; % 2x
426 q(1,1,1,3)=q1131; %=q1113
427 q(2,2,2,2)=q2222;
428 q(3,3,3,3)=q3333;
429 q(2,2,1,1)=q2211;
430 q(2,2,3,3)=q2233;
431 q(2,2,3,1)=q2231; % 2x
432 q(2,2,1,3)=q2231; %=q2213
433 q(3,3,1,1)=q3311;
434 q(3,3,2,2)=q3322;
435 q(3,3,3,1)=q3331; % 2x
436 q(3,3,1,3)=q3331; %=q3313
437 q(2,3,2,3)=q2323; % 4x
438 q(3,2,2,3)=q2323; %=q3223
439 q(3,2,3,2)=q2323; %=q3232
440 q(2,3,3,2)=q2323; %=q2332
441 q(2,3,1,2)=q2312; % 4x
442 q(3,2,2,1)=q2312; %=q3221
443 q(3,2,1,2)=q2312; %=q3212
444 q(2,3,2,1)=q2312; %=q2321
445 q(3,1,1,1)=q3111; %2x
446 q(1,3,1,1)=q3111; %=q1311
447 q(3,1,2,2)=q3122; % 2x
448 q(1,3,2,2)=q3122; %=q1322
449 q(3,1,3,3)=q3133; % 2x
450 q(1,3,3,3)=q3133; %=q1333
451 q(3,1,3,1)=q3131; % 4x
452 q(3,1,1,3)=q3131; %=q3113
453 q(1,3,1,3)=q3131; %=q1313
454 q(1,3,3,1)=q3131; %=q1331
455 q(1,2,2,3)=q1223; % 4x
456 q(1,2,3,2)=q1223; %=q1232
457 q(2,1,3,2)=q1223; %=q2132
458 q(2,1,2,3)=q1223; %=q2123
459 q(1,2,1,2)=q1212; % 4x
460 q(1,2,2,1)=q1212; %=q1221
461 q(2,1,2,1)=q1212; %=q2121
462 q(2,1,1,2)=q1212; %=q2112
463 q; % Ausgabe des Tensors q_ijkl
464
465 % Tensortransformation: q_ijkl*=gamma_im.gamma_jn.gamma_kr.gamma_ls.q_mnrs
466 % mit qstern=q_ijkl* und q=q_mnrs
467 for kkk=1:3;

```

```

468     for lll=1:3;
469         for mmm=1:3;
470             for nnn=1:3;
471                 qsum=0;
472
473                 for kk=1:3;
474                     for ll=1:3;
475                         for mm=1:3;
476                             for nn=1:3;
477                                 qhelp=gamma(kkk, kk)*gamma(lll, ll)*gamma(mmm, mm)*gamma(nnn, nn)*q(kk, ll, mm, nn);
478                                 qsum=qhelp+qsum;
479                             end;
480                         end;
481                     end;
482                 end;
483                 qstern(kkk, lll, mmm, nnn)=qsum;
484             end;
485         end;
486     end;
487 end;
488 %   qstern % Ausgabe qstern
489 %-----
490 % Tensortransformation: q_ijkl'=alpha_im.alpha_jn.alpha_kr.alpha_ls.q_mmrs
491 % mit qs=q_ijkl' und q=q_mmrs
492 for kkk=1:3;
493     for lll=1:3;
494         for mmm=1:3;
495             for nnn=1:3;
496                 qssum=0;
497
498                 for kk=1:3;
499                     for ll=1:3;
500                         for mm=1:3;
501                             for nn=1:3;
502                                 qhelps=alpha(kkk, kk)*alpha(lll, ll)*alpha(mmm, mm)*alpha(nnn, nn)*q(kk, ll, mm, nn);
503                                 qssum=qhelps+qssum;
504                             end;
505                         end;
506                     end;
507                 end;
508                 qs(kkk, lll, mmm, nnn)=qssum;
509             end;
510         end;
511     end;
512 end;
513 %   qs % Ausgabe qstrich
514 %-----
515 %
516 % Gangunterschied
517 SYMS Delta_G real;
518 Delta_G= Delta_G;
519
520 % Durchstrahlungslänge
521 Laenges=Lis;
522
523 % Brechwerte nstern - gleiche Indizes wie Pstern:
524 % SYMS nstern1 nstern2 nstern3
525 nstern1=sqrt(1/astern(1,1)); nstern2=sqrt(1/astern(2,2)); nstern3=sqrt(1/astern(3,3));
526
527
528     j=0;
529     if Pstern== estern1 j=1; nstern=nstern1;
530     elseif Pstern== estern2 j=2; nstern=nstern2;
531     else j=3; nstern=nstern3;
532     end
533     nstern;
534     j;
535     nstern=vpa(nstern, stellen)
536
537 %-----

```

```

538 %
539 % Delta_G = L_i' . (Delta_n_j*)^3 + Delta_L_i' . (n_j* - 1)
540 % Delta_n_j* = -1/2 . (n_j*)^3 . q_(jjkl)* . sigma_(kl)*
541 % Delta_L_i' = L_i' . epsilon_(ii)' = L_i' . s_(iikk)' . sigma_(kk)'
542
543 % -----
544
545 % Delta_n_j* = -1/2 . (n_j*)^3 . q_(jjkl)* . sigma_(kl)*
546 % Tensor-Multiplikation q_jjkl* mit sigma_kl* = q_sigma_stern
547   qsternjjklsum=0;
548   for j=j;
549
550     for m=1:3;
551       for n=1:3;
552         qsternjjkl_help=qstern(j,j,m,n)*sigmastern(m,n);
553         qsternjjklsum= qsternjjkl_help+qsternjjklsum;
554       end;
555     end;
556     q_sigma_stern(j,j,m,n)=qsternjjklsum;
557   end;
558
559
560
561   q_sigma_stern(j,j,m,n);           % Kontrollausgabe mit sin und cos....
562
563   Delta_nstern= -1/2* nstern^3* q_sigma_stern(j,j,m,n);
564
565   Delta_nstern=expand(Delta_nstern); % Ausmultiplikation; Das Ergebnis wird in Delta_G verwendet!
566   Delta_nstern=vpa(Delta_nstern,stellen)
567
568 % -----
569
570 % Delta_L_i' = L_i' . epsilon_(ii)' = L_i' . s_(iikk)' . sigma_(kk)'
571
572   h=0;
573   if k== es1 h=1;
574   elseif k== es2 h=2;
575   else h=3;
576   end
577   h;
578
579
580
581
582 % Tensor-Multiplikation q_jjkl* mit sigma_kl* = q_sigma_stern
583   ssiiklsum=0;
584   for h=h;
585     for m=1:3;
586       % for l=1:3;
587         ssiikl_help=ss(h,h,m,m)*sigmas(m,m);
588         ssiiklsum= ssiikl_help+ssiiklsum;
589         ss_sigmas(h,h,m,m)=ssiiklsum;
590       % end;
591     end;
592   end;
593
594   Delta_Laenges= Laenges * ss_sigmas(h,h,m,m);
595   Delta_Laenges=vpa(Delta_Laenges,stellen)
596
597 % =====
598
599 % Delta_G = L_i' . Delta_n_j* + Delta_L_i' . (n_j* - 1)
600   disp('Messgleichung:')
601
602   Delta_G= Laenges * Delta_nstern + Delta_Laenges * (nstern - 1);
603   Delta_G=vpa(Delta_G,6)
604
605 % =====
606 % Tabelle erstellen zur Auflistung der Messreihen: k,sigmas,P,Delta_G
607 % #####

```

118 ANHANG C. PROGRAMM ZUR BERECHNUNG DER MESSGLEICHUNGEN

```
608 % k,Sigmas,Pstern wird auch im kri.phys. System angeben!!
609 % e_i = alpha^(-1)*e_j'
610 % e_i = gamma^(-1)*e_j*
611 alphaI=inv(alpha);
612 alphaI=numeric(alphaI);
613 gammaI=inv(gamma);
614 gammaI=numeric(gammaI);
615
616 k_e=alphaI*k
617
618 Sigma_e=alphaI*Sigmas
619
620 P_e=gammaI*Pstern
621
622 fid = fopen('Tabelle14m.dat','a');
623 fprintf(fid,'%d %d %d %d ', Gleichung, k_e, Sigma_e , P_e);
624 fprintf(fid,'%s\n',char(Delta_G));
625 fclose(fid);
626
627
628 % #####
629 % =====
630 % =====
```

# Anhang D

## Messgleichungen von $\text{BiB}_3\text{O}_6$

### D.1 Messgleichungen - kristallphysikalisches System

### D.1.1 Präparat im kristallphysikalischen Hauptschnitt

Präparat 1  $[100] \times [010] \times [001]$

Gl.nr.	$\Delta\Gamma$
1	$-1/2 * \text{Lis}/(.470521/\text{no}_3^2 + .529479/\text{no}_1^2)^{(3/2)} * \text{q3333} * \sigma'_{33} + \text{Lis} * \text{s1133} * \sigma'_{33} * (1/ (.470521/\text{no}_3^2 + .529479/\text{no}_1^2)^{(1/2)} - 1.)$
2	$-1/2 * \text{Lis} * (\text{no}_2^2)^{(3/2)} * \text{q2233} * \sigma'_{33} + \text{Lis} * \text{s1133} * \sigma'_{33} * ((\text{no}_2^2)^{(1/2)} - 1.)$
3	$-1/2 * \text{Lis}/(.470521/\text{no}_3^2 + .529479/\text{no}_1^2)^{(3/2)} * \text{q3322} * \sigma'_{22} + \text{Lis} * \text{s1122} * \sigma'_{22} * (1/ (.470521/\text{no}_3^2 + .529479/\text{no}_1^2)^{(1/2)} - 1.)$
4	$-1/2 * \text{Lis} * (\text{no}_2^2)^{(3/2)} * \text{q2222} * \sigma'_{22} + \text{Lis} * \text{s1122} * \sigma'_{22} * ((\text{no}_2^2)^{(1/2)} - 1.)$
5	$\text{Lis} * (-.499130/(1/\text{no}_3^2)^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q3133} - .264739/(1/\text{no}_3^2)^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q1133} - .235261/(1/\text{no}_3^2)^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q3333}) + \text{Lis} * \text{s2233} * \sigma'_{33} * (1.00000/(1/\text{no}_3^2)^{(1/2)} - 1.)$
6	$\text{Lis} * (.499130/(1/\text{no}_1^2)^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q3133} - .264739/(1/\text{no}_1^2)^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q3333} - .235261/(1/\text{no}_1^2)^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q1133}) + \text{Lis} * \text{s2233} * \sigma'_{33} * (1.00000/(1/\text{no}_1^2)^{(1/2)} - 1.)$
7	$\text{Lis} * (-.499130/(1/\text{no}_3^2)^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q3111} - .235261/(1/\text{no}_3^2)^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q3311} - .264739/(1/\text{no}_3^2)^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q1111}) + \text{Lis} * \text{s1122} * \sigma'_{11} * (1.00000/(1/\text{no}_3^2)^{(1/2)} - 1.)$
8	$\text{Lis} * (-.235261/(1/\text{no}_1^2)^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q1111} + .499130/(1/\text{no}_1^2)^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q3111} - .264739/(1/\text{no}_1^2)^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q3311}) + \text{Lis} * \text{s1122} * \sigma'_{11} * (1.00000/(1/\text{no}_1^2)^{(1/2)} - 1.)$
9	$-1/2 * \text{Lis} * (\text{no}_2^2)^{(3/2)} * \text{q2222} * \sigma'_{22} + \text{Lis} * \text{s2233} * \sigma'_{22} * ((\text{no}_2^2)^{(1/2)} - 1.)$
10	$-1/2 * \text{Lis}/(.529479/\text{no}_3^2 + .470521/\text{no}_1^2)^{(3/2)} * \text{q1122} * \sigma'_{22} + \text{Lis} * \text{s2233} * \sigma'_{22} * (1/ (.529479/\text{no}_3^2 + .470521/\text{no}_1^2)^{(1/2)} - 1.)$
11	$-1/2 * \text{Lis} * (\text{no}_2^2)^{(3/2)} * \text{q2211} * \sigma'_{11} + \text{Lis} * \text{s1133} * \sigma'_{11} * ((\text{no}_2^2)^{(1/2)} - 1.)$
12	$-1/2 * \text{Lis}/(.529479/\text{no}_3^2 + .470521/\text{no}_1^2)^{(3/2)} * \text{q1111} * \sigma'_{11} + \text{Lis} * \text{s1133} * \sigma'_{11} * (1/ (.529479/\text{no}_3^2 + .470521/\text{no}_1^2)^{(1/2)} - 1.)$



## D.1.2 Präparate im 45°-Schnitt

Präparat 2A  $[100] \times [011] \times [0\bar{1}1]$ 

Gl.nr.	$\Delta\Gamma$
13	$\text{Lis} * (-.2500 * (\text{no}_2^2)^{(3/2)} * \text{q2222} * \sigma'_{22} - .2500 * (\text{no}_2^2)^{(3/2)} * \text{q2233} * \sigma'_{22}) + \text{Lis} * (.5000 * \text{s1133} + .5000 * \text{s1122}) * \sigma'_{22} * ((\text{no}_2^2)^{(1/2)} - 1.)$
14	$\text{Lis} * (-.2500 / (.4705 / \text{no}_3^2 + .5295 / \text{no}_1^2)^{(3/2)} * \text{q3322} * \sigma'_{22} - .2500 / (.4705 / \text{no}_3^2 + .5295 / \text{no}_1^2)^{(3/2)} * \text{q3333} * \sigma'_{22}) +$ $+ \text{Lis} * (.5000 * \text{s1133} + .5000 * \text{s1122}) * \sigma'_{22} * (1 / (.4705 / \text{no}_3^2 + .5295 / \text{no}_1^2)^{(1/2)} - 1.)$
15	$\text{Lis} * (-.2500 / (.4705 / \text{no}_3^2 + .5295 / \text{no}_1^2)^{(3/2)} * \text{q3322} * \sigma'_{33} - .2500 / (.4705 / \text{no}_3^2 + .5295 / \text{no}_1^2)^{(3/2)} * \text{q3333} * \sigma'_{33}) +$ $+ \text{Lis} * (.5000 * \text{s1133} + .5000 * \text{s1122}) * \sigma'_{33} * (1 / (.4705 / \text{no}_3^2 + .5295 / \text{no}_1^2)^{(1/2)} - 1.)$
16	$\text{Lis} * (-.2500 * (\text{no}_2^2)^{(3/2)} * \text{q2222} * \sigma'_{33} - .2500 * (\text{no}_2^2)^{(3/2)} * \text{q2233} * \sigma'_{33}) + \text{Lis} * (.5000 * \text{s1133} + .5000 * \text{s1122}) * \sigma'_{33} * ((\text{no}_2^2)^{(1/2)} - 1.)$
17	$\text{Lis} * (-.7221\text{e} - 1 * (1 / (.1246 / \text{no}_3^2 + .7310 / \text{no}_1^2 + .1444 / \text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q3311} +$ $+ .3205 * (1 / (.1246 / \text{no}_3^2 + .7310 / \text{no}_1^2 + .1444 / \text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q3111} -$ $-.7221\text{e} - 1 * (1 / (.1246 / \text{no}_3^2 + .7310 / \text{no}_1^2 + .1444 / \text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q2211} -$ $-.3556 * (1 / (.1246 / \text{no}_3^2 + .7310 / \text{no}_1^2 + .1444 / \text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q1111}) +$ $+ \text{Lis} * (.5000 * \text{s1133} + .5000 * \text{s1122}) * \sigma'_{11} * ((1 / (.1246 / \text{no}_3^2 + .7310 / \text{no}_1^2 + .1444 / \text{no}_2^2))^{(1/2)} - 1.)$
18	$\text{Lis} * (-.1444 * (1 / (.6402 / \text{no}_3^2 + .4256\text{e} - 2 / \text{no}_1^2 + .3556 / \text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q1111} -$ $-.1778 * (1 / (.6402 / \text{no}_3^2 + .4256\text{e} - 2 / \text{no}_1^2 + .3556 / \text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q3311} -$ $-.1778 * (1 / (.6402 / \text{no}_3^2 + .4256\text{e} - 2 / \text{no}_1^2 + .3556 / \text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q2211} -$ $-.3205 * (1 / (.6402 / \text{no}_3^2 + .4256\text{e} - 2 / \text{no}_1^2 + .3556 / \text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q3111}) +$ $+ \text{Lis} * (.5000 * \text{s1133} + .5000 * \text{s1122}) * \sigma'_{11} * ((1 / (.6402 / \text{no}_3^2 + .4256\text{e} - 2 / \text{no}_1^2 + .3556 / \text{no}_2^2))^{(1/2)} - 1.)$
19	$\text{Lis} * (-.1444 * (1 / (.1246 / \text{no}_3^2 + .7310 / \text{no}_1^2 + .1444 / \text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q2323} -$ $-.3611\text{e} - 1 * (1 / (.1246 / \text{no}_3^2 + .7310 / \text{no}_1^2 + .1444 / \text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q2233} -$ $-.3611\text{e} - 1 * (1 / (.1246 / \text{no}_3^2 + .7310 / \text{no}_1^2 + .1444 / \text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q3333} -$ $-.3611\text{e} - 1 * (1 / (.1246 / \text{no}_3^2 + .7310 / \text{no}_1^2 + .1444 / \text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q3322} +$ $+ .3205 * (1 / (.1246 / \text{no}_3^2 + .7310 / \text{no}_1^2 + .1444 / \text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q1223} -$ $-.1778 * (1 / (.1246 / \text{no}_3^2 + .7310 / \text{no}_1^2 + .1444 / \text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q1133} -$ $-.1778 * (1 / (.1246 / \text{no}_3^2 + .7310 / \text{no}_1^2 + .1444 / \text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q1122} -$ $-.3611\text{e} - 1 * (1 / (.1246 / \text{no}_3^2 + .7310 / \text{no}_1^2 + .1444 / \text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q2222} +$ $+ .1602 * (1 / (.1246 / \text{no}_3^2 + .7310 / \text{no}_1^2 + .1444 / \text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q3133} +$ $+ .1602 * (1 / (.1246 / \text{no}_3^2 + .7310 / \text{no}_1^2 + .1444 / \text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q3122}) +$ $+ \text{Lis} * (.2500 * \text{s3333} + .5000 * \text{s2233} - 1. * \text{s2323} + .2500 * \text{s2222}) * \sigma'_{33} * ((1 / (.1246 / \text{no}_3^2 + .7310 / \text{no}_1^2 + .1444 / \text{no}_2^2))^{(1/2)} - 1.)$

- 20  $\text{Lis} * (-.8889e - 1 * (1/ (.6402/\text{no}_3^2 + .4256e - 2/\text{no}_1^2 + .3556/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q3333} -$   
 $-.7221e - 1 * (1/ (.6402/\text{no}_3^2 + .4256e - 2/\text{no}_1^2 + .3556/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q1133} -$   
 $-.8889e - 1 * (1/ (.6402/\text{no}_3^2 + .4256e - 2/\text{no}_1^2 + .3556/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q3322} -$   
 $-.8889e - 1 * (1/ (.6402/\text{no}_3^2 + .4256e - 2/\text{no}_1^2 + .3556/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q2222} -$   
 $-.3556 * (1/ (.6402/\text{no}_3^2 + .4256e - 2/\text{no}_1^2 + .3556/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q2323} -$   
 $-.1602 * (1/ (.6402/\text{no}_3^2 + .4256e - 2/\text{no}_1^2 + .3556/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q3122} -$   
 $-.3205 * (1/ (.6402/\text{no}_3^2 + .4256e - 2/\text{no}_1^2 + .3556/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q1223} -$   
 $-.1602 * (1/ (.6402/\text{no}_3^2 + .4256e - 2/\text{no}_1^2 + .3556/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q3133} -$   
 $-.7221e - 1 * (1/ (.6402/\text{no}_3^2 + .4256e - 2/\text{no}_1^2 + .3556/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q1122} -$   
 $-.8889e - 1 * (1/ (.6402/\text{no}_3^2 + .4256e - 2/\text{no}_1^2 + .3556/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q2233}) +$   
 $+ \text{Lis} * (.2500 * \text{s3333} + .5000 * \text{s2233} - 1. * \text{s2323} + .2500 * \text{s2222}) * \sigma'_{33} * ((1/ (.6402/\text{no}_3^2 + .4256e - 2/\text{no}_1^2 + .3556/\text{no}_2^2))^{(1/2)} - 1.)$
- 21  $\text{Lis} * (-.3205 * (1/ (.6402/\text{no}_3^2 + .4256e - 2/\text{no}_1^2 + .3556/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q3111} -$   
 $-.1444 * (1/ (.6402/\text{no}_3^2 + .4256e - 2/\text{no}_1^2 + .3556/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q1111} -$   
 $-.1778 * (1/ (.6402/\text{no}_3^2 + .4256e - 2/\text{no}_1^2 + .3556/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q2211} -$   
 $-.1778 * (1/ (.6402/\text{no}_3^2 + .4256e - 2/\text{no}_1^2 + .3556/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q3311}) +$   
 $+ \text{Lis} * (.5000 * \text{s1133} + .5000 * \text{s1122}) * \sigma'_{11} * ((1/ (.6402/\text{no}_3^2 + .4256e - 2/\text{no}_1^2 + .3556/\text{no}_2^2))^{(1/2)} - 1.)$
- 22  $\text{Lis} * (-.3556 * (1/ (.1246/\text{no}_3^2 + .7310/\text{no}_1^2 + .1444/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q1111} -$   
 $-.7221e - 1 * (1/ (.1246/\text{no}_3^2 + .7310/\text{no}_1^2 + .1444/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q3311} -$   
 $-.7221e - 1 * (1/ (.1246/\text{no}_3^2 + .7310/\text{no}_1^2 + .1444/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q2211} +$   
 $+.3205 * (1/ (.1246/\text{no}_3^2 + .7310/\text{no}_1^2 + .1444/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q3111}) +$   
 $+ \text{Lis} * (.5000 * \text{s1133} + .5000 * \text{s1122}) * \sigma'_{11} * ((1/ (.1246/\text{no}_3^2 + .7310/\text{no}_1^2 + .1444/\text{no}_2^2))^{(1/2)} - 1.)$
- 23  $\text{Lis} * (-.8889e - 1 * (1/ (.6402/\text{no}_3^2 + .4256e - 2/\text{no}_1^2 + .3556/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{22} * \text{q3333} -$   
 $-.8889e - 1 * (1/ (.6402/\text{no}_3^2 + .4256e - 2/\text{no}_1^2 + .3556/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{22} * \text{q2222} -$   
 $-.3205 * (1/ (.6402/\text{no}_3^2 + .4256e - 2/\text{no}_1^2 + .3556/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{22} * \text{q1223} -$   
 $-.7221e - 1 * (1/ (.6402/\text{no}_3^2 + .4256e - 2/\text{no}_1^2 + .3556/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{22} * \text{q1133} -$   
 $-.8889e - 1 * (1/ (.6402/\text{no}_3^2 + .4256e - 2/\text{no}_1^2 + .3556/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{22} * \text{q3322} -$   
 $-.1602 * (1/ (.6402/\text{no}_3^2 + .4256e - 2/\text{no}_1^2 + .3556/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{22} * \text{q3122} -$   
 $-.8889e - 1 * (1/ (.6402/\text{no}_3^2 + .4256e - 2/\text{no}_1^2 + .3556/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{22} * \text{q2233} -$   
 $-.7221e - 1 * (1/ (.6402/\text{no}_3^2 + .4256e - 2/\text{no}_1^2 + .3556/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{22} * \text{q1122} -$   
 $-.1602 * (1/ (.6402/\text{no}_3^2 + .4256e - 2/\text{no}_1^2 + .3556/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{22} * \text{q3133} -$   
 $-.3556 * (1/ (.6402/\text{no}_3^2 + .4256e - 2/\text{no}_1^2 + .3556/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{22} * \text{q2323}) +$   
 $+ \text{Lis} * (.2500 * \text{s3333} + .5000 * \text{s2233} - 1. * \text{s2323} + .2500 * \text{s2222}) * \sigma'_{22} * ((1/ (.6402/\text{no}_3^2 + .4256e - 2/\text{no}_1^2 + .3556/\text{no}_2^2))^{(1/2)} - 1.)$

$$\begin{aligned}
24 \quad & \text{Lis} * (-.361061e - 1 * (1/ (.124571/\text{no}_3^2 + .731004/\text{no}_1^2 + .144425/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{22} * \text{q3333} - \\
& -.177788 * (1/ (.124571/\text{no}_3^2 + .731004/\text{no}_1^2 + .144425/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{22} * \text{q1122} + \\
& +.160240 * (1/ (.124571/\text{no}_3^2 + .731004/\text{no}_1^2 + .144425/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{22} * \text{q3133} + \\
& +.160240 * (1/ (.124571/\text{no}_3^2 + .731004/\text{no}_1^2 + .144425/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{22} * \text{q3122} + \\
& +.320480 * (1/ (.124571/\text{no}_3^2 + .731004/\text{no}_1^2 + .144425/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{22} * \text{q1223} - \\
& -.361061e - 1 * (1/ (.124571/\text{no}_3^2 + .731004/\text{no}_1^2 + .144425/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{22} * \text{q3322} - \\
& -.144425 * (1/ (.124571/\text{no}_3^2 + .731004/\text{no}_1^2 + .144425/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{22} * \text{q2323} - \\
& -.361061e - 1 * (1/ (.124571/\text{no}_3^2 + .731004/\text{no}_1^2 + .144425/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{22} * \text{q2233} - \\
& -.361061e - 1 * (1/ (.124571/\text{no}_3^2 + .731004/\text{no}_1^2 + .144425/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{22} * \text{q2222} - \\
& -.177788 * (1/ (.124571/\text{no}_3^2 + .731004/\text{no}_1^2 + .144425/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{22} * \text{q1133}) + \\
& + \text{Lis} * (.250000 * \text{s3333} + .500000 * \text{s2233} - 1. * \text{s2323} + .250000 * \text{s2222}) * \sigma'_{22} * ((1/ (.124571/\text{no}_3^2 + .731004/\text{no}_1^2 + .144425/\text{no}_2^2))^{(1/2)} - 1.)
\end{aligned}$$


---

- 25  $-1/2 * \text{Lis} * (\text{no}_2^2)^{(3/2)} * \text{q2222} * \sigma'_{22} +$   
 $+ \text{Lis} * (.500000 * \text{s2233} - 1. * \text{s2231} + .500000 * \text{s1122}) * \sigma'_{22} * ((\text{no}_2^2)^{(1/2)} - 1.)$
- 26  $\text{Lis} * (-.250000 * (1/ (.999130/\text{no}_3^2 + .869766e - 3/\text{no}_1^2))^{(3/2)} * \sigma'_{22} * \text{q3322} -$   
 $-.500000 * (1/ (.999130/\text{no}_3^2 + .869766e - 3/\text{no}_1^2))^{(3/2)} * \sigma'_{22} * \text{q3122} -$   
 $-.250000 * (1/ (.999130/\text{no}_3^2 + .869766e - 3/\text{no}_1^2))^{(3/2)} * \sigma'_{22} * \text{q1122}) +$   
 $+ \text{Lis} * (.500000 * \text{s2233} - 1. * \text{s2231} + .500000 * \text{s1122}) * \sigma'_{22} * ((1/ (.999130/\text{no}_3^2 + .869766e - 3/\text{no}_1^2))^{(1/2)} - 1.)$
- 27  $\text{Lis} * (-.250000 * (\text{no}_2^2)^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q2233} - .500000 * (\text{no}_2^2)^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q2231} -$   
 $-.250000 * (\text{no}_2^2)^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q2211}) + \text{Lis} * (.250000 * \text{s3333} + .500000 * \text{s1133} - 1. * \text{s3131} + .250000 * \text{s1111}) * \sigma'_{33} * ((\text{no}_2^2)^{(1/2)} - 1.)$
- 28  $\text{Lis} * (-.125000 * (1/ (.999130/\text{no}_3^2 + .869766e - 3/\text{no}_1^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q3333} -$   
 $-.250000 * (1/ (.999130/\text{no}_3^2 + .869766e - 3/\text{no}_1^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q3331} -$   
 $-.125000 * (1/ (.999130/\text{no}_3^2 + .869766e - 3/\text{no}_1^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q3311} -$   
 $-.250000 * (1/ (.999130/\text{no}_3^2 + .869766e - 3/\text{no}_1^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q3133} -$   
 $-.500000 * (1/ (.999130/\text{no}_3^2 + .869766e - 3/\text{no}_1^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q3131} -$   
 $-.250000 * (1/ (.999130/\text{no}_3^2 + .869766e - 3/\text{no}_1^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q3111} -$   
 $-.125000 * (1/ (.999130/\text{no}_3^2 + .869766e - 3/\text{no}_1^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q1133} -$   
 $-.250000 * (1/ (.999130/\text{no}_3^2 + .869766e - 3/\text{no}_1^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q1131} -$   
 $-.125000 * (1/ (.999130/\text{no}_3^2 + .869766e - 3/\text{no}_1^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q1111}) +$   
 $+ \text{Lis} * (.250000 * \text{s3333} + .500000 * \text{s1133} - 1. * \text{s3131} + .250000 * \text{s1111}) * \sigma'_{33} * ((1/ (.999130/\text{no}_3^2 + .869766e - 3/\text{no}_1^2))^{(1/2)} - 1.)$
- 29  $\text{Lis} * (-.132370 * (\text{no}_1^2)^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q3311} + .264739 * (\text{no}_1^2)^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q3331} +$   
 $+ .249565 * (\text{no}_1^2)^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q3133} + .249565 * (\text{no}_1^2)^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q3111} -$   
 $-.117630 * (\text{no}_1^2)^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q1133} - .132370 * (\text{no}_1^2)^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q3333} -$   
 $-.117630 * (\text{no}_1^2)^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q1111} + .235261 * (\text{no}_1^2)^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q1131} - .499130 * (\text{no}_1^2)^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q3131}) +$   
 $+ \text{Lis} * (.500000 * \text{s2233} - 1. * \text{s2231} + .500000 * \text{s1122}) * \sigma'_{11} * (1.00000 * (\text{no}_1^2)^{(1/2)} - 1.)$
- 30  $\text{Lis} * (-.132370 * (\text{no}_3^2)^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q1133} - .249565 * (\text{no}_3^2)^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q3133} -$   
 $-.249565 * (\text{no}_3^2)^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q3111} + .499130 * (\text{no}_3^2)^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q3131} -$   
 $-.117630 * (\text{no}_3^2)^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q3311} + .235261 * (\text{no}_3^2)^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q3331} -$   
 $-.117630 * (\text{no}_3^2)^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q3333} - .132370 * (\text{no}_3^2)^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q1111} + .264739 * (\text{no}_3^2)^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q1131}) +$

$$+ \text{Lis} * (.500000 * s2233 - 1. * s2231 + .500000 * s1122) * \sigma'_{11} * (1.00000 * (\text{no}_3^2)^{(1/2)} - 1.)$$

$$31 \quad \text{Lis} * (.249565 * (\text{no}_1^2)^{(3/2)} * \sigma'_{33} * q3133 - .132370 * (\text{no}_1^2)^{(3/2)} * \sigma'_{33} * q3311 - \\ - .117630 * (\text{no}_1^2)^{(3/2)} * \sigma'_{33} * q1133 - .117630 * (\text{no}_1^2)^{(3/2)} * \sigma'_{33} * q1111 - \\ - .132370 * (\text{no}_1^2)^{(3/2)} * \sigma'_{33} * q3333 - .235261 * (\text{no}_1^2)^{(3/2)} * \sigma'_{33} * q1131 - \\ - .264739 * (\text{no}_1^2)^{(3/2)} * \sigma'_{33} * q3331 + .249565 * (\text{no}_1^2)^{(3/2)} * \sigma'_{33} * q3111 + \\ + .499130 * (\text{no}_1^2)^{(3/2)} * \sigma'_{33} * q3131) + \\ + \text{Lis} * (.500000 * s2233 + s2231 + .500000 * s1122) * \sigma'_{33} * (1.00000 * (\text{no}_1^2)^{(1/2)} - 1.)$$

$$32 \quad \text{Lis} * (-.249565 * (\text{no}_3^2)^{(3/2)} * \sigma'_{33} * q3111 - .499130 * (\text{no}_3^2)^{(3/2)} * \sigma'_{33} * q3131 - \\ - .132370 * (\text{no}_3^2)^{(3/2)} * \sigma'_{33} * q1133 - .249565 * (\text{no}_3^2)^{(3/2)} * \sigma'_{33} * q3133 - \\ - .117630 * (\text{no}_3^2)^{(3/2)} * \sigma'_{33} * q3311 - .117630 * (\text{no}_3^2)^{(3/2)} * \sigma'_{33} * q3333 - \\ - .264739 * (\text{no}_3^2)^{(3/2)} * \sigma'_{33} * q1131 - .132370 * (\text{no}_3^2)^{(3/2)} * \sigma'_{33} * q1111 - \\ - .235261 * (\text{no}_3^2)^{(3/2)} * \sigma'_{33} * q3331) + \\ + \text{Lis} * (.500000 * s2233 + s2231 + .500000 * s1122) * \sigma'_{33} * (1.00000 * (\text{no}_3^2)^{(1/2)} - 1.)$$

$$33 \quad \text{Lis} * (-.125000 * (1/ (.869766e - 3/\text{no}_3^2 + .999130/\text{no}_1^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * q3333 + \\ + .250000 * (1/ (.869766e - 3/\text{no}_3^2 + .999130/\text{no}_1^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * q3331 - \\ - .125000 * (1/ (.869766e - 3/\text{no}_3^2 + .999130/\text{no}_1^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * q3311 + \\ + .250000 * (1/ (.869766e - 3/\text{no}_3^2 + .999130/\text{no}_1^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * q3133 - \\ - .500000 * (1/ (.869766e - 3/\text{no}_3^2 + .999130/\text{no}_1^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * q3131 + \\ + .250000 * (1/ (.869766e - 3/\text{no}_3^2 + .999130/\text{no}_1^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * q3111 - \\ - .125000 * (1/ (.869766e - 3/\text{no}_3^2 + .999130/\text{no}_1^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * q1133 + \\ + .250000 * (1/ (.869766e - 3/\text{no}_3^2 + .999130/\text{no}_1^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * q1131 - \\ - .125000 * (1/ (.869766e - 3/\text{no}_3^2 + .999130/\text{no}_1^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * q1111) + \\ + \text{Lis} * (.250000 * s3333 + .500000 * s1133 - 1. * s3131 + .250000 * s1111) * \sigma'_{11} * ((1/ (.869766e - 3/\text{no}_3^2 + .999130/\text{no}_1^2))^{(1/2)} - 1.)$$

$$34 \quad \text{Lis} * (-.250000 * (\text{no}_2^2)^{(3/2)} * \sigma'_{11} * q2233 + .500000 * (\text{no}_2^2)^{(3/2)} * \sigma'_{11} * q2231 - \\ - .250000 * (\text{no}_2^2)^{(3/2)} * \sigma'_{11} * q2211) + \text{Lis} * (.250000 * s3333 + .500000 * s1133 - 1. * s3131 + .250000 * s1111) * \sigma'_{11} * ((\text{no}_2^2)^{(1/2)} - 1.)$$

$$35 \quad \text{Lis} * (-.250000 * (1/ (.869766e - 3/\text{no}_3^2 + .999130/\text{no}_1^2))^{(3/2)} * \sigma'_{22} * q3322 + \\ + .500000 * (1/ (.869766e - 3/\text{no}_3^2 + .999130/\text{no}_1^2))^{(3/2)} * \sigma'_{22} * q3122 - \\ - .250000 * (1/ (.869766e - 3/\text{no}_3^2 + .999130/\text{no}_1^2))^{(3/2)} * \sigma'_{22} * q1122) + \\ + \text{Lis} * (.500000 * s2233 + s2231 + .500000 * s1122) * \sigma'_{22} * ((1/ (.869766e - 3/\text{no}_3^2 + .999130/\text{no}_1^2))^{(1/2)} - 1.)$$

$$36 \quad -1/2 * \text{Lis} * (\text{no}_2^2)^{(3/2)} * q2222 * \sigma'_{22} + \text{Lis} * (.500000 * s2233 + s2231 + .500000 * s1122) * \sigma'_{22} * ((\text{no}_2^2)^{(1/2)} - 1.)$$

37 Lis \* (.152159 \* (1/(.116217/no<sub>3</sub><sup>2</sup> + .761043/no<sub>1</sub><sup>2</sup> + .122740/no<sub>2</sub><sup>2</sup>))<sup>(3/2)</sup> \* σ'<sub>22</sub> \* q3111 –  
 –.188630 \* (1/(.116217/no<sub>3</sub><sup>2</sup> + .761043/no<sub>1</sub><sup>2</sup> + .122740/no<sub>2</sub><sup>2</sup>))<sup>(3/2)</sup> \* σ'<sub>22</sub> \* q3322 –  
 –.188630 \* (1/(.116217/no<sub>3</sub><sup>2</sup> + .761043/no<sub>1</sub><sup>2</sup> + .122740/no<sub>2</sub><sup>2</sup>))<sup>(3/2)</sup> \* σ'<sub>22</sub> \* q3311 –  
 –.306849e – 1 \* (1/(.116217/no<sub>3</sub><sup>2</sup> + .761043/no<sub>1</sub><sup>2</sup> + .122740/no<sub>2</sub><sup>2</sup>))<sup>(3/2)</sup> \* σ'<sub>22</sub> \* q2222 –  
 –.306849e – 1 \* (1/(.116217/no<sub>3</sub><sup>2</sup> + .761043/no<sub>1</sub><sup>2</sup> + .122740/no<sub>2</sub><sup>2</sup>))<sup>(3/2)</sup> \* σ'<sub>22</sub> \* q2211 –  
 –.122740 \* (1/(.116217/no<sub>3</sub><sup>2</sup> + .761043/no<sub>1</sub><sup>2</sup> + .122740/no<sub>2</sub><sup>2</sup>))<sup>(3/2)</sup> \* σ'<sub>22</sub> \* q1212 –  
 –.306849e – 1 \* (1/(.116217/no<sub>3</sub><sup>2</sup> + .761043/no<sub>1</sub><sup>2</sup> + .122740/no<sub>2</sub><sup>2</sup>))<sup>(3/2)</sup> \* σ'<sub>22</sub> \* q1122 –  
 –.306849e – 1 \* (1/(.116217/no<sub>3</sub><sup>2</sup> + .761043/no<sub>1</sub><sup>2</sup> + .122740/no<sub>2</sub><sup>2</sup>))<sup>(3/2)</sup> \* σ'<sub>22</sub> \* q1111 +  
 +.152159 \* (1/(.116217/no<sub>3</sub><sup>2</sup> + .761043/no<sub>1</sub><sup>2</sup> + .122740/no<sub>2</sub><sup>2</sup>))<sup>(3/2)</sup> \* σ'<sub>22</sub> \* q3122 +  
 +.304318 \* (1/(.116217/no<sub>3</sub><sup>2</sup> + .761043/no<sub>1</sub><sup>2</sup> + .122740/no<sub>2</sub><sup>2</sup>))<sup>(3/2)</sup> \* σ'<sub>22</sub> \* q2312) +  
 +Lis \* (.250000 \* s2222 + .500000 \* s1122 – 1. \* s1212 + .250000 \* s1111) \* σ'<sub>22</sub> \* ((1/(.116217/no<sub>3</sub><sup>2</sup> + .761043/no<sub>1</sub><sup>2</sup> + .122740/no<sub>2</sub><sup>2</sup>))<sup>(1/2)</sup> – 1.)

38 Lis \* (–.943151e – 1 \* (1/(.619043/no<sub>3</sub><sup>2</sup> + .369616e – 2/no<sub>1</sub><sup>2</sup> + .377260/no<sub>2</sub><sup>2</sup>))<sup>(3/2)</sup> \* σ'<sub>22</sub> \* q1111 –  
 –.152159 \* (1/(.619043/no<sub>3</sub><sup>2</sup> + .369616e – 2/no<sub>1</sub><sup>2</sup> + .377260/no<sub>2</sub><sup>2</sup>))<sup>(3/2)</sup> \* σ'<sub>22</sub> \* q3122 –  
 –.152159 \* (1/(.619043/no<sub>3</sub><sup>2</sup> + .369616e – 2/no<sub>1</sub><sup>2</sup> + .377260/no<sub>2</sub><sup>2</sup>))<sup>(3/2)</sup> \* σ'<sub>22</sub> \* q3111 –  
 –.613698e – 1 \* (1/(.619043/no<sub>3</sub><sup>2</sup> + .369616e – 2/no<sub>1</sub><sup>2</sup> + .377260/no<sub>2</sub><sup>2</sup>))<sup>(3/2)</sup> \* σ'<sub>22</sub> \* q3322 –  
 –.304318 \* (1/(.619043/no<sub>3</sub><sup>2</sup> + .369616e – 2/no<sub>1</sub><sup>2</sup> + .377260/no<sub>2</sub><sup>2</sup>))<sup>(3/2)</sup> \* σ'<sub>22</sub> \* q2312 –  
 –.943151e – 1 \* (1/(.619043/no<sub>3</sub><sup>2</sup> + .369616e – 2/no<sub>1</sub><sup>2</sup> + .377260/no<sub>2</sub><sup>2</sup>))<sup>(3/2)</sup> \* σ'<sub>22</sub> \* q2222 –  
 –.943151e – 1 \* (1/(.619043/no<sub>3</sub><sup>2</sup> + .369616e – 2/no<sub>1</sub><sup>2</sup> + .377260/no<sub>2</sub><sup>2</sup>))<sup>(3/2)</sup> \* σ'<sub>22</sub> \* q2211 –  
 –.943151e – 1 \* (1/(.619043/no<sub>3</sub><sup>2</sup> + .369616e – 2/no<sub>1</sub><sup>2</sup> + .377260/no<sub>2</sub><sup>2</sup>))<sup>(3/2)</sup> \* σ'<sub>22</sub> \* q1122 –  
 –.377260 \* (1/(.619043/no<sub>3</sub><sup>2</sup> + .369616e – 2/no<sub>1</sub><sup>2</sup> + .377260/no<sub>2</sub><sup>2</sup>))<sup>(3/2)</sup> \* σ'<sub>22</sub> \* q1212 –  
 –.613698e – 1 \* (1/(.619043/no<sub>3</sub><sup>2</sup> + .369616e – 2/no<sub>1</sub><sup>2</sup> + .377260/no<sub>2</sub><sup>2</sup>))<sup>(3/2)</sup> \* σ'<sub>22</sub> \* q3311) +  
 +Lis \* (.250000 \* s2222 + .500000 \* s1122 – 1. \* s1212 + .250000 \* s1111) \* σ'<sub>22</sub> \* ((1/(.619043/no<sub>3</sub><sup>2</sup> + .369616e – 2/no<sub>1</sub><sup>2</sup> + .377260/no<sub>2</sub><sup>2</sup>))<sup>(1/2)</sup> – 1.)

39 Lis \* (.304318 \* (1/(.116217/no<sub>3</sub><sup>2</sup> + .761043/no<sub>1</sub><sup>2</sup> + .122740/no<sub>2</sub><sup>2</sup>))<sup>(3/2)</sup> \* σ'<sub>33</sub> \* q3133 –  
 –.613698e – 1 \* (1/(.116217/no<sub>3</sub><sup>2</sup> + .761043/no<sub>1</sub><sup>2</sup> + .122740/no<sub>2</sub><sup>2</sup>))<sup>(3/2)</sup> \* σ'<sub>33</sub> \* q2233 –  
 –.377260 \* (1/(.116217/no<sub>3</sub><sup>2</sup> + .761043/no<sub>1</sub><sup>2</sup> + .122740/no<sub>2</sub><sup>2</sup>))<sup>(3/2)</sup> \* σ'<sub>33</sub> \* q3333 –  
 –.613698e – 1 \* (1/(.116217/no<sub>3</sub><sup>2</sup> + .761043/no<sub>1</sub><sup>2</sup> + .122740/no<sub>2</sub><sup>2</sup>))<sup>(3/2)</sup> \* σ'<sub>33</sub> \* q1133) +  
 +Lis \* (.500000 \* s2233 + .500000 \* s1133) \* σ'<sub>33</sub> \* ((1/(.116217/no<sub>3</sub><sup>2</sup> + .761043/no<sub>1</sub><sup>2</sup> + .122740/no<sub>2</sub><sup>2</sup>))<sup>(1/2)</sup> – 1.)

40 Lis \* (–.122740 \* (1/(.619043/no<sub>3</sub><sup>2</sup> + .369616e – 2/no<sub>1</sub><sup>2</sup> + .377260/no<sub>2</sub><sup>2</sup>))<sup>(3/2)</sup> \* σ'<sub>33</sub> \* q3333 –  
 –.304318 \* (1/(.619043/no<sub>3</sub><sup>2</sup> + .369616e – 2/no<sub>1</sub><sup>2</sup> + .377260/no<sub>2</sub><sup>2</sup>))<sup>(3/2)</sup> \* σ'<sub>33</sub> \* q3133 –

$$\begin{aligned}
& -.188630 * (1/ (.619043/\text{no}_3^2 + .369616e - 2/\text{no}_1^2 + .377260/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q2233} - \\
& -.188630 * (1/ (.619043/\text{no}_3^2 + .369616e - 2/\text{no}_1^2 + .377260/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q1133} + \\
& + \text{Lis} * (.500000 * \text{s2233} + .500000 * \text{s1133}) * \sigma'_{33} * ((1/ (.619043/\text{no}_3^2 + .369616e - 2/\text{no}_1^2 + .377260/\text{no}_2^2))^{(1/2)} - 1.)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
41 \quad & \text{Lis} * (-.122740 * (1/ (.116217/\text{no}_3^2 + .761043/\text{no}_1^2 + .122740/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q1212} + \\
& +.152159 * (1/ (.116217/\text{no}_3^2 + .761043/\text{no}_1^2 + .122740/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q3122} + \\
& +.152159 * (1/ (.116217/\text{no}_3^2 + .761043/\text{no}_1^2 + .122740/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q3111} + \\
& +.304318 * (1/ (.116217/\text{no}_3^2 + .761043/\text{no}_1^2 + .122740/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q2312} - \\
& -.306849e - 1 * (1/ (.116217/\text{no}_3^2 + .761043/\text{no}_1^2 + .122740/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q1111} - \\
& -.188630 * (1/ (.116217/\text{no}_3^2 + .761043/\text{no}_1^2 + .122740/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q3311} - \\
& -.306849e - 1 * (1/ (.116217/\text{no}_3^2 + .761043/\text{no}_1^2 + .122740/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q1122} - \\
& -.306849e - 1 * (1/ (.116217/\text{no}_3^2 + .761043/\text{no}_1^2 + .122740/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q2222} - \\
& -.306849e - 1 * (1/ (.116217/\text{no}_3^2 + .761043/\text{no}_1^2 + .122740/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q2211} - \\
& -.188630 * (1/ (.116217/\text{no}_3^2 + .761043/\text{no}_1^2 + .122740/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q3322} + \\
& + \text{Lis} * (.250000 * \text{s2222} + .500000 * \text{s1122} - 1. * \text{s1212} + .250000 * \text{s1111}) * \sigma'_{11} * ((1/ (.116217/\text{no}_3^2 + .761043/\text{no}_1^2 + .122740/\text{no}_2^2))^{(1/2)} - 1.)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
42 \quad & \text{Lis} * (-.377260 * (1/ (.619043/\text{no}_3^2 + .369616e - 2/\text{no}_1^2 + .377260/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q1212} - \\
& -.304318 * (1/ (.619043/\text{no}_3^2 + .369616e - 2/\text{no}_1^2 + .377260/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q2312} - \\
& -.152159 * (1/ (.619043/\text{no}_3^2 + .369616e - 2/\text{no}_1^2 + .377260/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q3122} - \\
& -.152159 * (1/ (.619043/\text{no}_3^2 + .369616e - 2/\text{no}_1^2 + .377260/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q3111} - \\
& -.943151e - 1 * (1/ (.619043/\text{no}_3^2 + .369616e - 2/\text{no}_1^2 + .377260/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q2211} - \\
& -.943151e - 1 * (1/ (.619043/\text{no}_3^2 + .369616e - 2/\text{no}_1^2 + .377260/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q1122} - \\
& -.943151e - 1 * (1/ (.619043/\text{no}_3^2 + .369616e - 2/\text{no}_1^2 + .377260/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q1111} - \\
& -.943151e - 1 * (1/ (.619043/\text{no}_3^2 + .369616e - 2/\text{no}_1^2 + .377260/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q2222} - \\
& -.613698e - 1 * (1/ (.619043/\text{no}_3^2 + .369616e - 2/\text{no}_1^2 + .377260/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q3311} - \\
& -.613698e - 1 * (1/ (.619043/\text{no}_3^2 + .369616e - 2/\text{no}_1^2 + .377260/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{11} * \text{q3322} + \\
& + \text{Lis} * (.250000 * \text{s2222} + .500000 * \text{s1122} - 1. * \text{s1212} + .250000 * \text{s1111}) * \sigma'_{11} * ((1/ (.619043/\text{no}_3^2 + .369616e - 2/\text{no}_1^2 + .377260/\text{no}_2^2))^{(1/2)} - 1.)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
43 \quad & \text{Lis} * (-.613698e - 1 * (1/ (.116217/\text{no}_3^2 + .761043/\text{no}_1^2 + .122740/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q2233} - \\
& -.613698e - 1 * (1/ (.116217/\text{no}_3^2 + .761043/\text{no}_1^2 + .122740/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q1133} - \\
& -.377260 * (1/ (.116217/\text{no}_3^2 + .761043/\text{no}_1^2 + .122740/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q3333} + \\
& +.304318 * (1/ (.116217/\text{no}_3^2 + .761043/\text{no}_1^2 + .122740/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q3133} + \\
& + \text{Lis} * (.500000 * \text{s2233} + .500000 * \text{s1133}) * \sigma'_{33} * ((1/ (.116217/\text{no}_3^2 + .761043/\text{no}_1^2 + .122740/\text{no}_2^2))^{(1/2)} - 1.)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
44 \quad & \text{Lis} * (-.122740 * (1/ (.619043/\text{no}_3^2 + .369616e - 2/\text{no}_1^2 + .377260/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q3333} - \\
& -.188630 * (1/ (.619043/\text{no}_3^2 + .369616e - 2/\text{no}_1^2 + .377260/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q2233} -
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -.188630 * (1/ (.619043/\text{no}_3^2 + .369616e - 2/\text{no}_1^2 + .377260/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q1133} - \\
& -.304318 * (1/ (.619043/\text{no}_3^2 + .369616e - 2/\text{no}_1^2 + .377260/\text{no}_2^2))^{(3/2)} * \sigma'_{33} * \text{q3133}) + \\
& + \text{Lis} * (.500000 * \text{s2233} + .500000 * \text{s1133}) * \sigma'_{33} * ((1/ (.619043/\text{no}_3^2 + .369616e - 2/\text{no}_1^2 + .377260/\text{no}_2^2))^{(1/2)} - 1.)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
45 \quad & \text{Lis} * (-.250000 * (\text{no}_2^2)^{(3/2)} * \text{q2211} * \sigma'_{11} - .250000 * (\text{no}_2^2)^{(3/2)} * \text{q2222} * \sigma'_{11}) + \\
& + \text{Lis} * (.500000 * \text{s2233} + .500000 * \text{s1133}) * \sigma'_{11} * ((\text{no}_2^2)^{(1/2)} - 1.)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
46 \quad & \text{Lis} * (-.250000/ (.529479/\text{no}_3^2 + .470521/\text{no}_1^2)^{(3/2)} * \text{q1111} * \sigma'_{11} - .250000/ (.529479/\text{no}_3^2 + .470521/\text{no}_1^2)^{(3/2)} * \text{q1122} * \sigma'_{11}) + \\
& + \text{Lis} * (.500000 * \text{s2233} + .500000 * \text{s1133}) * \sigma'_{11} * (1/ (.529479/\text{no}_3^2 + .470521/\text{no}_1^2)^{(1/2)} - 1.)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
47 \quad & \text{Lis} * (-.250000 * (\text{no}_2^2)^{(3/2)} * \text{q2211} * \sigma'_{22} - .250000 * (\text{no}_2^2)^{(3/2)} * \text{q2222} * \sigma'_{22}) + \\
& + \text{Lis} * (.500000 * \text{s2233} + .500000 * \text{s1133}) * \sigma'_{22} * ((\text{no}_2^2)^{(1/2)} - 1.)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
48 \quad & \text{Lis} * (-.250000/ (.529479/\text{no}_3^2 + .470521/\text{no}_1^2)^{(3/2)} * \text{q1111} * \sigma'_{22} - .250000/ (.529479/\text{no}_3^2 + .470521/\text{no}_1^2)^{(3/2)} * \text{q1122} * \sigma'_{22}) + \\
& + \text{Lis} * (.500000 * \text{s2233} + .500000 * \text{s1133}) * \sigma'_{22} * (1/ (.529479/\text{no}_3^2 + .470521/\text{no}_1^2)^{(1/2)} - 1.)
\end{aligned}$$


---



## D.2 Gleichungssysteme

Tabelle D.3: Messanordnungen für ein Präparat im kristallphysikalischen System zur Bestimmung der 20 unabhängigen piezooptischen Koeffizienten  $q_{ijkl}$  in der PSG 2 (:Präparatesystem).

Gl.nr	$\vec{k}'  \vec{e}$			$\sigma'    \vec{e}$			Pol' $  \vec{e}$		
Präparat 3	[111] $\times$ [1 - 10] $\times$ [11 - 2]								
49	1	1	1	1	-1	0	0.70	0.01	-0.71
50	1	1	1	1	-1	0	-0.42	0.82	-0.40
51	1	1	1	1	1	-2	0.70	0.01	-0.71
52	1	1	1	1	1	-2	-0.42	0.82	-0.40
53	1	-1	0	1	1	1	-0.35	-0.35	0.87
54	1	-1	0	1	1	1	0.61	0.61	0.50
55	1	-1	0	1	1	-2	-0.35	-0.35	0.87
56	1	-1	0	1	1	-2	0.61	0.61	0.50
57	1	1	-2	1	1	1	0.87	-0.45	0.21
58	1	1	-2	1	1	1	-0.28	-0.79	-0.54
59	1	1	-2	1	-1	0	0.87	-0.45	0.21
60	1	1	-2	1	-1	0	-0.28	-0.79	-0.54

Gleichungssystem der Messanordnungen 49 bis 60:

$$\begin{pmatrix}
 a_{4901} & a_{4902} & 0 & 0 & a_{4905} & a_{4906} & 0 & 0 & a_{4909} & a_{4910} & 0 & 0 & 0 & a_{4914} & a_{4915} & a_{4916} & 0 & 0 & 0 & a_{4920} \\
 a_{5001} & a_{5002} & 0 & 0 & a_{5005} & a_{5006} & 0 & 0 & a_{5009} & a_{5010} & 0 & 0 & 0 & a_{5014} & a_{5015} & a_{5016} & 0 & 0 & 0 & a_{5020} \\
 a_{5101} & a_{5102} & a_{5103} & a_{5104} & a_{5105} & a_{5106} & a_{5107} & a_{5108} & a_{5109} & a_{5110} & a_{5111} & a_{5112} & a_{5113} & a_{5114} & a_{5115} & a_{5116} & a_{5117} & a_{5118} & a_{5119} & a_{5120} \\
 a_{5201} & a_{5202} & a_{5203} & a_{5204} & a_{5205} & a_{5206} & a_{5207} & a_{5208} & a_{5209} & a_{5210} & a_{5211} & a_{5212} & a_{5213} & a_{5214} & a_{5215} & a_{5216} & a_{5217} & a_{5218} & a_{5219} & a_{5220} \\
 a_{5301} & a_{5302} & a_{5303} & a_{5304} & a_{5305} & a_{5306} & a_{5307} & a_{5308} & a_{5309} & a_{5310} & a_{5311} & a_{5312} & a_{5313} & a_{5314} & a_{5315} & a_{5316} & a_{5317} & a_{5318} & a_{5319} & a_{5320} \\
 a_{5401} & a_{5402} & a_{5403} & a_{5404} & a_{5405} & a_{5406} & a_{5407} & a_{5408} & a_{5409} & a_{5410} & a_{5411} & a_{5412} & a_{5413} & a_{5414} & a_{5415} & a_{5416} & a_{5417} & a_{5418} & a_{5419} & a_{5420} \\
 a_{5501} & a_{5502} & a_{5503} & a_{5504} & a_{5505} & a_{5506} & a_{5507} & a_{5508} & a_{5509} & a_{5510} & a_{5511} & a_{5512} & a_{5513} & a_{5514} & a_{5515} & a_{5516} & a_{5517} & a_{5518} & a_{5519} & a_{5520} \\
 a_{5601} & a_{5602} & a_{5603} & a_{5604} & a_{5605} & a_{5606} & a_{5607} & a_{5608} & a_{5609} & a_{5610} & a_{5611} & a_{5612} & a_{5613} & a_{5614} & a_{5615} & a_{5616} & a_{5617} & a_{5618} & a_{5619} & a_{5620} \\
 a_{5701} & a_{5702} & a_{5703} & a_{5704} & a_{5705} & a_{5706} & a_{5707} & a_{5708} & a_{5709} & a_{5710} & a_{5711} & a_{5712} & a_{5713} & a_{5714} & a_{5715} & a_{5716} & a_{5717} & a_{5718} & a_{5719} & a_{5720} \\
 a_{5801} & a_{5802} & a_{5803} & a_{5804} & a_{5805} & a_{5806} & a_{5807} & a_{5808} & a_{5809} & a_{5810} & a_{5811} & a_{5812} & a_{5813} & a_{5814} & a_{5815} & a_{5816} & a_{5817} & a_{5818} & a_{5819} & a_{5820} \\
 a_{5901} & a_{5902} & 0 & 0 & a_{5905} & a_{5906} & 0 & 0 & a_{5909} & a_{5910} & 0 & 0 & 0 & a_{5914} & a_{5915} & a_{5916} & 0 & 0 & 0 & a_{5920} \\
 a_{6001} & a_{6002} & 0 & 0 & a_{6005} & a_{6006} & 0 & 0 & a_{6009} & a_{6010} & 0 & 0 & 0 & a_{6014} & a_{6015} & a_{6016} & 0 & 0 & 0 & a_{6020}
 \end{pmatrix}
 \begin{pmatrix}
 q_1 \\
 q_2 \\
 q_3 \\
 q_4 \\
 q_5 \\
 q_6 \\
 q_7 \\
 q_8 \\
 q_9 \\
 q_{10} \\
 q_{11} \\
 q_{12} \\
 q_{13} \\
 q_{14} \\
 q_{15} \\
 q_{16} \\
 q_{17} \\
 q_{18} \\
 q_{19} \\
 q_{20}
 \end{pmatrix}
 =
 \begin{pmatrix}
 b_{49} \\
 b_{50} \\
 b_{51} \\
 b_{52} \\
 b_{53} \\
 b_{54} \\
 b_{55} \\
 b_{56} \\
 b_{57} \\
 b_{58} \\
 b_{59} \\
 b_{60}
 \end{pmatrix}$$

Tabelle D.5: Messanordnungen für Präparate im kristalloptischen System zur Bestimmung der piezooptischen Koeffizienten  $q_{ijkl}$  in der PSG 2 (:Präparatesystem).

Gl.nr	$\vec{k}'  \vec{e}^\circ$	$\sigma'    \vec{e}^\circ$	Pol'    $\vec{e}^\circ$
Präparat 4 $[100]^\circ \times [010]^\circ \times [001]^\circ : \vec{e}_i^\circ    \vec{e}_i'$			
61	1 0 0	0 1 0	0 1 0
62	1 0 0	0 1 0	0 0 1
63	1 0 0	0 0 1	0 1 0
64	1 0 0	0 0 1	0 0 1
65	0 1 0	1 0 0	1 0 0
66	0 1 0	1 0 0	0 0 1
67	0 1 0	0 0 1	1 0 0
68	0 1 0	0 0 1	0 0 1
69	0 0 1	0 1 0	0 1 0
70	0 0 1	0 1 0	1 0 0
71	0 0 1	1 0 0	0 1 0
72	0 0 1	1 0 0	1 0 0
Präparat 5A $[100]^\circ \times [011]^\circ \times [0-11]^\circ$			
73	1 0 0	0 1 1	0 0 1
74	1 0 0	0 1 1	0 -1 0
75	1 0 0	0 -1 1	0 0 1
76	1 0 0	0 -1 1	0 -1 0
77	0 1 1	0 -1 1	0 -1 1
78	0 1 1	0 -1 1	1 0 0
79	0 1 1	1 0 0	0 -1 1
80	0 1 1	1 0 0	1 0 0
81	0 -1 1	1 0 0	1 0 0
82	0 -1 1	1 0 0	0 1 1
83	0 -1 1	0 1 1	1 0 0
84	0 -1 1	0 1 1	0 1 1
Präparat 5B $[10-1]^\circ \times [010]^\circ \times [101]^\circ$			
85	1 0 -1	0 1 0	0 1 0
86	1 0 -1	0 1 0	1 0 1
87	1 0 -1	1 0 1	0 1 0
88	1 0 -1	1 0 1	1 0 1
89	0 1 0	1 0 1	1 0 0
90	0 1 0	1 0 1	0 0 -1
91	0 1 0	1 0 -1	1 0 0
92	0 1 0	1 0 -1	0 0 -1
93	1 0 1	1 0 -1	1 0 -1
94	1 0 1	1 0 -1	0 1 0
95	1 0 1	0 1 0	1 0 -1
96	1 0 1	0 1 0	0 1 0
Präparat 5C $[110]^\circ \times [-110]^\circ \times [001]^\circ$			
97	1 1 0	-1 1 0	-1 1 0
98	1 1 0	-1 1 0	0 0 1
99	1 1 0	0 0 1	-1 1 0
100	1 1 0	0 0 1	0 0 1

Gl.nr	$\vec{k}'  \vec{e}^\circ$	$\sigma'    \vec{e}^\circ$	Pol'    $\vec{e}^\circ$
101	-1 1 0	0 0 1	0 0 1
102	-1 1 0	0 0 1	1 1 0
103	-1 1 0	1 1 0	0 0 1
104	-1 1 0	1 1 0	1 1 0
105	0 0 1	1 1 0	0 1 0
106	0 0 1	1 1 0	-1 0 0
107	0 0 1	-1 1 0	0 1 0
108	0 0 1	-1 1 0	-1 0 0

D.2. GLEICHUNGSSYSTEME

0	0	0	0	0	a6106	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	a6202	0	0	0	0	0	0	0	a6210	0	0	0	0	0	a6216	0	0	0	0
0	0	0	0	a6305	0	a6307	a6308	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
a6401	0	a6403	a6404	0	0	0	0	a6409	0	a6411	a6412	0	0	a6415	0	a6417	a6418	0	0
a6501	0	a6503	a6504	0	0	0	0	a6509	0	a6511	a6512	0	0	a6515	0	a6517	a6518	0	0
a6601	0	a6603	a6604	0	0	0	0	a6609	0	a6611	a6612	0	0	a6615	0	a6617	a6618	0	0
a6701	0	a6703	a6704	0	0	0	0	a6709	0	a6711	a6712	0	0	a6715	0	a6717	a6718	0	0
a6801	0	a6803	a6804	0	0	0	0	a6809	0	a6811	a6812	0	0	a6815	0	a6817	a6818	0	0
0	0	0	0	0	a6906	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	a7002	0	0	0	0	0	0	0	a7010	0	0	0	0	0	a7016	0	0	0	0
0	0	0	0	a7105	0	a7107	a7108	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
a7201	0	a7203	a7204	0	0	0	0	a7209	0	a7211	a7212	0	0	a7215	0	a7217	a7218	0	0
a7301	a7302	a7303	a7304	0	0	0	0	a7309	a7310	a7311	a7312	0	0	a7315	a7316	a7317	a7318	0	0
0	0	0	0	a7405	a7406	a7407	a7408	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
a7501	a7502	a7503	a7504	0	0	0	0	a7509	a7510	a7511	a7512	0	0	a7515	a7516	a7517	a7518	0	0
0	0	0	0	a7605	a7606	a7607	a7608	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
a7701	a7702	a7703	a7704	a7705	a7706	a7707	a7708	a7709	a7710	a7711	a7712	a7713	a7714	a7715	a7716	a7717	a7718	a7719	a7720
a7801	a7802	a7803	a7804	0	0	0	0	a7809	a7810	a7811	a7812	0	0	a7815	a7816	a7817	a7818	0	0
a7901	0	a7903	a7904	a7905	0	a7907	a7908	a7909	0	a7911	a7912	0	0	a7915	0	a7917	a7918	0	0
a8001	0	a8003	a8004	0	0	0	0	a8009	0	a8011	a8012	0	0	a8015	0	a8017	a8018	0	0
a8101	0	a8103	a8104	0	0	0	0	a8109	0	a8111	a8112	0	0	a8115	0	a8117	a8118	0	0
a8201	0	a8203	a8204	a8205	0	a8207	a8208	a8209	0	a8211	a8212	0	0	a8215	0	a8217	a8218	0	0
a8301	a8302	a8303	a8304	0	0	0	0	a8309	a8310	a8311	a8312	0	0	a8315	a8316	a8317	a8318	0	0
a8401	a8402	a8403	a8404	a8405	a8406	a8407	a8408	a8409	a8410	a8411	a8412	a8413	a8414	a8415	a8416	a8417	a8418	a8419	a8420
0	0	0	0	0	a8506	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	a8602	0	0	0	0	0	0	0	a8610	0	0	0	0	0	a8616	0	0	0	0
0	0	0	0	a8705	0	a8707	a8708	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
a8801	0	a8803	a8804	0	0	0	0	a8809	0	a8811	a8812	0	0	a8815	0	a8817	a8818	0	0
a8901	0	a8903	a8904	0	0	0	0	a8909	0	a8911	a8912	0	0	a8915	0	a8917	a8918	0	0
a9001	0	a9003	a9004	0	0	0	0	a9009	0	a9011	a9012	0	0	a9015	0	a9017	a9018	0	0
a9101	0	a9103	a9104	0	0	0	0	a9109	0	a9111	a9112	0	0	a9115	0	a9117	a9118	0	0
a9201	0	a9203	a9204	0	0	0	0	a9209	0	a9211	a9212	0	0	a9215	0	a9217	a9218	0	0
a9301	0	a9303	a9304	0	0	0	0	a9309	0	a9311	a9312	0	0	a9315	0	a9317	a9318	0	0
0	0	0	0	a9405	0	a9407	a9408	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	a9502	0	0	0	0	0	0	0	a9510	0	0	0	0	0	a9516	0	0	0	0
0	0	0	0	0	a9606	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
a9701	a9702	a9703	a9704	a9705	a9706	a9707	a9708	a9709	a9710	a9711	a9712	a9713	a9714	a9715	a9716	a9717	a9718	a9719	a9720
a9801	a9802	a9803	a9804	0	0	0	0	a9809	a9810	a9811	a9812	0	0	a9815	a9816	a9817	a9818	0	0
a9901	0	a9903	a9904	a9905	0	a9907	a9908	a9909	0	a9911	a9912	0	0	a9915	0	a9917	a9918	0	0
a0001	0	a0003	a0004	0	0	0	0	a0009	0	a0011	a0012	0	0	a0015	0	a0017	a0018	0	0
a0101	0	a0103	a0104	0	0	0	0	a0109	0	a0111	a0112	0	0	a0115	0	a0117	a0118	0	0
a0201	0	a0203	a0204	a0205	0	a0207	a0208	a0209	0	a0210	a0212	0	0	a0215	0	a0217	a0218	0	0
a0301	a0302	a0303	a0304	0	0	0	0	a0309	a0310	a0311	a0312	0	0	a0315	a0316	a0317	a0318	0	0
a0401	a0402	a0403	a0404	a0405	a0406	a0407	a0408	a0409	a0410	a0411	a0412	a0413	a0414	a0415	a0416	a0417	a0418	a0419	a0420
0	0	0	0	a0505	a0506	a0507	a0508	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
a0601	a0602	a0603	a0604	0	0	0	0	a0609	a0610	a0611	a0612	0	0	a0615	a0616	a0617	a0618	0	0
0	0	0	0	a0705	a0706	a0707	a0708	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
a0801	a0802	a0803	a0804	0	0	0	0	a0809	a0810	a0811	a0812	0	0	a0815	a0816	a0817	a0818	0	0

- q1
- q2
- q3
- q4
- q5
- q6
- q7
- q8
- q9
- q10
- q11
- q12
- q13
- q14
- q15
- q16
- q17
- q18
- q19
- q20

- b61
- b62
- b63
- b64
- b65
- b66
- b67
- b68
- b69
- b70
- b71
- b72
- b73
- b74
- b75
- b76
- b77
- b78
- b79
- b80
- b81
- b82
- b83
- b84
- b85
- b86
- b87
- b88
- b89
- b90
- b91
- b92
- b93
- b94
- b95
- b96
- b97
- b98
- b99
- b00
- b01
- b02
- b03
- b04
- b05
- b06
- b07
- b08

=



# Literaturverzeichnis

- [Ag1994] Agulló-López F., Cabrera J. M., Agulló-Rueda F.: *Electrooptics - phenomena, materials and applications*, academic press (1994).
- [Al2004] Aleksandrov K.S., Zamkov A.V., Zaitsev A.I., Turchin P.P., Sysoev A.M., Parfenov A.A.: *Acoustical and Acoustooptical Properties of Lead Tetraborate Single Crystals*, Phys. Solid State **46** (2004) 1637-1638.
- [Av1982] Avakyants L.P., Antipov V.V., Kiselev D.F., Sorokin N.G., Zakutailov K.V.: *Acoustooptic parameters of calcium molybdate crystals*, Sov. Phys. Solid State **24** (1982) 1799-1800.
- [Ba1958] Bansigir K.G., Iyengar K.S.: *The Stress Birefringence Relation in some Alkali Halides*, Proc. Phys. Soc. (London) **71** (1958) 225-230.
- [Ba1961a] Bansigir K.G., Iyengar K.S.: *Piezo-Optic Birefringence in NaCl Structure Crystals. Part I. Theory*, Acta Cryst. **14** (1961) 670-674.
- [Ba1961b] Bansigir K.G., Iyengar K.S.: *Piezo-Optic Birefringence in NaCl Structure Crystals. Part II. Applications*, Acta Cryst. **14** (1961) 727-732.
- [Ba2006] Bayarjargal L.: *Lineare und nichtlineare optische Eigenschaften ausgewählter niedrigsymmetrischer Kristalle*, Inaugural-Dissertation, Köln (2006).
- [Be2001] Becker P., Bohatý L.: *Thermal Expansion of Bismuth Triborate*, Cryst. Res. Technol. **36** (2001) 1175-1180.
- [Bh1949] Bhagavantam S., Suryanarayana D.: *Photo-elastic Behaviour of Ammonium Alum Crystals*, Acta Cryst. **2** (1949) 26-30.
- [Bh1957] Bhagavantam S., Krishna Murty F.A.Sc. and Krishna Murty Y.: *Temperature dependence of photo-elastic constants in alkali halides*, Proc. Indian Acad. Sci A**46** (1957) 399-405.
- [Bo1965] Born M.: *Optik*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (1965).
- [Bo1982] Bohatý L.: *Der lineare elektrooptische Effekt von alpha-Quarz: eine Neubestimmung.*, Z. Kristallogr. **161** (1982) 299-302.
- [Bo1982b] Bohatý L., Haussühl S., Liebertz J., Stähr S.: *Single crystal growth and physical properties of cubic  $Zn_4[O(BO_2)_6]$* , Z. Kristallogr. **161** (1982) 157-158.

- [Bo1989] Bohatý L., Haussühl S., Liebertz J.: *Electrooptical Coefficients and Temperature and Pressure Derivatives of the Elastic Constants of Tetragonal  $Li_2B_4O_7$* , Cryst. Res. Technol. **24** (1989) 1159-1163.
- [Bo2003A] Bohatý L., Becker P.: *Linear electro-optical properties of bismuth triborate  $BiB_3O_6$  (BIBO)*, Phys. Chem. Glasses **44** (2003) 212-214.
- [Bo2003B] Bohatý L.: *persönliche Mitteilung*, 2003.
- [Bo2006] Bohatý L., Haussühl S., Liebertz J., Becker P., Stein W.-D., Braden M.: *Physical properties of  $PbB_4O_7$  and  $SrB_4O_7$* , Z. Kristallogr. Suppl. 24 (2006) 93.
- [Ch1971] Chkalova V.V., Bondarenko V.S., Fokina G.O., Strizhevskaya F.N.: *Temperature dependences of the di-electric, piezoelectric, and elastic properties of lithium niobate*, Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser. (English Transl.) **35** (1971) 1712-1715.
- [Co1996] Corker D.L., Glazer A.M.: *Structure and Optical Non-linearity of  $PbO.B_2O_3$* , Acta Cryst. **B52** (1996) 260-265.
- [Da1968] Davis T.A., Vedam K.: *Pressure Dependence of the Refractive Indices of the Tetragonal Crystals: ADP, KDP,  $CaMoO_4$ ,  $CaWO_4$ , and Rutile*, J. Opt. Soc. Am. **58** (1968) 1446-1451.
- [Ei1987] Eimerl D.: *Electrooptic, linear and nonlinear optical properties of KDP and its isomorphs*, Ferroelectrics **72** (1987) 95-139.
- [El2005] Elalaoui A.E., Maillard A., Fontana M.D.: *Raman scattering and non-linear optical properties in  $Li_2B_4O_7$* , J. Phys.: Condens. Matter **17** (2005) 7441-7454.
- [Fö1951] Försterling K.: *Woldemar Voigt zum hundertsten Geburtstage*, Naturwissenschaften **38** (1951) 217-221.
- [Fr1984] Fröhlich R., Bohatý L., Liebertz J.: *Die Kristallstruktur von Wismutborat,  $BiB_3O_6$* , Acta Cryst. **C40** (1984) 343-344.
- [Fu1990] Furusawa S., Tange S., Ishibashi Y., Miwa K.: *Dielectric Properties of Lithium Diborate ( $Li_2B_4O_7$ ) Single Crystal*, Jpn. J. Appl. Phys. **59** (1990) 2532-2535.
- [Ga1992] Ganster K.: *Die vollständige Bestimmung des piezooptischen Tensors des triklinen Kaliumtetroxalat-Dihydrats*, Inaugural-Dissertation, Köln (1992).
- [Ge2000] Geday M.A., Kreisel J., Glazer A.M., Rolender K.: *Birefringence imaging of phase transitions: application to  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$* , J. Appl. Cryst. **33** (2000) 909-914.
- [Ge2001] Geday M.A.: *Birefringence Imaging*, Thesis, Oxford (2001).
- [Gl1996] Glazer A.M., Lewis J.G., Kaminsky W.: *A new optical imaging system for birefringent media*, J. Royal Soc. London **A452** (1996) 2751-2765.



- [Go1970] Gorbach S.S., Deptsova L.A., Dobrzhanskii G.F., Markovskii V.Yu., Shaskol'skaya M.P.: *Piezooptic constants of LiF, NaF, NaCl, KCl, KBr, KI, and RbI single crystals*, Sov. Phys. Crystallogr. (English Transl.) **14** (1970) 627-629.
- [Ha1963] Haussühl S.: *Das elastische Verhalten von Flußspat und strukturverwandten Kristallen*, Phys. Stat. Sol. **3** (1963) 1072-1076.
- [Ha1966] Haussühl S., Hesse H.: *Piezooptische Konstanten von Calciumformiat*, Z. Kristallogr. **123** (1966) 338-341.
- [Ha1968] Haussühl S., Hesse H.: *Quadratischer elektrooptischer Effekt (Kerr-Effekt) in Alkalihalogeniden vom NaCl-Typ*, Phys. Stat. Sol. **30** (1968) 209-214.
- [Ha1968b] Haussühl S., Uhl K.: *Bestimmung des piezooptischen Tensors monokliner Kristalle: Beispiel Taurin*, Z. Kristallogr. **128** (1968) 418-423.
- [Ha1983] Haussühl S.: *Kristallphysik*, Taschentext, Physik-Verlag, Weinheim (1983).
- [Ha1991] Haibach T.: *Dynamische Apparatur zur Messung piezoelektrischer Koeffizienten Beispiel:  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$* , Diplomarbeit, Köln (1991).
- [Ha2006] Haussühl S., Bohatý L., Becker P.: *Piezoelectric and elastic properties of the nonlinear optical material bismuth triborate,  $\text{BiB}_3\text{O}_6$* , Appl. Phys. **A82** (2006) 495-502.
- [He1999] Hellwig H., Liebertz J., Bohatý L.: *Exceptional large nonlinear optical coefficients in the monoclinic bismuth borate  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  (BIBO)*, Solid State Commun. **109** (1999) 249-251.
- [He2000] Hellwig H., Liebertz J., Bohatý L.: *Linear optical properties of the monoclinic bismuth borate  $\text{BiB}_3\text{O}_6$* , J. Appl. Phys. **88** (2000) 240-244.
- [He2003] Held P.: *persönliche Mitteilungen*, 2003.
- [Is2005] Islam M.M., Maslyuk V.V., Bredow T., Minot Ch.: *Structural and Electronic Properties of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$* , J. Phys. Chem. B **109** (2005) 13597-13604.
- [Ka2002] Kaminskii A.A., Bagaev S.N., Ueda K., Takaichi K., Eichler H.J.: *High-Order Picosecond SRS and Self-SRS Generation in  $\text{Nd}^{3+}$ -doped  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{SrMoO}_4$ , and  $\text{SrWO}_4$  Laser Crystals*, Crystall. reports **47** (2002) 653-657.
- [Ke1969] Kemp J.C.: *Piezo-Optical Birefringence Modulators: New Use for a Long-Known Effect*, J. Opt. Soc. Am. **59** (1969) 950.
- [Ko1971] Korolyuk A.P., Matsakov L.Ya., Vasil'chenko V.V.: *Determination of elastic and piezoelectric constants of lithium niobate single crystals*, Sov. Phys.-Crystallogr. (English Transl.) **15** (1971) 893-896.
- [Ko1997] Komatsu R., Sugawara T., Sassa K., Sarukura N., Liu Z., Izumida S., Segawa Y., Uda S., Fukuda T., Yamanouchi K.: *Growth and ultraviolet application of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  crystals: Generation of the fourth and fifth harmonics of  $\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  lasers*, Appl. Phys. Lett **70** (1997) 3492-3494.

- [Kr1962] Krogh-Moe J.: *The Crystal Structure of Lithium Diborate,  $Li_2O \cdot 2B_2O_3$* , Acta Cryst. **15** (1962) 190-193.
- [Kr1966] Krishna Rao K.V., Krishna Murty V.G.: *Temperature Dependence of the photoelastic behaviour of Crystals - Part I*, Proc. Indian Acad. Sci A**64** (1966) 24-35.
- [Kr1968] Krogh-Moe J.: *Refinement of the Crystal Structure of Lithium Diborate,  $Li_2O \cdot 2B_2O_3$* , Acta Cryst. **B24** (1968) 179-181.
- [Ku1988] Kuti et al.: *Electro-optical light modulator having a reduced piezo-optical effect*, United States Patent Patent Number: 4,735,490 Date of Patent: Apr. 5, 1988.
- [Ku1998] Kubler M.: *Präzisionsmessungen von Brechwerten und deren Dispersion als Grundlage für die nichtlineare Optik*, Diplomarbeit, Köln (1998).
- [Ku1996] Kurtz et al.: *Piezo-optical pressure sensitive switch and methods for fabrication the same*, United States Patent Patent Number: 5,569,626 Date of Patent: Oct. 29, 1996.
- [Kw1997] Kwon T.Y., Ju J.J., Kim H.K., Cha J.W., Kim J.N., Yum S.I., Cha M.: *Quadratic nonlinear optical coefficients of pure and MgO-doped lithium diborate crystals*, Mater. Lett. **30** (1997) 293-297.
- [LB1962] Landolt-Börnstein, 6. Aufl.II/8, Springer Verlag, Berlin etc. (1962).
- [LB1979] Landolt-Börnstein, New Series III/11, Springer Verlag, Berlin etc. (1979).
- [LB1992] Landolt-Börnstein, New Series III/29A, Springer Verlag, Berlin etc. (1992).
- [LB1996] Landolt-Börnstein, New Series III/30A, Springer Verlag, Berlin etc. (1996).
- [LB1997] Landolt-Börnstein, New Series III/30B, Springer Verlag, Berlin etc. (1997).
- [Le1960] Leibssle H.: *Die piezooptischen Eigenschaften einiger Alkalihalogenide des Steinsalz-Typus*, Z. Kristallogr. **114** (1960) 457-467.
- [Le1967] Lenzo P.V., Spencer E.G., Ballmann A.A.: *Electro-optic coefficients of ferroelectric strontium barium niobate*, Appl. Phys. Lett. **11** (1967) 23-24.
- [Li1983] Liebertz J.: *Crystal growth from melts of high viscosity*, Progress in Crystal Growth and Characterization **6** (1983) 361-369.
- [Ma2002] Martynyuk-Lototska I., Mys O., Adamiv V., Ya.Burak Ya., Vlokh R.: *Elastical, Piezooptical and Acoustooptical Properties of Lithium Tetra Borate Crystals*, Ukr. J. Phys. Opt. **V3** (2002) 264-266.
- [Ma2003] Martynyuk-Lototska I., Mys O., Dyachok Ya., Dudok T., Adamiv V., Burak Ya., Vlokh R.: *Piezooptic Properties of  $\alpha$ - $BaB_2O_4$  and  $Li_2B_4O_7$  Crystals*, Ukr. J. Phys. Opt. **V5** (2003) 19-26.

- [Ma2004] Martynyuk-Lototska I., Mys O., Krupych O., Adamiv V., Burak Ya., Vlokh R., Schranz W.: *Elastic, Piezooptic and Acoustooptic Properties of Borate Crystals ( $BaB_2O_4$ ,  $Li_2B_4O_7$  and  $CsLiB_6O_{10}$ )*, *Ferroelectrics* **63** (2004) 99-103.
- [Mi1968] Michael A.J.: *Intensity Method for Stress-Optical Measurements*, *J. Opt. Soc. Am.* **58** 7 (1968) 889-894.
- [Mu1935] Mueller H.: *Theory of the Photoelastic Effect of Cubic Crystals*, *Phys. Rev.* **47** (1935) 947-957.
- [Na1969] Narasimhamurty T.S.: *Photoelastic Behaviour of Rochelle Salt*, *Phys. Rev.* **186** (1969) 945-948.
- [Na1981] Narasimhamurty T.S.: *Photoelastic and Electro-Optic Properties of Crystals*, Plenum Press New York and London (1981).
- [Ne1970a] Nelson D.F., Lax M.: *New symmetry for acousto-optic scattering*, *Phys. Rev. Lett.* **24** (1970) 379-380.
- [Ne1970b] Nelson D.F., Lazay P.D.: *Measurement of the Rotational Contribution to Brillouin Scattering*, *Phys. Rev. Lett.* **25** (1970) 1187-1191.
- [Ni1997] Nicholls J.F.H., Chai B.H.T., Russel D., Henderson B.: *Optical properties and crystal growth of lead tetraborate*, *Optical Materials* **8** (1997) 185-191.
- [Ny1995] Nye J.F.: *Physical properties of crystals*, Clarendon Press, Oxford Edition 1985 (1995).
- [Oc2007] Ochrombel R.: *Temperaturabhängige optische, elektrooptische und piezoelektrische Untersuchungen ausgewählter Kristalle*, Inaugural-Dissertation, Köln (2007).
- [Os1995] Oseledchik Yu.S. et al.: *New nonlinear optical crystals: strontium and lead tetraborates*, *Optical Materials* **4** (1995) 669-674.
- [Pe1926] Peters C.G.: *Measurements of the refractive index of refraction of glass at high temperatures*, *J. Res. Nat. Bur. Std.* **20** (1926) 635 - 659.
- [Pe1966] Perloff A., Block S.: *The Crystal Structure of the Strontium and Lead Tetraborates,  $SrO \cdot 2B_2O_3$  and  $PbO \cdot B_2O_3$* , *Acta Cryst.* **20** (1966) 274-279.
- [Pe1998] Petrov V., Rotermund F., Noack F., Komatsu R., Sugawara T., Uda S.: *Vacuum ultraviolet application of  $Li_2B_4O_7$  crystals: Generation of 100fs pulses down to 170 nm*, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 5887-5892.
- [Po1889a] Pockels F.: *Ueber den Einfluss elastischer Deformationen, speciell einseitigen Druckes, auf das optische Verhalten krystallinischer Körper*, *Ann. Phys.* **37** (1889) 144-172.
- [Po1894] Pockels F.: *Ueber den Einfluss des elektrostatischen Feldes auf das optische Verhalten piezoelektrischer Krystalle*, *Abh. kgl. Wiss. Göttingen* **39** (1894) 1-209.

- [Po1906] Pockels F.: *Lehrbuch der Kristalloptik*, Verlag Teubner, Leipzig, Berlin (1906).
- [Pö1999] Pötsch Ch.: *Über die Domänen und Domäneneigenschaften in ferroelastischen Thiosulfaten vom Typ  $(\text{NH}_4)_9[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]\text{X}_2$  mit  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$* , Diplomarbeit, Köln (1999).
- [Ra1947] Ramachandran G.N.: *Photoelastic constants of diamond*, Proc. Ind. Acad. Sci. **A25** (1947) 208-219.
- [Ra1948] Ramachandran G.N.: *Photoelastic constants of diamond corrections*, Proc. Ind. Acad. Sci. **A27** (1948) 421.
- [Ro1979] Roggendorf H.: *Einkristallzüchtung von Bleitetraborat ( $\text{PbB}_4\text{O}_7$ )*, Diplomarbeit, Köln (1979).
- [Sa2000] Sahseh H., Djendli S., Monin J.: *A new method of birefringence measurements using a Faraday modulator. Application to measurements of stress-optical coefficients*, Meas. Sci. Technol. **11** (2000) N46-N50.
- [Sh1982] Shih Ch.Ch., Yariv A.: *A theoretical model of the linear electro-optic effect*, J. Appl. Phys. **C15** (1981) 825-846.
- [Sp1957] Spangenberg K., Haussühl S.: *Die elastischen Konstanten der Alkalihalogenide vom Steinsalz-Typus*, Z. Kristallogr. **109** (1957) 422-437.
- [St2007] Stein W.-D.: *Struktur und Gitterdynamik in azentrischen Boraten*, Inaugural-Dissertation, Köln (2007).
- [Su1998] Sugawara T., Komatsu R. Uda S.: *Linear and nonlinear optical properties of lithium tetraborate*, Solid State Communications **107** (1998) 233-237.
- [Sw1983] Swati R., Banerjee R., Basu N., Batabyal A.K., Barua A.K.: *Properties of tin doped indium oxide thin films prepared by magnetron sputtering*, J. Appl. Phys. **54** (1983) 3497-3501.
- [Tu1966] Turner E.H.: *High-frequency electro-optic coefficients of lithium niobate*, Appl. Phys. Letter **8** (1966) 303-304.
- [Vo1898] Voigt W.: *Die fundamentalen physikalischen Eigenschaften der Krystalle in elementarer Darstellung*, Verlag von Veit & Comp, Leipzig (1898).
- [Vo1928] Voigt W.: *Lehrbuch der Kristallphysik*, Verlag B.G. Teubner, Leipzig, Berlin, 1928.
- [Wi2004] Wirth V.: private Mitteilung (2004).
- [Wo1980] Wood I.G., Glazer A.M.: *Ferroelastic phase transition in  $\text{BiVO}_4$  I. Birefringence measurements using the rotating-analyser method*, J. Appl. Cryst. **13** (1980) 217-223.
- [Ya1967] Yamada T., Niiyeki N., Toyoda H.: *Piezoelectric and Elastic Properties of Lithium Niobate Single Crystals*, Japan J. Appl. Phys. **6** (1967) 151-155.

[Ya2003] Yariv & Yeh: *Optical Waves in Crystals*, John Wiley & Sons. Inc. (2003).

[Ya2007] Yang J.: *Quantum Chemical Investigation of Electronic and Structural Properties of Crystalline Bismuth and Lanthanide Triborates*, Inaugural-Dissertation, Köln (2007).

## Software

Labview 7.1: National Instruments (2004)

Matlab 6.0 und Matlab 7.0: The MathWorks, Inc.(2004)

Maple 9.0: Maplesoft (2003)

Shape v7.0: E.Dowty (2002)

Atoms v6.0: E.Dowty (2002)



# Danksagung

Meinem Doktorvater Prof. Dr. L. Bohatý danke ich für das interessante Thema, mit dem ich den Zugang in die Welt der Tensoren bekommen konnte, die umfassende Unterstützung während meiner Arbeit, für viele interessante Diskussionen und wertvolle Anregungen, die Bereitstellung der Kristalle und Kristallpräparate sowie das große Vertrauen in meine selbständige Arbeitsweise am Institut und zuhause.

Prof. S. Haussühl danke ich für seine Ratschläge, die mir den roten Faden beim Erarbeiten der gesamten Thematik rund um die Piezooptik gegeben haben. Bei Prof. P. Becker-Bohatý möchte ich mich für die Kristalle und die stete Hilfsbereitschaft bedanken. Prof. M. Mühlberg danke ich für seine stete Hilfsbereitschaft und den Anregungen in Latex und Linux. Prof. H.-J. Weber danke ich für die Bereitstellung des x,y,z-Drucksensors. Bei Dr. P. Held bedanke ich mich für die intensiven Diskussionen, seine Unterstützung bei kristallographischen sowie experimentellen Fragestellungen und für das Korrekturlesen der Arbeit. In diesem Zusammenhang danke ich auch Dr. J. Rausch und Prof. J. Hahn für das Korrekturlesen und ihre kritischen Anregungen. Dr. V. Wirth danke ich für die Unterstützung bei meinen ersten Schritten beim experimentellen Aufbau der Apparatur. Dr. L. Bayarjargal danke ich für die zahlreichen Diskussionen, die kleinen lehrreichen Experimente und für die Einführung in Matlab.

Einen besonderen Dank gilt G. Pillunat für die kompetente Unterstützung beim Aufbau der Apparatur, der steten und raschen Hilfe bei Problemen rund um Geräte und Computer. Herrn Scheid und Herrn Robel danke ich für die Anfertigung der schönen und präzisen Druckmesszelle und auch der restlichen Mannschaft der Werkstatt gilt mein Dank für die Anfertigung der einzelnen Komponenten, die diese Apparatur ausmachen.

Bei M. Möllering und N. Gelewski möchte ich mich für die stete und umfassende Hilfe und Organisation aller organisatorischen Angelegenheiten bedanken. S. Seidel danke ich für die zahlreichen Literaturrecherchen. S. Jodlauk, B. van der Wolf, Dr. B. Joschko, Dr. R. Ochrombel, R. Emmerich, Dr. M. Esser, M. Linder, Dr. L. Bayarjargal und Dr. P. Held danke ich für die netten Diskussionen und Unterstützungen auch über das Internet.

N. Gelewski einen ganz besonderen Dank für die intensive und liebevolle Betreuung von Richard - er hat sehr viel gelernt und konnte kaum auf den nächsten Nina-Tag warten. Sein drittes Wort war Nina, das vierte Dienstag. In diesem Zusammenhang möchte ich allen Angehörigen des Instituts und besonders Prof. L. Bohatý ganz herzlich danken. Die freudige Aufnahme von Richard am Institutsleben trug zur Fertigstellung dieser Arbeit wesentlich bei.

Bei Prof. A.M. Glazer möchte ich mich für die gastfreundliche Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe und seine unterstützende Betreuung bei meinen elektrooptischen Messungen am Clarendon Laboratory, Oxford, sowie der Bereitstellung von Kristallen bedanken.

Meine Kollegen in Oxford, im Besonderen F. Wondre und Dr. L. Pajdzik, danke ich für die

hilfreichen Diskussionen und Anregungen beim Ausbau des Mikroskops für elektrooptische Messungen. Einen besonderen Dank gilt R. Harris (Physics, Oxford) für die Betreuung bei der Herstellung der Messzellen im Research Workshop. Es war für mich eine einmalige Gelegenheit selbst einmal ein Werkstück mit professionellen Maschinen zu bearbeiten, vom Fräsen bis zur Politur. G. Schöpe (FZ Jülich), Dr. Th. Lipinsky (FZ Jülich), Prof. Ch. Buchal (FZ Jülich) sowie Ch. Goodwin (Physics, Oxford), P. Leigh (Physics, Oxford) und R. Ward (Physics, Oxford) danke ich, die die Beschichtung meiner Kristallplatten mit transparenten Elektroden für die Untersuchungen in Oxford durchführten.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinem Mann Dr. J. Rausch bedanken, der mir jederzeit eine liebevolle Unterstützung bot und gleichzeitig mit einer unglaublichen Portion Geduld und Stärke unsere junge Familie zum Wachsen und Gedeihen anregte. In diesem Sinne möchte ich mich auch bei unseren Familien und Freunden für ihr stetes Interesse an meiner Arbeit und ihrer Unterstützung herzlich bedanken.

*„Wir leben nicht, um zu glauben, sondern um zu lernen.“*

*Dalai Lama*



# Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit widmet sich der Untersuchung der piezooptischen und elektrooptischen Eigenschaften der polaren Borate Lithiumtetraborat  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (4mm), Bleitetraborat  $\text{PbB}_4\text{O}_7$  (mm2) und Bismuttriborat  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  (2). Hierfür wurde eine neue Messzelle entwickelt, die es ermöglicht, einen dynamischen Druck auszuüben.

Die piezooptischen Messungen wurden interferometrisch mit Hilfe eines Jamin-Interferometers anhand der sog. Absolutmethode durchgeführt. Die dynamische Druckzelle ermöglicht die Ausübung einer homogenen, uniaxialen mechanischen Spannung mit einer Druckkraft bis 20 N auf die quaderförmigen Kristallpräparate. Die Messungen können in einem Druckfrequenzbereich von 80 Hz bis 120 Hz durchgeführt werden. Die im Messkristall druckinduzierte Gangunterschiedsänderung wird im Interferometer elektrooptisch mit einem bekannten Vergleichskristall kompensiert. Testmessungen an KCl ( $q_{1122} = 3,0(2) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ ) und  $\text{CaF}_2$  ( $q_{1122} = 1,28(12) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ ) zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit der Literatur.

Der piezooptische Tensor des monoklinen  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  besitzt 20 unabhängige Komponenten. Für den Zugang zu diesen Tensorkomponenten wurde eine allgemeine Strategie entwickelt, welche es erlaubt, auch für den triklinen Fall symbolische Messgleichungen aufzustellen. Die bereits bekannten elastischen Tensoren gestatten es, mit den im Rahmen dieser Arbeit bestimmten piezooptischen Konstanten die elastooptischen Tensoren zu berechnen.

Mit dem Maximalwert von  $5,7(10) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$  ( $q_{1133}$ ) hat  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  einen 8fach so großen piezooptischen Effekt wie  $\text{PbB}_4\text{O}_7$ . Die Extremwerte der longitudinalen ( $q'_{3333}$ ) sowie transversalen ( $q^*_{1133}$ ) piezooptischen Effekte von  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  korrelieren mit den Hauptbindungsketten der B-O-Einheiten. Bei dem gerüstartigen Bleitetraborat ist die räumliche Entfaltung von  $q'_{3333}$  erwartungsgemäß sehr gering ausgeprägt.  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  weist eine extreme Anisotropie des piezooptischen Effektes auf, die weitgehend der elastischen Anisotropie folgt. Sehr große piezooptische Effekte ergeben sich bei einem uniaxialen Druck entlang [010] sowie bei einem Druck mit einem großen Scheranteil senkrecht zur 2-zähligen Achse. Die piezooptischen Konstanten liegen im Bereich von  $16,4(5) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$  ( $q_{1122}$ ) bis  $-14(12) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$  ( $q_{1131}$ ).

Das Bismuttriborat,  $\text{BiB}_3\text{O}_6$ , weist mit die größten bekannten elastooptischen Koeffizienten mit  $p_{2233}=0,83(14)$ ,  $p_{1131}=-1,2(18)$  auf. Die Anisotropie der elastooptischen Konstanten von  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  ist ähnlich stark ausgeprägt wie diejenige des piezooptischen Effektes. Dabei folgt die Anisotropie des longitudinalen elastooptischen Effektes  $p'_{1111}$  den Hauptbindungsketten  $[\text{BO}_3]$ - $[\text{BO}_4]$ .



# Abstract

In this thesis the piezo-optic and electro-optical properties of the polar crystals lithium tetraborate  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (point group 4mm), lead tetraborate  $\text{PbB}_4\text{O}_7$  (point group mm2) and bismuth triborate  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  (point group 2) were studied. For this purpose a dynamic device for the generation of homogeneous low frequency uniaxial mechanical stress was developed and integrated into an optical interferometer. For the determination of the piezo-optic coefficients the stress induced optical retardation in a crystal sample was measured using a Jamin interferometer.

The dynamic device allows the application of a periodic uniaxial mechanical stress onto a rectangular parallel-epipedal crystal sample using a compressive force up to 20 N. The available frequency of the mechanical stress ranges from 80 to 120 Hz. Within the Jamin interferometer the pressure-induced path difference in the sample crystal is compensated by the optical path difference of a reference crystal which is induced by its electro-optical effect. Results of piezo-optic measurements of potassium chloride (with  $q_{1122} = 3.0(2) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ ) and calcium fluoride (with  $q_{1122} = 1.28(12) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$ ) agree well with literature data.

A general strategy, including a computer program for the generation of symbolic equations for the determination of all 36 components of the piezo-optic tensor in triclinic crystals, was developed and successfully applied to the determination of the twenty independent tensor components of the monoclinic  $\text{BiB}_3\text{O}_6$ . In addition, all components of the piezo-optic tensor of orthorhombic  $\text{PbB}_4\text{O}_7$  and of tetragonal  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  were measured. Using these data together with elastic constants from literature the elasto-optical coefficients of the presented tetraborates were calculated.

The longitudinal and transverse piezo-optic coefficients  $q'_{3333}$  and  $q^*_{1133}$  of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  are nearly one order of magnitude larger than those of  $\text{PbB}_4\text{O}_7$ . The directions where extreme values of the longitudinal and transverse effects  $q'_{3333}$  and  $q^*_{1133}$  in both,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  and  $\text{PbB}_4\text{O}_7$ , occur coincide with the bonding chains of borate units.

The piezo-optic properties of  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  show pronounced anisotropy that reflects to a large extend the unusual strong anisotropy of the elastic properties of this borates. Application of mechanical stress along [010] or of shear stress perpendicular to the 2-fold axis results in remarkable piezo-optic effects. The piezo-optic coefficients of  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  vary from  $16.4(5) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$  ( $q_{1122}$ ) to  $-14(12) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$  ( $q_{1131}$ ).

Bismuth triborate belongs to a group of crystals with very large  $p_{ijkl}$  coefficients. The marked anisotropy of the elasto-optical properties can be correlated with structural features. Particularly, extreme values of the longitudinal effect  $p'_{1111}$  coincide with the principal bonding directions of the borate groups.



# Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. L. Bohatý betreut worden.

## **Teilpublikationen:**

Schmid-Rausch K., Wirth V., Bohatý L.: *Dynamische Meßmethode zur Bestimmung des piezooptischen Tensors*, Z. Kristallogr. Supp. **22** (2005) 101.

Schmid-Rausch K., Wirth V., Bohatý L.: *Dynamic Method for Measurement of Piezo-Optic Coefficients*, Acta Cryst. A**61** (2005) C405.

Bohatý L., Schmid-Rausch K.: *Piezo-optische Eigenschaften des monoklinen Bismuttriborates ( $BiB_3O_6$ )*, DGK Tagung, Erlangen (2008).