

# Elektrooptische, piezoelektrische und dielektrische Eigenschaften optisch aktiver kubischer und optisch einachsiger Kristalle

Inaugural-Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität zu Köln

vorgelegt von  
Jonas Stade  
aus Weinheim a. d. Bergstr.

Köln 2003

Berichterstatter:

Prof. Dr. L. Bohatý  
Prof. Dr. M. Mühlberg

Tag der mündlichen Prüfung: 15.05.2003

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1	Kristalloptik . . . . .	7
2.1.1	Optische Aktivität . . . . .	12
2.1.2	Elektrooptischer Effekt . . . . .	14
2.1.2.1	Frequenzabhängigkeit . . . . .	16
2.1.2.2	Polarisationsoptische Konstanten . . . . .	17
2.1.2.3	Elektrogyration . . . . .	19
2.2	Dielektrische Konstanten . . . . .	19
2.2.1	Zeitabhängige Prozesse . . . . .	21
2.2.2	Frequenzabhängigkeit . . . . .	22
2.3	Piezoelektrischer Effekt . . . . .	23
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methodik</b>	<b>25</b>
3.1	Optische Untersuchungen . . . . .	25
3.1.1	Die Indikatrix im elektrischen Feld . . . . .	25
3.1.2	Relativmessung . . . . .	26
3.1.3	Absolutmessung . . . . .	29
3.1.3.1	Michelson-Interferometer . . . . .	30
3.1.3.2	Jamin-Interferometer . . . . .	31
3.1.4	Temperaturabhängige Untersuchungen . . . . .	32
3.1.5	Messung der optischen Aktivität . . . . .	34
3.2	Dielektrische Untersuchungen . . . . .	36
3.2.1	Substitutionsmethode . . . . .	36
3.2.2	2-Terminal-Methode . . . . .	37
<b>4</b>	<b>Langasite</b>	<b>39</b>
4.1	Kristallstruktur . . . . .	39
4.2	Züchtung und Herkunft der Kristalle . . . . .	40
4.3	Brechwerte . . . . .	41
4.4	Elektrooptische und piezoelektrische Konstanten . . . . .	45
4.4.1	Messungen bei Raumtemperatur . . . . .	45

4.4.2	Temperaturabhängige Untersuchungen von Langasit . . . . .	46
4.5	Dielektrische Eigenschaften . . . . .	52
4.5.1	Raumtemperaturwerte . . . . .	52
4.5.2	Temperaturabhängige Untersuchungen . . . . .	53
4.6	LGS: Anomalien im Temperaturverlauf verschiedener physikalischer Eigenschaften . . . . .	56
4.7	Zusammenfassung der Untersuchungen . . . . .	61
<b>5</b>	<b>Elektrooptik optisch aktiver Kristalle</b>	<b>63</b>
5.1	Testmessungen . . . . .	66
5.1.1	Natriumchlorat $\text{NaClO}_3$ , Natriumbromat $\text{NaBrO}_3$ . . . . .	66
5.1.2	$\alpha$ -Quarz, $\text{SiO}_2$ . . . . .	69
5.2	$\text{tren} \cdot 3\text{HCl}$ und $\text{tren} \cdot 3\text{HBr}$ . . . . .	72
5.3	$(\text{NH}_4)_2[\text{Zr}(\text{NTA})_2]$ . . . . .	75
5.4	Zusammenfassung der Untersuchungen . . . . .	76
<b>6</b>	<b>Polarisationsoptische Konstanten</b>	<b>77</b>
6.1	Untersuchungen bei Raumtemperatur . . . . .	77
6.1.1	LGS, LGN und LGT . . . . .	82
6.2	Temperaturabhängige Untersuchungen . . . . .	83
6.2.1	$\alpha$ -Quarz . . . . .	84
6.2.2	$(\text{NH}_4)_9[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]\text{Br}_2$ . . . . .	86
6.2.3	$\text{KH}_2\text{PO}_4$ , KDP . . . . .	88
6.3	Zusammenfassung der Untersuchungen . . . . .	89
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>91</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>95</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>101</b>
	<b>Kurzzusammenfassung</b>	<b>103</b>
	<b>Abstract</b>	<b>105</b>
	<b>Erklärung</b>	<b>107</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>109</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Der Wissensstand auf dem Gebiet der Wechselwirkung kristalliner Materie mit Licht war bereits im beginnenden 19. Jahrhundert, u.a. durch die Arbeiten von YOUNG und FRESNEL, weit vorangeschritten, und fand eine *klassische* Vollen- dung in MAXWELLS elektromagnetischer Lichttheorie. Ausgehend von dieser Ba- sis wurde schon Ende des 19. Jahrhunderts der Einfluss elektrischer Felder auf die Lichtfortpflanzung in verschiedenen Medien untersucht. 1893 konnte POCKELS zeigen, dass eine durch ein elektrisches Feld induzierte Doppelbrechungsänderung von Quarzkristallen nicht nur auf indirektem Weg, wie durch den bereits 1880 von den Brüdern CURIE experimentell nachgewiesenen *linearen elektrostriktiven Effekt*, hervorgerufen wird, sondern eine direkte Folge des Einwirkens des Feldes darstellt. Dieser *lineare elektrooptische Effekt* wird zu Ehren des Entdeckers auch als *Pockels-Effekt* bezeichnet [POCKELS, 1906].

Wurde den unter dem Begriff *Elektrooptik* zusammengefassten Phänomenen in den Jahren nach ihrer Entdeckung ein eher theoretisches Interesse entgegenge- bracht, erschlossen sich erst durch die nach der Geburtsstunde des Lasers in den 1960er Jahren zur Verfügung stehenden starken, kohärenten Lichtquellen diese Effekte ausnutzende Anwendungsmöglichkeiten. So sind elektrooptische Modu- latoren (*Pockelszellen*), welche eine gezielte Modifikation der Phase, Amplitude und des Polarisationszustands einer Lichtwelle erlauben, neben dem Gebiet der Nichtlinearen Optik und der Holographie, wichtige Forschungsfelder der moder- nen Kristalloptik.

Erstaunlicherweise basieren elektrooptische Bauelemente bis heute in den aller- meisten Fällen auf ein paar wenigen, häufig verwendeten Kristallarten bzw. Ke- ramiken (z.B. KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ),  $\text{LiNbO}_3$  oder PLZT-Keramiken), welche im Zu- sammenspiel der für kommerzielle Anwendungen wichtigen Eigenschaften wie z.B. Größe und Anisotropie der konkreten Effekte, Transparenzbereich, Brechwerte, piezoelektrisches Verhalten (unter Berücksichtigung des jeweiligen Temperatur- verhaltens), den Anforderungen je nach benötigten Leistungsmerkmalen mehr oder minder genügen. Für besondere Anwendungen, welche zum Beispiel die Steuerungen gepulster Lasersysteme bei ganz speziellen Wellenlängen im medi-

zinischen Einsatz darstellen können, sucht man oft vergeblich nach geeigneten verfügbaren elektrooptischen Substanzen. Aus diesem Grund wird gezielt nach alternativen Materialien für elektrooptische Anwendungen gesucht, wobei potentielle Kandidaten zunächst einer eingehenden optischen Basischarakterisierung unterzogen werden müssen, bevor deren elektrooptische Eigenschaften bestimmt werden können. In dieser Arbeit sollen, neben einer Bestimmung der (temperaturabhängigen) elektrooptischen Konstanten einiger kubischer und optisch einachsiger Kristalle, speziell die Schwierigkeiten, welche sich bei den entsprechenden Experimenten im Falle optisch aktiver Kristalle ergeben, eingehend betrachtet werden.

In der Arbeitsgruppe BOHATÝ im hiesigen Institut für Kristallographie wird den elektrooptischen Eigenschaften von (überwiegend im eigenen Laboratorium gezüchteten) Kristallen seit vielen Jahren besondere Aufmerksamkeit gewidmet, woraus ein beachtlicher Datensatz entsprechender Konstanten einer Vielzahl von Substanzen resultierte. Durch gleichermaßen zur Verfügung stehende experimentelle Methoden zur Charakterisierung der dielektrischen Eigenschaften dieser Substanzen ist eine systematische Herangehensweise zur Betrachtung *polarisationsoptischer* Eigenschaften von Kristallen möglich, welchen aufgrund theoretischer Überlegungen eine fundamentale Bedeutung bei der Beschreibung elektrooptischer Effekte zukommt. So verknüpfen die *polarisationsoptischen Konstanten*, über die man in der Literatur nur wenige Angaben findet (vermutlich weil sie keiner direkten Messung zugänglich sind), die hervorgerufene Brechwertänderung mit der durch ein äußeres elektrisches Feld im Kristall induzierten elektrischen Polarisation. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen polarisationsoptische Eigenschaften von Kristallen anhand einiger ausgewählter Beispiele diskutiert werden.

Auch bei den *Piezoelektrika* sucht man im Zuge vielfältiger Anwendungsbereiche z.B. in der Hochfrequenz- oder Sensortechnik nach wie vor nach neuen Materialien insbesondere für extreme Einsatzbereiche. Hier hat sich auf kristalliner Seite in den letzten Jahren die Familie der *Langasite* hervorgetan, darunter *Langasit*  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ , *Langanit*  $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{14}$  und *Langatait*  $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ , welche als Ergänzung zum  $\alpha$ -Quarz gehandelt bzw. bereits eingesetzt werden. Da diese ebenfalls trigonal-trapezoedrisch kristallisierenden Substanzen nach den bisherigen Untersuchungen vor allem auch für Anwendungen bei hohen Temperaturen attraktiv erscheinen, sollen in dieser Arbeit, neben einer für elektromechanische Anwendungen wichtigen dielektrischen Basischarakterisierung, unter anderem deren temperaturabhängige piezoelektrische Eigenschaften studiert werden.

# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen

Da in dieser Arbeit hauptsächlich Phänomene untersucht werden, die auf der Wechselwirkung von Licht mit Materie und insbesondere mit Kristallen beruhen, soll zu Beginn eine Übersicht der relevanten Gebiete der Kristalloptik gegeben werden.

### 2.1 Kristalloptik

Hinsichtlich der Ausarbeitung einer theoretischen Grundlage der Phänomene der Kristalloptik ist die Rolle von Augustin Jean FRESNEL (1788-1827) hervorzuheben, der sich, als wichtiger Vorantreiber der Wellentheorie des Lichts, besonders um die Entwicklung einer Theorie des polarisierten Lichts verdient gemacht hat und dessen Gesetze über die Anisotropie der Lichtgeschwindigkeiten in Kristallen bis heute Gültigkeit besitzen.

Die Ausbreitung ebener elektromagnetischer Wellen in isotropen und anisotropen Medien wird durch die *Maxwell'schen Gleichungen* beschrieben. Bei Beschränkung auf nichtabsorbierende Medien (hier: transparente, isolierende Kristalle) können magnetische Effekte im Vergleich zu elektrischen Effekten vernachlässigt werden. Die optischen Eigenschaften eines optisch nicht aktiven Kristalls werden durch die Materialgleichungen

$$\boxed{D_i = \epsilon_0 \epsilon_{ij}^r E_j} \quad \text{bzw.} \quad \boxed{E_i = (1/\epsilon_0) a_{ij} D_j}^1 \quad (2.1)$$

beschrieben, welche die dielektrische Verschiebung  $\vec{D}$  und das elektrische Feld  $\vec{E}$  über den relativen Dielektrizitätstensor  $[\epsilon_{ij}^r]$  bzw. den dazu inversen Polarisationsstensor  $[a_{ij}]$  miteinander verknüpfen. Für den Fall eines optisch aktiven Kristalls müssen die obigen Gleichungen erweitert werden (Kap. 2.1.1). Aus der Reversibilität der dielektrischen Arbeit folgt insbesondere, dass  $[\epsilon_{ij}^r] = [\epsilon_{ji}^r]$ . Dieselbe Symmetrie besitzt demnach auch der Polarisationsstensor.

---

<sup>1</sup>Es soll durchweg die Einstein'sche Summenkonvention gelten

Bei einem Ansatz für ebene Wellen lässt sich aus den Maxwell'schen Gleichungen folgender Ausdruck für die dielektrische Verschiebung in Abhängigkeit vom elektrischen Feld, unabhängig von der sie verknüpfenden Materialgleichung, finden:

$$\begin{aligned}\mu_0 v^2 \vec{D} - \vec{E} + (\vec{g} \cdot \vec{E}) \vec{g} &= 0 \\ \vec{D} &= n^2 \epsilon_0 (\vec{E} - (\vec{g} \cdot \vec{E}) \vec{g})\end{aligned}\quad (2.2)$$

Hierbei ist  $\mu_0$  die Impermeabilität des Vakuums,  $v$  die Phasengeschwindigkeit,  $\vec{g}$  der Einheitsvektor in Richtung der Wellennormalen und  $n$  der Brechwert.

Setzt man nun die Materialgleichung (2.1) in (2.2) ein und berücksichtigt gleichzeitig die Beziehung  $v_i^0 = \sqrt{1/(\epsilon_{ii}^0 \mu_0)}$  für die Hauptgeschwindigkeiten  $v_i^0$  (Phasengeschwindigkeiten für die Hauptrichtungen  $\vec{e}_i^0$ ) gelangt man, nach Einführung der Hauptbrechwerte  $n_i^0 = c/v_i^0$  ( $c =$  Lichtgeschwindigkeit im Vakuum), zu der für die Kristalloptik wichtigen *Fresnel'schen Gleichung*:

$$\boxed{\frac{g_1^{0^2}}{(1/n_1^{0^2} - 1/n^2)} + \frac{g_2^{0^2}}{(1/n_2^{0^2} - 1/n^2)} + \frac{g_3^{0^2}}{(1/n_3^{0^2} - 1/n^2)} = 0} \quad (2.3)$$

Es handelt sich um eine quadratische Gleichung für  $n^2$ , ihre Lösung liefert im allgemeinen für jede Wellennormalenrichtung  $\vec{g}$  zwei unterschiedliche Brechwerte  $n_I$  und  $n_{II}$ . Desweiteren folgt aus Umformung der Fresnel'schen Gleichung, dass die zugehörigen dielektrischen Verschiebungsvektoren  $\vec{D}_I$  und  $\vec{D}_{II}$  zueinander senkrecht stehen.

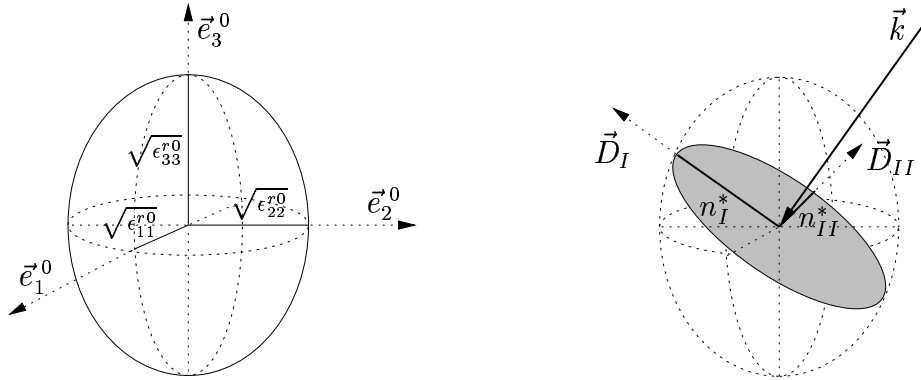
Im Hinblick auf eine geometrische Interpretation der optischen Eigenschaften eines Kristalls lassen sich zwei Tensorflächen definieren, indem man die obigen Beziehungen zwischen  $\vec{D}$  und  $\vec{E}$  (2.1) in die Gleichung für die konstante elektrische Energiedichte ( $W_{el} = \vec{E} \cdot \vec{D}/2$ ) einsetzt. Man gelangt nach einer Normierung zu den Ellipsoidgleichungen

$$\epsilon_{ij}^r x_i x_j = 1 \quad \text{bzw.} \quad a_{ij} x_i x_j = 1,$$

wobei erstere das *Fresnel'sche Ellipsoid* beschreibt, letztere die sogenannte *Indikatrix* oder *Indexellipsoid* (Abb. 2.1). Im Hauptachsensystem ( $a_{ij} = 0$  für  $i \neq j$ ) beträgt die Länge der Halbachsen des Fresnel'schen Ellipsoids  $\sqrt{1/\epsilon_{ii}^r}$  und entspricht den Hauptgeschwindigkeiten der Lichtwelle. Die Wichtigkeit der Indikatrix für die Kristalloptik äussert sich darin, dass ihre Halbachsen den Betrag  $\sqrt{\epsilon_{ii}^r}$  besitzen und den Hauptbrechwerten  $n_i^0$  entsprechen (Im Hauptachsensystem gilt:  $\sqrt{\epsilon_{ii}^r} = n_i^0 = 1/\sqrt{a_{ii}^0}$ ). Es lässt sich nun für einen Lichtstrahl beliebiger Inzidenz eine senkrechte Ebene konstruieren, die durch den Mittelpunkt der Indikatrix geht und, im allgemeinen Fall, eine Schnittfigur in Form einer Ellipse aus dieser herauschneidet, die sogenannte *Schnittellipse* (Abb. 2.1). Die Lage der Halbachsen



der Schnittellipse liefert die zueinander senkrechten Schwingungsrichtungen (entsprechend den Vektoren  $\vec{D}_I$  und  $\vec{D}_{II}$ ) der beiden linear polarisierten Teilwellen, ihre Beträge entsprechen den Brechwerten  $n_{I,II}^*$  im System  $\{\vec{e}_i^*\}$  der Schnittellipse. Bei bekannter Orientierung der Schnittellipse können die zugehörigen Hauptbrechwerte über eine Transformation des Polarisationsensors  $[a_{ij}^*]$  in das Hauptachsensystem  $\{\vec{e}_i^0\}$  ermittelt werden.



**Abb. 2.1** Links: Indikatrix im Hauptachsensystem; Rechts: Schnittellipse der Indikatrix für Wellennormalenrichtung  $\vec{k}$

Da die Symmetrie des Polarisationsensors  $[a_{ij}]$ , dem *Neumann'schen Prinzip* gehorchend, von der Symmetrie des konkreten Kristallsystems abhängt, ändert sich auch die Gestalt der Indikatrix zwischen den einzelnen Systemen. In den Kristallklassen mit tetragonaler, trigonaler und hexagonaler Symmetrie stellt sie ein Rotationsellipsoid dar, wobei die Rotationsachse mit der kristallographischen  $\vec{a}_3$ -Achse ( $\parallel 3, \bar{3}, 4, \bar{4}, 6, \bar{6}$ ) zusammenfällt. Im optisch isotropen kubischen Kristallsystem entartet sie zu einer Kugel.

Im Experiment ist die Kenntnis des Polarisationszustandes der Lichtwelle vor Eintritt und nach dem Verlassen des Kristalls von essentieller Bedeutung. Von Interesse ist also die Bahn die der  $\vec{E}$ -Vektor der Lichtwelle beschreibt. Ausgehend von einem komplexen Ansatz für eine einfach harmonische Vektorwelle kommt man, bei exklusiver Betrachtung der Realteile der Komponenten und festgelegter Fortpflanzungsrichtung parallel  $\vec{e}_z$ , zu folgender Darstellung für eine transversale elektromagnetische Welle:

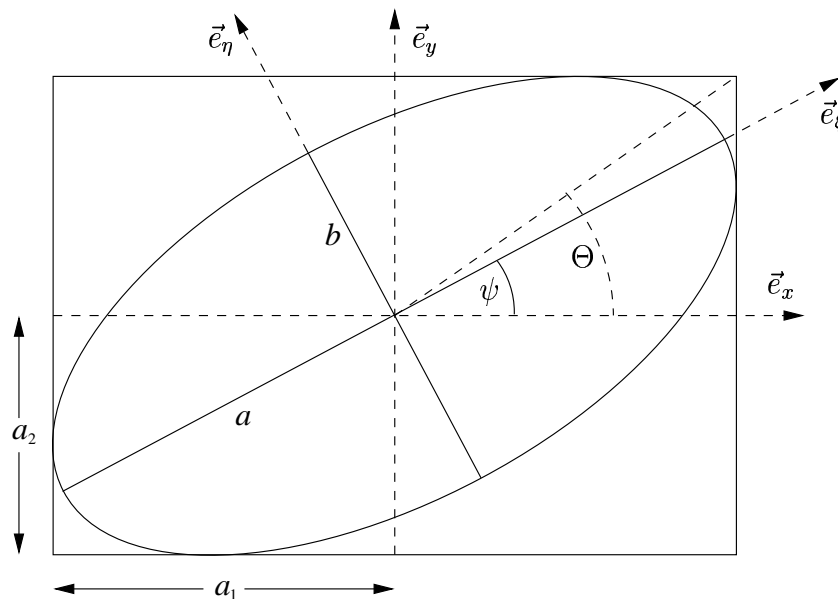
$$\begin{aligned} E_x &= a_1 \cos(\tau + \delta_1) \\ E_y &= a_2 \cos(\tau + \delta_2) \\ E_z &= 0 \end{aligned}$$

Hierbei stehen die  $a_i$  und die  $\delta_i$  für die jeweiligen Amplituden bzw. Phasenkonstanten während  $\tau$  den variablen Teil der Phase darstellen soll. Nach Elimination

von  $\tau$ , welches die Zeitabhängigkeit beinhaltet, gelangt man nach einigen Umformungen zu einem Ausdruck vom Typ eines Kegelschnittes, und zwar speziell einer Ellipse, die einem Rechteck der Seitenlänge  $2a_1$  bzw.  $2a_2$  eingeschrieben sein muss [BORN, 1985]. Die Länge und Lage der Ellipsenachsen sind somit abhängig von den Amplituden und der Phasendifferenz  $\delta = \delta_2 - \delta_1$  der beiden Teilwellen. Zur Betrachtung der Phasenabhängigkeit der Ellipse wird  $\delta_1 = 0$  gesetzt und die Vereinfachung  $E_x = x$  und  $E_y = y$  vorgenommen, wodurch man zu dem Ausdruck

$$\begin{aligned} x &= a_1 \cos \tau \\ y &= a_2 \cos(\tau + \delta) \end{aligned}$$

gelangt, welchen es zu diskutieren gilt. Bei einer Phasendifferenz von  $k\pi$  ( $k \in \mathbb{N}_0$ ) resultiert linear polarisiertes Licht, welches parallel zu einer der beiden Diagonalen des umschreibenden Rechtecks orientiert ist, je nachdem ob  $k$  gerade oder ungerade ist. Ist die Phasendifferenz  $\delta = (2k+1)\pi/2$  resultiert eine Schwingungsbahn in Form einer Ellipse, deren Hauptachsen parallel zu den Koordinatenachsen liegen.



**Abb. 2.2** Schwingungsbahn einer allgemein elliptisch polarisierten, durch Azimuth  $\psi$  und Elliptizität  $b/a$  charakterisierten Lichtwelle

Bei einer Betrachtung der Schwingungszustände für verschiedene Zeitmomente lässt sich erkennen, dass für eine Phasendifferenz von  $\pi/2$  die Ellipse im Uhrzeigersinn (*linke* Ellipse) durchlaufen wird, für  $3/2\pi$  entgegengesetzt (*rechte* Ellipse), was entsprechend für die Vielfachen dieser Phasendifferenzen gilt. Für Phasendifferenzen zwischen diesen Spezialfällen treten linke oder rechte Ellipsen unter-

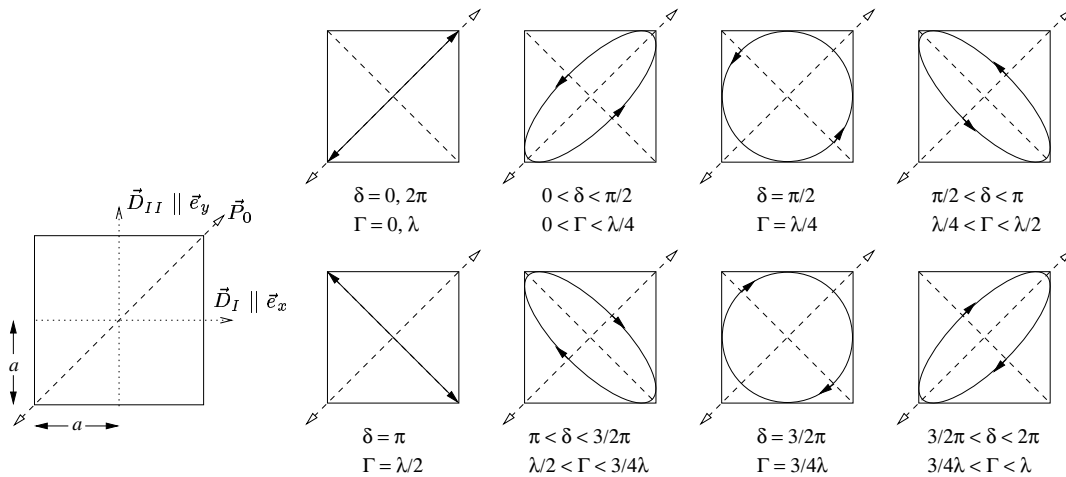
schiedlicher Lage und Gestalt auf, deren Achsen nicht mit dem Koordinatensystem zusammenfallen. Prinzipiell lässt sich jeder beliebige Polarisationszustand einer ebenen Welle über die Parameter dieser sogenannten *Schwingungsellipsen* (Abb. 2.2) beschreiben: Dies sind zum einen der Azimuth  $\psi$  der längeren Hauptachse bezüglich der  $\vec{x}$ -Achse, zum anderen die *Elliptizität*  $\tan \vartheta = b/a$ , wobei  $a$  und  $b$  die Längen der Halbachsen darstellen (Streng genommen ist zusätzlich noch eine Angabe über den Drehsinn erforderlich).

Aus Abb. 2.2 lassen sich die geometrischen Beziehungen

$$\begin{aligned} \tan \Theta &= a_2/a_1 & (2.4) \\ a^2 + b^2 &= a_1^2 + a_2^2 \\ \tan 2\psi &= \tan 2\Theta \cos \delta \\ \sin 2\vartheta &= \pm \sin 2\Theta \sin \delta \end{aligned}$$

ableiten, aus denen sich Lage und Länge der Achsen der Schwingungsellipse für gegebene Amplituden und Phasendifferenz berechnen lassen. Umgekehrt können bei Kenntnis der Parameter der Schwingungsellipse auf diese Weise die Amplituden und die Phasendifferenz der beiden Teilwellen gefunden werden.

Beim Durchgang von linear polarisiertem Licht durch einen Kristall hängt der Polarisationszustand der (durch Interferenz der beiden Teilwellen erhaltene) Welle nach dem Austritt von der Gestalt der zugehörigen Schnittellipse ab und wird im allgemeinen elliptisch polarisiert sein. Eine doppelbrechende Kristallplatte verursacht eine Phasendifferenz  $\delta = 2\pi d(n_{II}^* - n_I^*)/\lambda$  bzw. einen Gangunterschied  $\Gamma = d(n_{II}^* - n_I^*)$ , wobei  $d$  die Dicke der Kristallplatte darstellt.



**Abb. 2.3** Resultierende Polarisationszustände einer Lichtwelle für verschiedene Phasendifferenzen  $\delta$  bzw. Gangunterschiede  $\Gamma$  bei Anregung beider Schwingungsrichtungen  $\vec{D}_I$  und  $\vec{D}_{II}$  mit gleicher Amplitude ( $\vec{E}_0$ =Eintrittspolarisation)

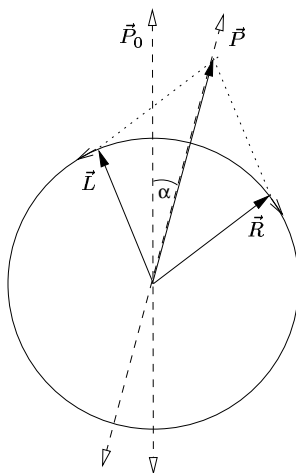
In der Praxis ist die Einstrahlung einer linear polarisierten Welle unter  $45^\circ$  bezüglich den Hauptachsen der Schnittellipse von Bedeutung. In diesem Fall sind

die Amplituden  $D_I$  und  $D_{II}$  einander gleich und die resultierenden Schwingungen sind einem Quadrat der Seitenlänge  $2a$ , parallel zu den Hauptachsen der Schnittellipse, einbeschrieben (Abb. 2.3).

Für diese spezielle Situation lässt sich nun verfolgen wie bei stetiger Veränderung von  $\delta$  bzw.  $\Gamma$  die Schwingungsform variiert. Diese wechselt bei zunehmender Doppelbrechung zwischen linear, elliptisch und zirkular polarisierten Zuständen zu wiederum linear polarisiertem Licht, das um  $90^\circ$  gedreht ist. Ab einer Phasendifferenz  $\delta = \pi$  wechselt der Umlaufsinn der Polarisationszustände von *links* (gegen den Uhrzeigersinn) nach *rechts* (im Uhrzeigersinn). Praktisch ist also jeder gewünschte Polarisationszustand mittels einer Kristallplatte mit geeigneter Doppelbrechung über eine Einstellung der entsprechenden Phasendifferenz (durch Variation der Plattendicke) produzierbar.

### 2.1.1 Optische Aktivität

Die klassischen Experimente, welche zur Entdeckung der optischen Aktivität führten, wurden von den französischen Physikern François ARAGO (1811) und Jean Baptiste BIOT (1812) durchgeführt. Aus den ungewöhnlichen Farberscheinungen von Quarzplatten zwischen zwei Polarisatoren folgerte BIOT 1812 [APPLEQUIST, 1987], dass die Polarisationsebene des transmittierten Lichts um die Ausbreitungsrichtung (parallel zur optischen Achse) gedreht wird und dass insbesondere jede Wellenlänge eine unterschiedliche Drehung erfährt. Augustin Jean FRESNEL (1822) erklärte diesen Effekt, ausgehend von der Theorie transversaler Wellen, indem er mathematisch zeigte, dass eine linear polarisierte Welle in zwei zirkular polarisierte Teilwellen mit entgegengesetztem Umlaufsinn zerlegt werden kann. Wenn sich diese mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten im Kristall fortpflanzen, können sie sich wiederum zu einer linear polarisierten Welle zusammensetzen, deren Schwingungsebene gedreht ist (Abb. 2.4). Dies konnte er mittels einer Anordnung von drei Prismen aus einem *linksdrehenden* sowie zwei



**Abb. 2.4** Unterschiedliche Geschwindigkeiten von rechts- ( $\vec{R}$ ) und linkszirkular ( $\vec{L}$ ) polarisierter Welle im kubischen Kristall, bzw. für optisch isotrope Richtungen, führen zu einer Verdrehung der Ausgangspolarisation  $\vec{P}_0$  (nach NYE, 1995)

*rechtsdrehenden* Quarzkristallen experimentell beweisen. FRESNELS Konzept, die Drehung der Polarisationssebene mit einer *zirkularen Doppelbrechung* gleichzusetzen, dient immer noch als Basis für moderne Theorien über optische Aktivität, und er war seiner Zeit ein gutes Stück voraus, als er vorschlug die Ursache dieser Art von Doppelbrechung in einer spiralförmigen Anordnung der Bausteine des Mediums zu suchen [LOWRY, 1964].

Die Materialgleichungen in Abschnitt 2.1 gelten unter der Annahme, dass der Abstand zweier benachbarter Atome viel kleiner als die Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes beträgt und somit eine räumliche Inhomogenität vernachlässigbar ist. Zur Beschreibung von optischer Aktivität muss von dieser Vernachlässigung abgerückt werden, in der Form, dass der Vektor der dielektrischen Verschiebung nicht nur vom elektrischen Feld am gleichen Ort, sondern auch vom Feld der unmittelbaren Umgebung, am Ort der Nachbaratome, abhängt. Gleichung (2.1) muss demnach um einen zusätzlichen (linearen) Term erweitert werden, der diese Abhängigkeit ( $\partial E_j / \partial x_k$ ) berücksichtigt:

$$D_i = \epsilon_0 \epsilon_{ij}^r E_j + \epsilon_0 \gamma_{ijk} \frac{\partial E_j}{\partial x_k} \quad (2.5)$$

Hier stellt  $[\gamma_{ijk}]$  den sogenannten *Gyrationstensor* dar, welcher (resultierend aus der Betrachtung der am Volumenelement geleisteten elektrischen Arbeit) antisymmetrisch in den ersten beiden Indexpositionen ist, d.h.  $\gamma_{ijk} = -\gamma_{jik}$ . Er kann nach einer Umformung von (2.5), ausgehend von der Beziehung  $E_j = E_{j0} \exp\{i\omega(t - \frac{1}{v}\vec{r} \cdot \vec{g})\}$ , in einen antisymmetrischen Tensor  $[\gamma_{ij}]$  umgewandelt werden, welcher wiederum durch einen axialen Vektor  $\vec{G}$ , den *Gyrationsektor*, ersetzt werden kann, in der Form, dass  $\vec{G} = G_i \vec{e}_i$  und  $G_i = \gamma_{jk} = -\gamma_{kj}$  (i,j,k zyklisch in 1,2,3). Die Materialgleichung (2.5) kann dann auch, wie in vielen Lehrbüchern zu finden [z.B. RAMACHANDRAN, 1961], auf folgende Weise formuliert werden:

$$D_i = \epsilon_0 \epsilon_{ij}^r E_j + i\epsilon_0 (\vec{G} \times \vec{E})_i \quad (2.6)$$

Ausgehend von  $[\gamma_{ijk}]$  kann man anstelle des antisymmetrischen Tensors  $[\gamma_{ij}]$  auch einen symmetrischen Tensor  $[g_{ij}]$  einführen [BORN, 1985], welcher durch den Einheitsvektor in Richtung der Wellennormalen mit dem Gyrationsektor verknüpft ist:  $G_i = g_{ij} g_j$ .

Gleichung (2.6) lässt sich nun, in Analogie zu Abschnitt 2.1, mit der Wellengleichung (2.2) verknüpfen und man gelangt letztendlich zu einem Ausdruck, der die Brechwerte als Funktion der Wellennormalenrichtung  $\vec{g}$  unter Berücksichtigung der optischen Aktivität liefert und beim Verschwinden derselben ( $\vec{G} = 0$ ) in die Fresnel'sche Gleichung (2.3) übergeht. Als qualitativ wichtiges Ergebnis geht aus der erhaltenen Gleichung hervor, dass im optisch aktiven Kristall für eine allgemeine Strahlrichtung (d.h. beim Zusammenspiel von optischer Aktivität und

linearer Doppelbrechung) **zwei elliptisch polarisierte** Teilwellen gleicher Elliptizität mit entgegengesetztem Umlaufsinn entstehen, deren grosse Halbachsen senkrecht aufeinander stehen und parallel zu den beiden Achsen der zugehörigen Schnittellipse verlaufen. Für die die optische Aktivität beinhaltenden Brechwerte  $n_1$  und  $n_2$  gilt:

$$\boxed{n_{1,2}^2 = 1/2\{(n_{I_0}^2 + n_{II_0}^2) \pm \sqrt{(n_{I_0}^2 - n_{II_0}^2) + 4G^2}\}} \quad (2.7)$$

Hier stellen  $n_{I_0}$  und  $n_{II_0}$  die Brechwerte dar, die der Kristall ohne optische Aktivität besitzen würde, während der richtungsabhängige Parameter  $G$  ein Maß für die Gyration ist. Bei Vernachlässigung der linearen Doppelbrechung gilt die Beziehung  $G = \vec{g} \cdot \vec{G}$ . In Verbindung mit der oben angeführten Beziehung  $G_i = g_{ij}g_j$  erhält man für die Richtungsabhängigkeit der optischen Aktivität die Beziehung

$$\boxed{G = g_{ij}g_i g_j} \quad (2.8)$$

Zur Beschreibung der Anisotropie des Effekts wird daher üblicherweise der symmetrische  $[g_{ij}]$ -Tensor herangezogen. In optisch aktiven kubischen Kristallen der Symmetrie 432 oder 23 besitzt er nur eine unabhängige Komponente ( $g_{11}$ ), was bedeutet, dass es in diesem Kristallsystem keine Richtungsabhängigkeit der optischen Aktivität gibt.  $G$  ist immer klein gegenüber  $n_{I_0} - n_{II_0}$ , solange sich die Wellennormale nicht einer optischen Achse nähert. In Richtung optischer Achsen und für kubische Kristalle ( $n_{I_0} = n_{II_0} = \bar{n}$ ) vereinfacht sich Gleichung (2.7) zu

$$n_{1,2} = \sqrt{\bar{n}^2 \pm G}$$

In diesen Fällen tritt allein zirkuläre Doppelbrechung auf, d.h. es pflanzen sich zwei zirkular polarisierte Wellen mit entgegengesetztem Umlaufsinn im Kristall fort.

Die phänomenologische Beobachtung der Drehung der Polarisationssebene von linear polarisiertem Licht der Wellenlänge  $\lambda$  beim Durchlaufen eines Kristalls der Dicke  $d$  um den Winkel  $\alpha$  lässt sich beschreiben durch:

$$\alpha = \frac{\pi d}{\lambda}(n_2 - n_1)$$

Das *optische Drehvermögen*  $\rho$  eines Kristalls, definiert durch  $\rho = \alpha/d$ , ergibt sich dann zu

$$\boxed{\rho = \frac{\pi}{\lambda}(n_2 - n_1)} \quad (2.9)$$

### 2.1.2 Elektrooptischer Effekt

Die optischen Eigenschaften eines Kristalls können durch ein äusseres elektrisches Feld beeinflusst werden. Die zugrunde liegenden Effekte werden allgemein

unter dem Begriff *Elektrooptik* zusammengefasst, und erlauben eine kontrollierte Modifizierung der Phase, Ausbreitungsrichtung und Polarisation einer Lichtwelle. Die Abhängigkeit der Brechwerte eines Kristalls von einem äusseren elektrischen Feld  $\vec{E}$  lässt sich durch eine Änderung des Polarisationsensors  $[a_{ij}]$  bzw. dessen Tensorfläche, der Indikatrix (Kap. 2.1), beschreiben:

$$\boxed{\Delta a_{ij} = r_{ijk}E_k + R_{ijkl}E_kE_l + \dots} \quad (2.10)$$

Hierbei beschreibt der erste Term den, nach seinem Entdecker auch **POCKELS**-Effekt genannten, linearen elektrooptischen Effekt [POCKELS, 1906]. Die zugehörigen elektrooptischen Konstanten  $[r_{ijk}]$  bilden einen Tensor 3. Stufe, ein Auftreten dieses Effekts ist somit nur in nicht-zentrosymmetrischen Kristallen möglich. Der zweite, quadratische Term stellt den sogenannten **KERR**-Effekt dar. Der zugeordnete Tensor 4. Stufe  $[R_{ijkl}]$  unterliegt keiner Einschränkung seitens der Symmetrie des Mediums, weshalb der Kerr-Effekt in allen Substanzen wirksam ist. Der quadratische elektrooptische Effekt ist bei moderaten Feldstärken in der Regel weitaus kleiner als der lineare Effekt (Größenordnung in nicht-ferroelektrischen Kristallen, z.B. Alkalihalogeniden:  $10^{-21} \text{ m}^2/\text{V}^2$  gegenüber  $10^{-12} \text{ m/V}$ ), weshalb er gegenüber letzterem häufig vernachlässigt werden kann.

Auf experimenteller Seite ist es wichtig die thermodynamischen Randbedingungen, welchen der Kristall unterliegt, zu berücksichtigen. Alle einen elektrooptischen Effekt zeigenden Kristalle sind auch piezoelektrisch. Wenn das Präparat die Freiheit besitzt sich unter Einfluss des elektrischen Feldes über den *elektrostriktiven* (invers piezoelektrischen) Effekt zu deformieren (Kap. 2.3), so wird thermodynamisch betrachtet die mechanische Spannung  $\sigma$  konstant gehalten. Der in solch einem Experiment erhaltene  $[r_{ijk}^\sigma]$ -Tensor setzt sich dann aus zwei verschiedenen Anteilen zusammen, wobei der hochgestellte Index die konstant gehaltenen Größen signalisieren soll:

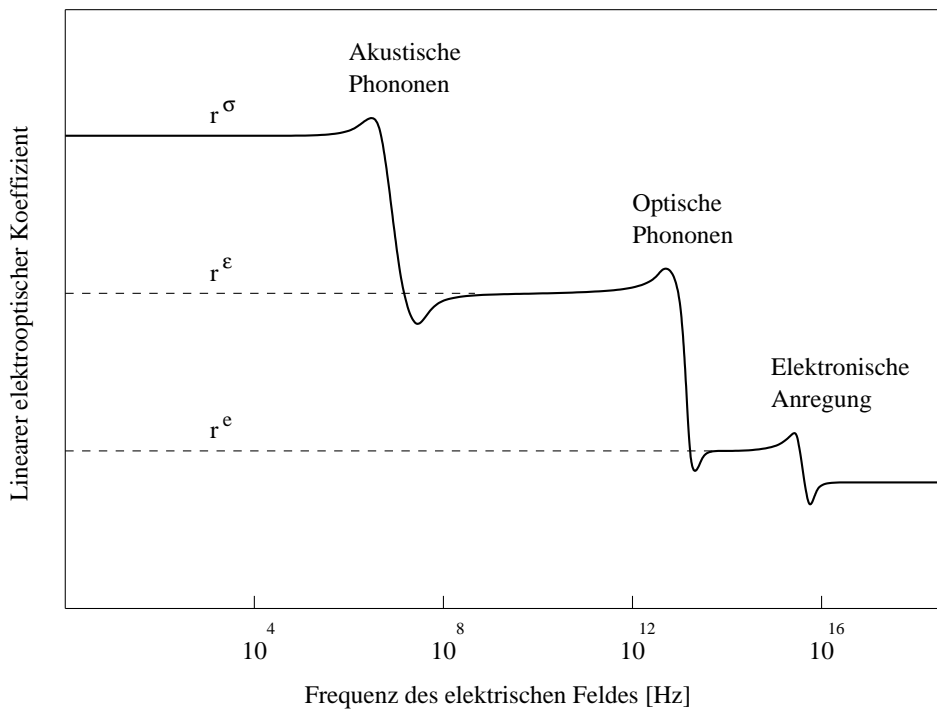
$$\boxed{r_{ijk}^\sigma = r_{ijk}^\varepsilon + p_{ijmn}^E d_{kmn}} \quad (2.11)$$

Hierbei stellt  $[r_{ijk}^\varepsilon]$  den elektrooptischen Tensor bei konstanter Deformation  $\varepsilon$  (mechanisch geklemmt) dar, welcher auch als *primärer* (eigentlicher) elektrooptischer Effekt bezeichnet wird. Der zusätzliche Term beschreibt die Verknüpfung der elektrooptischen Konstanten  $p_{ijmn}^E$  mit dem (inversen) piezoelektrischen Tensor  $d_{kmn}$  ( $\varepsilon_{mn} = d_{kmn}E_k$ ), welcher den durch mechanische Deformation bedingten Anteil am Gesamteffekt beinhaltet. Letzterer kann durch Messung sowohl der elastischen Koeffizienten als auch der piezooptischen und piezoelektrischen Konstanten berechnet werden. Einzelne Beiträge in (2.11) bzw. (2.12) können entgegengesetzte Vorzeichen aufweisen und in der Summe einen niedrigeren Gesamteffekt bedingen [BOHATÝ, 1983]. Die Ordinatenauftragung in Abb. 2.5 darf demnach nur relativ verstanden werden. In der Praxis sind Experimente bei konstanter mechanischer Spannung häufig leichter durchzuführen, dementsprechend beziehen sich

Literaturdaten meist, wie auch die Messwerte der vorliegenden Arbeit, auf den Gesamteffekt  $r_{ijk}^\sigma$ .

### 2.1.2.1 Frequenzabhängigkeit

Prinzipiell lassen sich direkte Messungen des primären elektrooptischen Effekts  $r_{ijk}^\varepsilon$  dadurch erreichen, dass man Frequenzen des elektrischen Feldes oberhalb der mechanischen Resonanzen ( $> 10^8$  Hz) wählt (Abb. 2.5), bei welchen die Deformation des Kristalls dem Feld nicht mehr folgen kann und somit der piezoelektrische Beitrag in (2.11) wegfällt.



**Abb. 2.5** *Abhängigkeit des linearen elektrooptischen Effekts von der Frequenz des elektrischen Feldes (nach GÜNTER [1986])*

Im Frequenzbereich zwischen  $10^8$  Hz und  $10^{12}$  Hz setzt sich  $r_{ijk}^\varepsilon$  aus zwei unterschiedlichen Beiträgen zusammen, einem ionischen Anteil  $r_{ijk}^{ion}$ , resultierend aus einer Änderung von Bindungslängen und -richtungen, und einem elektronischen Anteil  $r^e$ , welcher auf einer Verschiebung von an Bindungen beteiligten Ladungen beruht [LEVINE, 1973, SHIH und YARIV, 1982]:

$$r_{ijk}^\varepsilon = r_{ijk}^{ion} + r_{ijk}^e \quad (2.12)$$

Oberhalb von etwa  $10^{13}$  Hz trägt allein der elektronische Anteil zum elektrooptischen Effekt bei, was somit insbesondere auch für den optischen Frequenzbereich



gilt. Wenn also der einer Lichtwelle (ca.  $10^{14}$  Hz) hoher Intensität (Laserstrahl) zugehörige  $\vec{E}$ -Vektor die (lokale) induzierende Größe darstellt, kommen allein elektronische Prozesse zum Tragen. Dieser Fall kann auch, wie zum Beispiel bei WEMPLE und DIDOMENICO [1972] ausgeführt, im Rahmen des theoretischen Gebäudes der *Nichtlinearen Optik* behandelt werden — es zeigt sich, dass der zur (richtungsabhängigen) Quantifizierung des Effektes der Frequenzverdopplung (Second Harmonic Generation) in Kristallen herangezogene Tensor  $[d_{ijk}^{SHG}]$  der nichtlinearen optischen Suszeptibilität wie folgt mit dem elektronischen elektrooptischen Effekt zusammenhängt:

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

Demnach ist es möglich durch eine experimentelle Bestimmung des SHG-Effektes eine quantitative Aussage über den elektronischen Anteil des elektrooptischen Effektes zu machen.

Die elektrooptischen Konstanten sind innerhalb der drei oben beschriebenen Bereiche weitestgehend frequenzunabhängig (Abb. 2.5), hängen aber ansonsten nicht nur von der Frequenz des induzierenden elektrischen Feldes ab, sondern sind in Verbindung mit der natürlichen Dispersion der jeweiligen Substanz auch eine Funktion der eingestrahlten Lichtfrequenz, weshalb zu einem Wert  $r_{ijk}$  beide Frequenzen angegeben werden sollten.

### 2.1.2.2 Polarisationsoptische Konstanten

Die Beschreibung des elektrooptischen Effektes durch Gleichung (2.10) ist die bei weitem gebräuchlichste, da es sich bei  $r_{ijk}$  und  $R_{ijkl}$  um direkt messbare Größen handelt. Es existieren jedoch gleichberechtigte Formulierungen, in welchen die Brechwertänderung in Abhängigkeit der durch das äussere elektrische Feld induzierten dielektrischen Verschiebung bzw. elektrischen Polarisation dargestellt wird [z.B. AGULLÓ-LÓPEZ, 1994]. So lassen sich die *polarisationsoptischen Konstanten*  $[m_{ijk}]$ , welche die Polarisation  $\vec{P}$  linear mit der Änderung des Polarisationsensors  $[a_{ij}]$  verknüpfen, wie folgt definieren:

$$\boxed{\Delta a_{ij} = m_{ijk} P_k + M_{ijkl} P_k P_l + \dots} \quad (2.13)$$

Die Konstanten  $M_{ijkl}$  stehen, in Analogie zu den Kerr-Konstanten, für den quadratischen Effekt. Die elektrische Polarisation  $\vec{P}$  stellt bereits eine Antwort des Materials auf das elektrische Feld dar und der Tensor  $[m_{ijk}]$  wird gegenüber dem elektrooptischen  $[r_{ijk}]$ -Tensor als der theoretisch fundamentalere bezeichnet [WEMPLE und DIDOMENICO, 1972]. Eine Ermittlung der polarisationsoptischen Konstanten ist, bei Kenntnis der entsprechenden elektrooptischen, durch eine

Messung der dielektrischen Konstanten  $[\epsilon_{ij}]$  (bei vergleichbaren thermodynamischen Randbedingungen) möglich:

$$\begin{aligned} r_{ijk} &= \epsilon_0(\epsilon_{lk}^r - \delta_{lk})m_{ijl} & (2.14) \\ \text{bzw. } m_{ijk} &= \frac{1}{\epsilon_0}r_{ijl}\xi_{lk} \end{aligned}$$

Hier handelt es sich bei  $\delta_{lk}$  um das *Kronecker-Symbol* ( $\delta_{lk} = 1$  für  $l = k$ ,  $= 0$  für  $l \neq k$ ), während  $[\xi_{lk}] (= [\chi_{lk}^{-1}])$  den reziproken dielektrischen Suszeptibilitätstensor darstellt.

Eine der wichtigsten Feststellungen elektrooptische Phänomene in Kristallen betreffend ist die relative Konstanz der polarisationsoptischen Koeffizienten. Während der elektrooptische Tensor in seinem Betrag in unterschiedlichen Substanzen bis zu fünf Größenordnungen überstreicht ( $r_{ijk} \approx (0.1 - 1000) \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$ ), scheint der Wertebereich der  $m_{ijk}$  auf etwa zwei Größenordnungen beschränkt zu sein (ca.  $(0.005 - 0.1) \text{ m}^2/\text{C}$ ). Eine erfolgreiche Abschätzung des elektronischen Anteils der linearen polarisationsoptischen Konstanten liefert ein anharmonisches Oszillatormodell, in welchem eine eindimensionale Auslenkung von Valenzelektronen durch die Lichtwelle bzw. das externe elektrische Feld postuliert wird. Für kubische Ionenkristalle gelangt man nach einigen vereinfachenden Annahmen (z.B. einer mit dem Atomabstand  $a$  vergleichbaren Auslenkung der Elektronen) und Näherungen zu folgendem Ausdruck, wobei  $e$  die Elementarladung darstellt:

$$m^{e^-} \approx \frac{2a^2(n^2 - 1)^2}{|e|n^4(n^2 + 2)}$$

Setzt man einen Atomabstand von  $2\text{\AA}$  ein und geht gleichzeitig von einem Brechungsindex  $n \approx 1.5$  aus, ergibt diese Abschätzung

$$m^{e^-} \approx 0.04 \text{ m}^2/\text{C}$$

Diese grobe Abschätzung mittels eines relativ einfachen Modells liefert eine vergleichsweise gute Übereinstimmung mit experimentell gefundenen Werten (Kap. 6). Da die linearen polarisationsoptischen Konstanten in zentrosymmetrischen Kristallen verschwinden, können ihre Werte, welche von der Ausprägung der Azentrität abhängen, im Prinzip beliebig nahe bei Null liegen. Es zeigt sich jedoch, dass viele Substanzen entweder ein Symmetriezentrum besitzen oder deutlich azentrisch sind, was sich in entsprechend hohen Werten ausdrückt. Eine Ausnahme hierzu kann in der gegenseitigen Schwächung oder Kompensation einzelner Beiträge zum Gesamteffekt liegen.

Desweiteren lässt Gleichung (2.14) unter Berücksichtigung der relativen Konstanz der polarisationsoptischen Koeffizienten darauf schliessen, dass große elektrooptische Koeffizienten mit großen dielektrischen Konstanten verbunden sind — in der Tat befinden sich unter den technisch interessantesten elektrooptischen Kristallen viele Ferroelektrika (z.B.  $\text{LiNbO}_3$ ) mit großen linearen Suszeptibilitäten.

Weitere, physikalisch exaktere Modelle zur theoretischen Beschreibung des elektrooptischen Effektes finden sich zum Beispiel bei SHIH und YARIV [1982] oder WEMPLE und DIDOMENICO [1972].

### 2.1.2.3 Elektrogyration

Ein äusseres elektrisches Feld am Kristall kann den in Kapitel 2.1.1 eingeführten, symmetrischen Gyrationstensor  $[g_{ij}]$  modifizieren oder, in einem nicht optisch aktiven Material, induzieren, was sich auch in einer Veränderung bzw. im Auftauchen des optischen Drehvermögens  $\rho$  niederschlägt. Dieses Phänomen ist als *elektrogyrativer Effekt* bekannt und lässt sich (in linearer Näherung) durch einen axialen Tensor 3. Stufe  $[\eta_{ijk}]$  beschreiben:

$$\Delta g_{ij} = \eta_{ijk} E_k$$

Die Effekte sind für gewöhnlich sehr klein und betreffende Messungen aufgrund des störenden Einflusses der feldinduzierten Doppelbrechung im allgemeinen schwierig zu analysieren. MILLER [1973] gibt eine theoretische Abschätzung der Größenordnung des elektrogyrativen Effektes für kubische und isotrope Substanzen und findet ihn für sichtbare Wellenlängen um vier Größenordnungen kleiner als den durch Änderung der Doppelbrechung hervorgerufenen, also elektrooptischen, Effekt. Für viele Kristalle, z. B. die Alaune, liegen die Änderungen des spezifischen Drehvermögens  $\Delta\rho$  in der Grössenordnung von  $10^{-4}$  °/mm für eine elektrische Feldstärke von 1 kV/cm [WEBER und HAUSSÜHL, 1976], entsprechend den Werten für  $\eta_{ijk}$  im Bereich von  $10^{-16}$  m/V.

## 2.2 Dielektrische Konstanten

Wie in Abschnitt 2.1.2.2 dargelegt, erfordert die Berechnung der polarisationsoptischen Konstanten  $m_{ijk}$  die Kenntnis des relativen Dielektrizitätstensors  $[\epsilon_{ij}^r]$ , welcher das elektrische Verhalten des Materials charakterisiert, indem er die dielektrische Verschiebung mit dem elektrischen Feld verbindet (2.1). Dielektrische Eigenschaften lassen sich ebenso mittels der induzierten Polarisation  $\vec{P}$  sowie des dielektrischen Suszeptibilitätstensors  $[\chi_{ij}]$  beschreiben ( $\delta_{ij}$ : Kronecker-Delta):

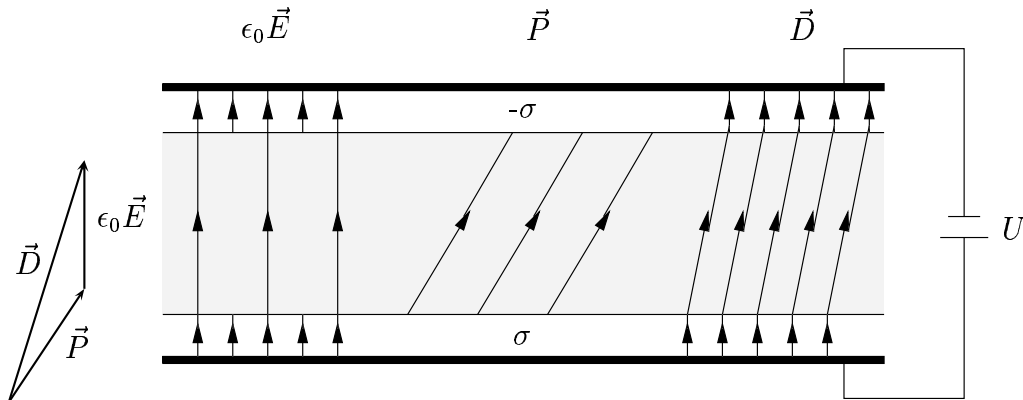
$$P_i = \epsilon_0 \chi_{ij} E_j \quad \text{mit} \quad \chi_{ij} = \epsilon_{ij}^r - \delta_{ij}$$

Eine Verknüpfung mit (2.1) liefert dann die Beziehung

$$\boxed{\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}} \quad (2.15)$$

Alle drei Vektoren besitzen im allgemeinen unterschiedliche Richtungen, die dielektrische Verschiebung wird durch den Beitrag der Polarisation mitbestimmt.

Die Situation kann man sich am konkreten Beispiel des Plattenkondensators vergegenwärtigen (Abb. 2.6). Ein anisotropes Dielektrikum befindet sich zwischen zwei Kondensatorplatten, zwischen welchen eine elektrische Spannung  $U$  anliegt. Die im Kristall induzierte Polarisation äussert sich im Auftreten von Ladungen  $\pm\sigma$  auf seinen Oberflächen, welche die Kapazität  $C$  des Kondensators, bezüglich derjenigen im Vakuum, um einen Faktor  $\epsilon'_i$  erhöhen ( $C = \sigma/U = \epsilon_0\epsilon^r A/d$  mit  $A$ ,  $d$ : Plattenfläche bzw. -abstand).



**Abb. 2.6** Darstellung der Beziehung zwischen  $\vec{D}$ ,  $\vec{E}$  und  $\vec{P}$  für ein anisotropes Dielektrikum im Plattenkondensator [nach NYE, 1995]

Bei **mikroskopischer Betrachtung** kann einem Atom oder Molekül ein durch eine Verschiebung  $\vec{\delta}$  der Zentren positiver bzw. negativer Ladung (durch das elektrische Feld, bei Gesamtladung  $q$ ) induziertes Dipolmoment

$$\vec{\mu} = q\vec{\delta}$$

zugeordnet werden, welches für schwache elektrische Felder proportional zum lokalen elektrischen Feld ( $\vec{E}^{lok} = \vec{E} + \frac{1}{3\epsilon_0}\vec{P}$ ) im Kristall angenommen werden kann:

$$\mu_i = \alpha_{ij}E_i^{lok}$$

Die Materialkonstante  $\alpha_{ij}$  wird als *Polarisierbarkeit* bezeichnet. Diese mikroskopische Größe ist experimentell über eine Messung der dielektrischen Konstante unter Verwendung der *Clausius-Mosotti-Beziehung* zugänglich, welche als vereinfachtes Modell für kugelförmige Bausteine mit Volumen  $V$  im lokalen Feld fungiert:

$$\alpha = \frac{\epsilon^r - 1}{\epsilon^r + 2} 3\epsilon_0 V \quad (2.16)$$

Für eine weiterführende mikroskopische Interpretation dielektrischer Phänomene sei an dieser Stelle auf entsprechende Lehrbücher verwiesen [z.B. ASHCROFT/MERMIN, 1976 oder FRÖHLICH, 1958].

Im Experiment gilt es, hinsichtlich der thermodynamischen Randbedingungen, ähnliche Unterscheidungen zu treffen wie schon für den elektrooptischen Effekt (Kap. 2.1.2) geschehen. Wenn der Kristall die Freiheit besitzt sich auszudehnen, z.B. über den linearen elektrostriktiven Effekt (in azentrischen Medien), so wird quasi die mechanische Spannung  $\sigma$  konstant gehalten. Wenn man für diesen Fall die Gesamtpolarisation  $\vec{P}^\sigma$  betrachtet, setzt diese sich demnach aus einer *wahren* Polarisation  $\vec{P}^\varepsilon$ , die auftreten würde wenn der Kristall mechanisch geklemmt wäre (konstante Deformation  $\varepsilon$ ), und einem piezoelektrischen Anteil zusammen:

$$\begin{aligned} P_i^\sigma &= \chi_{ij}^\sigma E_j = P_i^\varepsilon + d_{ijk} \sigma_{jk} \\ P_i^\varepsilon &= \chi_{ij}^\varepsilon E_j \end{aligned} \quad (2.17)$$

Die  $d_{ijk}$  stellen die piezoelektrischen Konstanten dar,  $[\sigma_{ij}]$  ist der mechanische Spannungstensor. Dies kann zu erheblichen Unterschieden in den Werten der dielektrischen Konstanten führen, je nachdem welche experimentellen Bedingungen vorliegen (z.B.  $\text{LiNbO}_3$ :  $\epsilon_{11}^\sigma = 84.6$ ,  $\epsilon_{11}^\varepsilon = 44.3$  [AGULLÓ-LÓPEZ, 1994]).

### 2.2.1 Zeitabhängige Prozesse

Wird der Kondensator mit einer Wechselspannung betrieben, erhält man ein elektrisches Feld der Form  $E = E_0 \cos(\omega t)$ <sup>1</sup>, womit auch eine Zeitabhängigkeit der dielektrischen Verschiebung erwartet werden kann. Da Polarisationsprozesse aufgrund der Trägheit der bewegten Ladungsträger Zeit in Anspruch nehmen, kann diese jedoch eine Phasenverschiebung  $\varphi$  aufweisen:

$$\begin{aligned} D &= D_0 \cos(\omega t - \varphi) \\ &= D_0 \cos \varphi \cos(\omega t) + D_0 \sin \varphi \sin(\omega t) \\ &=: D_1 \cos(\omega t) + D_2 \sin(\omega t) \end{aligned}$$

Das Verhältnis  $D_0/E_0$  ist in der Regel frequenzabhängig und somit lassen sich **zwei** frequenzabhängige dielektrische Konstanten über die Beziehungen

$$D_1(\omega) = \epsilon_1(\omega) E_0 \quad \text{und} \quad D_2(\omega) = \epsilon_2(\omega) E_0$$

eingeführen. Desweiteren lässt sich der *Verlustfaktor*  $\tan \varphi$  definieren, indem man das Verhältnis von  $D_1$  und  $D_2$  betrachtet:

$$\tan \varphi(\omega) = \frac{D_2}{D_1}(\omega) = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}(\omega) \quad (2.18)$$

$\epsilon_2$  stellt sich als proportional zum Energieverlust in Dielektrika heraus.

---

<sup>1</sup>Zur besseren Übersicht wird im folgenden auf die Komponentendarstellung verzichtet

Die Berücksichtigung zeitabhängiger Prozesse kann in kondensierter Form durch Einführung einer komplexen dielektrischen Konstante geschehen:

$$\boxed{\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)} \quad (2.19)$$

Der Realteil bildet ein Maß für die Ladungsverschiebung, während der Imaginärteil die durch die Phasenverschiebung bedingten Energieverluste widerspiegelt, welche sich hauptsächlich aus der Umwandlung elektrischer Energie in Wärme zusammensetzen.

### 2.2.2 Frequenzabhängigkeit

Die Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Konstanten resultiert, wie im vorigen Abschnitt angedeutet, aus der verschieden ausgeprägten Trägheit unterschiedlicher Polarisationsprozesse. Es lassen sich drei Mechanismen der elektrischen Polarisation unterscheiden, wobei die ersten beiden auch oft unter dem Begriff *Verschiebungspolarisation* zusammengefasst werden:

- **Elektronenpolarisation:** Tritt in allen Dielektrika auf und beruht auf einer elastischen Verschiebung von (hauptsächlich Valenz-) Elektronen bezüglich des Atomkerns
- **Ionenpolarisation:** Basiert auf einer Verschiebung von Ionen aus ihrer Gleichgewichtslage und ist demzufolge in Ionenkristallen besonders ausgeprägt
- **Orientierungspolarisation:** In Dielektrika mit statistisch verteilten, permanenten Dipolen, kann ein elektrisches Feld eine Ausrichtung derselbigen bewirken und somit ein makroskopisches Dipolmoment hervorrufen.

Wie in Abb. 2.7 schematisch dargestellt, können bei Frequenzen bis ca. 10 MHz alle Polarisationsmechanismen auftreten, darüber hat man es ausschliesslich mit Verschiebungspolarisation zu tun. Ab einer Frequenz von etwa  $10^{11}$  Hz fällt der ionische Anteil weg und nur die Elektronen können dem elektrischen Feld noch folgen. Die jeweiligen Grenzbereiche werden von den Absorptionsbanden (analog Kap. 2.1.2.1) gebildet und zeichnen sich durch hohe dielektrische Verluste aus.

Im optischen Frequenzbereich, welcher exklusiv durch den elektronischen Anteil der Polarisation bestimmt wird, lässt sich die dielektrische Konstante unter Zuhilfenahme der Beziehung  $\epsilon = n^2$  (Kap. 2.1) durch eine experimentelle Bestimmung des Brechwertes ermitteln. In Ionenkristallen (z.B. NaCl) ist die Diskrepanz des mit Hilfe des Brechungsindex berechneten Wertes und dem (bei einer niedrigeren Frequenz) experimentell ermittelten dem ionischen Anteil zuzuschreiben.

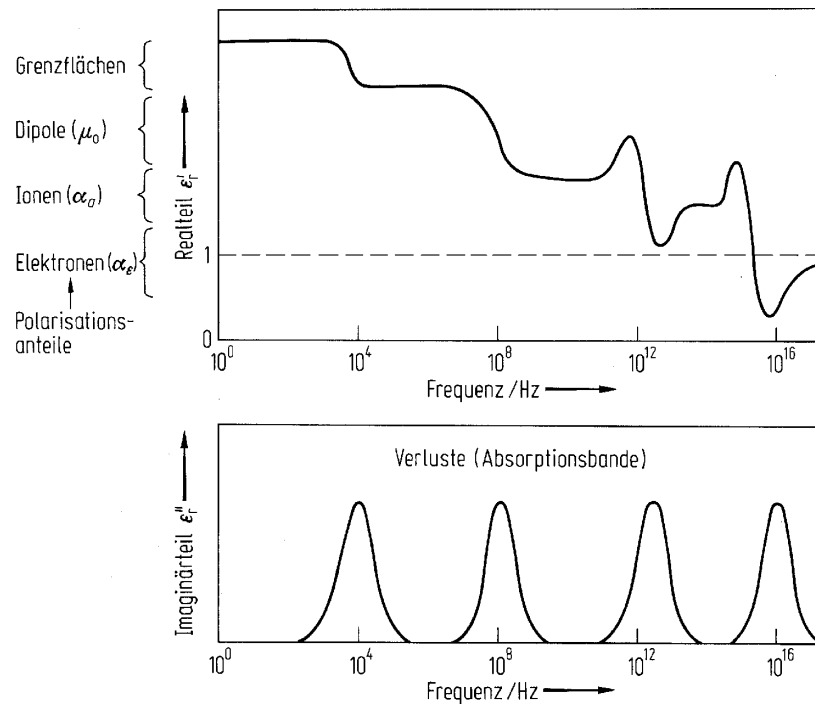


Abb. 2.7 Schematische Darstellung der Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Konstante [BERGMANN-SCHAEFER, 1992]

### 2.3 Piezoelektrischer Effekt

Das Phänomen einer Änderung der elektrischen Polarisation  $\vec{P}$  in azentrischen Kristallen als Folge einer mechanischen Spannung  $\sigma_{jk}$  lässt sich in linearer Näherung durch die piezoelektrischen Konstanten  $d_{ijk}$  beschreiben:

$$\Delta P_i = d_{ijk} \sigma_{jk}$$

Der piezoelektrische Effekt äussert sich in der Ausbildung einer messbaren elektrischen Ladung auf Kristalloberflächen. In seiner Umkehrung kann eine durch ein äusseres elektrisches Feld  $\vec{E}$  induzierte (Änderung der) Polarisation im Kristall zu einer mechanischen Deformation  $\varepsilon_{jk}$  führen:

$$\boxed{\varepsilon_{jk} = d_{ijk} E_i} \tag{2.20}$$

Diese spezielle experimentelle Situation wird auch als linearer *elektrostriktiver Effekt* bezeichnet, wobei an dieser Stelle unterstrichen werden soll, dass beide Effekte durch den identischen Tensor  $[d_{ijk}]$  beschrieben werden können, wie aus thermodynamischen Überlegungen hervorgeht [z.B. NYE, 1995]. Somit ist es möglich,

durch Messung der Deformation eines Kristalls bei bekanntem elektrischen Feld, seine piezoelektrischen Konstanten zu bestimmen. Die Werte der Komponenten von  $[d_{ijk}]$  erstrecken sich in einem Bereich von Größenordnungen um  $(10^{-14} - 10^{-9})$  m/V.



# Kapitel 3

## Experimentelle Methodik

An dieser Stelle sollen die verwendeten optischen Messmethoden zur Bestimmung der elektrooptischen bzw. piezoelektrischen Tensorkomponenten dargestellt werden, nachdem ein Einblick in die prinzipiellen Messgleichungen gegeben wurde, welche eine detaillierte Kenntnis der Brechwerte (und ihrer Dispersion) voraussetzen. In Fällen, in welchen diese Daten nicht in ausreichender Qualität vorlagen, wurden sie experimentell bestimmt (Kap. 4.3). Am Ende des Kapitels werden zwei Messmethoden zur Ermittlung der dielektrischen Konstanten beschrieben.

### 3.1 Optische Untersuchungen

Die im folgenden beschriebenen optischen Messverfahren basieren auf einer Detektion von Gangunterschiedsänderungen  $\Delta\Gamma$  einer Lichtwelle im Kristall, induziert durch ein äusseres elektrisches Feld. Prinzipiell lassen sich zwei verschiedene Methoden unterscheiden, je nachdem ob nur eine oder beide Schwingungsrichtungen im Kristall angeregt werden: Bei der *Relativmessung* werden beide Schwingungsrichtungen zu gleichen Amplituden angeregt,  $\Delta\Gamma$  kann somit direkt zwischen den beiden Teilwellen bestimmt und ausgewertet werden. Bei der *Absolutmessung* wird nur eine Schwingungsrichtung angeregt, und  $\Delta\Gamma$  wird bezüglich einer Referenzwelle ermittelt.

#### 3.1.1 Die Indikatrix im elektrischen Feld

Wird ein elektrisches Feld, senkrecht (*transversale* Messanordnung) oder parallel (*longitudinale* Messanordnung) zur Wellennormalenrichtung  $\vec{k}$ , an den Kristall angelegt, kann eine Deformation der zu  $\vec{k}$  gehörigen Schnittellipse erwartet werden, die sich in einer Änderung sowohl der Lage ( $\Delta a_{ij}^*$ ) als auch der Längen ( $\Delta a_{ii}^*$ ) ihrer Hauptachsen ausdrücken kann. Im allgemeinen Fall wird in kubischen und optisch einachsigen Kristallen die Indikatrix von einer Kugel bzw. einem Rotationsellipsoid in ein dreiaxsiges Ellipsoid übergehen. Bei Experimenten, welche ei-

ne feste Orientierung der Polarisationssebene der Lichtwelle bezüglich den Achsen der Schnittellipse voraussetzen, gilt es zu prüfen, ob eine Drehung der Indikatrix bei angelegtem elektrischen Feld zu erwarten ist [HAUSSÜHL, 1983]. Die Gleichung für die Schnittellipse (im entsprechenden System) für eine Durchstrahlung  $\parallel \vec{e}_i^*$  lautet  $a_{jj}^* x_{(j)}^{*2} + a_{kk}^* x_{(k)}^{*2} = 1^1$  und nimmt unter Einwirkung eines elektrischen Feldes folgende Gestalt an:

$$(a_{jj}^* + \Delta a_{jj}^*) x_{(j)}^{*2} + (a_{kk}^* + \Delta a_{kk}^*) x_{(k)}^{*2} + 2\Delta a_{jk}^* x_{(j)}^* x_{(k)}^* = 1 \quad (3.1)$$

Führt man eine ebene Hauptachsentransformation durch, erhält man bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Beziehung  $a_{jj}^* = n_j^{*-2}$  bzw.  $a_{kk}^* = n_k^{*-2}$  für den Drehwinkel  $\varphi$  in das neue System den Ausdruck

$$\tan 2\varphi = \frac{2\Delta a_{jk}^*}{n_j^{*-2} - n_k^{*-2} + \Delta a_{jj}^* - \Delta a_{kk}^*} \quad (3.2)$$

Die entscheidende Größe für den Drehwinkel ist der die natürliche Doppelbrechung beinhaltende Term  $n_j^{*-2} - n_k^{*-2}$ , welcher auch bei geringer Brechwertdifferenz noch in der Größenordnung  $10^{-3}$  liegt, die üblicherweise erhaltenen Werte für  $\Delta a_{jk}^*$  um einen Faktor von etwa  $10^6$  übertreffend. Der Winkel ist daher sehr klein, für KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) beträgt er für eine Feldstärke  $E_x = 10^6$  V/m nur  $0.04^\circ$  [YARIV und YEH, 1984]. Die Verkippung  $\varphi$  kann somit näherungsweise vernachlässigt werden und wird nur signifikant für  $n_j^* \simeq n_k^*$ .

Da eine durch ein elektrisches Feld induzierte Brechwertänderung klein gegenüber dem Brechwert ohne Feld ist, lässt sich (durch Differentiation von  $a_{ii}^* = n_i^{*-2}$ ) die folgende, auf experimenteller Seite wichtige, Beziehung ableiten:

$$\boxed{\Delta n_i^* = -\frac{1}{2} n_{(i)}^{*3} \Delta a_{ii}^*} \quad (3.3)$$

### 3.1.2 Relativmessung

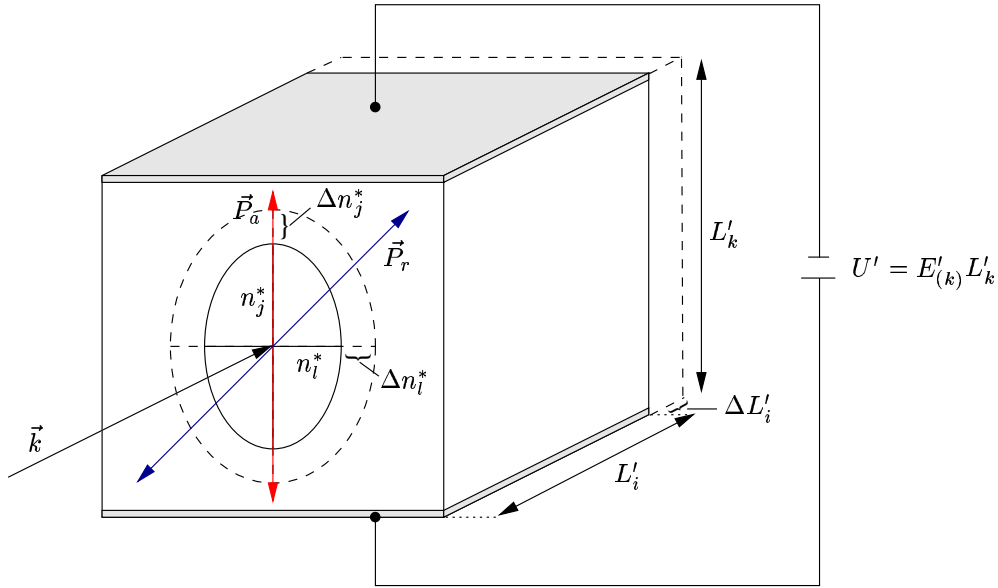
Bei senkrechter Einstrahlung einer linear polarisierten Lichtwelle in ein Kristallpräparat ( $'$ -System) resultiert, bei Anregung beider Schwingungsrichtungen der wirksamen Schnittellipse ( $*$ -System), ein Gangunterschied  $\Gamma$  zwischen den beiden Teilwellen, aufgrund der unterschiedlichen Phasengeschwindigkeiten für die jeweilige Schwingungsrichtung. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes  $E'_k$  an den Kristall (Abb. 3.1) kommt es zu einer Änderung dieses Gangunterschiedes ( $L'_i$  = Durchstrahlungslänge):

$$\Delta \Gamma = \Delta L'_i (n_j^* - n_i^*) + L'_i (\Delta n_j^* - \Delta n_i^*) \quad (3.4)$$

<sup>1</sup>Über Indizes in Klammern darf nicht summiert werden!

Hierbei berücksichtigt der erste Term die Änderung der Durchstrahlungslänge  $\Delta L'_i$ , welche über den Deformationstensor gemäß  $\varepsilon'_{ii} = \Delta L'_i/L'_i$  beschrieben werden kann. Unter Verwendung von Gleichung (2.20) kann die Längenänderung mit Hilfe der piezoelektrischen Konstanten  $d_{ijk}$  ausgedrückt werden:

$$\Delta L'_i = L'_i d'_{kii} E'_k \quad (3.5)$$



**Abb. 3.1** Exemplarische experimentelle Situation bei der Messung von Gangunterschieden nach der Relativmethode ( $\vec{P}_r$ ) und der Absolutmethode ( $\vec{P}_a$ ) mit (---) und ohne (—) elektrischem Feld

Der zweite Term von (3.4) beinhaltet die durch Änderung der Brechwerte  $\Delta n_j^*$  bzw.  $\Delta n_i^*$  hervorgerufene Gangunterschiedsänderung, verursacht durch den linearen elektrooptischen Effekt  $\Delta a_{ij} = r_{ijk} E_k$  (Bei Vernachlässigung des KERR-Effektes). Durch Verwendung von Gleichung (3.3) lässt sich eine Beziehung gewinnen, welche die Brechwertänderung mit den linearen elektrooptischen Konstanten verknüpft:

$$\Delta n_j^* = -\frac{1}{2} n_{(j)}^{*3} r_{jjk}^* E_k^* \quad (3.6)$$

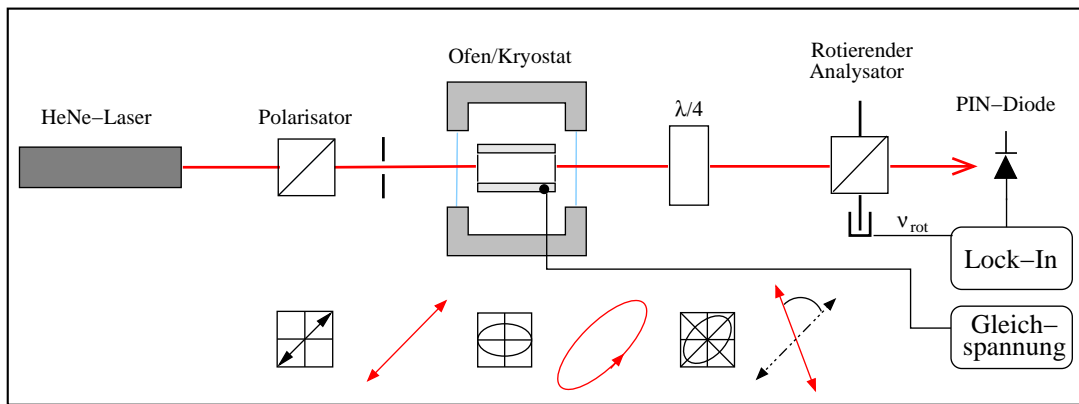
Für  $\Delta n_i^*$  gilt die analoge Beziehung.

Wenn man obige Ausdrücke für den piezoelektrischen bzw. elektrooptischen Anteil in die Gleichung für den gesamten Gangunterschied (3.4) einsetzt, erhält man

die für die Relativmethode relevante Messgleichung:

$$\Delta\Gamma = L'_{(i)} E'_k d'_{kii} (n_j^* - n_i^*) - \frac{1}{2} L'_i E_k^* (n_{(j)}^{*3} r_{jjk}^* - n_{(l)}^{*3} r_{llk}^*) \quad (3.7)$$

Die konkrete Bestimmung der Tensorkomponenten basiert auf der Analyse der elliptisch polarisierten Welle hinter dem Kristall. Hierfür kommt ein SÉNARMONT-Kompensator in Kombination mit einem rotierenden Analysator [WOOD und GLAZER, 1980] zur Anwendung (Abb. 3.2). Die Polarisationsebene der senkrecht einfallenden Welle liegt in einem Winkel von  $45^\circ$  bezüglich den Hauptachsen der Schnittellipse (Abb. 3.1), um zu gewährleisten, dass beide Schwingungsrichtungen mit gleicher Amplitude angeregt werden.



**Abb. 3.2** Messanordnung der Relativmethode nach dem Prinzip des SÉNARMONT-Kompensators mit Schwingungszuständen der Lichtwelle (rot), aufgeprägt durch optische Eigenschaften der Komponenten (schwarz)

Als Lichtquelle dient ein HeNe-Laser der Wellenlänge 632.8 nm. Der in einem elliptischen Schwingungszustand resultierende Gangunterschied, den die beiden Teilwellen beim Durchlaufen des Präparates erfahren, wird durch ein  $\lambda/4$ -Plättchen (Phasenverschiebung  $\pi/2$ , Abb. 2.3) mit Hauptachsen parallel bzw. senkrecht zur Eintrittspolarisation in der Weise modifiziert, dass die Welle in eine lineare Polarisation zurückgeführt wird, welche bezüglich der initialen Schwingungsebene gedreht ist. Eine abrupte Gangunterschiedsänderung durch eine an den Kristall angelegte Gleichspannung via elektrooptischem Effekt bewirkt somit eine sprunghafte Änderung dieses Drehwinkels, während eine temperaturabhängige Änderung der natürlichen Doppelbrechung (siehe Kap. 3.1.4) in der Regel eine kontinuierliche Änderung bedingt. Zur Erfassung der Lage der jeweiligen Schwingungsrichtung bzw. deren Änderung kann dann mit Hilfe einer PIN-Diode die Auslöschungsstellung eines rotierenden Analysators bestimmt werden, dessen, über eine Lichtschranke ermittelte, Rotationsfrequenz einem Lock-In-Verstärker als Referenzsignal dient. Das Messsignal bildet die von der PIN-Diode erhaltene Intensität. Die wesentliche Größe zur Bestimmung der Änderung des Gangunterschiedes stellt die Änderung der Phasenlage  $\Phi$  zwischen dem

Referenz- und dem Messsignal dar, welche vom Lock-In-Verstärker in Form eines  $X/Y$ -Signals ausgegeben wird ( $\Phi = \arctan(Y/X)$ ). Durch Kombination der Beziehungen  $\Gamma = d\Delta n$  ( $d$ : Durchstrahlungslänge) und  $\Phi = 2\pi d\Delta n/\lambda$  lässt sich die Gangunterschiedsänderung aus der Änderung der Phasenlage berechnen:

$$\boxed{\Delta\Gamma = \frac{\lambda}{2\pi} \Delta\Phi} \quad (3.8)$$

Mit dieser Methode lässt sich eine Änderung des Phasenwinkels  $\Phi$  von  $0.1^\circ$  leicht detektieren, entsprechend einer Gangunterschiedsänderung von etwa 180 pm.

### 3.1.3 Absolutmessung

Da beim Absolutmessverfahren im Gegensatz zur Relativmessung nur eine Schwingungsrichtung im Kristall angeregt wird (Abb. 3.1) und in diesem Falle die Gangunterschiedsänderung bezüglich einer zweiten, sich in Luft ( $n = 1$ ) fort-pflanzenden Welle herangezogen werden muss, vereinfacht sich Gleichung (3.4) zu

$$\Delta\Gamma = \Delta L'_i(n_j^* - 1) + L'_i\Delta n_j^* \quad (3.9)$$

Eine Berücksichtigung der Beziehungen (3.5) und (3.6) führt zu folgender Messgleichung für die Absolutmethode:

$$\boxed{\Delta\Gamma = L'_{(i)} E'_k d'_{kii} (n_j^* - 1) - \frac{1}{2} L'_i E_k^* n_{(j)}^{*3} r_{jjk}^*} \quad (3.10)$$

Zur Bestimmung von Gangunterschiedsänderungen einer Lichtwelle bezüglich einer Referenzwelle bieten sich interferometrische Methoden an — so kam für Raumtemperaturmessungen ein MICHELSON-Interferometer (Abb. 3.3) zum Einsatz [BOHATÝ, 1982a], während für temperaturabhängige Untersuchungen, aufgrund der besseren Stabilität gegenüber mechanischen Störungen, ein JAMIN-Interferometer (Abb. 3.4) verwendet wurde [WIRTH, 1999].

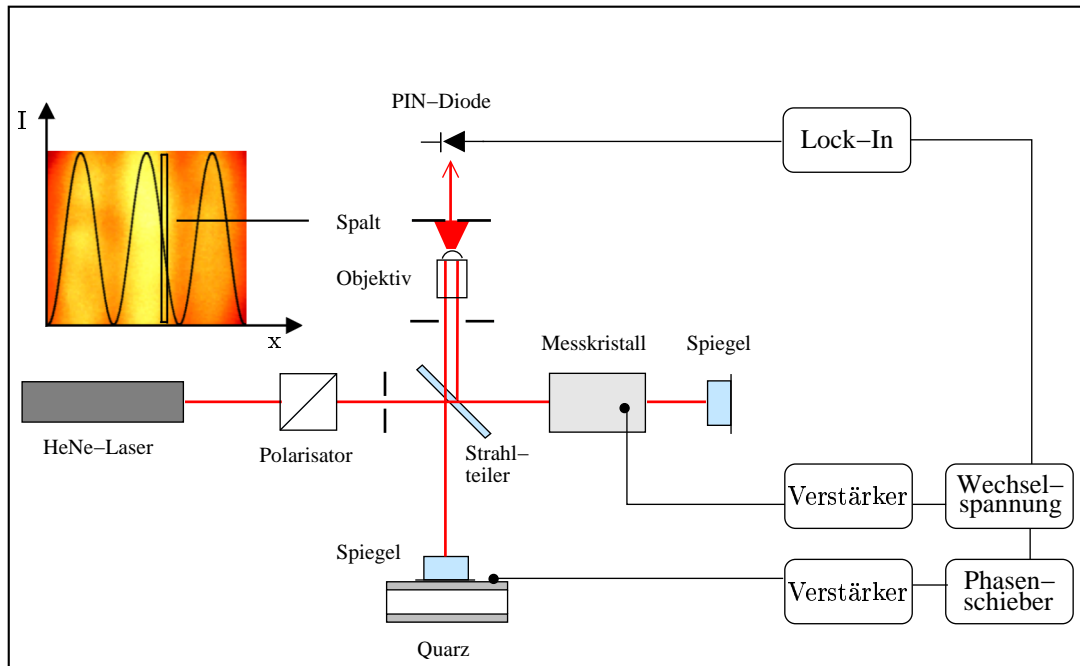
Beide Methoden zeichnen sich dadurch aus, dass im ersten Interferometerarm der zu untersuchende Kristall durchstrahlt wird, während sich im zweiten Arm ein Vergleichskristall befindet, mit Hilfe dessen die durch das elektrische Wechselfeld am Messkristall induzierte Gangunterschiedsänderung kompensiert werden kann. Dies geschieht durch Anlegen eines elektrischen Feldes mit gleicher Frequenz an den Vergleichskristall, wobei die zugehörige Amplitude so lange variiert wird, bis sich die Gangunterschiedsänderung im Vergleichsarm identisch mit jener im Messarm zeigt und somit keine Modulation des Interferenzbildes detektierbar ist, was sich in einem Nullausschlag am Lock-In-Verstärker äussert. In dieser experimentellen Situation lassen sich bei bekannten elektrooptischen bzw. piezoelektrischen

Konstanten des Vergleichskristalls diejenigen des Messkristalls bestimmen. In diesem Zusammenhang lassen sich interferometrische Messverfahren unter dem Begriff *dynamische Kompensation* zusammenfassen. Als Vergleichskristall diente in beiden Interferometern  $\alpha$ -Quarz, dessen oben angesprochene Größen gut bekannt sind [LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1993, BOHATÝ, 1982b].

Eine tabellarische Übersicht der konkreten Messgleichungen für kubische und optisch einachsige Kristalle in longitudinaler sowie transversaler Anordnung findet sich bei WIRTH [1999].

### 3.1.3.1 Michelson-Interferometer

Im speziellen Fall des MICHELSON-Interferometers wird die linear polarisierte Lichtwelle zunächst mit Hilfe eines Strahlteilers in zwei Teilwellen aufgespalten,



**Abb. 3.3** Messanordnung der Absolutmethode nach dem Prinzip des MICHELSON-Interferometers mit einer Fotografie des eingeregelter Interferenzstreifenmusters. Durch Beschränkung auf einen Bereich größter Intensitätsänderung (Spalt) wird eine maximale Empfindlichkeit erreicht

wobei eine Teilwelle im Referenzarm auf eine verspiegelte  $(100)^1$ -Quarzplatte trifft, während die andere im Messarm das Kristallpräparat in Form eines Parallelepiped in senkrechter Inzidenz durchstrahlt, bevor auch sie durch einen Spiegel

<sup>1</sup>Angegebene Präparatorientierungen beziehen sich immer auf das kristallphysikalische System  $\{\vec{e}_i\}$

reflektiert wird, um den Messkristall ein zweites Mal zu durchlaufen (Abb. 3.3). Nachdem die beiden Wellen durch den Strahlteiler (teilweise) wieder zusammengeführt und zur Interferenz gebracht werden, kann der Strahl mittels eines Objektivs aufgeweitet und ein Interferenzbild in Form eines Streifenmusters erhalten werden. Positioniert man eine Spaltblende vor eine als Detektor fungierende PIN-Diode, lässt sich durch geeignete Justage erreichen, dass diese nur einen Bereich maximaler Intensitäts**änderung** empfängt (Abb. 3.3) und somit eine optimale Empfindlichkeit für den Nachweis einer Verschiebung der Interferenzstreifen erreicht wird. Die Kompensation der lateralen Oszillation der Interferenzstreifen mit der Frequenz der Wechselspannungsquelle geschieht dann wie in Abschnitt 3.1.3 angedeutet.

Die Gangunterschiedsänderung im Vergleichsarm hängt in diesem Falle nur vom longitudinalen elektrostriktiven Effekt des Vergleichskristalls ab, in der beschriebenen Anordnung somit von der piezoelektrischen  $d_{111}$ -Komponente von  $\alpha$ -Quarz. Aus (3.5) und der Beziehung  $E = U/L$  folgt für die linke Seite der Messgleichung (3.10):

$$\Delta\Gamma = \pm d_{111}^Q U^Q \quad (3.11)$$

Das Vorzeichen von  $\Delta\Gamma$  hängt von der Phasenbeziehung ( $0^\circ$  oder  $180^\circ$ ) der in den beiden Interferometerarmen wirksamen Wechselspannungen und der positiven Richtung (gemäß [IEEE Standard on Piezoelectricity]) der polaren Achse des Quarzkristalls ab.

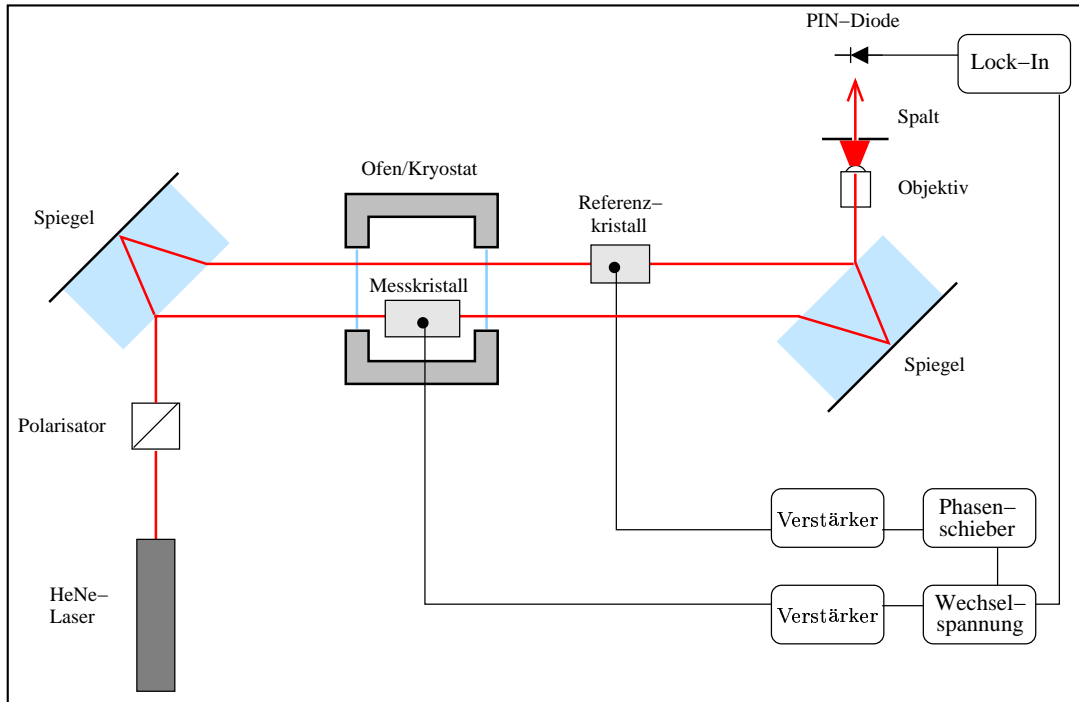
### 3.1.3.2 Jamin-Interferometer

Bei dieser zweiten interferometrischen Messmethode wird ein linear polarisierter Laserstrahl mit Hilfe zweier einseitig verspiegelter Glasquader in zwei parallele Strahlen aufgeteilt und teilweise wieder zusammengeführt (Abb. 3.4). In den beiden Teilstrahlen werden der Messkristall bzw. der Vergleichskristall in senkrechter Inzidenz durchstrahlt. Nach Zusammenführung der beiden Teilstrahlen können diese interferieren und die Aufnahme des Messsignals erfolgt analog zum MICHELSON-Interferometer. Im Unterschied zu letzterem wird jedoch der Referenzkristall durchstrahlt, womit neben dem elektrostriktiven auch der elektrooptische Effekt zur Kompensation der Gangunterschiedsänderung beitragen kann. Da zur Kompensation ein Quarz-Präparat in Form eines *Hauptschnitts* ( $\{100\}$ ) mit Durchstrahlungsrichtung  $\vec{k} \parallel [010]$  und  $\vec{E} \parallel [100]$  verwendet wurde, ist dies aufgrund der räumlichen Entfaltung des elektrooptischen Effektes in PSG 32 eine Frage der Orientierung der Polarisationssebene der einfallenden Lichtwelle. Für die Gangunterschiedsänderung im Vergleichsarm ergibt sich damit gemäß Gleichung (3.10) für diesen speziellen Fall:

$$\vec{P} \parallel [100] : \quad \Delta\Gamma = \pm \frac{L_{[010]}}{L_{[100]}} U^Q (d_{111}^Q (n_1 - 1) + \frac{1}{2} n_1^3 r_{111}^Q) \quad (3.12)$$

$$\vec{P} \parallel [001] : \quad \Delta\Gamma = \pm \frac{L_{[010]}}{L_{[100]}} U^Q d_{111}^Q (n_3 - 1) \quad (3.13)$$

Das Vorzeichen von  $\Delta\Gamma$  hängt wiederum von der Phasenbeziehung der Wechselfspannungen und dem konkreten Einbau des Vergleichskristalls ab (siehe Abschnitt 3.1.3.1).



**Abb. 3.4** Messanordnung der Absolutmethode nach dem Prinzip des JAMIN-Interferometers. Die Auswertung des Interferenzbildes erfolgt wie in Abb. 3.3 angegeben

Für temperaturabhängige Untersuchungen kommen zwei im nächsten Kapitel kurz beschriebene Temperaturzellen zum Einsatz, die sich ebenso in den Messaufbau nach dem Prinzip des SÉNARMONT-Kompensators (Kap. 3.1.2) integrieren lassen.

Mit den hier vorgestellten interferometrischen Methoden lassen sich Gangunterschiedsänderungen von etwa 100 pm sicher detektieren.

### 3.1.4 Temperaturabhängige Untersuchungen

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der gemessenen Effekte kann der Messkristall sowohl im JAMIN-Interferometer als auch beim SÉNARMONT-Kompensator in einen Ofen [SELBACH, 1995] bzw. einen Kryostaten mit Heliumkompressor (LEYBOLD-HERAEUS) einjustiert werden, welche einen Temperaturbereich von etwa -240 °C bis +600 °C zugänglich machen. Die Bestimmung der



jeweiligen Temperatur erfolgt mittels Platinmesswiderständen. Eine detaillierte Beschreibung der Temperaturzellen inklusive Temperatureichung des Ofens gibt WIRTH [1999].

Die Temperaturabhängigkeit der Gangunterschiedsänderung lässt sich mit den beiden hierfür vorgesehenen Methoden direkt bestimmen. Um die direkte Abhängigkeit des piezoelektrischen bzw. elektrooptischen Effektes von der Temperatur zu erhalten, gilt es jedoch Überlegungen bezüglich der Temperaturabhängigkeiten der weiteren physikalischen Größen, welche in die konkrete Messgleichung ((3.7) bzw. (3.10)) einfließen, anzustellen. Dies ist zum einen die thermisch bedingte Änderung der Geometrie des Präparats, wobei hier insbesondere die Abhängigkeit der Durchstrahlungslänge  $L'_i(T)$  und der elektrischen Feldstärke, bedingt durch eine Änderung des Elektrodenabstands ( $E'_k(T) = U/L'_k(T)$ ), von der Temperatur zu beachten ist. Zum anderen muss die temperaturinduzierte Änderung der Brechwerte  $dn_j^*/dT$  bzw.  $dn_i^*/dT$  betrachtet werden.

Die **thermische Längenänderung** lässt sich (in linearer Näherung) durch den Tensor  $[\alpha_{ij}]$  der linearen thermischen Ausdehnung beschreiben, definiert über den Deformationstensor durch  $\varepsilon_{ij} = \alpha_{ij}\Delta T$ . Für eine thermisch induzierte Längenänderung in einer bestimmten Richtung ( $\Delta L'_i$  oder  $\Delta L'_k$ ) kann der Longitudinal-effekt des Deformationstensors betrachtet werden [HAUSSÜHL, 1983]:

$$\varepsilon'_{ii} = \frac{\Delta L'_i}{L'_i} = \alpha'_{ii}\Delta T$$

In guter Näherung kann dann die Temperaturabhängigkeit z.B. der Länge  $L'_i$  durch folgenden Ausdruck dargestellt werden:

$$L'_i(T) = (1 + \alpha'_{ii}(T - T_0))L'_i(T_0) \quad (3.14)$$

Absolutwerte für die Koeffizienten  $\alpha_{ii}$  bewegen sich in der Größenordnung ( $10^{-6} - 10^{-4}$ )/K. Für einen angenommenen (temperaturkonstanten) Wert  $\alpha = 2 \cdot 10^{-5}$ /K in einem Temperaturintervall von 500 K ergibt dies bei einer Präparatlänge von ursprünglich 10 mm eine absolute Längenänderung von 0.1 mm, wodurch der aus einer konkreten Messgleichung erhaltene Wert für  $r_{ijk}$  bzw.  $d_{ijk}$  nur eine nichtsignifikante Abweichung erfährt, weswegen bei Nichtkenntnis des Tensors  $[\alpha_{ij}]$  auf eine eigene Bestimmung verzichtet wurde.

Die **thermische Brechwertänderung** wird in der Regel durch den Term  $dn/dT$  angegeben und lässt sich somit wie folgt beschreiben:

$$n_j^*(T) = n_j^*(T_0) + \frac{dn_j^*}{dT}(T - T_0) \quad (3.15)$$

Bei einer Literaturdurchsicht einer Vielzahl veröffentlichter Werte für  $dn/dT$  unterschiedlicher Kristallarten [z.B. TSAY et al., 1973] findet man diese sehr

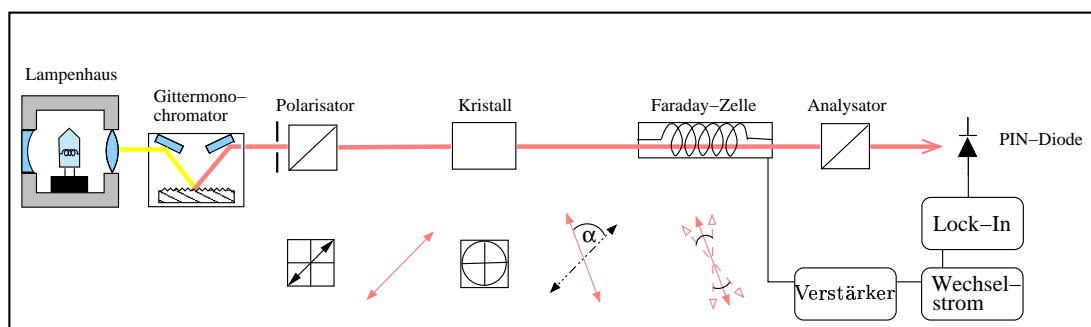
häufig in einem Bereich der Größenordnung  $10^{-5}/\text{K}$ , d.h. die thermisch induzierte Brechwertänderung ist quantitativ mit der linearen thermischen Ausdehnung vergleichbar. Der resultierende Fehler bei der Berechnung der gesuchten Konstanten bewegt sich somit auch in diesem Fall in einem durchaus akzeptablen Rahmen. Ist allerdings eine maximale Präzision in der Bestimmung der Konstanten  $r_{ijk}$  bzw.  $d_{ijk}$  gewünscht, besteht (zusätzlich zur Bestimmung des Tensors  $[\alpha_{ij}]$ ) die Möglichkeit die Temperaturabhängigkeit der Brechwerte quantitativ zu erfassen und zu berücksichtigen, indem man eine von WIRTH [1999] beschriebene Messmethode mit Hilfe des JAMIN-Interferometers zur Anwendung bringt.

Beim Interferometer resultieren die oben betrachteten Temperaturabhängigkeiten in einer kontinuierlichen Modifikation des Interferenzbildes, dessen Einstellung bezüglich der Spaltblende (Kap. 3.1.3.1) deshalb öfter überprüft werden muss.

Die **temperaturabhängige Doppelbrechungsänderung**  $d\Delta n/dT$  als Konsequenz der individuellen Temperaturabhängigkeiten der beteiligten Brechwerte lässt sich sehr gut mit dem vorgestellten SÉNARMONT-Kompensator verfolgen, da sie eine kontinuierliche Veränderung der Phasenlage  $\Phi$  des Messsignals mit sich bringt (Kap. 3.1.2), welche über Gleichung (3.8) in eine Änderung der Doppelbrechung bezüglich Raumtemperatur umgerechnet werden kann. Eine temperaturabhängige Messung des piezoelektrischen bzw. elektrooptischen Effekts mit dem SÉNARMONT-Kompensator beinhaltet daher immer auch Information über die Temperaturabhängigkeit der Doppelbrechung.

### 3.1.5 Messung der optischen Aktivität

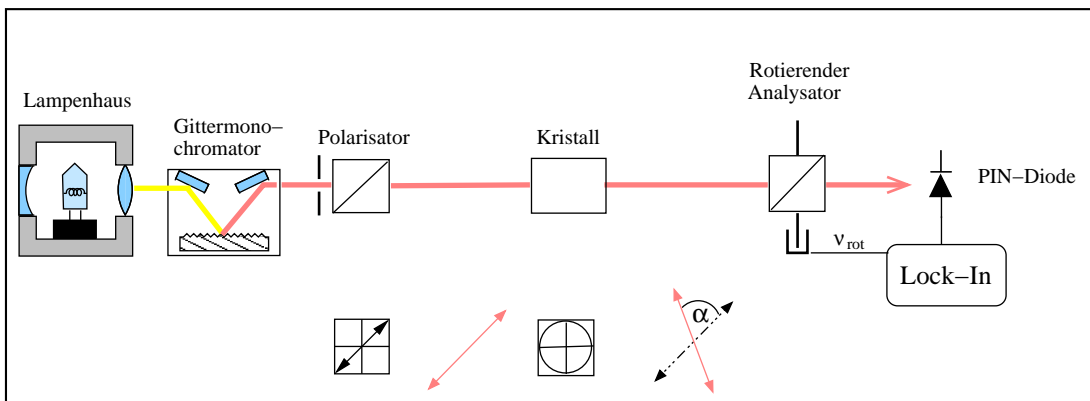
Zur Bestimmung der optischen Aktivität wurden zwei leicht verschiedene Messaufbauten realisiert, wobei als Lichtquelle, hinsichtlich einer Erfassung der Dispersion, in beiden Fällen ein Halogen-Lampenhaus (SPINDLER-HOYER) in Verbindung mit einem Gittermonochromator (AMKO) zum Einsatz kommt. In



**Abb. 3.5** Messanordnung zur Bestimmung der optischen Aktivität für verschiedene Wellenlängen mit Hilfe einer die Lage der Polarisations Ebene modulierenden FARADAY-Zelle

Verbindung mit der verwendeten PIN-Diode wird auf diese Weise ein Wellenlängenbereich von ca. 400 nm bis etwa 900 nm zugänglich gemacht. In beiden Fällen trifft der linear polarisierte Lichtstrahl in senkrechter Inzidenz auf einen isotropen Kristallschnitt, d.h. die zugehörige Schnittellipse stellt einen Kreis dar. Die initiale Schwingungsrichtung der Lichtwelle kann somit beliebig gewählt werden und es muss lediglich der Winkel  $\alpha$  zwischen den Polarisations Ebenen vor und hinter dem Präparat bestimmt werden, um das optische Drehvermögen  $\rho_i = \alpha/L'_i$  zu erhalten.

Die beiden Messmethoden unterscheiden sich letztlich nur in der unterschiedlichen Weise der Bestimmung der Auslöschungsstellung eines Analysators hinter dem Kristall. Dies geschieht beim Aufbau nach Abb. 3.5 mit Hilfe einer mit Wechselstrom betriebenen FARADAY-Zelle, die über den gleichnamigen physikalischen Effekt eine Modulation der Schwingungsebene der linear polarisierten Welle mit der Frequenz des Wechselstroms bewirkt. Diese Frequenz wird dem Lock-In-Verstärker als Referenzsignal übermittelt. Eine durch die FARADAY-Zelle induzierte Verkipfung der Polarisations Ebene geht im allgemeinen mit einer Änderung der mittels der PIN-Diode detektierten Intensität einher, da die Komponente des  $\vec{E}$ -Vektors der Welle parallel zur Schwingungsrichtung des Analysators variiert wird. Wenn aber die Schwingungsrichtung des Analysators parallel oder senkrecht zu jener der (nicht modulierten) Lichtwelle verläuft, erhält man eine **symmetrische** Oszillation um ein Intensitätsmaximum bzw. -minimum, weshalb keine Intensitätsdifferenz zwischen den beiden Positionen detektierbar ist und ein Nullausschlag am Lock-In-Verstärker erhalten wird. Die Differenz der mit einer Genauigkeit von  $0.01^\circ$  ablesbaren Analysatorstellungen mit und ohne Kristall im Strahlengang, bei denen der Lock-In-Verstärker zu Null abgeglichen ist, liefert den Drehwinkel  $\alpha$ .



**Abb. 3.6** Messanordnung zur Bestimmung der optischen Aktivität für verschiedene Wellenlängen mit Hilfe eines rotierenden Analysators

Bei der zweiten Methode erfolgt die Analyse des Messsignals mit Hilfe eines rotierenden Analysators (analog Kap. 3.1.2), wobei hier die Veränderung der Phasenlage zwischen Referenzsignal (Rotationsfrequenz) und Messsignal (Intensität)

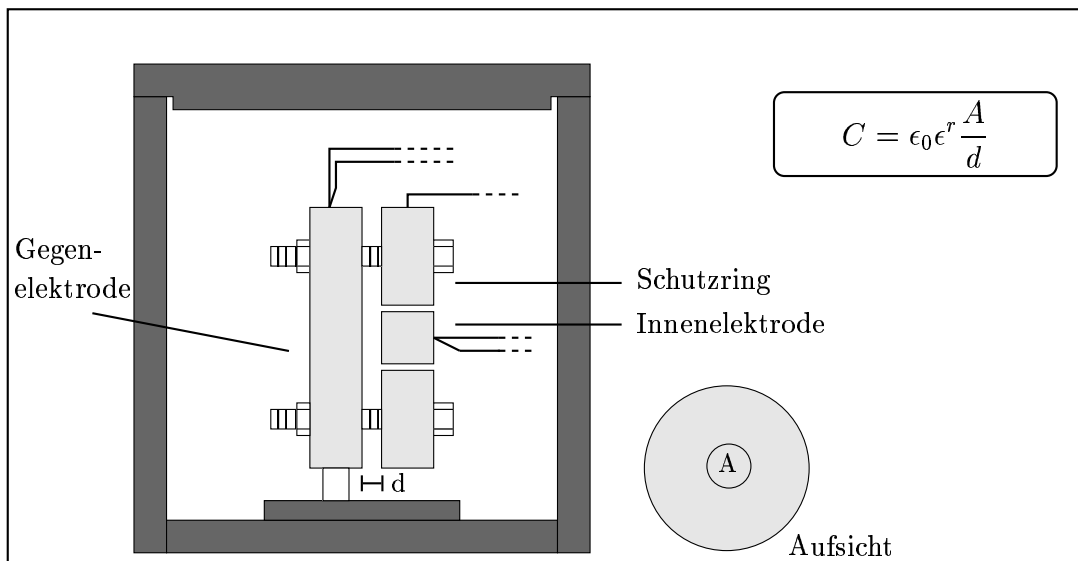
mit und ohne Kristall im Strahlengang direkt proportional zum Drehwinkel  $\alpha$  ist (Abb. 3.6).

## 3.2 Dielektrische Untersuchungen

Für eine dielektrische Charakterisierung der untersuchten Kristalle kamen zwei unterschiedliche Methoden zum Einsatz. Dies ist zum einen die *Substitutionsmethode* [ANDEEN et al., 1970a], die eine präzise Bestimmung des relativen Dielektrizitätstensors  $[\epsilon_{ij}^r]$  bei Raumtemperatur erlaubt. Parallel hierzu wurde eine Messapparatur [KLÄSER, 1994] basierend auf der 2-Terminal-Methode verwendet, die eine einfachere Handhabung von temperaturabhängigen Messungen gestattet. Beiden Methoden liegen Kapazitätsmessungen zugrunde, für welche eine Messbrücke (HEWLETT-PACKARD HP4275A) zur Verfügung steht, die eine schrittweise Variation der Frequenz des Messsignals erlaubt.

### 3.2.1 Substitutionsmethode

Um Messungen nach dieser Methode durchführen zu können wurde in einem ersten Schritt ein aus Messing bestehender Plattenkondensator mit geschützter



**Abb. 3.7** Experimentelle Bestimmung der relativen dielektrischen Konstanten bei Raumtemperatur nach der Substitutionsmethode: Plattenkondensator in einem mit Flüssigkeit füllbaren Behälter

Elektrode konstruiert, der sich in ein zylindrisches Behältnis aus Edelstahl einsetzen lässt (Abb. 3.7). Kristallpräparate können nun in Form dünner Platten mit Fläche  $A$  von ca.  $1 \text{ cm}^2$  und einer Dicke  $d$  von etwa  $1 \text{ mm}$  in den Kondensator

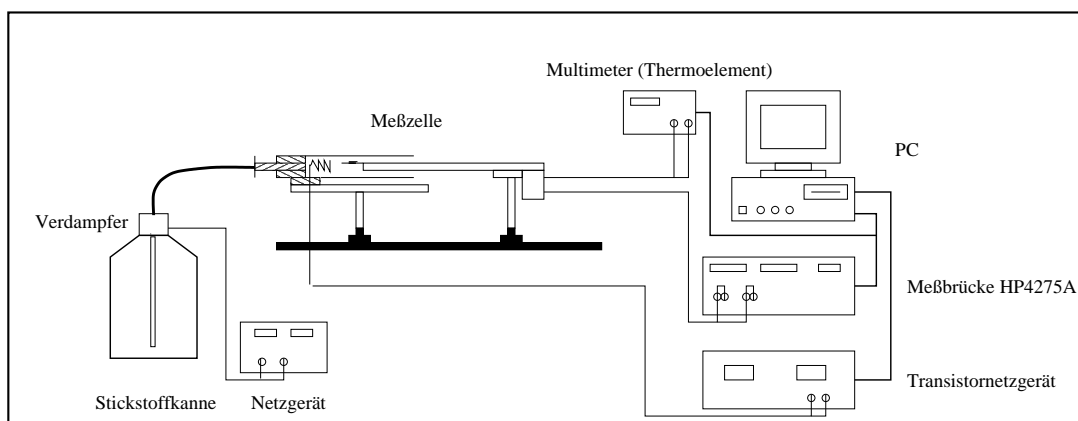
eingbracht werden. Nun werden nacheinander die vier Kapazitäten des Plattenkondensators (im Edelstahlbehälter) mit Luft ( $C_1$ ), Kristall und Luft ( $C_2$ ), Flüssigkeit ( $C_3$ ) und Flüssigkeit mit Kristall ( $C_4$ ) gemessen. Auf diese Weise kann man zu einer Messgleichung für  $\epsilon_{11}^r$  (*longitudinaler Effekt*) gelangen, welche unabhängig von (nur relativ ungenau bestimmbar) geometrischen Größen ist ( $\epsilon_L$ =Dielektrizitätskonstante von Luft):

$$\epsilon_{11}^r = \epsilon_L \frac{1 - C_3/C_1 + C_3/C_2 - C_3/C_4}{C_1/C_2 - C_3/C_4} \quad (3.16)$$

Auf diese Weise lassen sich durch Mehrfachmessung an verschiedenen Präparaten die dielektrischen Konstanten mit einem Fehler unter 1% bestimmen.

### 3.2.2 2-Terminal-Methode

Bei dieser Methode zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Konstanten werden Kristallplatten derselben Geometrie wie im vorigen Abschnitt verwendet. Eine beidseitige Beschichtung mit Silberleitlack bildet bereits die Elektroden, zwischen welchen die elektrischen Feldlinien verlaufen, d.h. Randeffekte finden hier keine Berücksichtigung, weshalb es sich in diesem Falle nur um relative Kapazitätsmessungen handelt. Bei vorangegangener Bestimmung der Raumtemperaturwerte kann allerdings eine diesbezügliche Anpassung erfolgen. Die Kapazitäten sowie die Verlustfaktoren (Kap. 2.2.1) für verschiedene Frequenzen werden mit einem Computerprogramm simultan aufgenommen. Eine schematische Ansicht der Messapparatur, die einen Temperaturbereich von etwa  $-130\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $600\text{ }^\circ\text{C}$  zugänglich macht, zeigt Abb. 3.8. Für eine ausführlichere Beschreibung der Apparatur inklusive Testmessungen sei auf eine frühere Arbeit verwiesen [STADE, 1999].



**Abb. 3.8** Schematische Ansicht der Messapparatur zur Bestimmung des Temperaturverhaltens der dielektrischen Konstanten

Prinzipiell kann auch hier der Einfluss der thermischen Ausdehnung (durch Änderung des Elektrodenabstands) auf die gemessene Kapazität betrachtet werden, der resultierende Fehler beträgt jedoch für ein Temperaturintervall von 500 K bei  $\alpha = 2 \cdot 10^{-5}/\text{K}$  nur etwa 1% und ist somit nicht signifikant.

# Kapitel 4

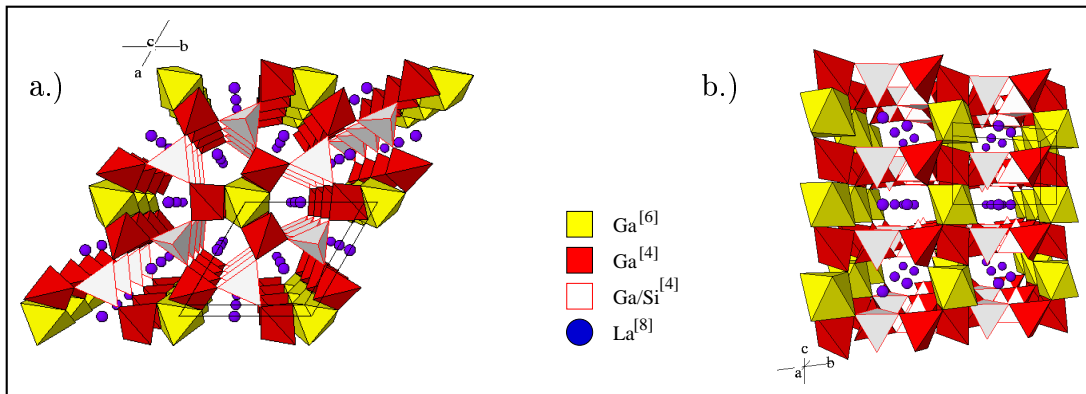
## Langasite

Langasit ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ) sowie einige isotype Verbindungen sind seit Beginn der 1980er Jahre Gegenstand intensiver Untersuchungen infolge eines grundlegenden Interesses an ihren spektroskopischen und piezoelektrischen Eigenschaften [KAMINSKII et al., 1983a, b]. Da Langasit (LGS) in der nicht-zentrosymmetrischen Punktsymmetriegruppe 32 kristallisiert und keine Phasenumwandlungen zwischen Raumtemperatur und seiner Schmelztemperatur von etwa 1470 °C zeigt, kommt er für technische Anwendungen wie SAW-Filter und Sensoren für Druck, Kraft oder Beschleunigung bei höheren Temperaturen in Frage, und soll diesbezüglich  $\alpha$ -Quarz ergänzen oder sogar ersetzen.

Während viele Eigenschaften von Langasit bekannt sind [BOHM et al., 1999, 2000], sollte in dieser Arbeit die Temperaturabhängigkeit der piezoelektrischen und dielektrischen Konstanten bestimmt werden, sowie eine erstmalige Bestimmung der elektrooptischen Eigenschaften erfolgen. Desweiteren wurden zwei isotype Verbindungen der Zusammensetzungen  $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$  (Langanit, LGN) und  $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$  (Langatait, LGT) hinsichtlich derselben Eigenschaften bei Beschränkung auf Raumtemperatur untersucht. Zu Anfang stand eine Bestimmung der Brechwerte aller drei Substanzen.

### 4.1 Kristallstruktur

Kristalle der Langasit-Familie gehören zum Strukturtyp des trigonalen Calcium-Gallium-Germanates  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ , der Raumgruppe P321 zugehörig [BELOKONEVA et al., 1980]. Als strukturelles Hauptmerkmal (am Beispiel LGS) sind Schichten eckenverknüpfter  $[(\text{Ga},\text{Si})\text{O}_4]$ -Tetraeder zu nennen, welche sich mit Schichten bestehend aus  $[\text{GaO}_6]$ -Oktaedern und 8-fach koordinierten Lanthan-Ionen senkrecht zur kristallographischen  $\bar{c}$ -Achse abwechseln (Abb. 4.1). Vier Fünftel der Tetraederplätze werden von Gallium-Ionen besetzt, das übrige Fünftel von Silizium-Ionen. Die Tatsache, dass Gallium in zwei verschiedenen Koordinationen auftritt, stellt eine besondere Struktureigenschaft dar.



**Abb. 4.1** Struktur von Langasit  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ : a.) Projektion parallel  $\vec{c}$  mit trigonaler Elementarzelle; b.) Projektion entlang  $\vec{a}$  demonstriert den schichtartigen Aufbau der Struktur

Desweiteren existiert eine große kristallchemische Variabilität innerhalb der Langasit-Familie, womit über einen gezielten Austausch von Kationen physikalische Eigenschaften manipuliert werden können. So werden in den Kristallstrukturen von LGN und LGT sämtliche Tetraederplätze von Ga-Ionen besetzt, während die oktaedrisch koordinierten Atomlagen zur Hälfte mit Nb- bzw. Ta-Ionen besetzt werden, woraus eine leichte Modifikation der jeweiligen Gitterkonstanten resultiert:

	LGS $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$	LGN $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$	LGT $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$
RG	P321	P321	P321
a [Å]	8.170	8.233	8.236
c [Å]	5.098	5.129	5.128
$\rho_x$ [g/cm <sup>3</sup> ]	5.733	5.905	6.145

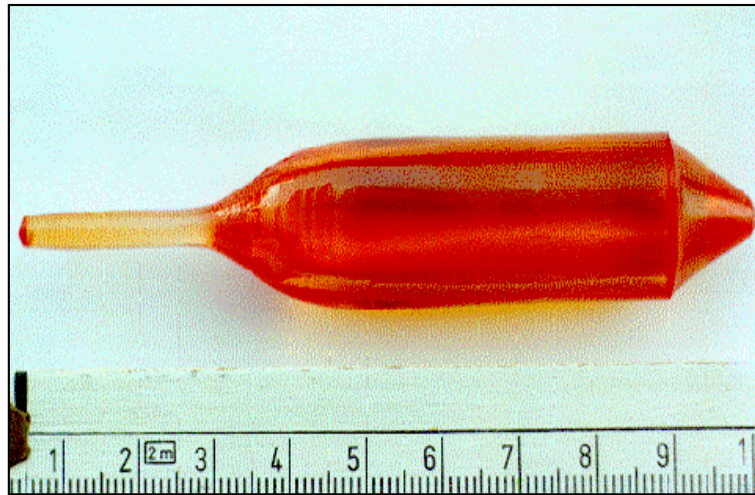
**Tab. 4.1** Gitterkonstanten und Dichten von LGS, LGN und LGT [BOHM et al., 2000]

## 4.2 Züchtung und Herkunft der Kristalle

Ein Großteil der untersuchten Kristalle entstammt einer Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. HEIMANN vom *Institut für Mineralogie, TU Bergakademie Freiberg*. Dort wurden große Einkristalle von LGS (Abb. 4.2), LGN und LGT mit bis zu 20 mm Durchmesser und 60 mm Länge bei Ziehraten von



1.5 mm/h und Rotationsgeschwindigkeiten von 10-22 U/min unter Stickstoffatmosphäre nach dem CZOCHRALSKI-Verfahren gezüchtet [BOHM et al., 1999]. Weiteres Kristallmaterial wurde aus einer besonders den dielektrischen Eigenschaften von LGS und LGT gewidmeten Zusammenarbeit [z.B. RUPP et al., 2002] mit der Arbeitsgruppe um Herrn Dr. SCHREUER vom *Laboratorium für Kristallographie, ETH Zürich* erhalten.

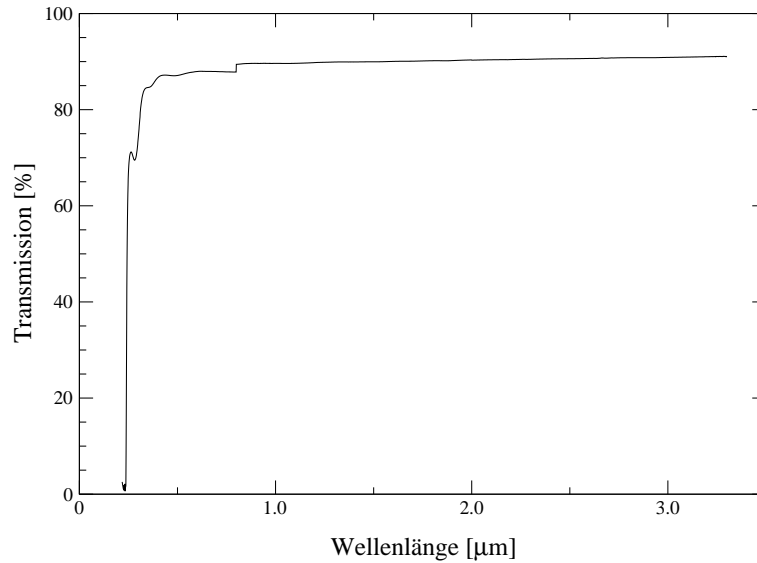


**Abb. 4.2** Fotografie eines nach dem CZOCHRALSKI-Verfahren gezüchteten Einkristalls von Langasit (Quelle: Inst. f. Mineralogie, TU Bergakademie Freiberg)

### 4.3 Brechwerte

Als Basisgröße speziell für elektrooptische Untersuchungen und allgemein für die in Kapitel 3 vorgestellten, optischen Messmethoden ist eine präzise Kenntnis der Brechwerte und ihrer Dispersion unabdingbar. Auch wenn der Literatur einige Informationen über die Brechwerte von LGS [KAMINSKII et al., 1983] bzw. LGN und LGT [BATURINA et al., 1987] zu entnehmen sind, wurden eigene Messungen durchgeführt, da es für die hier angestellten optischen Experimente wichtig ist, von Datensätzen hoher Qualität ausgehen zu können.

Zur Bestimmung der Brechwerte nach der Prismenmethode in senkrechter Incidenz kam ein Präzisionsgoniometer (Goniometer-Spektrometer II, MÖLLER-WEDEL) zum Einsatz, welches durch Verwendung von Spektrallampen und Filtern eine Winkelmessung bei diskreten Wellenlängen zwischen  $0.2537 \mu\text{m}$  und  $2.3254 \mu\text{m}$  erlaubt. Zuvor wurde an einer (100)-Platte von Langasit dessen Absorptionsverhalten im Bereich  $(0.2-3.3) \mu\text{m}$  mit Hilfe eines Spektrometers (Carey 05E, VARIAN) überprüft, wobei ein breites, von etwa  $0.28 \mu\text{m}$  bis über die obere Begrenzung des Instruments hinausreichendes, Transparenzfenster bestätigt [KAMINSKII et al., 1983] werden konnte (Abb. 4.3).



**Abb. 4.3** Wellenlängenabhängige Transmission einer (100)-Platte von Langasit

Da es sich im vorliegenden Falle um optisch einachsige Kristalle handelt, die zwei unterschiedliche Hauptbrechwerte  $n_{(1)}$  und  $n_{(3)}$  aufweisen, genügte es jeweils ein Prisma mit Basisfläche (001) und Eintrittsfläche  $\perp$  [001] zu fertigen. In Tabelle 4.2 sind die ermittelten Brechwerte zusammengetragen, wobei diese Daten bereits um den wellenlängenabhängigen Brechwert von Luft [EDLÉN, 1966] korrigiert wurden, da die Messungen nicht im Vakuum erfolgten. Die Brechwerte können mit einer vierparametrischen *Sellmeier-Gleichung* der Form

$$n^2(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2 - C} - D\lambda^2 \quad (4.1)$$

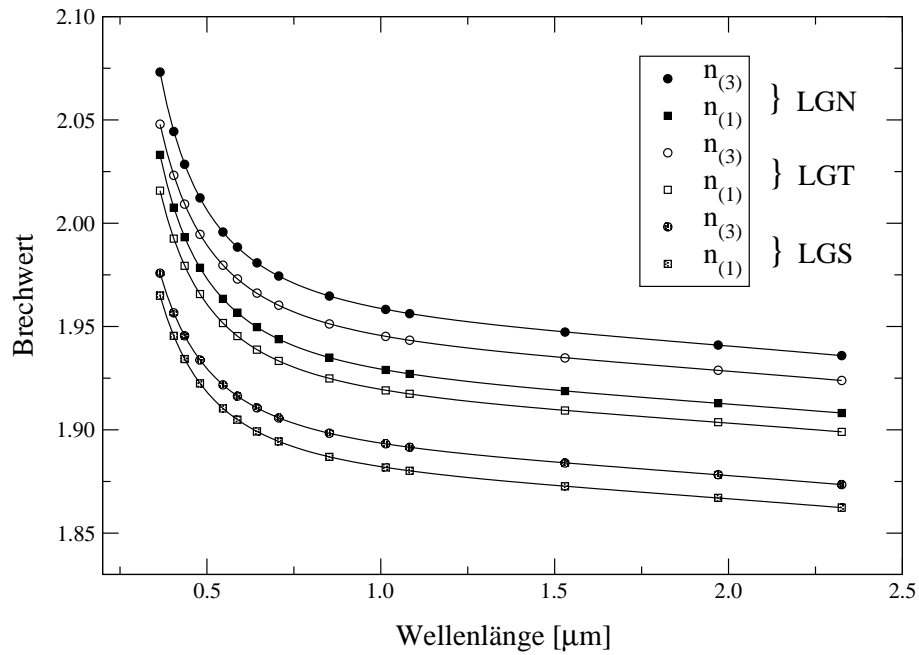
angepasst werden, woraus sich die in Tabelle 4.2 aufgeführten Koeffizienten ergaben. Hierbei stellen die Werte für  $\chi^2$  die Summe der quadrierten Differenzen zwischen den gemessenen und berechneten Werten dar und sind somit ein Maß für die Qualität der Anpassung. Eine graphische Auftragung der Dispersion der Hauptbrechwerte mit zugehörigen Sellmeier-Anpassungen ist in Abb. 4.4 gegeben. Die Doppelbrechungen von LGN und LGT zeigen sich (Tab. 4.2, Abb. 4.4) deutlich größer als jene von LGS, was Auswirkungen auf die, beim potentiellen Einsatz dieser nicht-zentrosymmetrischen Kristalle zur Erzeugung der optischen Zweiten Harmonischen (SHG), ausserordentlich wichtige Möglichkeit der Erfüllung der *Phasenanpassungsbedingung* [z.B. YARIV/YEH, 1984 oder ZERNIKE/MIDWINTER, 1973] hat. Diese lautet im Falle optisch einachsiger positiver Kristalle ( $n_{(3)} = n_e > n_{(1)} = n_o$ ) für den sogenannten *Typ I* ( $ee \rightarrow o$ ):

$$\vec{k}_o^{2\omega} = 2\vec{k}_e^\omega \quad \text{bzw.} \quad n_o^{2\omega} = n_e^\omega$$

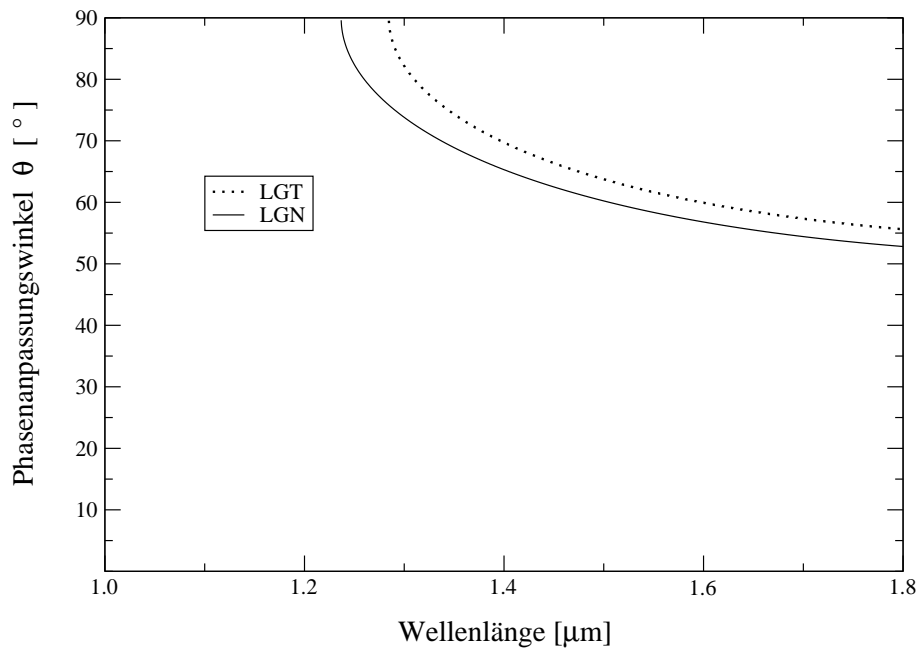
Wellenlänge [ $\mu\text{m}$ ]	LGS		LGN		LGT	
	$n_{(1)}$	$n_{(3)}$	$n_{(1)}$	$n_{(3)}$	$n_{(1)}$	$n_{(3)}$
0.3650	1.96492	1.97581	2.03307	2.07314	2.01577	2.04793
0.4046	1.94550	1.95662	2.00754	2.04440	1.99255	2.02317
0.4358	1.93424	1.94552	1.99326	2.02851	1.97938	2.00923
0.4800	1.92246	1.93381	1.97845	2.01225	1.96572	1.99461
0.5460	1.91036	1.92177	1.96341	1.99574	1.95170	1.97971
0.5876	1.90491	1.91630	1.95673	1.98844	1.94538	1.97302
0.6438	1.89925	1.91067	1.94973	1.98082	1.93880	1.96617
0.7065	1.89440	1.90577	1.94390	1.97446	1.93335	1.96030
0.8521	1.88692	1.89836	1.93497	1.96477	1.92487	1.95126
1.0140	1.88180	1.89324	1.92898	1.95828	1.91909	1.94523
1.0830	1.88021	1.89156	1.92706	1.95623	1.91745	1.94338
1.5296	1.87265	1.88396	1.91877	1.94731	1.90935	1.93481
1.9701	1.86706	1.87830	1.91290	1.94103	1.90371	1.92881
2.3254	1.86232	1.87348	1.90813	1.93594	1.89899	1.92390
Parameter						
A	3.5129	3.5558	3.6842	3.7947	3.6487	3.7467
B	0.0383	0.0387	0.0466	0.0508	0.0443	0.0475
C	0.0236	0.0225	0.0297	0.0325	0.0267	0.0272
D	0.0096	0.0098	0.0096	0.0104	0.0094	0.0101
$\chi^2 [10^{-8}]$	1.86	1.77	2.00	7.32	3.57	3.48

**Tab. 4.2** Hauptbrechwerte von  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  (LGS),  $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$  (LGN) und  $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$  (LGT) (mittlerer Fehler  $\leq \pm 5 \cdot 10^{-5}$ ) und Sellmeier-Koeffizienten für deren Anpassung mit Gleichung (4.1)

Dies bedeutet, dass die zum ausserordentlichen Brechwert  $n_e$  gehörende Grundwelle ( $\vec{k}_e^\omega$ ) mit der zum ordentlichen Brechwert  $n_o$  gehörigen Zweiten Harmonischen ( $\vec{k}_o^{2\omega}$ ) phasenanpassbar ist. Es gilt nun über Änderung des Einstrahlwinkels  $\Theta$  (bezüglich der optischen Achse) und einer damit verbundenen Variation von  $n_e$  eine Einstellung zu finden, in welcher diese Bedingung erfüllt ist. In Abb. 4.5 sind diese in Abhängigkeit der Wellenlänge berechneten Richtungen für LGN und LGT dargestellt, während für LGS aufgrund der geringeren Doppelbrechung keine Phasenanpassung möglich ist. Ungünstigerweise ist der für die praktisch bedeutsame (*nichtkritische*) Situation  $\Theta = 90^\circ$  zugehörige effektive Koeffizient  $d_{eff}^{SHG}$  in Punktgruppe 32 symmetriebedingt gleich Null. Eine andere, ebenso die Doppelbrechung des Kristalls ausnutzende Möglichkeit zur Erfüllung der Phasenanpassungsbedingung (*Typ II* ( $eo \rightarrow o$ ))) ist bei keinem der Kristalle möglich.



**Abb. 4.4** Durch Sellmeiergleichungen interpolierte Dispersion der Hauptbrechwerte von LGS, LGN und LGT



**Abb. 4.5** Berechnete Phasen Anpassungswinkel in Abhängigkeit der Wellenlänge für LGN und LGT

## 4.4 Elektrooptische und piezoelektrische Konstanten

Die Tensoren  $[r_{ijk}]$  und  $[d_{ijk}]$  des linearen elektrooptischen bzw. piezoelektrischen Effekts besitzen symmetriebedingt in der Punktgruppe 32 jeweils nur zwei unabhängige Komponenten:

$$\begin{aligned} & \underline{r_{111}} = -r_{221} = -r_{122} = -r_{212} \quad \text{und} \quad \underline{r_{231}} = r_{321} = -r_{312} = -r_{132} \\ \text{bzw.} \quad & \underline{d_{111}} = -d_{122} = -d_{212} = -d_{221} \quad \text{und} \quad \underline{d_{123}} = d_{132} = -d_{231} = -d_{213} \end{aligned}$$

Für deren experimentelle Bestimmung genügte es, jeweils einen *Hauptschnitt*  $\{100\}$  und einen  $45^\circ$ -*Schnitt*  $\{101\}$  zu untersuchen. Die quaderförmigen Präparate besaßen Dimensionen von etwa  $(10 \times 5 \times 5)$  mm, wobei günstigerweise die Durchstrahlungslänge die größte darstellt. Die für ein Anlegen der elektrischen Spannung vorgesehenen Kristallflächen wurden zur besseren Kontaktierung mit Gold bedampft. Die Wechselspannungen ( $\nu \approx 600$  Hz) betragen bis zu 2.5 kV/cm.

### 4.4.1 Messungen bei Raumtemperatur

Zur Bestimmung der obigen Konstanten von LGS, LGN und LGT bei Raum-

Präparat	$\vec{k} \parallel$	$\vec{E} \parallel$	Pol. $\parallel$	$\Delta\Gamma$
$\{100\}$	[010]	[100]	[001]	$-L_{[010]}Ed_{111}(n_3 - 1)$ (4.2)
			[100]	$-L_{[010]}E(d_{111}(n_1 - 1) + r_{111}n_1^3/2)$ (4.3)
$\{101\}$	[101]	[010]	[010]	$-L_{[101]}Ed_{123}(n_1 - 1)$ (4.4)
			$[10\bar{1}]$	$-L_{[101]}E(d_{123}(n' - 1) + r_{231}n'^3/2)$ (4.5)

**Tab. 4.3** Konkrete Messgleichungen für Absolutmessungen in PSG 32

temperatur kam das in Abschnitt 3.1.3.1 vorgestellte MICHELSON-Interferometer zum Einsatz. Die jeweiligen Messanordnungen und die daraus resultierenden konkreten Messgleichungen (nach 3.10) sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

$\Delta\Gamma$  lässt sich nach Gleichung (3.11) berechnen ( $d_{111}^Q = 2.31$  pm/V). Durch Messung des Verhältnisses der elektrischen Spannungen am Vergleichsquarz und am Messkristall ( $E = U/L$ ) können die piezoelektrischen Konstanten demnach unabhängig bestimmt werden und in die Gleichungen (4.3) bzw. (4.5) eingesetzt werden, womit sich auch die elektrooptischen Koeffizienten berechnen lassen. Der

wirksame Brechwert in (4.5) ist aufgrund der speziellen Geometrie des Präparats durch  $n' = [(1/n_1^2 + 1/n_3^2)/2]^{-1/2}$  festgelegt. Alle Präparate wurden an mindestens zwei verschiedenen Stellen durchstrahlt und anschliessend ein gemittelttes Spannungsverhältnis gebildet. Alle Messungen wurden mit einem HeNe-Laser der Wellenlänge  $\lambda = 632.8$  nm durchgeführt.

In Tabelle 4.4 sind die auf diese Weise erhaltenen Raumtemperaturkonstanten zusammengetragen, wobei ein Vergleich mit Literaturdaten der bereits bekannten piezoelektrischen Konstanten von LGS, LGN und LGT eine einigermaßen gute Übereinstimmung erkennen lässt. Zur besseren Einschätzung der Größe der Effekte sind zusätzlich die Konstanten von  $\alpha$ -Quarz und KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 42m) aufgelistet.

	LGS		LGN		LGT	
	Messung	Lit. <sup>1</sup>	Messung	Lit. <sup>1</sup>	Messung	Lit. <sup>1</sup>
$d_{111}$ [pm/V]	6.25(8)	6.15(20)	7.06(9)	7.41(10)	7.39(8)	7.06(20)
$d_{123}$ [pm/V]	-3.65(15)	-3.51(35)	-2.95(14)	-3.08(25)	-2.81(10)	-2.16(25)
$r_{111}$ [pm/V]	-2.68(8)	-	-2.62(7)	-	-2.82(9)	-
$r_{231}$ [pm/V]	1.22(6)	-	0.85(5)	-	0.75(6)	-

	$\alpha$ -Quarz	KDP <sup>2</sup>	
$d_{111}$ [pm/V]	2.31 <sup>2</sup>	$d_{312}$	-10.5
$d_{123}$ [pm/V]	-0.37 <sup>3</sup>	$d_{123}$	0.64
$r_{111}$ [pm/V]	-0.48 <sup>3</sup>	$r_{123}$	10.2
$r_{231}$ [pm/V]	-0.23 <sup>3</sup>	$r_{231}$	-8.3

**Tab. 4.4** Tabellarische Übersicht der Messdaten bei Raumtemperatur im Vergleich mit Literaturwerten auch anderer Substanzen

#### 4.4.2 Temperaturabhängige Untersuchungen von Langasit

Zur Charakterisierung der Temperaturabhängigkeit der im vorangegangenen Abschnitt präsentierten elektrooptischen und piezoelektrischen Konstanten speziell von Langasit kamen sowohl das JAMIN-Interferometer (Kap. 3.1.3.2) als auch der Messaufbau nach dem Prinzip des SÉNARMONT-Kompensators (3.1.2) zum

<sup>1</sup>[BOHM et al., 2000]

<sup>2</sup>[LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1984, 1993]

<sup>3</sup>[BOHATÝ, 1982b]

Einsatz. Für ersteres erhält man (bei gleicher Konfiguration) wiederum die Messgleichungen (4.2)-(4.5), mit dem Unterschied, dass  $\Delta\Gamma$  im Vergleichsarm durch (3.12) bzw. (3.13) bestimmt wird. Die konkreten Messgleichungen für die Relativmethode ergeben sich aus (3.7) und sind in Tabelle 4.5 dargestellt. In diesem

Präparat	$\vec{k} \parallel$	$\vec{E} \parallel$	Pol.	$\Delta\Gamma$
{100}	[010]	[100]	45°	$L_{[010]}E(d_{111}(n_3 - n_1) - r_{111}n_1^3/2)$ (4.6)
{101}	[101]	[010]	45°	$L_{[101]}E(d_{123}(n' - n_1) - r_{231}n'^3/2)$ (4.7)

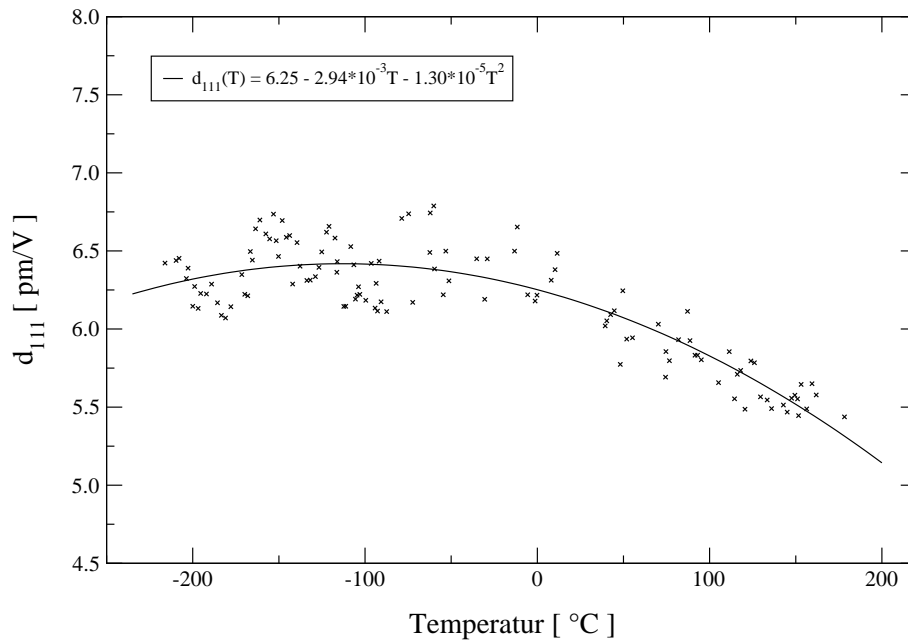
**Tab. 4.5** Konkrete Messgleichungen für Relativmessungen in PSG 32

Falle ist  $\Delta\Gamma$  durch (3.8) festgelegt. Da der Term für den piezoelektrischen Anteil die natürliche Doppelbrechung beinhaltet, während sich der elektrooptische Anteil proportional zu  $n^3$  zeigt, ist die resultierende Gangunterschiedsänderung nur in geringem Maße von den Konstanten  $d_{ijk}$  beeinflusst. Somit können deren Temperaturabhängigkeiten zur Ermittlung der  $r_{ijk}(T)$  in der Regel vernachlässigt werden, wobei sie in diesem Falle Berücksichtigung fanden, da sie ohnehin zuvor mit dem JAMIN-Interferometer bestimmt werden sollten.

Diese Bestimmung fand mit Hilfe der beiden erwähnten Temperaturzellen in Form zweier Einzelmessungen über ein Temperaturintervall von ca. -200 °C bis +200 °C statt. Oberhalb hiervon verhinderte die Luftkonvektion im Ofen die Einstellung eines ordentlichen Interferenzbildes. In Abb. 4.6 ist die Temperaturabhängigkeit des piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{111}$  in diesem Bereich zusammengefasst, wobei sich eine Abnahme von  $d_{111}$  mit steigender Temperatur abzeichnet. Die merklich höhere Streuung der einzelnen Messwerte bei Temperaturen unterhalb der des Raumes lässt sich mit einer deutlichen Verschlechterung der optischen Qualität des Präparates in diesem Temperaturbereich erklären, die sich im Anschluss auch auf die Messung zu höheren Temperaturen niederschlug, weshalb hierfür auf ein weiteres Präparat zurückgegriffen werden musste. Auf dieses Phänomen soll an späterer Stelle (Kap. 4.6) noch näher eingegangen werden. Um die Temperaturabhängigkeit der Tensorkomponente  $d_{123}$  zu verfolgen (Abb. 4.7) wurde eine analoge Untersuchung am {101}-Präparat unternommen, welches eine im Vergleich geringere temperaturinduzierte Verschlechterung der optischen Kristallqualität zeigte. Auch in diesem Fall nimmt der piezoelektrische Effekt (in seinem Betrag) mit zunehmender Temperatur ab.

Aus mehreren Gründen wurde für die Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der elektrooptischen Konstanten die Relativmethode gewählt:

- Die Methode ist experimentell unempfindlicher bezüglich der zunehmenden Verschlechterung der optischen Qualität der Präparate (kein Interferenzbild erforderlich)
- Durch die zusätzliche Information über die temperaturabhängige Doppelbrechung (Kap. 3.1.4) können Aussagen über eventuell auftretende strukturelle Instabilitäten getroffen werden, gerade in Bezug auf obiges Phänomen
- Die rechnergesteuerte Datenaufnahme der Phasenlage des Messsignals ist erheblich komfortabler als ein permanentes Abgleichen des Interferometers



**Abb. 4.6** LGS: Temperaturabhängigkeit des piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{111}$

Um die gemeinsame Auswirkung von elektrooptischem Effekt und der Temperaturabhängigkeit der Doppelbrechung auf die Phasenlage  $\Phi$  des Messsignals zu verdeutlichen, ist in Abb. 4.8 ein kleiner Ausschnitt einer temperaturabhängigen Untersuchung des  $\{100\}$ -Präparates nach der Relativmethode dargestellt. Anhand des Verlaufs der Messkurve lässt sich die Änderung der Doppelbrechung  $d\Delta n/dT$  mit Hilfe von Gl. (3.8) verfolgen, während die Phasensprünge beim Ein- und Ausschalten der elektrischen Spannung nach (4.6) den elektrooptischen Effekt beinhalten. Wenn nötig wird zur Auswertung der Messergebnisse die Phase über  $2\pi$  hinaus erweitert, um eine kontinuierliche Änderung von  $\Phi$  erfassen zu können.



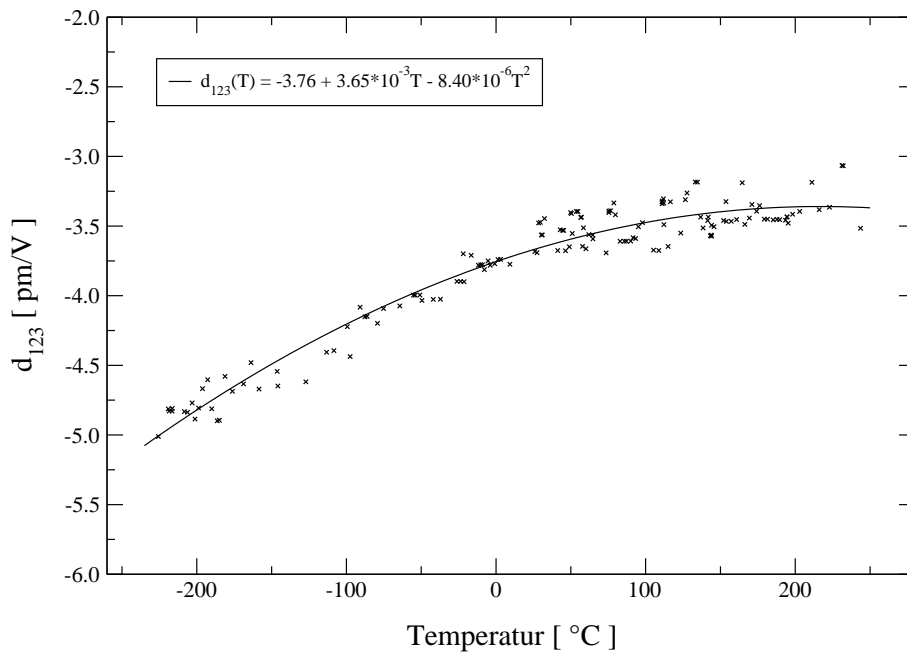


Abb. 4.7 LGS: Temperaturabhängigkeit des piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{123}$

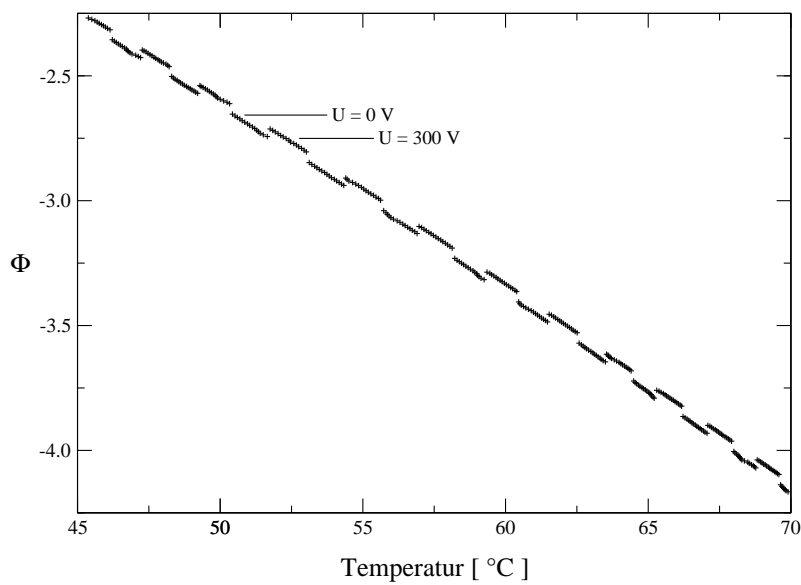
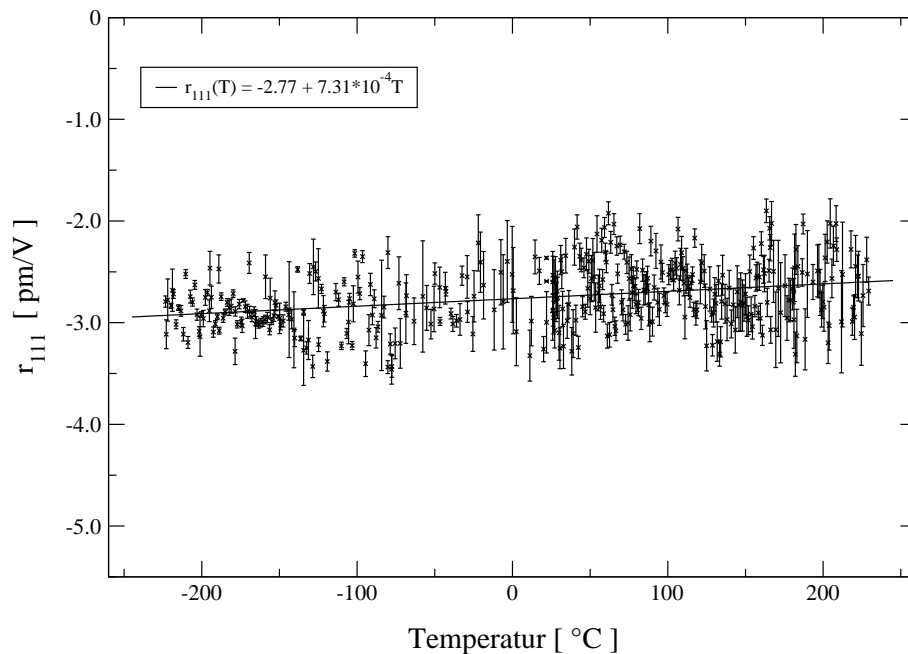


Abb. 4.8 Exemplarische Messkurve nach der Relativmethode: Prinzipieller Verlauf der Phase  $\Phi$  ist durch  $d\Delta n/dT$  bedingt, Sprünge in Abhängigkeit der angelegten Spannung  $U$  geben Auskunft über den elektrooptischen Effekt

Durch lokale Geradenanpassungen an die jeweiligen Messpunkte bei  $U = 0$  V bzw.  $U = 300$  V (Abb. 4.8) lässt sich über die Differenz dieser Geraden der Phasensprung  $\Delta\Phi$  und damit auch der elektrooptische Koeffizient in Abhängigkeit der Temperatur bestimmen.

Die Abbildungen 4.9 und 4.10 stellen diese Abhängigkeit der beiden voneinander unabhängigen elektrooptischen Tensorkomponenten  $r_{111}$  bzw.  $r_{231}$  von Langasit dar. Der  $r_{111}$ -Koeffizient zeigt sich im untersuchten Intervall weitestgehend temperaturunabhängig, was abgesehen von einem leichten Anstieg oberhalb von 100 °C auch für  $r_{231}$  gilt. Die dargestellten Fehler der Messpunkte sind allein jene, welche sich aus den Geradenanpassungen fortpflanzen.



**Abb. 4.9** LGS: Temperaturabhängigkeit des elektrooptischen Koeffizienten  $r_{111}$

Die temperaturbedingte Änderung der Hauptdoppelbrechung  $d(n_{(3)} - n_{(1)})/dT$  ist in Abb. 4.11 bezüglich derer bei Raumtemperatur dargestellt. Während diese wiederholte Untersuchung des {100}-Präparates kein ungewöhnliches Temperaturverhalten erkennen lässt, zeigten vorherige Messungen diesbezügliche Anomalien, welche Anlass zu weiteren Untersuchungen gaben und deshalb in einem gesonderten Kapitel (4.6) behandelt werden.

Sämtliche in diesem Kapitel dargestellte temperaturabhängige Messungen wurden bei Heizraten zwischen 1 °C/min und 3 °C/min durchgeführt.

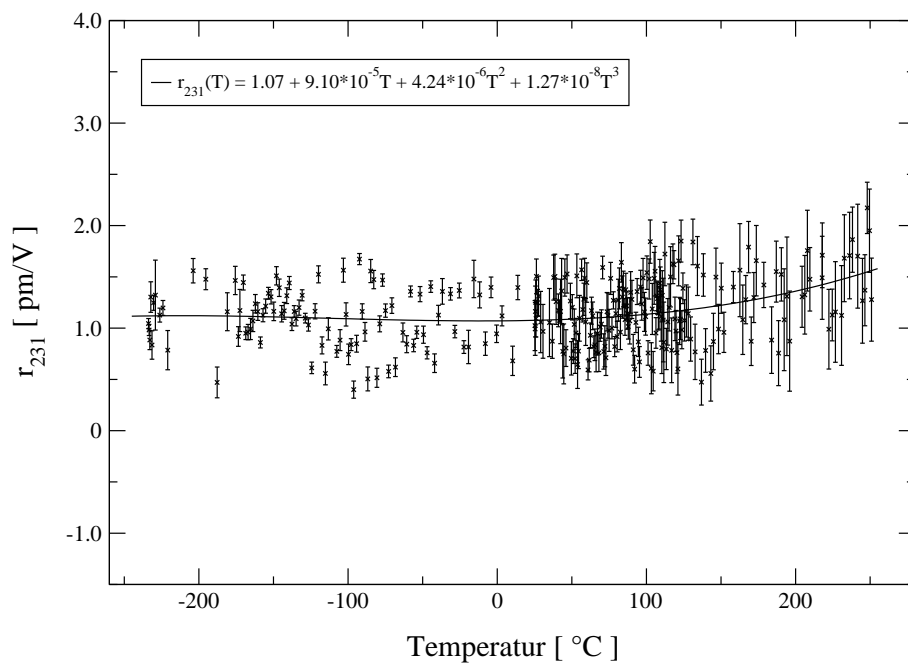


Abb. 4.10 LGS: Temperaturabhängigkeit des elektrooptischen Koeffizienten  $r_{231}$

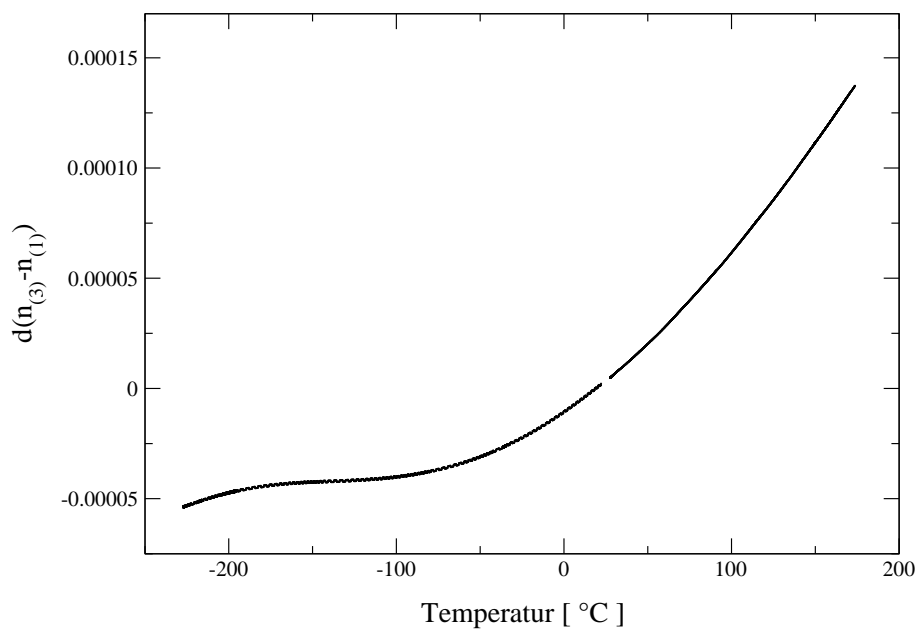


Abb. 4.11 LGS: Temperaturabhängige Änderung der Hauptdoppelbrechung bezogen auf jene bei Raumtemperatur (0.0114 für  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ )

## 4.5 Dielektrische Eigenschaften

Zur Charakterisierung von LGS, LGN und LGT bezüglich physikalischer Größen, welche eine Rolle für die in Frage kommenden technischen Anwendungen elektromechanischer Art spielen (Kap. 4), ist oft die Kenntnis der dielektrischen Konstanten vonnöten. Dies gilt gleichermaßen für die Berechnung der polarisationsoptischen Konstanten  $m_{ijk}$  (Kap. 2.1.2.2), weshalb an dieser Stelle eine Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften erfolgte. Aus Mangel an geeignetem Kristallmaterial war dies nur für LGS und LGT möglich.

### 4.5.1 Raumtemperaturwerte

Der relative Dielektrizitätstensor  $[\epsilon_{ij}^r]$  besitzt im trigonalen Kristallsystem nur zwei unabhängige Komponenten ( $\epsilon_{11}^r = \epsilon_{22}^r$  und  $\epsilon_{33}^r$ ), deren Werte anhand zweier orientierter Kristallplatten ( $\parallel$  und  $\perp$  [001]) ermittelt werden können. Für die Bestimmung der Tensoren bei Raumtemperatur wurde auf die bereits vorgestellte Substitutionsmethode (Kap. 3.2.1) zurückgegriffen, nachdem diese einer Reihe von Testmessungen mittels einiger Alkalihalogenide unterzogen wurde, deren dielektrische Konstanten gut bekannt sind. Als Flüssigkeiten wurden alternativ m-Xylol ( $\epsilon^r = 2.37$ ) oder 2-Butanol ( $\epsilon^r = 15.8$ ) verwendet, da der Nenner in Gl. (3.16) unter ungünstigen Umständen nahe bei Null liegen kann, was eine genaue Bestimmung der gesuchten Größe unmöglich macht. In Tabelle 4.6 finden sich die auf diese Weise ermittelten dielektrischen Konstanten im Vergleich mit Literaturdaten, wobei alle angegebenen Messdaten Mittelwerte aus Mehrfachmessungen der verwendeten Präparate darstellen. Teilweise wurde auch ein zusätzliches Präparat derselben Substanz und Orientierung herangezogen. Alle Messwerte beziehen sich auf eine Messsignalfrequenz von 1 MHz.

	NaF <sup>1</sup>		NaCl <sup>1</sup>		KBr <sup>1</sup>	
	Messung	Lit.	Messung	Lit.	Messung	Lit.
$\epsilon^r$	5.05(6)	5.07(1)	5.87(4)	5.89(1)	4.84(4)	4.87(1)
	LGS <sup>2</sup>		LGN <sup>2</sup>		LGT <sup>2</sup>	
	$\epsilon_{11}^r$	18.23(8)	19.2(4)	-	20.7(5)	19.9(3)
$\epsilon_{33}^r$	50.3(7)	50.7(7)	-	79(1)	78.1(9)	76.5(13)

**Tab. 4.6** Gemessene dielektrische Konstanten (1 MHz) von Langasiten und einer Auswahl an Testsubstanzen bei Raumtemperatur im Vergleich mit Literaturdaten

<sup>1</sup>[ANDEEN et al., 1970b]

<sup>2</sup>[BOHM et al., 2000]

### 4.5.2 Temperaturabhängige Untersuchungen

Durch temperaturabhängige Kapazitätsmessungen an orientierten Kristallplatten nach der 2-Terminal-Methode (Kap. 3.2.2), lassen sich Informationen über den Temperaturverlauf der konkreten dielektrischen Konstanten gewinnen ( $C(T) = \epsilon_0 \epsilon^r(T) A/d$ ). Eine detaillierte diesbezügliche Untersuchung von LGS und LGT an Kristallplatten der Orientierung [010] und [001] erfolgte in einem Bereich von etwa  $-80\text{ °C}$  bis ca.  $120\text{ °C}$ . Für eine quantitative Erfassung der Temperaturabhängigkeit der jeweiligen dielektrischen Konstante  $\epsilon_{ii}^r$  sind allerdings in obiger Gleichung die fehlerbehafteten geometrischen Größen  $A$  und  $d$  (Präparatfläche bzw. -dicke) zu berücksichtigen. Jedoch lassen sich die umgerechneten Messdaten an den vorher bestimmten Absolutwert bei Raumtemperatur anpassen, wobei die Abweichungen, welche auch durch die bei dieser simplen Messmethodik auftretenden Randeffekte bedingt sind, jeweils unter 5 % lagen. Allerdings muss an dieser Stelle davon ausgegangen werden, dass diese Randeffekte nicht selber eine deutliche Temperaturabhängigkeit besitzen.

Die folgenden Diagramme 4.12 - 4.15 zeigen die Temperaturabhängigkeit der beiden unabhängigen Tensorcomponenten von LGS und LGT im angesprochenen Temperaturintervall, wobei jeweils Heiz- und Kühlkurven für verschiedene Frequenzen bei Heizraten von  $5\text{ °C/min}$  dargestellt sind, welche aus zwei Einzelmessungen mit verschiedenen Temperaturzellen zusammengesetzt sind.

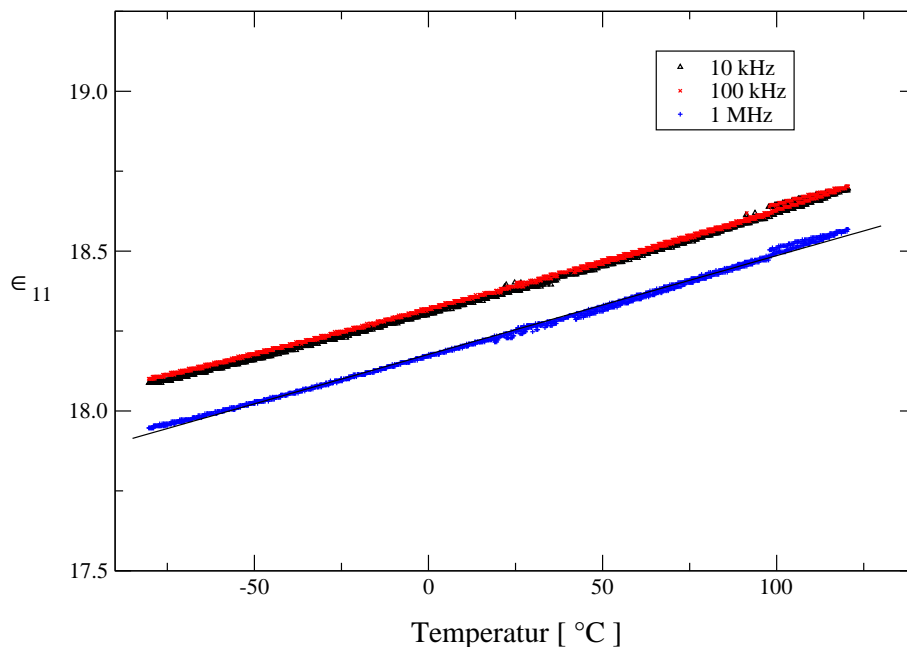


Abb. 4.12 Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Konstante  $\epsilon_{11}$  von LGS

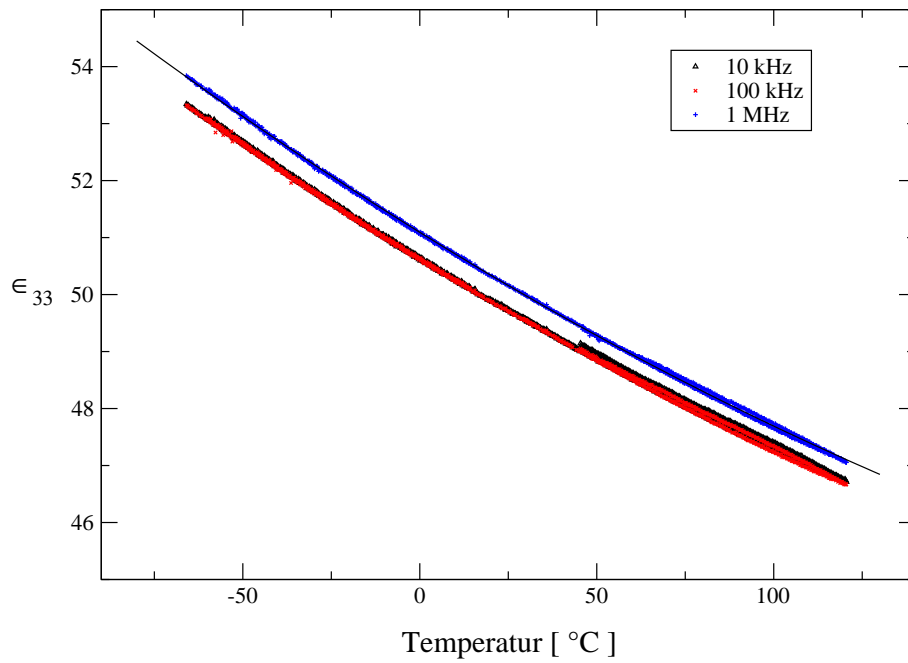


Abb. 4.13 Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Konstante  $\epsilon_{33}$  von LGS

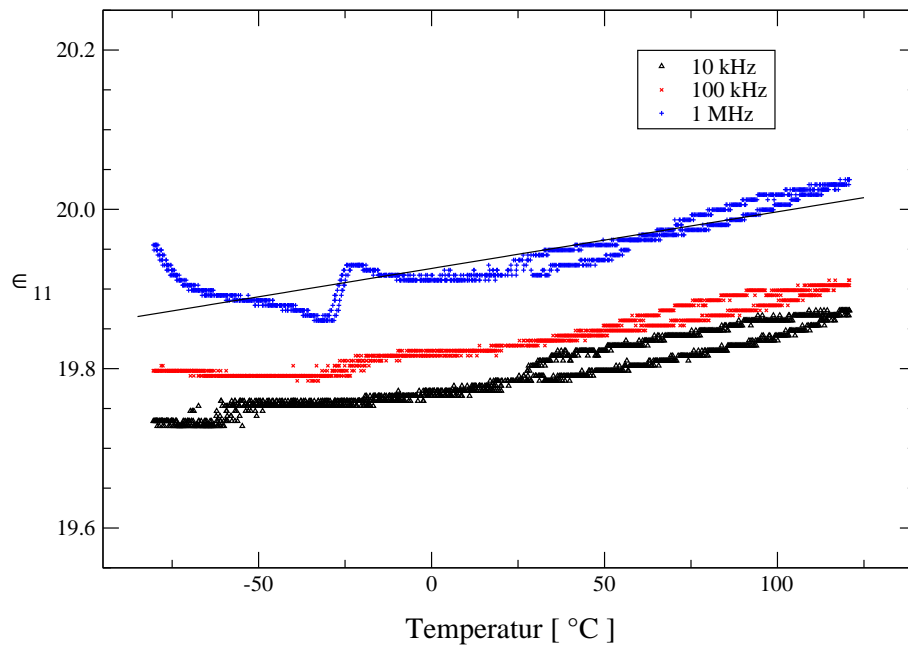
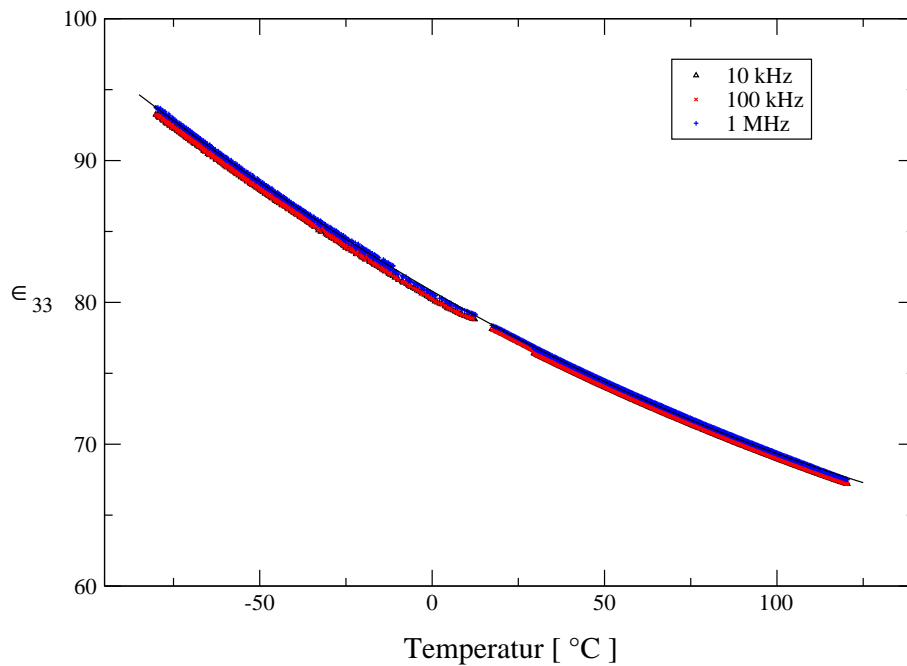


Abb. 4.14 Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Konstante  $\epsilon_{11}$  von LGT

Die Temperaturabhängigkeit der Konstante  $\epsilon_{11}$  von Langasit ist sehr gering, weshalb sich in der treppenartigen Gestalt der Messkurven in Abb. 4.14 das Auflösungsvermögen der Kapazitätsmessbrücke widerspiegelt. Die Variation im untersuchten Temperaturintervall liegt innerhalb des Fehlers des Raumtemperaturwertes. In Tabelle 4.7 sind Temperaturfunktionen für die untersuchten Konstanten angegeben, welche sich aus Anpassungen an die Messkurven (1 MHz) in den entsprechenden Diagrammen ergaben.



**Abb. 4.15** Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Konstante  $\epsilon_{33}$  von LGT

	LGS	LGT
$\epsilon_{11}(T)$	$18.17(8) + 0.00309(1)T$	$19.9(3) + 0.00071(1)T$
$\epsilon_{33}(T)$	$51.0(7) - 0.038(9)T + 0.000044(8)T^2$	$80.8(9) - 0.141(11)T + 0.00026(1)T^2$

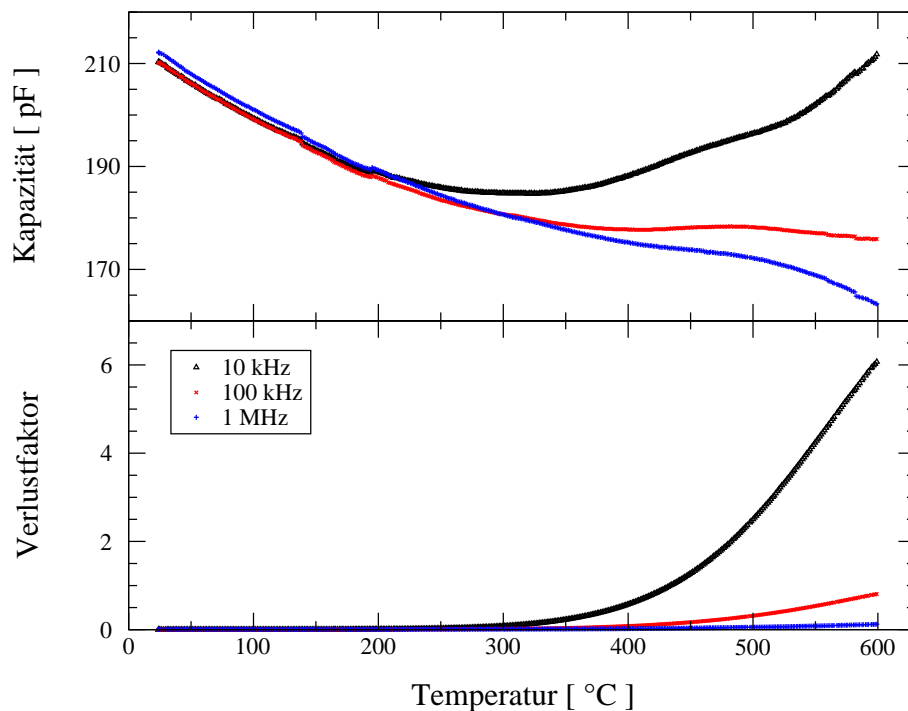
**Tab. 4.7** Experimentell ermittelte Temperaturfunktionen der dielektrischen Konstanten von LGS und LGT im Temperaturintervall von  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $120\text{ }^\circ\text{C}$

Eine weitere Ausdehnung des Messbereichs ergab speziell für das (001)-Präparat von LGS einen anomalen Verlauf der Kapazität bei hohen Temperaturen. Diese Erscheinung soll zusammen mit anderen temperaturabhängigen Phänomenen Gegenstand des folgenden Abschnitts sein.

## 4.6 LGS: Anomalien im Temperaturverlauf verschiedener physikalischer Eigenschaften

Wie in den vorangegangenen Abschnitten bereits angedeutet, zeigte das Temperaturverhalten einiger untersuchter Eigenschaften von Langasit Anomalien, welche an dieser Stelle dokumentiert werden sollen.

Um am vorigen Abschnitt anzuschliessen, soll zunächst auf Ungewöhnlichkeiten im Zuge der dielektrischen Untersuchungen eingegangen werden. In Abb. 4.16 ist ein anomaler Verlauf der Kapazität sowie ein starker Anstieg des simultan gemessenen Verlustfaktors (Basislinie  $< 0.01$ ) des (001)-Präparates von Langasit oberhalb von etwa 350 °C erkennbar, welcher für die niedrigste Frequenz beson-

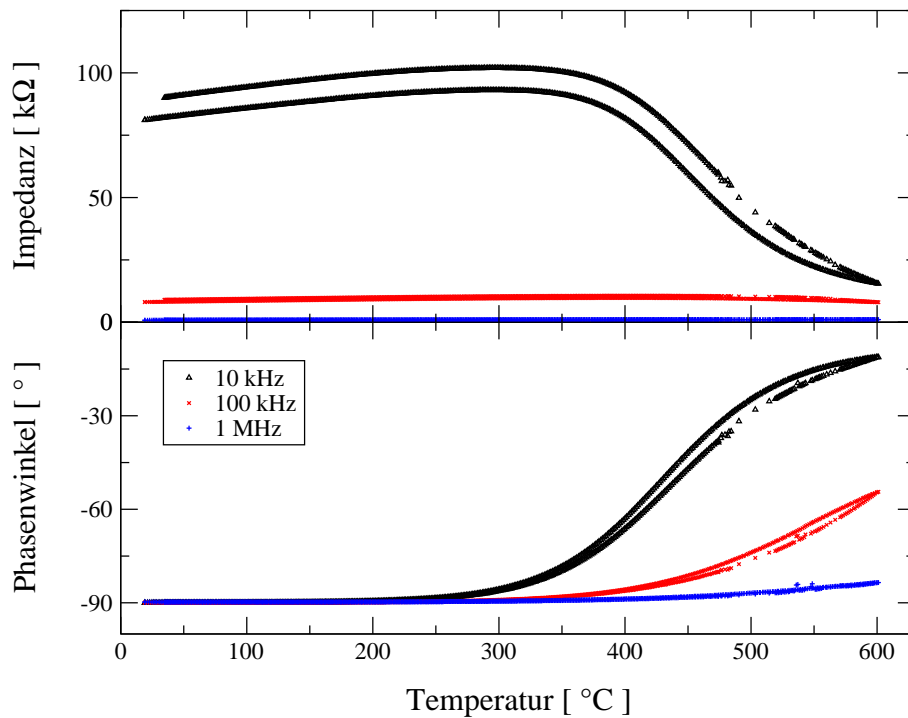


**Abb. 4.16** LGS: Anomaler Temperaturverlauf der Kapazität und des Verlustfaktors einer (001)-Platte für unterschiedliche Frequenzen

ders ausgeprägt ist. Da in der Literatur [z.B. BOHM et al., 1999] über eine starke Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit von LGS, LGN und LGT bei hohen Temperaturen berichtet wird, wurde die Option einer Impedanzmessung seitens der Messbrücke ausgenutzt, wobei letztere eine simultane Aufnahme des Phasenwinkels des Messsignals gestattet. Die entsprechende Messung wurde im gleichen Temperaturintervall am selben Präparat durchgeführt und ist in Abb. 4.17 dargestellt. In Übereinstimmung mit der Kapazitätsmessung zeigt sich auch in diesem



Fall ein ungewöhnliches Temperaturverhalten in Form einer Abnahme der Impedanz mit einer einhergehenden Änderung des Phasenwinkels oberhalb ca. 350 °C, was wiederum in besonderem Maße für die niedrigen Messfrequenzen gilt.

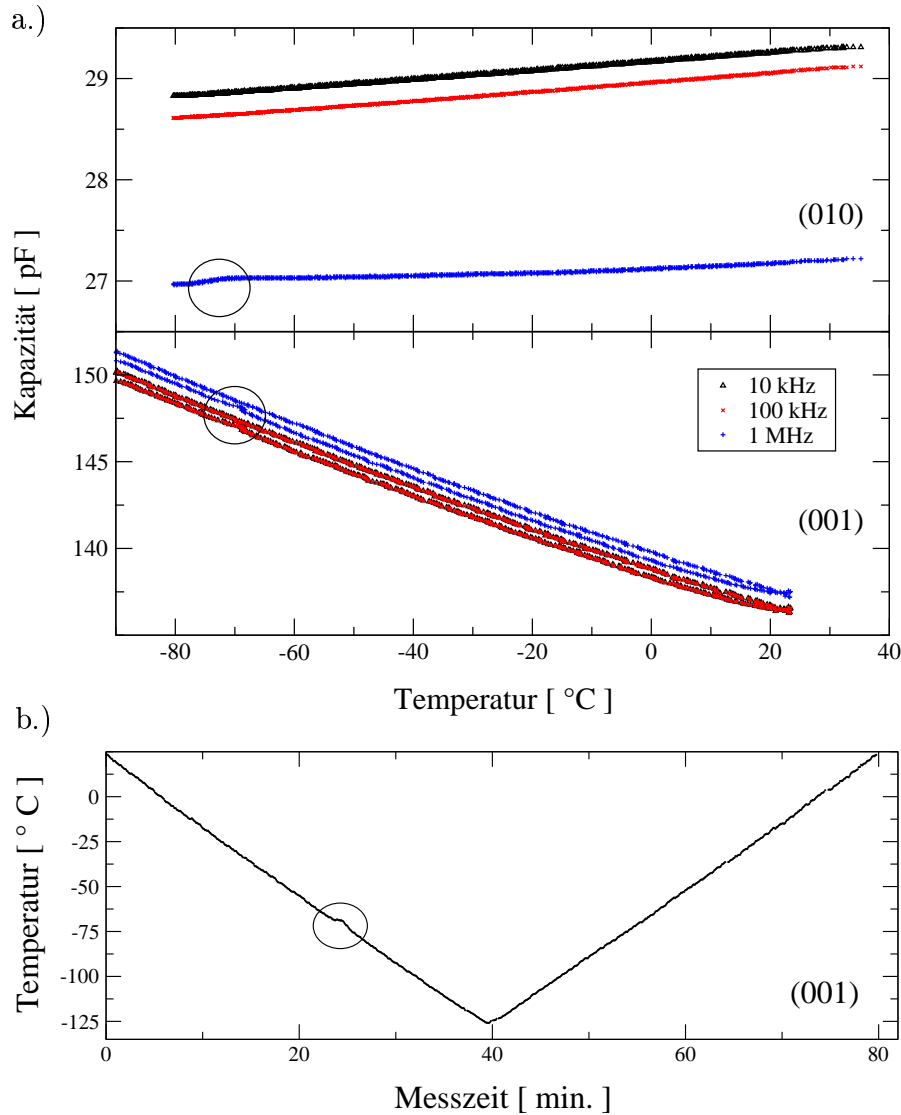


**Abb. 4.17** LGS: Anomaler Temperaturverlauf der Impedanz und des Phasenwinkels einer (001)-Platte für unterschiedliche Frequenzen

Andere Kapazitätsmessungen lieferten Besonderheiten bei Temperaturen unterhalb derer des Raumes. So zeigt Abb. 4.18a die Messkurven einer (010)- und (001)-Platte von Langasit, wobei in beiden Teildiagrammen Unregelmäßigkeiten bei ca. -70 °C zu erkennen sind, während sich darüberhinaus im Falle der (001)-Platte eine hiermit verbundene Schwankung bezüglich der Temperaturmessung zeigte (Abb. 4.18b). Diese Effekte sind jedoch von geringem Ausmaß (und im einen Fall nur für eine einzelne Frequenz sichtbar) und hätten wohl weniger Beachtung gefunden, wenn sie nicht in eklatanteren Anomalien anderer Eigenschaften im gleichen Temperaturbereich ihre Entsprechungen fänden.

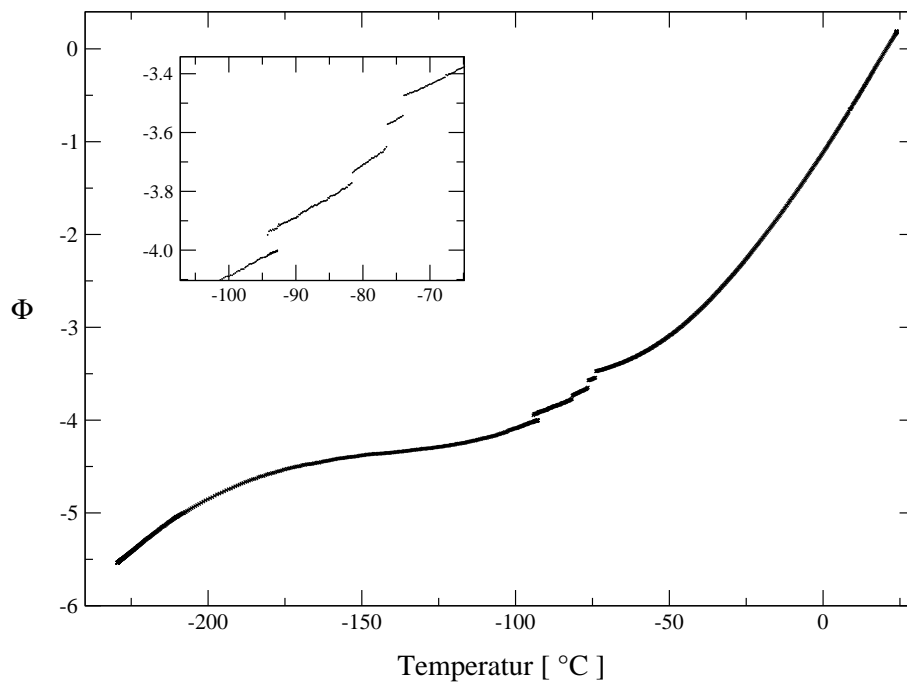
So zeigten detaillierte Untersuchungen hinsichtlich des Verlaufs der Doppelbrechung von LGS deutliche Phasensprünge im angesprochenen Temperaturbereich, die mit der in Abschnitt 4.4.2 bereits geschilderten, makroskopisch erkennbaren Verschlechterung der Kristallqualität einhergingen. Dies äusserte sich in Form eines lamellierten optischen Profils der Präparate, das zwar teilweise auch schon

zu Beginn der Messungen zu erkennen war, sich aber im Anschluss an Tieftemperaturmessungen deutlich verstärkt hatte. Diese Streifung verlief in beiden Fällen senkrecht zur [001]-Achse, welche die Vorzugsziehrichtung beim Züchtungsprozess

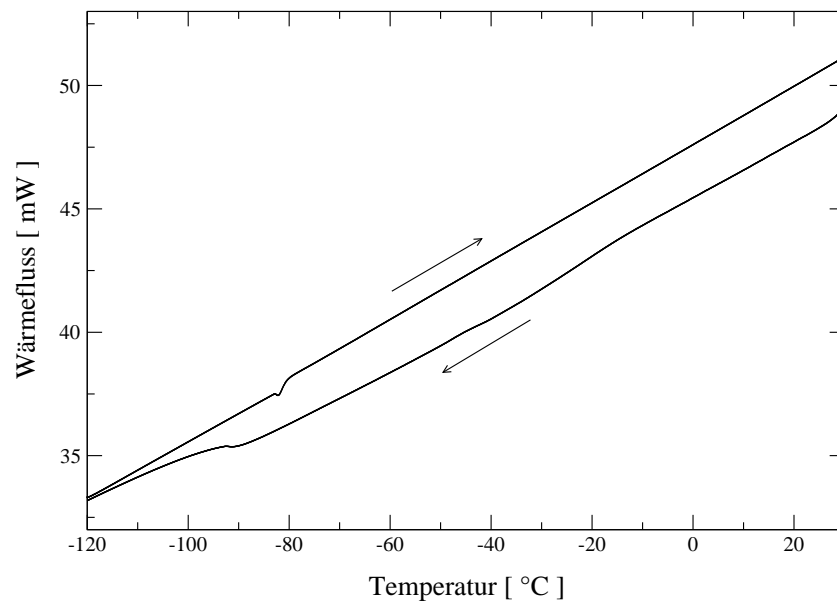


**Abb. 4.18** LGS: a.) Auffälligkeiten in der temperaturabhängigen Kapazität zweier Kristallplatten bei ca.  $-70$  °C; b.) Temperaturverlauf der Messung der (001)-Platte

der Kristalle darstellt [BOHM et al., 1999]. In Abb. 4.19 ist eine dieser Messungen am {100}-Präparat dargestellt, wobei sich anhand der Temperaturachse des gewählten Ausschnitts erkennen lässt, dass den auftretenden Phasensprüngen auch in diesem Fall eine Temperaturschwankung überlagert ist. Ähnliche Beobachtungen konnten auch am {101}-Präparat gemacht werden.



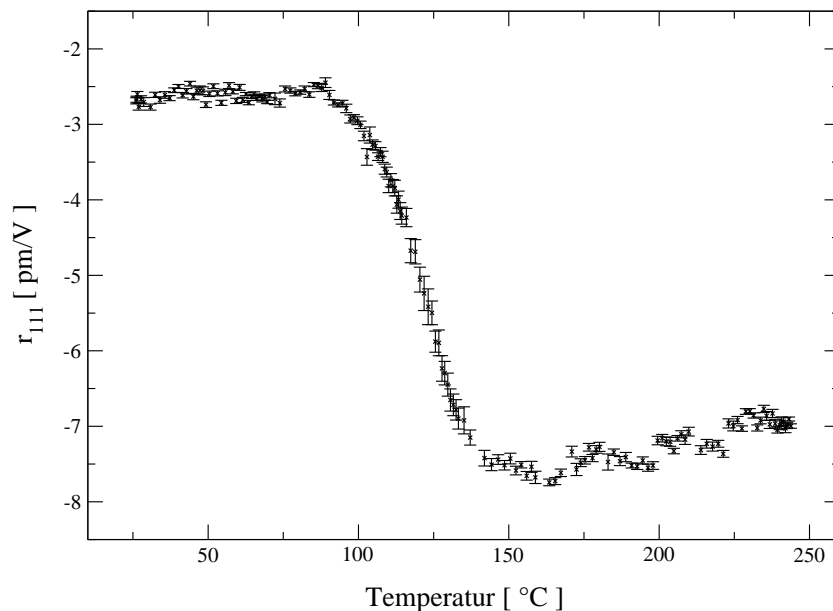
**Abb. 4.19** LGS: Durch Diskontinuitäten in der temperaturabhängigen Doppelbrechung bedingte Phasensprünge des Messsignals. Der Ausschnitt zeigt mindestens eine deutliche Schwankung in der Temperaturmessung



**Abb. 4.20** DSC-Messung von LGS: Heiz-(oben) und Kühlkurve einer einkristallinen Probe zeigen Auffälligkeiten zwischen  $-80\text{ °C}$  und  $-90\text{ °C}$  (HR:  $10\text{ °C/min}$ )

Angeregt durch die dargelegten, mit den Diskontinuitäten in den Eigenschaften verbundenen, Temperaturschwankungen, wurde eine differenz-kalorimetrische Messung (*DSC*) einer einkristallinen Probe von LGS durchgeführt, um festzustellen ob sich auf diese Weise eine Wärmetönung der Anomalie verifizieren lässt. Wie in Abb. 4.20 zu erkennen ist, konnte im Zuge einer Messung zwischen Raumtemperatur und  $-120\text{ °C}$  in der Tat ein schwacher Effekt bei vergleichbaren Temperaturen gefunden werden, wobei allerdings eine zweite Messung derselben sowie jene einer anderen Probe ohne Besonderheiten verlief. Eine temperaturabhängige röntgendiffraktometrische Aufnahme einer pulverisierten Probe von LGS erbrachte keine Veränderung von Lage oder Intensität auftretender Beugungsreflexe, welche bei einer Strukturänderung zu erwarten wäre [HELD, 2002].

Am Ende dieses Abschnitts soll noch ein weiteres Phänomen vorgestellt werden, welches bei Voruntersuchungen mit dem SÉNARMONT-Kompensator am  $\{101\}$ -Präparat auftrat und den elektrooptischen  $r_{111}$ -Koeffizienten betraf, welcher in abgeänderter Geometrie zu Tab. 4.5 auch an diesem Präparat zu bestimmen ist. Hierbei zeigten die erhaltenen Werte für  $r_{111}$  einen betragsmäßig steilen Anstieg bei etwa  $100\text{ °C}$  (Abb. 4.21), während die zugehörige temperaturabhängige Änderung der Doppelbrechung keinen ungewöhnlichen Verlauf aufwies. Eine sich anschließende zweite Messung führte zum selben Ergebnis, welches demnach als Faktum hingenommen werden musste, obwohl die Untersuchungen am  $\{100\}$ -Präparat diesem widersprechen.



**Abb. 4.21** LGS: Ausgeprägte Anomalie im Temperaturverlauf von  $r_{111}$

## 4.7 Zusammenfassung der Untersuchungen

Die Dispersion der Brechwerte bei Raumtemperatur von Langasit, Langanit und Langatait wurde in einem Intervall von  $0.36 \mu\text{m}$  bis  $2.32 \mu\text{m}$  bestimmt. Die Auswertung der Daten liess für LGN und LGT die Möglichkeit einer Phasenanpassung bezüglich der Erzeugung der Zweiten Harmonischen erkennen.

Der Tensor des linear elektrooptischen sowie der des piezoelektrischen Effekts aller drei Substanzen bei Raumtemperatur wurde durch interferometrische Messungen bestimmt. Die piezoelektrischen Konstanten zeigen eine einigermaßen gute Übereinstimmung mit Literaturdaten, die elektrooptischen Eigenschaften waren bisher nicht untersucht. Desweiteren wurden im Falle des Langasit temperaturabhängige Untersuchungen in einem Intervall von  $-200 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $+200 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt, welche eine Abnahme im Betrag des piezoelektrischen Effekts bei zunehmenden Temperaturen erkennen lassen, wohingegen die elektrooptischen Konstanten weitestgehend temperaturunabhängig erscheinen.

Eine Bestimmung der dielektrischen Konstanten von LGS und LGT in einem Temperaturintervall von  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  liess in beiden Fällen eine leichte Zunahme der  $\epsilon_{11}$ -Konstante mit steigender Temperatur erkennen, während  $\epsilon_{33}$  in diesem Intervall deutlich abnimmt. Eine Kapazitäts- wie auch eine Impedanzmessung einer (001)-Platte von LGS bis  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  zeigte ein anomales Temperaturverhalten, welches vermutlich mit einer Zunahme der Leitfähigkeit in Verbindung steht.

Bei etwa  $-70 \text{ }^\circ\text{C}$  wurde eine zusätzliche, sich in unterschiedlichen Eigenschaften ausdrückende Anomalie gefunden, welche allerdings dem Ergebnis einer temperaturabhängigen Röntgenaufnahme zufolge sowie mangels Größe und Reproduzierbarkeit der Effekte nicht als Phasenumwandlung charakterisiert werden konnte. Dennoch besitzt sie offensichtlich eine gewisse Wärmetönung und geht mit einer sichtbaren Verminderung der optischen Qualität der Präparate einher.



# Kapitel 5

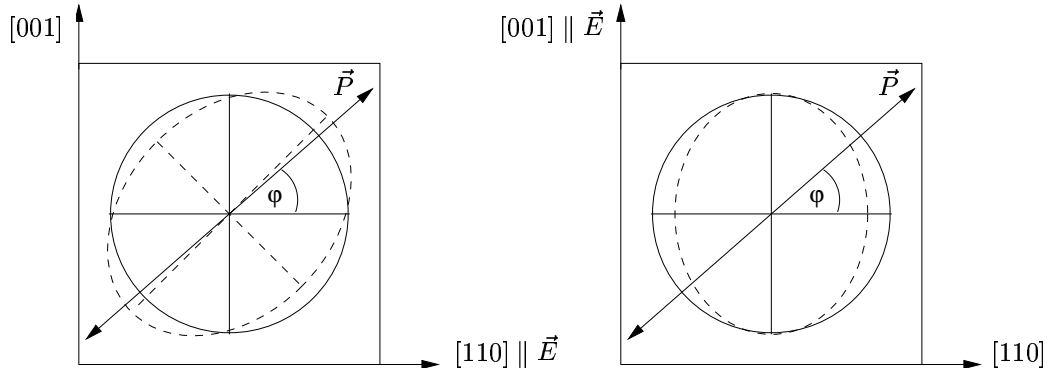
## Bestimmung der elektrooptischen Konstanten optisch aktiver Kristalle

Bei den im vorangegangenen Kapitel untersuchten optisch aktiven Kristallen fand die optische Aktivität keine Berücksichtigung, da die gewählten Durchstrahlungsrichtungen immer eine natürliche Doppelbrechung aufwiesen, womit der den Tensor  $[g_{ij}]$  beinhaltende Parameter  $G$  gegenüber dieser zu vernachlässigen war (Abschnitt 2.1.1). Die Auswirkungen der optischen Aktivität auf die konkreten Messgrößen lagen in diesem Fall unterhalb der Messgenauigkeit. In optisch isotropen Richtungen (optische Achsen) optisch aktiver Kristalle tritt jedoch allein zirkuläre Doppelbrechung auf, welche demnach berücksichtigt werden muss. Dies gilt ebenso für optisch aktive kubische Kristalle, wobei die Berücksichtigung in diesem Fall für jede Durchstrahlungsrichtung erfolgen muss.

Zur experimentellen Bestimmung der elektrooptischen Konstanten von kubischen Kristallen, deren Indikatrix ohne elektrisches Feld eine Kugel darstellt, gilt es Überlegungen bezüglich der Orientierung und Gestalt der Indikatrix im konkreten elektrischen Feld anzustellen, um definierte Messgeometrien zu erhalten. Symmetriebedingt vereinfacht sich Gleichung (3.1) für die durch das elektrische Feld induzierte Schnittellipse in diesem Falle zu ( $\vec{k} \parallel \vec{e}_i^*$ ):

$$(a_{jj}^* + \Delta a_{jj}^*)(x_{(j)}^{*2} + x_{(k)}^{*2}) + 2\Delta a_{jk}^* x_{(j)}^* x_{(k)}^* = 1 \quad (5.1)$$

Durch die Abwesenheit einer natürlichen Doppelbrechung ergibt sich somit aus Gleichung (3.2) ein Wert von  $\varphi = 45^\circ$  für den Winkel der Hauptachsen der Indikatrix mit den Koordinatenachsen des kristallographischen Systems. Die in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen an kubischen Kristallen der PSG 23 erfolgten an  $\{110\}$ -Präparaten mit  $\vec{k} \parallel [1\bar{1}0]$ , weshalb dieser spezielle Fall in Abb. 5.1 für zwei verschiedene Orientierungen des elektrischen Feldes veranschaulicht ist.



**Abb. 5.1** Durch elektrische Felder  $\vec{E}$  induzierte Schnittellipsen (- -) für  $\vec{k} \parallel [1\bar{1}0]$  in einem  $\{110\}$ -Präparat der PSG 23

Die Tensoren linear elektrooptischer und piezoelektrischer kubischer Kristalle (PSG 23,  $\bar{4}3m$ ), besitzen jeweils nur eine unabhängige Komponente:

$$\underline{r}_{231} = r_{312} = r_{123} = r_{321} = r_{132} = r_{213}$$

$$\text{bzw. } \underline{d}_{123} = d_{231} = d_{312} = d_{132} = d_{213} = d_{321}$$

Die aus den beiden Anordnungen in Abb. 5.1 resultierenden Messgleichungen finden sich in Tab 5.1, wobei hier unter Verzicht einer Auflistung von Spezialfällen für die Richtung der Polarisation nur der allgemeine Fall eines Winkels  $\varphi$  der Polarisationsebene bezüglich der  $[110]$ -Richtung angegeben ist.

Präparat	$\vec{k} \parallel$	$\vec{E} \parallel$	$\Delta\Gamma$
{110}	$[1\bar{1}0]$	$[110]$	$-L_{[1\bar{1}0]}n^3r_{231}E \sin(2\varphi)/2$ (5.2)
		$[001]$	$-L_{[1\bar{1}0]}n^3r_{123}E \cos^2(\varphi)/2 - d_{312}EL_{[1\bar{1}0]}(n-1)$ (5.3)

**Tab. 5.1** Konkrete Messgleichungen in Abhängigkeit des Polarisationszimuths  $\varphi$  für ein spezielles Präparat aus PSG 23

Die konkreten Schwierigkeiten, welche sich bei einer experimentellen Ermittlung der unabhängigen Tensorkomponenten dieser Kristallklasse ergeben sind die folgenden:

- Durch die Drehung der Polarisationsebene in optisch aktiven Kristallen variiert der Polarisationswinkel  $\varphi$  über die Länge des Präparats, weshalb die Gl. (5.2) und (5.3) in dieser Form nicht angewendet werden können



- Prinzipiell können nur parallele Komponenten der Lichtvektoren ( $\vec{E}$ ) interferieren [z.B. HECHT, 2001], weshalb sich durch die Drehung der Polarisationssebene im Messarm des Interferometers Probleme ergeben

Bezüglich einer Umkehr der Ausbreitungsrichtung der Lichtwelle ( $\vec{k} \rightarrow -\vec{k}$ ) verhält sich die durch optische Aktivität verursachte Drehung der Polarisationssebene als ob im Kristall eine „feste Schraubenfläche“ [BORN, 1985] für sie existierte, d.h. beim Zurücklaufen bleibt der Drehsinn erhalten (im Gegensatz zum FARADAY-Effekt) und die ursprüngliche Polarisationssebene wird wiederhergestellt. Diesen Sachverhalt nutzend, stellen sich Messungen mit dem MICHELSON-Interferometer als besonders günstig heraus, da der Lichtstrahl im Messarm nach Reflexion an einem Spiegel das Präparat in umgekehrter Richtung noch einmal durchläuft (Kap. 3.1.3.1), womit dieser Teilstrahl seine ursprüngliche Polarisationsrichtung wiedererlangt. Demzufolge können in diesem Fall die Messungen in gewohnter Weise durchgeführt werden. Bei genauer Betrachtung wird durch die elektrooptisch induzierte Doppelbrechung dem Polarisationszustand eine Elliptizität aufgeprägt, welche allerdings aufgrund der Größenordnung des Effektes vernachlässigt wird.

Zur Auswertung der Messergebnisse muss nun ein Weg gefunden werden, die Variation von  $\varphi$  beim Durchlaufen des Präparates mit der Länge  $L$  zu berücksichtigen, welche durch die Beziehung  $\varphi(L) = \varphi_0 + \rho L$  gegeben ist, wobei  $\rho$  das optische Drehvermögen darstellen soll (Kap. 2.1.1). Dies könnte auf die Weise geschehen, dass das Präparat modellhaft in quasiinfinitesimal dünne Platten gleicher Dicke zerlegt, der jeweilige Polarisationswinkel für jede Platte sowie der damit verbundene Gangunterschied berücksichtigt und anschliessend der gesamte Gangunterschied durch eine Integration über die Gesamtlänge des Präparates gefunden wird. Im Zuge dieser Überlegungen wurde jedoch eine andere mathematische Methode gefunden, welche prinzipiell einfacher erschien und bei Testmessungen korrekte Ergebnisse lieferte.

Diese Methode basiert auf dem Mittelwertsatz der Integralrechnung [z.B. BRONSTEIN, 1993], welcher für eine in einem Intervall  $[a, b]$  stetige Funktion  $f(x)$  mindestens einen Wert  $\xi$  innerhalb dieses Intervalls postuliert, so dass gilt:

$$\int_a^b f(x) dx = (b - a)f(\xi)$$

Der Wert  $f(\xi)$  ist dann gleichbedeutend mit dem *arithmetischen Mittel*  $m$  von  $f(x)$  im Intervall  $[a, b]$ :

$$\boxed{m = \frac{1}{b - a} \int_a^b f(x) dx} \quad (5.4)$$

Werden die initiale Schwingungsrichtung  $\varphi_0$  und jene beim Austritt der Lichtwelle aus dem Kristall ( $\varphi_0 + \rho L$ ) als Intervallgrenzen betrachtet, können die auf die

Präparatlänge bezogenen Mittelwerte der konkreten trigonometrischen Funktionen in (5.2) bzw. (5.3) angegeben werden:

$$m_1 = \frac{1}{\rho L} \int_{\varphi_0}^{\varphi_0 + \rho L} \sin(2\varphi) d\varphi \quad \text{bzw.} \quad m_2 = \frac{1}{\rho L} \int_{\varphi_0}^{\varphi_0 + \rho L} \cos^2 \varphi d\varphi$$

Die Drehung der Polarisations Ebene im Kristall kann nun berücksichtigt werden, indem man diese Mittelwerte  $m_1$  und  $m_2$  für die jeweilige, die Abhängigkeit des elektrooptischen Effekts vom Polarisationsazimuth beschreibende, trigonometrische Funktion berechnet und in die Messgleichungen (5.2) und (5.3) einsetzt, welche dann wie folgt lauten:

Präparat	$\vec{k} \parallel$	$\vec{E} \parallel$	$\Delta\Gamma$
{110}	[1 $\bar{1}$ 0]	[110]	$-L_{[1\bar{1}0]} n^3 r_{231} E m_1 / 2$ (5.5)
		[001]	$-L_{[110]} n^3 r_{123} E m_2 / 2 - d_{312} E L_{[110]} (n - 1)$ (5.6)

**Tab. 5.2** Konkrete Messgleichungen unter Berücksichtigung der Drehung der Polarisations Ebene der Lichtwelle für ein spezielles Präparat aus PSG 23

Für die Berechnung der Mittelwerte  $m_i$  ist die Kenntnis des optischen Drehvermögens  $\rho$  erforderlich, welches mit Hilfe der in Kap. 3.1.5 vorgestellten Methoden in Abhängigkeit der Wellenlänge bestimmt werden kann.

Da die im folgenden untersuchten Kristalle der PSG 23 und 32 enantiomorphe Strukturen ausbilden, gilt es zu überprüfen, ob die konkreten Präparate *rechtsdrehenden* oder *linksdrehenden* (Drehung der Polarisations Ebene, dem Strahl entgegengesetzt) Individuen zuzuordnen sind. Erstere drehen, im bezüglich Strahlrichtung aufgestellten System (Abb. 5.1), die Schwingungsrichtung im mathematisch positiven Sinne, womit die Integrale in (5.5) und (5.6) direkt berechnet werden können, während im Falle *linksdrehender* Kristalle die Integrationsgrenzen zu  $[\varphi_0 - \rho L, \varphi_0]$  umformuliert werden müssen, da die Drehung im mathematisch negativen Sinne erfolgt.

## 5.1 Testmessungen

Um die oben beschriebene Methode auf ihre praktische Anwendbarkeit hin zu prüfen, wurden mehrere Testmessungen von Substanzen mit bekannten linear elektrooptischen und piezoelektrischen Konstanten durchgeführt, welche im Anschluss dokumentiert werden sollen.

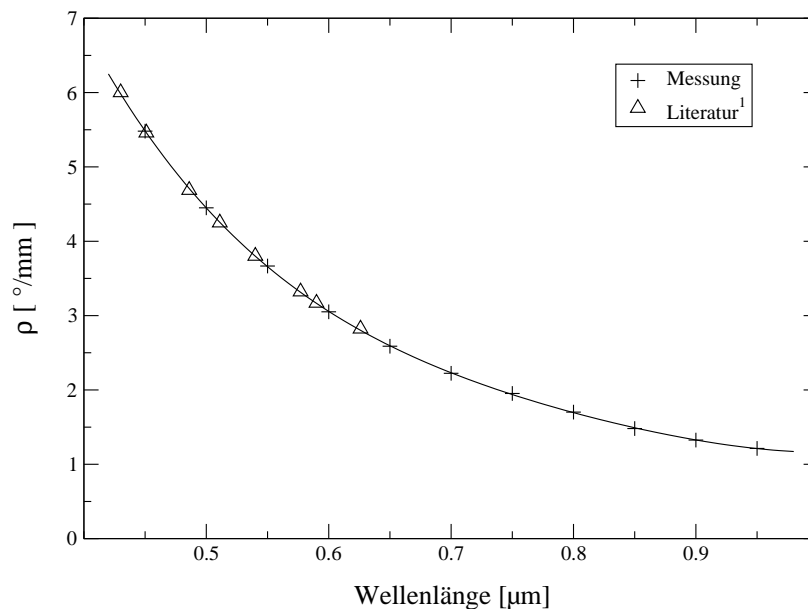
### 5.1.1 Natriumchlorat $\text{NaClO}_3$ , Natriumbromat $\text{NaBrO}_3$

Die für die folgenden Untersuchungen verwendeten Präparate der in der PSG 23 kristallisierenden Verbindungen Natriumchlorat und -bromat entstammen im

hiesigen Institut aus wässrigen Lösungen gezüchteten Einkristallen, wobei es sich im ersten Fall um einen *rechtsdrehenden*, bei letzterem um einen *linksdrehenden* Kristall handelte. Zu Beginn stand in beiden Fällen eine Bestimmung des spezifischen Drehvermögens mit Hilfe der Methode des rotierenden Analysators (Kap. 3.1.5). In den Abbildungen 5.2 und 5.3 sind die in Abständen von  $50\ \mu\text{m}$  ermittelten Beträge von  $\rho$  im Vergleich mit Literaturdaten aufgetragen. Hieraus wurde das jeweilige optische Drehvermögen bei der zur Bestimmung der elektrooptischen Konstanten verwendeten Laserwellenlänge ( $632.8\ \text{nm}$ ) durch Interpolation bestimmt.

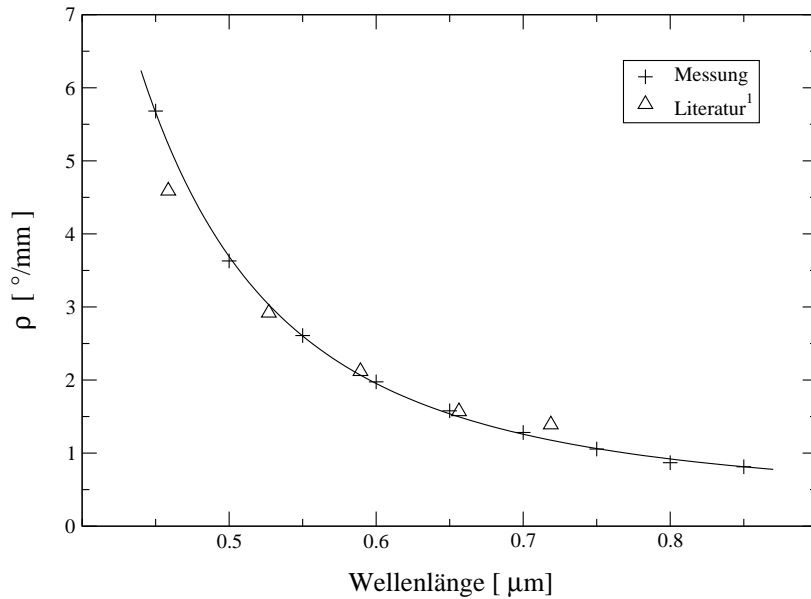
Ist somit der Gesamtdrehwinkel  $\rho L$  über die Präparatlänge  $L$  bekannt, muss im Falle der interferometrischen Untersuchungen bei der Wahl der initialen Schwingungsrichtung  $\varphi_0$  darauf geachtet werden, dass die Gangunterschiedsänderung im Messarm nicht gegen Null geht, wie es im ersten der in Abb. 5.4 dargestellten Fälle möglich ist, in welchem die Drehung der Polarisationssebene mit einem Vorzeichenwechsel der dies berücksichtigenden trigonometrischen Funktion verbunden ist.

Durch wiederholte Messungen mit  $\vec{E} \parallel [110]$  (Abb. 5.1) bei drei verschiedenen Ausgangspolarisationen  $\varphi_0$  wurden drei verschiedene Verhältnisse der elektrischen Spannungen am Referenz- ( $U^Q$ ) bzw. Messkristall ( $U^M$ ) (Kap. 4.4.1) erhalten, welche unter Berücksichtigung von Gleichung (5.5) zu einem relativ gut übereinstimmenden Wert für  $r_{231}$  führten, wie Tabelle 5.3 zeigt.



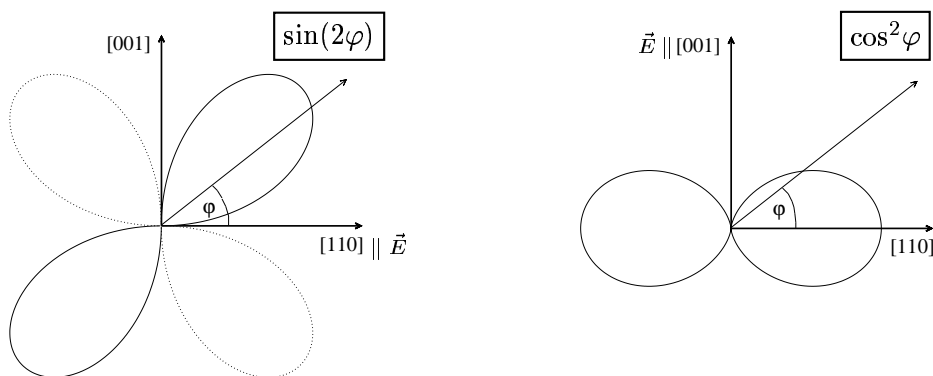
**Abb. 5.2**  $\text{NaClO}_3$ : Dispersion des spezifischen Drehvermögens ( $\Delta\rho < 0.1\ ^{\circ}/\text{mm}$ )

<sup>1</sup>[LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1923]



**Abb. 5.3** NaBrO<sub>3</sub>: Dispersion des spezifischen Drehvermögens ( $\Delta\rho < 0.1$  °/mm)

Im Falle des Natriumbromats war der Wert für  $\varphi = 0$  aufgrund der geringen Gesamtdrehung der Polarisationsebene (Tab. 5.3, Abb. 5.3) bei einem ohnehin kleinen elektrooptischen Effekt messtechnisch kaum zu erfassen, weshalb die zugehörigen Daten in Klammern angegeben sind.



**Abb. 5.4** PSG 23,  $\{110\}$ -Präparat,  $\vec{k} \parallel [1\bar{1}0]$ : Die die Abhängigkeit des elektrooptischen Effekts vom Polarisationsazimuth  $\varphi$  beschreibenden Funktionen in Polarkoordinatendarstellung ( $\dots$  negative Werte)

<sup>1</sup>[LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1923]

	$\rho$ (632.8 nm) [°/mm]	$\rho L$ [°]	$\varphi_0$ [°]	$U^Q/U^M$	$r_{231}$ [pm/V]	$\bar{r}_{231}$ [pm/V]	$r_{231}$ (Lit.) [pm/V]
NaClO <sub>3</sub>	2.74	35.5	0	0.23	0.42	0.45(2)	0.40(2) <sup>1</sup>
			30	0.43	0.46		
			45	0.36	0.47		
NaBrO <sub>3</sub>	-1.68	-14.8	0	(0.03)	(0.12)	0.17(2)	0.14 <sup>2</sup>
			30	0.13	0.18		
			45	0.17	0.17		

**Tab. 5.3** Interferometrisch ermittelte elektrooptische Konstanten optisch aktiver Substanzen aus der PSG 23

Auf weitere Testmessungen gemäß der Geometrie nach (5.6) wurde verzichtet, da der in diesem Fall zusätzlich zu berücksichtigende piezoelektrische Effekt keine Abhängigkeit von  $\varphi$  zeigt, weshalb sich diese Untersuchungen prinzipiell nicht von den obigen unterscheiden. Vielmehr sollte noch eine weitere Testsubstanz aus einer anderen Kristallklasse herangezogen werden.

### 5.1.2 $\alpha$ -Quarz, SiO<sub>2</sub>

Alternativ zu den im Abschnitt 4.4.1 realisierten Messgeometrien, kann an einem *Hauptschnitt* der PSG 32 der elektrooptische Koeffizient  $r_{111}$  auch bei Durchstrahlung parallel [001] ermittelt werden, indem ein elektrisches Feld in Richtung [100] angelegt wird. Hieraus ergibt sich folgende Messgleichung in Abhängigkeit des Winkels  $\varphi$  der Polarisationssebene bezüglich [100]:

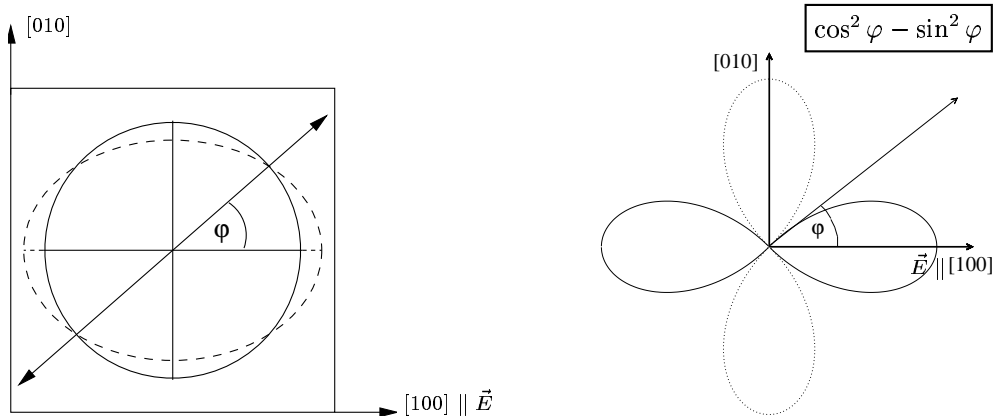
Präparat	$\vec{k} \parallel$	$\vec{E} \parallel$	$\Delta\Gamma$
{100}	[001]	[100]	$-L_{[001]}n_1^3 r_{111} E(\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi)/2$ (5.7)

**Tab. 5.4** Konkrete Messgleichung in Abhängigkeit des Polarisationsazimuths  $\varphi$  für ein spezielles Präparat aus PSG 32

Die in diesem speziellen Fall durch das elektrische Feld induzierte Schnittellipse sowie die sich in Betrag und Lage ihrer Hauptachsen ausdrückende Abhängigkeit des verantwortlichen elektrooptischen Effekts vom Polarisationsazimuth der einfallenden Lichtwelle sind in Abb. 5.5 dargestellt.

<sup>1</sup>[HAUSSÜHL, 1983]

<sup>2</sup>[VLOKH et al., 1977]



**Abb. 5.5** PSG 32,  $\{100\}$ -Präparat,  $\vec{k} \parallel [001]$ : Durch  $\vec{E} \parallel [100]$  induzierte Schnittellipse (- -) sowie die zugehörige Abhängigkeit des elektrooptischen Effekts vom Polarisationsazimuth  $\varphi$  ( $\dots$  negative Werte)

Zur konkreten Berechnung von  $r_{111}$  muss bei der hier vorliegenden Durchstrahlung parallel zur optischen Achse wiederum die optische Aktivität berücksichtigt werden. Dies kann in Analogie zum vorherigen Abschnitt durch folgende Variation von (5.7) erfolgen:

$$\Delta\Gamma = -\frac{1}{2}L_{[001]}n_1^3r_{111}E \left[ \frac{1}{\rho L} \int_{\varphi_0}^{\varphi_0+\rho L} (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi) d\varphi \right] \quad (5.8)$$

Bei einer Betrachtung von Abb. 5.5 lässt sich erkennen, dass bei einer Drehung  $\rho L$  von  $180^\circ$  (oder ein Vielfaches hiervon) ein Verschwinden des Gesamteffekts zu erwarten ist, weshalb eine Annäherung an diese Situation durch eine geeignete Wahl der Präparatlänge vermieden werden muss.

Dies berücksichtigend, wurden aus einem synthetischen, *rechtsdrehenden*  $\alpha$ -Quarz zwei  $\{100\}$ -Präparate mit unterschiedlichen Durchstrahlungslängen gefertigt, worauf zunächst eine Bestimmung des optischen Drehvermögens mit den beiden in Abschnitt 3.1.5 vorgestellten Methoden erfolgte, was in Abb. 5.6 im Vergleich mit Literaturdaten dargestellt ist. Die spezifische Drehung bei der verwendeten Laserwellenlänge wurde aus den beiden Messkurven durch Interpolation gefunden und ist zusammen mit den Ergebnissen aus den sich anschließenden interferometrischen Untersuchungen in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

An beiden Präparaten wurden wiederholte Messungen bei drei verschiedenen Ausgangslagen der Schwingungsebene der linear polarisierten Welle durchgeführt, welche einen relativ konstanten Wert für  $r_{111}$  in guter Übereinstimmung mit dem angegebenen Literaturwert ergaben.

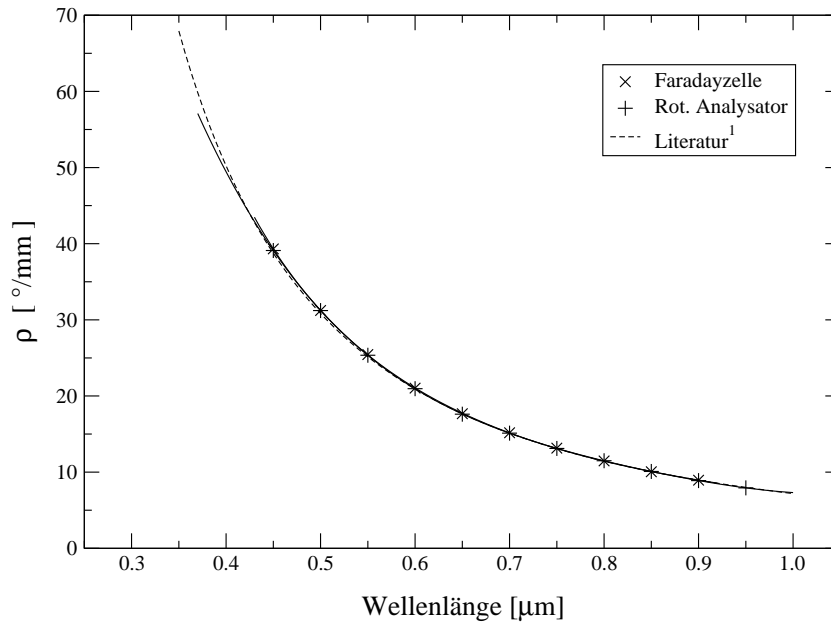


Abb. 5.6  $\alpha$ -Quarz: Dispersion des spezifischen Drehvermögens ( $\Delta\rho < 0.1^\circ/\text{mm}$ )

Präp.	$\rho$ (632.8 nm) [°/mm]	$\rho L$ [°]	$\varphi_0$ [°]	$U^Q/U^M$	$r_{111}$ [pm/V]	$\bar{r}_{111}$ [pm/V]	$r_{111}$ (Lit.) [pm/V]
①	18.76	216.5	0	0.10	0.51	0.51(2)	0.481(8) <sup>2</sup>
			-15	0.13	0.52		
			60	0.11	0.50		
②		139.7	0	0.10	0.49	0.51(2)	
			15	0.13	0.52		
			45	0.08	0.52		

Tab. 5.5 Unter Berücksichtigung der optischen Aktivität ( $\vec{k} \parallel [001]$ ) interferometrisch ermittelter elektrooptischer  $r_{111}$ -Koeffizient von  $\alpha$ -Quarz (PSG 32)

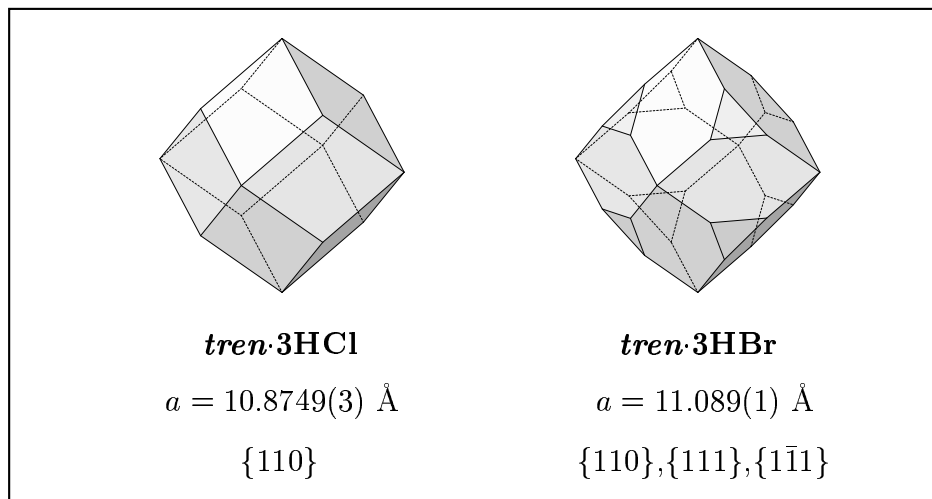
Ausgehend von der mit Hilfe der obigen Testsubstanzen nachgewiesenen Anwendbarkeit der vorgestellten Integrationsmethode, konnten weitere Verbindungen untersucht werden, deren elektrooptische (und piezoelektrische) Konstanten nicht bekannt waren.

<sup>1</sup>[LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1931]

<sup>2</sup>[BOHATÝ, 1982b]

## 5.2 *tren*·3HCl und *tren*·3HBr

Die isotypen Verbindungen *tren*·3HCl und *tren*·3HBr des Tris(2-aminoethyl)amin (*tren*) kristallisieren in der kubischen PSG 23 und werden, zusammen mit weiteren Vertretern dieser Substanzfamilie, im hiesigen Institut seit mehreren Jahren aus wässriger Lösung gezüchtet. In einer sich mit der Strukturanalyse von *tren*·3HCl befassenden Publikation [RASMUSSEN und GRØNBÆK, 1963] findet sich zudem eine Randbemerkung über eine „starke Piezoelektrizität“ der Kristalle. Es lagen allerdings keine Daten über die piezoelektrischen und elektrooptischen Konstanten dieser beiden Substanzen vor. Die Struktur des *tren*·3HBr wurde von HELD [1998] gelöst, u.a. im Verbund mit einer Neubestimmung jener des *tren*·3HCl.



**Abb. 5.7** Morphologie und Gitterkonstanten zweier Vertreter der kubischen *tren*-Verbindungen (PSG 23)

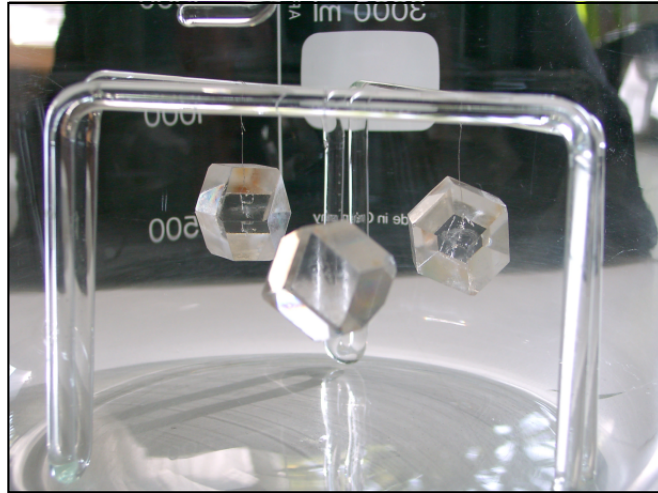
Die Morphologien dieser beiden Kristallarten, deren isometrische Individuen bis zu 5 cm Durchmesser besaßen, sind durch Rhombendodekaeder- {110} und Tetraederflächen {111}, {1 $\bar{1}$ 1} geprägt (Abb. 5.7). Ein in der Arbeitsgruppe erzieltes Züchtungsergebnis von *tren*·3HBr-Kristallen ist in Abb. 5.8 dargestellt.

Aus den vorhandenen Einkristallen wurde jeweils ein {110}-Präparat gefertigt, an welchem zu Beginn die Dispersion des optischen Drehvermögens nach der Methodik des rotierenden Analysators untersucht werden sollte.

In beiden Fällen wurden diesbezüglich allerdings nur mäßig zufriedenstellende Resultate erzielt, da die entsprechenden Werte, wie in Abb. 5.9 am Beispiel des *tren*·3HCl zu erkennen, eine dispersive Streuung unbekannter Ursache aufwiesen, was sich auch bei einer wiederholten Messung nicht änderte. Prinzipiell muss aber, zur Auswertung der hier im Vordergrund stehenden interferometrischen Untersuchungen, nur das Drehvermögen bei der konkret verwendeten Laserwellenlänge bekannt sein, weshalb dieses mit dem HeNe-Laser (632.8 nm) in Verbindung mit

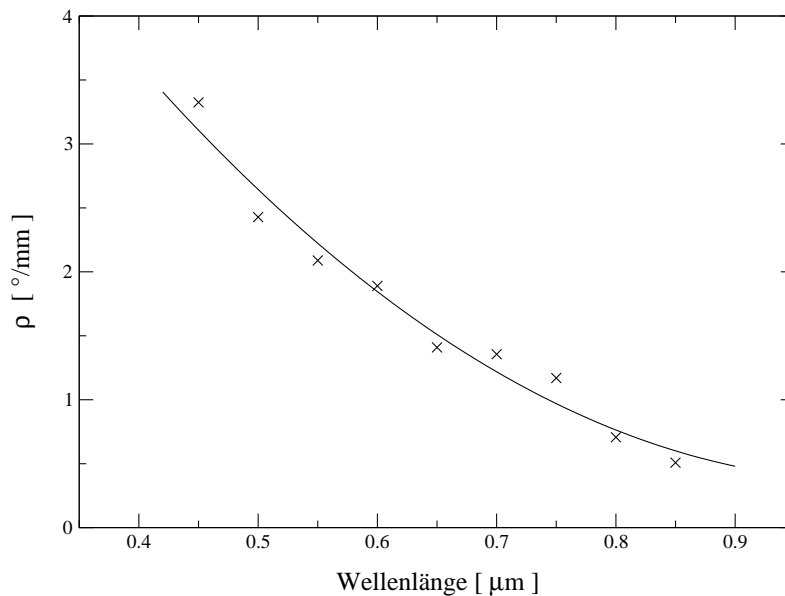


dem rotierenden Analysator für beide Substanzen direkt bestimmt (Tab. 5.6) und dem obigen Phänomen nicht weiter nachgegangen wurde.



**Abb. 5.8** Einkristalle von  $tren \cdot 3HBr$  (Durchmesser ca. 4 cm)

Die Bestimmung der elektrooptischen Konstanten geschah wie im Abschnitt 5.1.1 unter Verwendung von Messgleichung (5.5), wobei die Brechwerte einer Diplomarbeit von BULUT [2002] entnommen werden konnten. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst. Zusätzlich wurden in diesem Fall die piezoelektrischen Konstanten nach (5.6) ermittelt, wobei hier der zuvor gemessene



**Abb. 5.9**  $tren \cdot 3HCl$ : Verlauf der Dispersion des optischen Drehvermögens

Wert für  $r_{111}$  eingesetzt wurde (Tab. 5.7). Die nicht-ganzzahligen Werte der initialen Schwingungsrichtungen  $\varphi_0$  in Tabelle 5.7 sind jene, für die der den elektrooptischen Koeffizienten beinhaltende Term von (5.6) minimal wird (hier:  $< 0.02$  pm/V), womit sich auch der aus der entsprechenden Messung fortplanzende Fehler minimiert. Durch die geringe Gesamtdrehung ist in diesem Fall also eine quasiunabhängige Bestimmung der Koeffizienten  $d_{123}$  möglich, weshalb die hieraus gewonnenen Messwerte stärker gewichtet wurden.

	$\rho$ (632.8 nm) [°/mm]	$\rho L$ [°]	$\vec{E} \parallel$	$\varphi_0$ [°]	$U^Q/U^M$	$r_{231}$ [pm/V]	$\bar{r}_{231}$ [pm/V]
<i>tren</i> ·3HCl	-1.56	-14.98	[110]	30	1.40	-1.38	-1.39(2)
				45	1.91	-1.38	
				60	1.96	-1.42	
<i>tren</i> ·3HBr	1.99	12.80	[110]	30	0.98	-1.07	-1.08(1)
				45	1.01	-1.08	
				60	0.76	-1.08	

**Tab. 5.6** Elektrooptische Konstanten von *tren*·3HCl und *tren*·3HBr (PSG 23)

Ein weiterer Vertreter der kubischen *tren*-Verbindungen, das isotype *tren*·3HBF<sub>4</sub>, konnte auch nach mehreren Anläufen nicht ohne gravierende optische Qualitätsverluste in Form von Rissen präpariert werden, welche eine Messung unmöglich machten. Hier muss erst eine diesbezügliche Charakterisierung des Kristallmaterials Klarheit über die Ursachen dieser auftretenden Defekte verschaffen.

	$\rho$ (632.8 nm) [°/mm]	$\rho L$ [°]	$\vec{E} \parallel$	$\varphi_0$ [°]	$U^Q/U^M$	$d_{123}$ [pm/V]	$\bar{d}_{123}$ [pm/V]
<i>tren</i> ·3HCl	-1.56	-14.98	[001]	97.5	0.88	1.75	1.81(6)
				0	3.26	1.86	
				45	2.43	1.86	
<i>tren</i> ·3HBr	1.99	12.80	[001]	83.6	1.50	4.56	4.52(5)
				0	0.27	4.45	
				30	0.69	4.49	

**Tab. 5.7** Piezoelektrische Konstanten von *tren*·3HCl und *tren*·3HBr (PSG 23)

Alle in den einzelnen Messgleichungen in diesem Kapitel auftretenden Integrale trigonometrischer Funktionen wurden mit dem Programm MAPLE 6.01 [2000] berechnet.

### 5.3 $(\text{NH}_4)_2[\text{Zr}(\text{NTA})_2]$

Das Ammonium-bis(nitrilotriacetato)zirkonat  $(\text{NH}_4)_2[\text{Zr}(\text{NTA})_2]$  ist unter den vorwiegend niedrigsymmetrischen Verbindungen der monoklin kristallisierenden Nitrilotriessigsäure  $\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_3$  (NTA) einer der wenigen zum trigonalen Kristallsystem zugehörigen Vertreter (PSG 32). Viele dieser Substanzen werden im hiesigen Institut schon seit Mitte der 1980er Jahre synthetisiert und eingehend untersucht, wobei die nicht-zentrosymmetrischen unter ihnen relativ hohe elektrooptische und piezoelektrische Konstanten aufweisen [RICHTER, 1986].

Genau diese (bisher nicht quantifizierten) Effekte von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Zr}(\text{NTA})_2]$  sollten hier untersucht werden, hauptsächlich um die kristallphysikalische Charakterisierung der bekannten Verbindungen der Nitrilotriessigsäure weiter zu vervollständigen. Ein weiterer Aspekt war die Möglichkeit eines Vergleichs der unter Berücksichtigung der optischen Aktivität ermittelten elektrooptischen Tensorkomponente  $r_{111}$  (in Analogie zur Testmessung am  $\alpha$ -Quarz (5.1.2)), mit einer Bestimmung derselbigen nach der *konventionellen* Messanordnung wie in Abschnitt (4.4.1).

Linear optische Eigenschaften der aus wässriger Lösung gezüchteten Kristalle finden sich, neben einer Strukturanalyse, bei HELD et al. [2000]. Für die nachfolgenden Untersuchungen wurden zwei Präparate ( $\{100\}$ ,  $\{101\}$ ) angefertigt, wobei hier auf bereits vororientiertes Material zurückgegriffen werden konnte.

Die erwähnte zusätzliche Bestimmung des elektrooptischen Koeffizienten  $r_{111}$ , durch eine Messung in derselben Anordnung wie in Abschnitt (5.1.2), wurde durch die Tatsache verhindert, dass der Kristall sich bei genauer Betrachtung als optisch anomal zweiachsig herausstellte. Dies äusserte sich im Auftreten einer (symmetrieverletzenden) Doppelbrechung für  $\vec{k} \parallel [001]$ , welche in Verbindung mit der optischen Aktivität zu einem offenbar deutlich elliptischen Polarisationszustand der Lichtwelle führte, da diese mit Hilfe eines (linearen) Analysators nicht auszulöschen war.

Präparat	$\vec{k} \parallel$	$r_{111}$ [pm/V]	$d_{111}$ [pm/V]
$\{100\}$	$[010]$	2.71(6)	6.20(5)
Präparat	$\vec{k} \parallel$	$r_{231}$ [pm/V]	$d_{123}$ [pm/V]
$\{101\}$	$[\bar{1}01]$	-0.08(1)	0.93(4)

**Tab. 5.8**  $(\text{NH}_4)_2[\text{Zr}(\text{NTA})_2]$ : *Elektrooptische und piezoelektrische Konstanten*

Aus diesem Grund wurden die Konstanten unter Vermeidung einer Durchstrahlung  $\parallel [001]$  allein nach den Messgleichungen (4.2)-(4.5) bestimmt, was zu den in Tabelle 5.8 dargestellten Ergebnissen führte.

## 5.4 Zusammenfassung der Untersuchungen

Die aus der Drehung der Schwingungsebene der linear polarisierten Lichtwelle resultierenden Schwierigkeiten bei der Bestimmung der elektrooptischen Konstanten optisch aktiver Kristalle konnten, speziell für das MICHELSON-Interferometer, mit Hilfe der entwickelten *Integrationsmethode* gelöst werden. Hierfür muss das spezifische Drehvermögen  $\rho$  bei der verwendeten Laserwellenlänge bekannt sein, welches mit den in Abschnitt 3.1.5 beschriebenen Messaufbauten präzise ermittelt werden kann.

Die Testmessungen an Substanzen der PSG 23 bzw. 32 verliefen problemlos und ergaben eine gute Übereinstimmung mit Literaturdaten. Probleme können auftreten, wenn der von der Lage der Polarisationssebene der Lichtwelle ( $\varphi$ ) abhängige elektrooptische Effekt im Intervall  $[0, 2\pi]$  ein Vorzeichenwechsel vollzieht, so dass bei einer ungünstigen Gesamtdrehung  $\rho L$  der resultierende Effekt verschwinden kann. Dieser Fall kann durch eine geeignete Einstellung der Präparatlänge  $L$  vermieden werden.

Die bis dato nicht bekannten elektrooptischen und piezoelektrischen Konstanten zweier kubischer Vertreter der Verbindungen des Tris(2-aminoethyl)amin (*tren*), *tren*·3HCl und *tren*·3HBr, konnten mit der vorgestellten Methode zuverlässig bestimmt werden. Im Falle des *tren*·3HBr zeigten sich diese Effekte etwa doppelt so groß wie jene von  $\alpha$ -Quarz.

Aufgrund einer anomalen Doppelbrechung in Richtung [001] konnten beim in PSG 32 kristallisierenden  $(\text{NH}_4)_2[\text{Zr}(\text{NTA})_2]$  keine Messungen mit dieser Durchstrahlungsrichtung erfolgen. Die elektrooptischen und piezoelektrischen Konstanten wurden daher nach derselben Messanordnung wie bei den Langasiten (Abschnitt 4.4.1) bestimmt. Hierbei ergaben sich hohe Werte für die Konstanten  $r_{111}$  und  $d_{111}$ , vergleichbar mit jenen der Langasite, während die Koeffizienten  $r_{231}$  und  $d_{123}$  demgegenüber deutlich kleiner ausfallen, wie häufig in dieser Kristallklasse zu beobachten.

# Kapitel 6

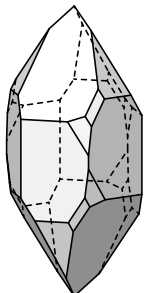
## Polarisationsoptische Konstanten ausgewählter Kristalle

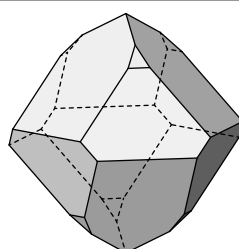
Wie in Abschnitt 2.1.2.2 bereits erwähnt wurde, kann der lineare elektrooptische Effekt auch durch die polarisationsoptischen Konstanten  $m_{ijk}$  beschrieben werden (2.13), deren Werte in unterschiedlichen Substanzen nach bisherigen Untersuchungen in einen weitaus engeren Bereich fallen, als jene der elektrooptischen Koeffizienten. Allerdings findet man in der Literatur nur wenige Daten über diese die Brechwertänderung in Abhängigkeit einer induzierten elektrischen Polarisation beschreibenden Konstanten, vermutlich weil die Polarisation nur bei Kenntnis der dielektrischen Konstanten quantifizierbar ist, d.h. die  $m_{ijk}$  keiner direkten experimentellen Bestimmung zugänglich sind, sondern nach (2.14) berechnet werden müssen.

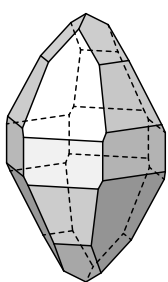
Um diese alternative Beschreibung der elektrooptischen Charakteristika von Kristallen etwas näher zu beleuchten, sollen in diesem abschliessenden Kapitel die polarisationsoptischen Eigenschaften einiger ausgewählter Substanzen betrachtet werden. Da der experimentelle und insbesondere der präparative Aufwand in Grenzen gehalten werden sollte, wurde hierfür meist, die elektrooptischen Konstanten betreffend, auf (überwiegend im hiesigen Institut bestimmte) Literaturdaten zurückgegriffen, so dass eine Bestimmung der jeweiligen dielektrischen Konstanten genügte.

### 6.1 Untersuchungen bei Raumtemperatur

Auf den nachfolgenden Datenblättern finden sich die aus den dort angegebenen elektrooptischen ( $r_{ijk}$ ) und dielektrischen Konstanten ( $\epsilon_{ij}^r$ ) nach Gl. (2.14) berechneten polarisationsoptischen Konstanten ( $m_{ijk}$ ) von mehreren Substanzen, welche mit Ausnahme des  $\alpha$ -Quarzes in unserem Laboratorium aus wässrigen Lösungen gezüchtet wurden. Alle Werte beziehen sich auf Raumtemperatur, die dielektrischen Konstanten zusätzlich auf die Frequenz 1 MHz.

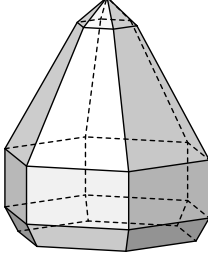
	$\text{SiO}_2$ $\alpha$ -Quarz PSG 32 $a = 4.914 \text{ \AA}$ $c = 5.406 \text{ \AA}$	
	$[r_{ijk}]^1$ pm/V $r_{111} = -0.481(8)$ $r_{231} = -0.235(10)$	$[\epsilon_{ij}]$ $\epsilon_{11} = 4.47(2)$ $\epsilon_{33} = 4.63(1)$

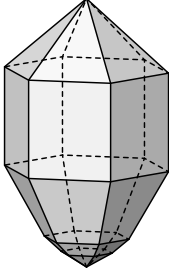
	$\text{Rb}_2[(+)\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]$ Rubidiumtartrat PSG 32 $a = 7.168 \text{ \AA}$ $c = 13.097 \text{ \AA}$	
	$[r_{ijk}]^2$ pm/V $r_{111} = -1.26(3)$ $r_{231} = -0.26(4)$	$[\epsilon_{ij}]$ $\epsilon_{11} = 6.23(8)$ $\epsilon_{33} = 6.55(5)$

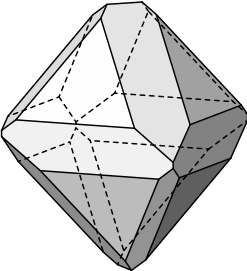
	$\text{Cs}_2[(+)\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]$ Caesiumtartrat PSG 32 $a = 7.432 \text{ \AA}$ $c = 13.526 \text{ \AA}$	
	$[r_{ijk}]^2$ pm/V $r_{111} = -1.24(2)$ $r_{231} = -0.30(3)$	$[\epsilon_{ij}]$ $\epsilon_{11} = 6.00(5)$ $\epsilon_{33} = 5.70(5)$

<sup>1</sup>[BOHATÝ, 1982b]

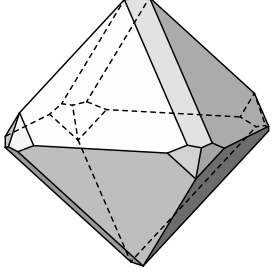
<sup>2</sup>[BOHATÝ, 1982c]

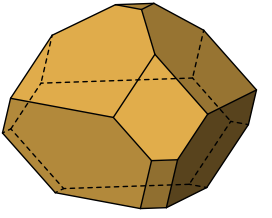
	$\text{Ca[Sb}_2\{(+)\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6\}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Calcium-Tartratoantimonat PSG 6	
	$a = 8.970 \text{ \AA}$	$c = 15.531 \text{ \AA}$
$[r_{ijk}]^1$ pm/V	$[\epsilon_{ij}]$	$[m_{ijk}]$ m <sup>2</sup> /C
$r_{113} = 1.28(3)$ $r_{333} = -0.25(4)$ $r_{131} = -0.23(2)$ $r_{132} = -0.18(4)$	$\epsilon_{11} = 7.10(7)$ $\epsilon_{33} = 5.35(4)$	$m_{113} = 0.0332(3)$ $m_{333} = -0.0065(4)$ $m_{131} = -0.0043(6)$ $m_{113} = -0.0033(7)$

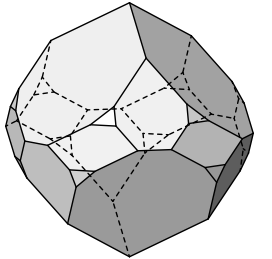
	$\text{Sr[Sb}_2\{(+)\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6\}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Strontium-Tartratoantimonat PSG 6	
	$a = 9.163 \text{ \AA}$	$c = 15.680 \text{ \AA}$
$[r_{ijk}]^1$ pm/V	$[\epsilon_{ij}]$	$[m_{ijk}]$ m <sup>2</sup> /C
$r_{113} = -2.03(2)$ $r_{333} = -0.54(2)$ $r_{131} = -0.05(2)$ $r_{132} = 0.29(3)$	$\epsilon_{11} = 5.76(7)$ $\epsilon_{33} = 5.09(2)$	$m_{113} = -0.0559(1)$ $m_{333} = -0.0149(1)$ $m_{131} = -0.0012(6)$ $m_{113} = 0.0069(7)$

	$\text{Zn[C(NH}_2)_3\text{]}_2(\text{SO}_4)_2$ Zink-Guanidiniumsulfat PSG $\bar{4}2m$	
	$a = 9.52 \text{ \AA}$	$c = 14.35 \text{ \AA}$
$[r_{ijk}]^2$ pm/V	$[\epsilon_{ij}]$	$[m_{ijk}]$ m <sup>2</sup> /C
$r_{231} = 0.35(1)$ $r_{123} = 0.02(2)$	$\epsilon_{11} = 5.59(3)$ $\epsilon_{33} = 6.40(2)$	$m_{111} = 0.0086(1)$ $m_{231} = 0.0004(1)$

<sup>1</sup>[BOHATÝ, 1983]<sup>2</sup>[HAUSSÜHL, 1984]

	$(\text{NH}_4)_9[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]\text{Br}_2$ Komplexes Thiosulfat PSG $\bar{4}2m$	
	$a = 13.06 \text{ \AA}$	$c = 16.65 \text{ \AA}$
$[r_{ijk}]^1$ pm/V	$[\epsilon_{ij}]$	$[m_{ijk}]$ $\text{m}^2/\text{C}$
$r_{231} = -0.28(4)$ $r_{123} = -1.46(5)$	$\epsilon_{11} = 12.05(6)$ $\epsilon_{33} = 10.04(5)$	$m_{111} = -0.0029(6)$ $m_{231} = -0.0182(7)$

	$\text{Na}_3\text{Li}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Natrium-Lithiumchromat PSG $3m$	
	$a = 8.58 \text{ \AA}$	$c = 30.83 \text{ \AA}$
$[r_{ijk}]^2$ pm/V	$[\epsilon_{ij}]$	$[m_{ijk}]$ $\text{m}^2/\text{C}$
$r_{222} = -0.72(2)$ $r_{113} = -1.10(5)$ $r_{333} = -0.81(7)$ $r_{131} = 0.73(3)$	$\epsilon_{11} = 8.06(5)$ $\epsilon_{33} = 6.16(3)$	$m_{222} = -0.0115(3)$ $m_{113} = -0.0241(4)$ $m_{333} = -0.0177(7)$ $m_{131} = 0.0117(4)$

	$\text{Na}_3\text{Li}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Natrium-Lithiummolybdat PSG $3m$	
	$a = 8.733 \text{ \AA}$	$c = 31.170 \text{ \AA}$
$[r_{ijk}]^2$ pm/V	$[\epsilon_{ij}]$	$[m_{ijk}]$ $\text{m}^2/\text{C}$
$r_{222} = -0.36(3)$ $r_{113} = -0.73(3)$ $r_{333} = -2.90(15)$ $r_{131} = 1.19(5)$	$\epsilon_{11} = 6.90(8)$ $\epsilon_{33} = 5.58(6)$	$m_{222} = -0.0069(8)$ $m_{113} = -0.0180(5)$ $m_{333} = -0.0714(29)$ $m_{131} = 0.0227(10)$

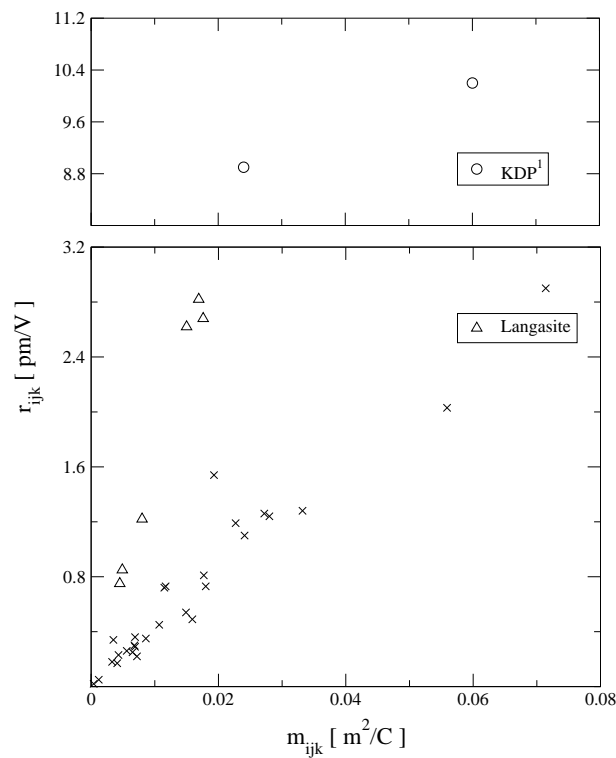
<sup>1</sup>[BOHATÝ, 1994]<sup>2</sup>[BOHATÝ, 2000]



In Tabelle 6.1 ist der Wertebereich der polarisationsoptischen (PO) Konstanten  $m_{ijk}$  bzw. der elektrooptischen (EO) Konstanten  $r_{ijk}$  der obigen Substanzen unter Berücksichtigung dieser Größen der Langasite, welche Tab. 4.4 entnommen sind (bzw. aus den Tab. 4.4 und 4.6 berechnet wurden), angegeben. Unter Verwendung dielektrischer Konstanten aus der Literatur [FREDERIKSE, 1973] konnten hier auch  $\text{NaClO}_3$  und  $\text{NaBrO}_3$  (Kap. 5.1.1) mit aufgenommen werden.

	$r_{ijk}$ [pm/V]	$m_{ijk}$ [m <sup>2</sup> /C]
Wertebereich	0.02 – 2.9	0.0004 – 0.0714
Wertebereich <sup>1</sup>	0.8 – 1700	0.006 – 0.14

**Tab. 6.1** Wertebereiche (Beträge) der EO und PO Konstanten der hier untersuchten Substanzen im Vergleich mit Literaturdaten



**Abb. 6.1** Vergleich der Werte der EO und PO Konstanten einiger ausgewählter Kristalle

Die einzelnen Wertepaare der jeweiligen Konstanten sind in Abb. 6.1 graphisch dargestellt. Sowohl anhand dieses Diagramms, wie auch schon in Tabelle 6.1,

<sup>1</sup>[WEMPLE und DIDOMENICO, 1972]

lässt sich erkennen, dass die Werte der  $r_{ijk}$  und  $m_{ijk}$  der hier untersuchten nicht-ferroelektrischen Substanzen in etwa gleichem Umfang variieren. Wie die Wertepaare der Langasite erahnen lassen, und das zusätzlich dargestellte KDP verdeutlicht, ist dies allerdings nicht die Regel. So finden sich bei den Literaturwerten in Tab. 6.1 viele Ferroelektrika, welche große EO Koeffizienten besitzen und somit deren breite Varianz bedingen, die sich aufgrund gleichermaßen hoher dielektrischer Konstanten nicht auf die PO Konstanten überträgt.

Um dies zu verdeutlichen, sind in Tabelle 6.2 die Werte ausgewählter Tensorkomponenten zweier bei Raumtemperatur in der ferroelektrischen Phase vorliegenden Substanzen dargestellt.

<b>BaTiO<sub>3</sub></b> (PSG 4mm)	<b>Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub></b> <sup>2</sup> (PSG m)
$r_{333}^1 = 103.3 \text{ pm/V}$	$r_{111} = 174 \text{ pm/V}$
$r_{311}^1 = 1700 \text{ pm/V}$	$r_{331} = 140 \text{ pm/V}$
$\epsilon_{11}^1 = 4300, \epsilon_{33}^1 = 168$	$\epsilon_{11} = 230$
$m_{333} = 0.067 \text{ m}^2/\text{C}$	$m_{111} = 0.089 \text{ m}^2/\text{C}$
$m_{311} = 0.045 \text{ m}^2/\text{C}$	$m_{331} = 0.072 \text{ m}^2/\text{C}$

**Tab. 6.2** Vergleich der Werte der EO und PO Konstanten zweier Ferroelektrika

Während die EO Koeffizienten stark erhöht gegenüber jenen der meisten anderen Substanzen sind, bewegen sich die PO Konstanten immer noch im Rahmen des auch für die hier untersuchten nicht-ferroelektrischen Kristalle gefundenen Wertebereichs.

### 6.1.1 LGS, LGN und LGT

Wie im vorherigen Abschnitt erwähnt, konnten aus den in dieser Arbeit bestimmten EO und dielektrischen Konstanten die PO Koeffizienten der untersuchten Langasite berechnet werden, welche in Tabelle 6.3 dargestellt sind.

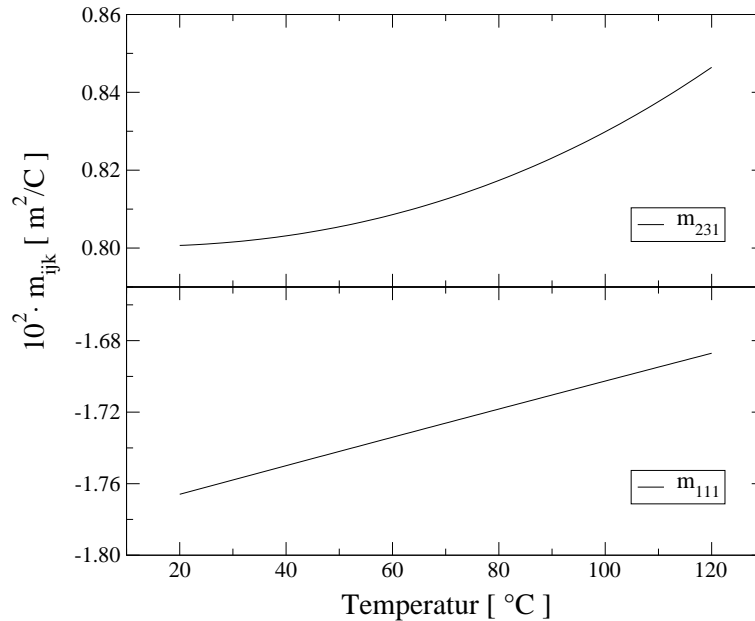
	LGS	LGN	LGT
$m_{111} \text{ [m}^2/\text{C]}$	-0.0176(4)	-0.0150(7)	-0.0169(6)
$m_{231} \text{ [m}^2/\text{C]}$	0.0080(3)	0.0049(3)	0.0045(2)

**Tab. 6.3** Raumtemperaturwerte der PO Konstanten von LGS, LGN und LGT

<sup>1</sup>[GÜNTER, 1987]

<sup>2</sup>[HAERTLE et al., 2003]

Überleitend zum nächsten Abschnitt zeigt Abb. 6.2 den Temperaturverlauf der PO Konstanten  $m_{111}$  und  $m_{231}$  von Langasit, welcher mit Hilfe der aus den entsprechenden Untersuchungen experimentell ermittelten Temperaturfunktionen von  $r_{ijk}$  und  $\epsilon_{ij}$  (Kap. 4.4.2 bzw. 4.5.2) für ein Intervall von Raumtemperatur bis 120 °C berechnet wurde.



**Abb. 6.2** LGS: Temperaturabhängigkeit der polarisationsoptischen Konstanten

Hierbei ist festzustellen, dass die Ausprägung der Temperaturabhängigkeit der PO Konstanten weitestgehend jener der entsprechenden EO Konstanten entspricht.

## 6.2 Temperaturabhängige Untersuchungen

Um das Temperaturverhalten der PO Konstanten in verschiedenen Substanzklassen studieren zu können, wurden temperaturabhängige Untersuchungen sowohl der EO wie auch der dielektrischen Konstanten herangezogen, um aus Anpassungen der entsprechenden Messkurven auch Temperaturfunktionen  $m_{ijk}(T)$  nach Gl. (2.14) berechnen zu können:

$$m_{ijk}(T) = \frac{1}{\epsilon_0} r_{ijk}(T) \frac{1}{\epsilon_{kk}(T) - 1} \quad (6.1)$$

Es bot sich an, hierfür Substanzen zu wählen, welche einen unterschiedlich gear- teten Phasenübergang aufweisen, um das diesbezügliche Verhalten der PO Kon-

stanten verfolgen zu können. In der folgenden Tabelle 6.4 findet sich ein Überblick der für diesen Zweck betrachteten Verbindungen:

Substanz	Charakter der Phasenumwandlung <sup>1</sup>	Umwandlungs- temperatur [ °C ]
Quarz	<i>ferrobielastisch</i> PSG 32 $\iff$ PSG 622	573
$(\text{NH}_4)_9[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]\text{Br}_2$	<i>ferroelastisch</i> PSG 222 $\iff$ PSG $\bar{4}2\text{m}$	-108
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	<i>ferroelektrisch und -elastisch</i> PSG $\text{mm}2$ $\iff$ PSG $\bar{4}2\text{m}$	-151

**Tab. 6.4** *Untersuchte Substanzen mit Angabe der zugehörigen Phasenumwandlungen*

### 6.2.1 $\alpha$ -Quarz

Temperaturabhängige dielektrische Untersuchungen an Quarz wurden nach der 2-Terminal-Methode (Abs. 3.2.2) an orientierten Kristallplatten jeweils in Form eines Aufheiz- und eines Kühlvorgangs durchgeführt, wobei diese Messungen (Abb. 6.3) aufgrund apparaturbedingter Schwierigkeiten nur bis 450 °C erfolgten, weshalb der angrenzende Temperaturbereich bis knapp unter die Phasenumwandlungstemperatur zum  $\beta$ -Quarz bei etwa 573 °C durch Extrapolation erschlossen werden musste. Die EO Konstanten betreffend konnte auf temperaturabhängige Daten von WIRTH [1999] zurückgegriffen werden (Abb. 6.4). Aus den, aus Anpassung der entsprechenden Messkurven erhaltenen, Temperaturfunktionen der dielektrischen bzw. EO Konstanten konnten jene der PO Konstanten nach (6.1) berechnet werden, welche in Abbildung 6.5 graphisch dargestellt sind.

Die experimentell ermittelten Temperaturfunktionen der dielektrischen Konstanten sind in den jeweiligen Diagrammen angegeben. Für jene der EO Konstanten sei an dieser Stelle auf die zitierte Literatur verwiesen.

<sup>1</sup>Klassifikation: z.B. [NEWNHAM, 1975]

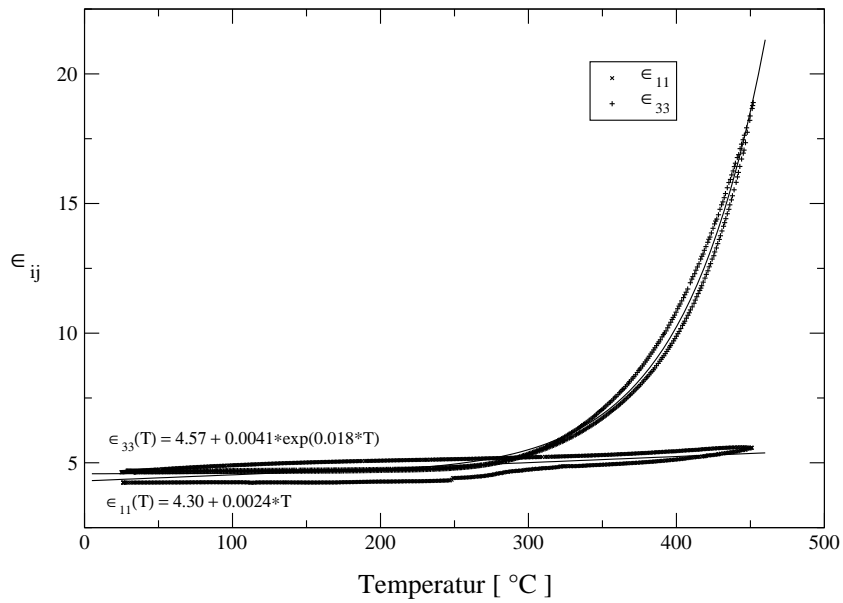


Abb. 6.3 Temperaturabhängige dielektrische Konstanten von  $\alpha$ -Quarz

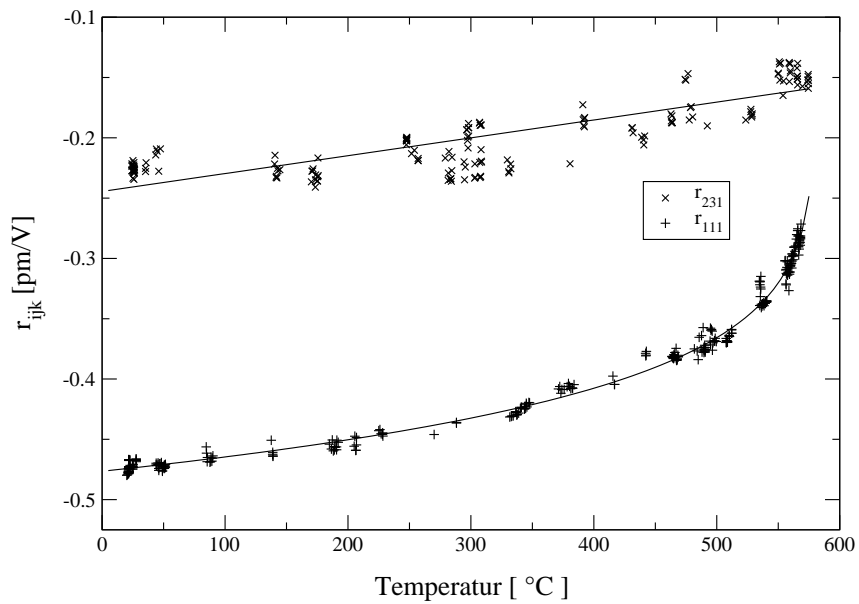
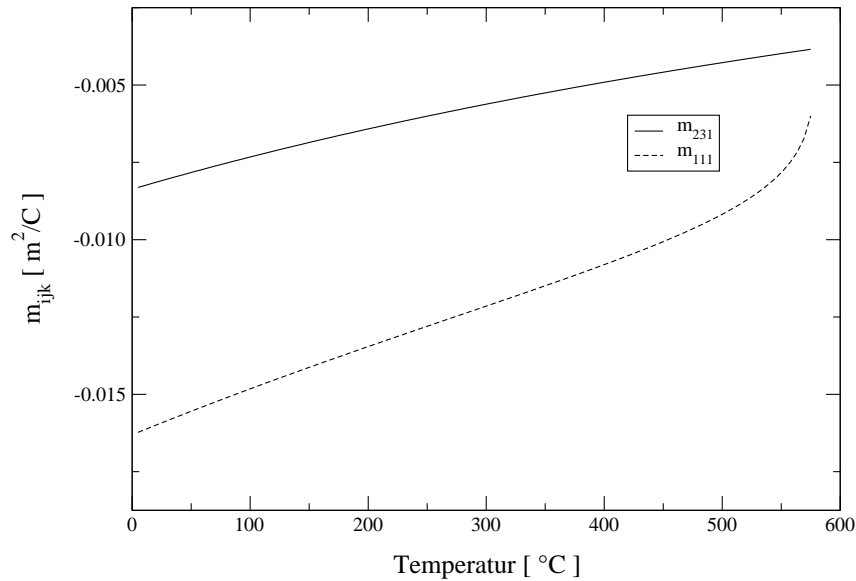


Abb. 6.4 Temperaturabhängige elektrooptische Konstanten von  $\alpha$ -Quarz<sup>1</sup>

<sup>1</sup>[WIRTH, 1999]



**Abb. 6.5** Temperaturabhängige polarisationsoptische Konstanten von  $\alpha$ -Quarz

Die Gestalt der berechneten Temperaturkurven der PO Konstanten entspricht jener der EO Konstanten, welches eine Folge der geringen Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Konstante  $\epsilon_{11}$  ist, die in die Berechnung **beider** PO Konstanten eingeht:  $m_{ij1} = r_{ij1}/[\epsilon_0(\epsilon_{11} - 1)]$ .

### 6.2.2 $(\text{NH}_4)_9[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]\text{Br}_2$

Im Falle des komplexen Thiosulfats  $(\text{NH}_4)_9[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]\text{Br}_2$  erfolgten die dielektrischen Messungen über die Phasenumwandlung bei  $-108^\circ\text{C}$  hinweg, wodurch für den Temperaturbereich unterhalb bzw. oberhalb des Phasenübergangs unterschiedliche Anpassungen gefunden werden mussten, was in Abb. 6.6 dargestellt ist. Hierbei ist zu beachten, dass aufgrund der Symmetriereduktion beim Übergang in die Tiefphase eine zusätzliche (zu  $\epsilon_{11}$  und  $\epsilon_{33}$ ) unabhängige Tensorkomponente ( $\epsilon_{22}$ ) auftaucht, was ebenso für die EO und PO Tensoren gilt, wobei hier zu den beiden unabhängigen Komponenten  $r_{123}$  ( $m_{123}$ ) und  $r_{231}$  ( $m_{231}$ ) die Komponente  $r_{312}$  ( $m_{312}$ ) hinzutritt. Da allerdings die kristallphysikalischen Bezugssysteme von Hoch- und Tiefphase zusammenfallen, muss dies an dieser Stelle keine weitere Berücksichtigung finden.

Temperaturfunktionen der EO Konstanten wurden direkt von WIRTH [1999] übernommen und sind in Abb. 6.7 graphisch dargestellt. Somit konnte die Temperaturabhängigkeit der PO Koeffizienten für den Bereich unterhalb bzw. oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur getrennt ermittelt und in Abb. 6.8 graphisch aufgetragen werden.

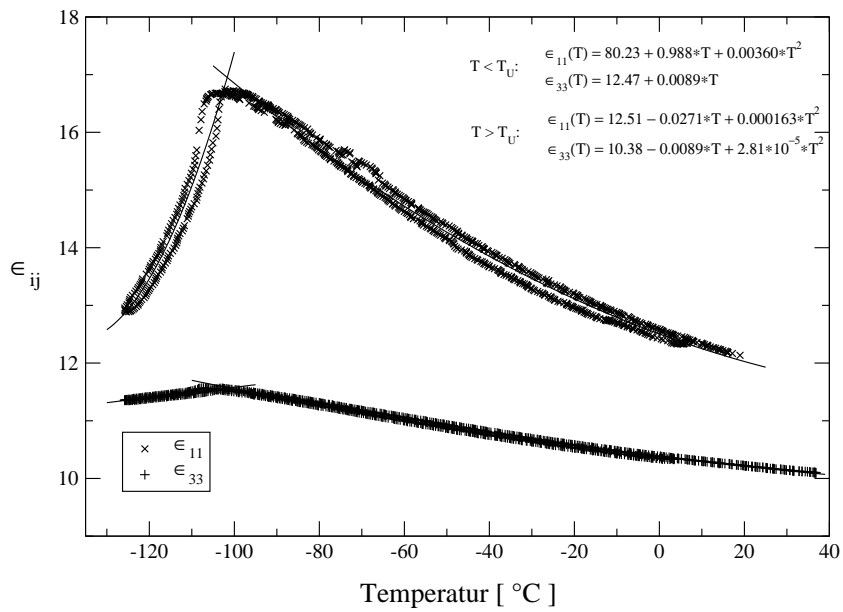


Abb. 6.6  $(\text{NH}_4)_9[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]\text{Br}_2$ : Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Konstanten (Heiz- und Kühlkurven)

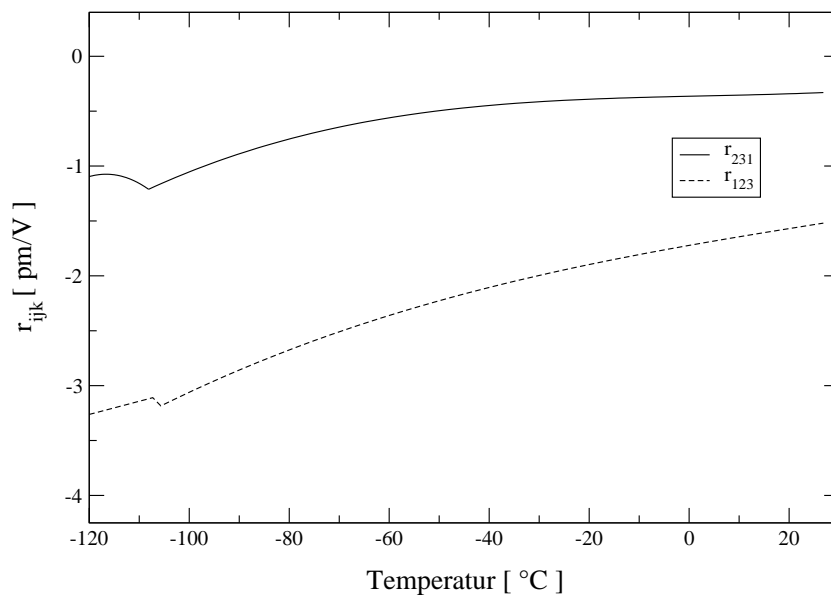
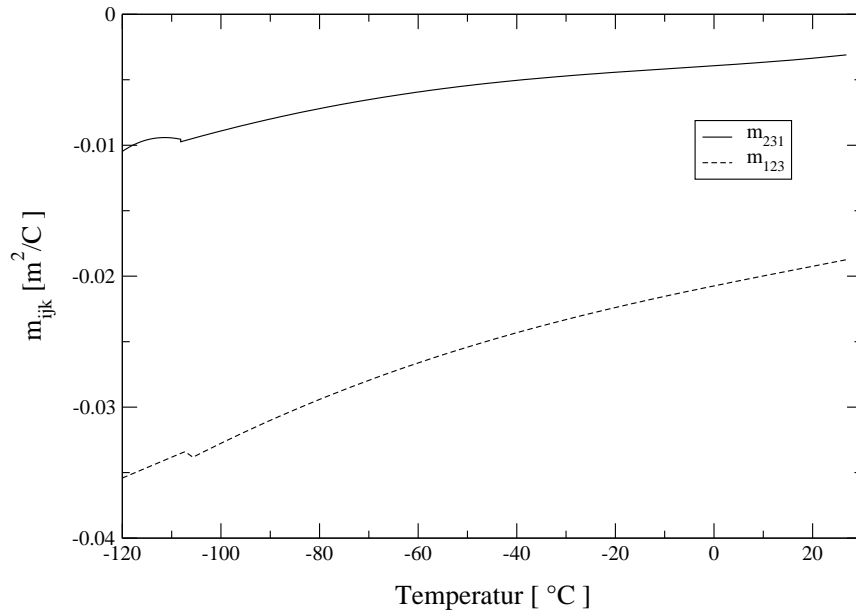


Abb. 6.7  $(\text{NH}_4)_9[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]\text{Br}_2$ : Temperaturabhängigkeit der EO Konstanten<sup>1</sup>

<sup>1</sup>[WIRTH, 1999]



**Abb. 6.8**  $(\text{NH}_4)_9[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]\text{Br}_2$ : Temperaturabhängigkeit der PO Konstanten

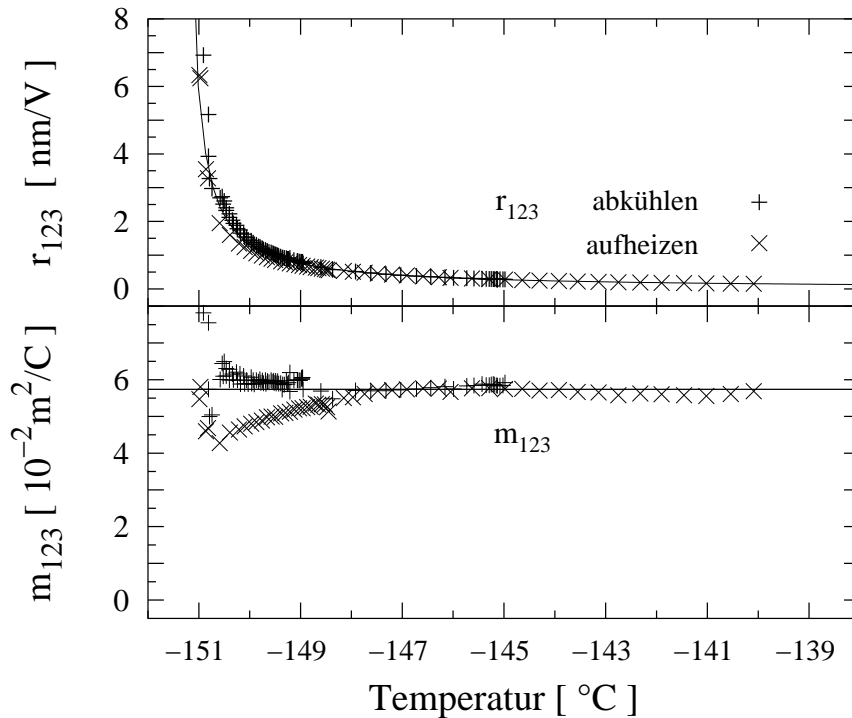
Auch in diesem Fall lässt sich ein übereinstimmendes Temperaturverhalten der EO und PO Konstanten erkennen, was durch die nur schwach ausgeprägte Anomalie der beiden dielektrischen Konstanten bei einer insgesamt geringen Temperaturabhängigkeit zu erklären ist.

### 6.2.3 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , KDP

Obwohl am Kaliumdihydrogenphosphat (KDP) keine eigenen Messungen unternommen wurden, sollte es aufgrund des ferroelektrischen Charakters seiner Phasenumwandlung bei etwa  $-150^\circ\text{C}$  unter Beschränkung auf die Tensorkomponenten  $r_{123}$  und  $m_{123}$  bei den hier angestellten Betrachtungen berücksichtigt werden.

Abb. 6.9 wurde freundlicherweise von WIRTH zur Verfügung gestellt und basiert auf seinen elektrooptischen Untersuchungen an KDP [1999]. In der zitierten Arbeit wird ein *Curie-Weiss-Verhalten* des dargestellten Koeffizienten  $r_{123}$  in der paraelektrischen Phase, wie es für ein Ferroelektrikum angenommen wird, bestätigt. Bei Betrachtung der zusätzlich dargestellten PO Konstante  $m_{123}$  erkennt man, dass diese der temperaturinduzierten Anomalie von  $r_{123}$  nicht annähernd folgt. Dieses Verhalten wird verständlich, wenn darauf hingewiesen wird, dass für die, zur Berechnung von  $m_{ijk}$  herangezogene, dielektrische Konstante  $\epsilon_{33}(T)$  ja ebenfalls ein Curie-Weiss-Verhalten in der paraelektrischen Phase angenommen werden muss (was in diesem Fall in Form von Literaturdaten erfolgte [EIMERL, 1987]), womit die Temperaturabhängigkeit der PO Konstante nach (6.1) verschwinden muss.





**Abb. 6.9** KDP: Temperaturabhängigkeit der EO Konstante  $r_{123}$  sowie der PO Konstante  $m_{123}$  in der Nähe der ferroelektrischen Phasenumwandlung [WIRTH, 1999]

Der resultierende konstante Wert für  $m_{ijk}$  ist mittels der durchgezogenen Linie in Abb. 6.9 dargestellt. Die Abweichungen der einzelnen Werte hiervon, resultieren aus jenen der Messwerte des EO Koeffizienten vom Curie-Weiss-Gesetz.

### 6.3 Zusammenfassung der Untersuchungen

Die Raumtemperaturwerte der PO Konstanten einiger ausgewählter Substanzen konnten durch eine jeweilige Bestimmung der dielektrischen Konstanten unter Verwendung von Literaturdaten der entsprechenden EO Konstanten berechnet werden. Ausgehend von den in dieser Arbeit angestellten Untersuchungen konnte zusätzlich eine PO Charakterisierung von LGS, LGN und LGT erfolgen. Die aus experimentellen Daten berechneten Werte der  $m_{ijk}$  der untersuchten Substanzen zeigen sich im Mittel nur geringfügig kleiner als die modellbasierte Abschätzung in Abschnitt 2.1.2.2 ergab ( $m^{e^-} \approx 0.04 \text{ m}^2/\text{C}$ ).

Bei einem Vergleich der ermittelten PO Konstanten der hier untersuchten nicht-ferroelektrischen Kristalle mit den relevanten EO Konstanten zeigt sich, dass diese Werte jeweils nur eine relativ geringe Varianz von etwa gleichem Umfang aufwei-

sen (Tab. 6.1). Bei einer diesbezüglichen Betrachtung von Literaturdaten findet man jedoch den angegebenen Wertebereich der EO Konstanten erheblich ausgedehnt, wohingegen jener der PO Koeffizienten nur mäßig erweitert ist. Dies ist durch die dortige Berücksichtigung von ferroelektrischen Substanzen zu erklären, welche hohe EO Koeffizienten, bedingt durch hohe dielektrische Konstanten besitzen.

Durch eine temperaturabhängige Bestimmung der dielektrischen Konstanten von zwei Substanzen, welche unterschiedlich geartete Phasenumwandlungen durchlaufen (Tab. 6.4) und deren EO Konstanten in Abhängigkeit der Temperatur bekannt sind, konnte das Verhalten der PO Konstanten im Bezug auf diese Phasenübergänge studiert werden. Hierbei zeigte sich, dass, sowohl beim Ferroelastikum  $(\text{NH}_4)_9[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]\text{Br}_2$  als auch beim ferrobielastischen Quarz, das Temperaturverhalten der PO und der EO Konstanten nahezu identisch ist. Bei Phasenübergängen ferroelektrischer Natur, wie das zusätzlich dargestellte Beispiel KDP verdeutlicht, folgen die PO Konstanten den dielektrischen Anomalien, im Gegensatz zu den EO Koeffizienten, jedoch nur in einem sehr abgeschwächten Maße.

## Kapitel 7

# Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten die Raumtemperaturwerte der elektrooptischen Konstanten von **Langasit**  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  (LGS), sowie Langanit  $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$  (LGN) und  $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$  (LGT) erstmalig bestimmt werden. Dies gelang durch Untersuchungen mit einem MICHELSON-Interferometer, wobei diese Experimente eine zusätzliche Quantifizierung des piezoelektrischen Effekts erlaubten, welcher in Form seiner reziproken Entsprechung, dem linearen elektrostriktiven Effekt, eine Modifikation der den Messgleichungen zu Grunde liegenden Gangunterschiedsänderungen bewirkt.

Die ermittelten piezoelektrischen Konstanten zeigen eine einigermaßen gute Übereinstimmung mit Literaturdaten (KAMINSKII et al., [1983] oder BOHM et al., [2000]), wobei sich die Koeffizienten  $d_{111}$  der drei hier untersuchten Verbindungen etwa dreimal so groß wie jene des in derselben PSG (32) kristallisierenden  $\alpha$ -Quarz (Tab. 4.4) zeigen.

Im Falle des Langasits wurde zusätzlich die Temperaturabhängigkeit der oben genannten Größen in einem Intervall von etwa  $-200\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $+200\text{ }^\circ\text{C}$  betrachtet, wofür sowohl ein JAMIN-Interferometer als auch ein SÉNARMONT-Kompensator in Verbindung mit einem rotierenden Analysator zum Einsatz kam. Hierbei zeichnete sich ab, dass der piezoelektrische Effekt in seinem Betrag zu höheren Temperaturen hin abnimmt, während sich der elektrooptische Effekt als weitestgehend temperaturunabhängig darstellte.

Als Fundament für die oben angesprochenen optischen Experimente wurden die Brechwerte und ihre Dispersion aller drei Substanzen bestimmt. Die Auswertung der Daten liess für LGN und LGT die Möglichkeit einer Phasenanpassung zur Erzeugung der Zweiten Harmonischen (SHG) in einem Wellenlängenbereich von etwa  $(1.3-1.8)\text{ }\mu\text{m}$  erkennen. Jedoch ist der effektive SHG-Koeffizient  $d_{eff}^{SHG}$  für den unkritischen Fall  $\Theta = 90^\circ$  symmetriebedingt gleich Null.

Die dielektrischen Konstanten von LGS und LGT wurden in einem Temperaturintervall von  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $+120\text{ }^\circ\text{C}$  bestimmt, woraus, die Raumtemperaturwerte betreffend, eine gute Übereinstimmung mit Literaturdaten erzielt wurde. Eine Hochtemperaturmessung bis  $600\text{ }^\circ\text{C}$  von LGS zeigte ein anomales dielektrisches

Verhalten ab etwa 350 °C, welches vermutlich mit einer Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit in Verbindung steht [SCHREUER et al., 2002].

Im Zuge der temperaturabhängigen Untersuchungen von LGS wurde bei etwa -70 °C eine weitere, sich in mehreren Eigenschaften ausdrückende Anomalie gefunden, verbunden mit einer nachgewiesenen Wärmetönung. Eine Phasenumwandlung kann jedoch aufgrund mangelnder Größe und Reproduzierbarkeit der Effekte sowie einer durchgeführten temperaturabhängigen röntgenographischen Untersuchung am Pulver ausgeschlossen werden. Allerdings ging diese Anomalie mit einer deutlichen Verschlechterung der optischen Qualität des Kristallmaterials einher, was sich in Form eines lamellierten optischen Profils senkrecht zur [001]-Richtung äusserte, welches in Andeutung teilweise auch schon vor den Untersuchungen zu erkennen war und vermutlich mit dem Wachstumsprozess der Kristalle zusammenhängt. So berichten auch UDA et al. [2000] von einer auftretenden Streifung aufgrund eines diskontinuierlichen Wachstums entlang [001].

In ihrer Gesamtheit weisen die in dieser Arbeit durchgeführten temperaturabhängigen Untersuchungen von Langasit auf ein in Bezug auf Anwendungen nicht unproblematisches Temperaturverhalten hin, dessen Ursachen näher beleuchtet werden sollten.

Hinsichtlich der experimentellen Ermittlung der **elektrooptischen Konstanten optisch aktiver Kristalle**, wurde in dieser Arbeit ein Weg aufgewiesen, welcher diese Bestimmung speziell mit dem MICHELSON-Interferometer gestattet. Die Drehung der Polarisationsebene des (in isotrope Richtungen) einfallenden, linear polarisierten Lichts in optisch aktiven Kristallen konnte mit Hilfe der vorgestellten *Integrationsmethode* berücksichtigt werden, was anhand ausführlicher Testmessungen gezeigt wurde. Im Anschluss konnten die bis dato unbekanntenen elektrooptischen (und piezoelektrischen) Konstanten zweier in PSG 23 kristallisierenden Vertreter der Verbindungen des Tris(2-aminoethyl)amins (*tren*), *tren*·3HCl und *tren*·3HBr, bestimmt werden. Im Falle der letzteren Verbindung zeigten sich die untersuchten Effekte etwa doppelt so groß wie jene von  $\alpha$ -Quarz.

Aufgrund der theoretischen Bedeutung der alternativen Beschreibung elektrooptischer Effekte mit Hilfe der **polarisationsoptischen Konstanten**, wurden diese (auf der Basis in der Literatur vorliegender elektrooptischer Koeffizienten) durch eine experimentelle Bestimmung der jeweiligen dielektrischen Konstanten für einige ausgewählte Kristalle für Raumtemperatur berechnet. Für die untersuchten nicht-ferroelektrischen Kristalle zeigte sich, dass die Wertebereiche der elektrooptischen und der polarisationsoptischen Konstanten etwa den gleichen Umfang besitzen. Eine in der Literatur häufig zitierte Aussage von WEMPLE und DIDOMENICO [1972] hinsichtlich der relativ viel geringeren Breite des Wertebereichs der polarisationsoptischen Konstanten bezüglich jenem der elektrooptischen Koeffizienten kann nur bei Einbeziehung der entsprechenden Werte von Ferroelektrika

unterstrichen werden, deren hohe elektrooptische Koeffizienten ganz überwiegend dielektrisch bestimmt sind.

Dieses Bild konnte durch ein Studium des Temperaturverhaltens der polarisationsoptischen Konstanten von drei Substanzen mit unterschiedlich gearteten Phasenübergängen bestätigt werden. Während die Temperaturverläufe der elektrooptischen und der polarisationsoptischen Konstanten im Falle nicht-ferroelektrischer Phasenübergänge nahezu identisch erscheinen, folgt die polarisationsoptische Konstante  $m_{123}$  des ferroelektrischen KDP, im Gegensatz zum elektrooptischen Koeffizienten  $r_{123}$ , der dielektrischen Anomalie in der Nähe des Phasenübergangs nur in sehr abgeschwächtem Maße.



# Literaturverzeichnis

**Agulló-López, F., Cabrera, J.M., Agulló-Rueda, F. :** *Electrooptics*. Academic Press, London · San Diego · New York (1994)

**Andeen, C., Fontanella, J., Schuele, D. :** *Accurate Determination of the Dielectric Constant by the Method of Substitution*. Rev. Sci. Instrum. 41(11) (1970a) 1573-1576

**Andeen, C., Fontanella, J., Schuele, D. :** *Low-Frequency Dielectric Constant of LiF, NaF, NaCl, NaBr, KCl, and KBr by the Method of Substitution*. Phys. Rev. B. 2(12) (1970b) 5068-5073

**Applequist, J. :** *Optical activity: Biot's bequest*. American Scientist 75 (1987) 59-67

**Ashcroft, N.W., Mermin, N.D. :** *Solid State Physics*. Harcourt Brace College Publishers, Fort Worth · Philadelphia · San Diego (1976)

**Baturina, O.A., Grechushnikov, B.N., Kaminskii, A.A., Konstantinova, A.F., Markosyan, A.A., Mill, B.V., Khodzhabagyan, G.G. :** *Crystal-optical investigations of compounds with the structure of trigonal Ca-gallogermanate  $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$* . Kristallografiya 32 (1987) 406-412

**Belokoneva, E.L., Simonov, M.A., Butashin, A.V., Mill, B.V., Belov, N.V. :** *Kristallicheskaja struktura Ca-gallogermanata  $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14} = Ca_3Ge[(Ga_2Ge)Ge_2O_{14}]$  i ego analoga  $Ba_3Fe_2Ge_4O_{14} = Ba_3Fe[(FeGe_2)Ge_2O_{14}]$* . Dokl. Akad. Nauk SSSR 255 (1980) 1099-1104

**Bergmann, L., Schaefer, C. :** *Lehrbuch der Experimentalphysik: Festkörper* (Band VI). Walter de Gruyter Verlag, Berlin · New York (1992)

**Bohatý, L. :** *Dynamisches Verfahren zur Messung von elektrostriktiven und elektrooptischen Effekten. Beispiel: Tinkalkonit  $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 3H_2O$* . Z. Kristallogr. 158 (1982a) 233-239

**Bohatý, L.** : *Der lineare elektrooptische Effekt von  $\alpha$ -Quarz: eine Neubestimmung.* Z. Kristallogr. 161 (1982b) 299-302

**Bohatý, L.** : *Elektrooptische und elektrostriktive Eigenschaften der trigonalen Tartrate  $Rb_2(d-C_4H_4O_6)$  und  $Cs_2(d-C_4H_4O_6)$ .* Z. Kristallogr. 161 (1982c) 303-306

**Bohatý, L.** : *Hexagonale Antimontartrate  $Ca\{Sb_2((+)-C_4H_2O_6)_2\} \cdot 2H_2O$  und  $Sr\{Sb_2((+)-C_4H_2O_6)_2\} \cdot 2H_2O$ : Kristallzüchtung, elektrooptische und elektrostriktive Eigenschaften.* Z. Kristallogr. 163 (1983) 255-260

**Bohatý, L.** : *Crystallographic aspects of the linear electro-optic effect.* Z. Kristallogr. 166 (1984) 97-119

**Bohatý, L.** : *Electro-optic and electrostrictive properties of the complex thiosulphates  $(NH_4)_9[Cu(S_2O_3)_4]Br_2$ ,  $(NH_4)_9[Cu(S_2O_3)_4]I_2$ , and  $(NH_4)_9[Ag(S_2O_3)_4]Br_2$ .* Z. Kristallogr. 209 (1994) 175-176

**Bohatý, L.** : *persönliche Mitteilung* (2000)

**Bohm, J., Heimann, R.B., Hengst, M., Roewer, R., Schindler, J.** : *Czochralski growth and characterization of piezoelectric single crystals with langasite structure:  $La_3Ga_5SiO_{14}$  (LGS),  $La_3Ga_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$  (LGN),  $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$  (LGT), Part I.* J. Cryst. Growth 204 (1999) 128-136

**Bohm, J., Chilla, E., Flannery, C., Fröhlich, H.-J., Hauke, T., Heimann, R.B., Hengst, M., Straube, U.** : *Czochralski growth and characterization of piezoelectric single crystals with langasite structure:  $La_3Ga_5SiO_{14}$  (LGS),  $La_3Ga_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$  (LGN),  $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$  (LGT), Part II: Piezoelectric and elastic properties.* J. Cryst. Growth 216 (2000) 293-298

**Born, M.** : *Optik.* Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York · Tokyo, Edition 1972 (1985)

**Bronstein, I.N., Semendjajew, K.A., Musiol, G., Mühlig, H.** : *Taschenbuch der Mathematik.* Verlag Harri Deutsch, Thun · Frankfurt a.M. (1993)

**Bulut, S.** : *Brechwerte und ihre Dispersion als Grundlage der nichtlinearen Optik.* Diplomarbeit, Köln (2002)

**Edlén, B.** : *The Refractive Index of Air.* Metrologia 2(2) (1966) 71-80



**Eimerl, D.** : *Electrooptic, linear, and nonlinear optical properties of KDP and its isomorphs*. *Ferroelectrics* 72 (1987) 95-139 (1973) 2591-2599

**Frederikse, H.P.R.** : *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 74. Edition, CRC Press, Boca Raton (1993)

**Fröhlich, H.** : *Theory of Dielectrics*. Oxford Clarendon Press (1958)

**Günter, P.** : *Electro-optic Effects in Dielectric Crystals*. *Electro-optic and Photorefractive Materials*, Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York (1987), 2-18

**Haertle, D., Caimi, G., Haldi, A., Montemezzani, G., Günter, P., Grabar, A.A., Stoika, I.M., Vysochanskii, Yu.M.** : *Electro-optical Properties of  $Sn_2P_2S_6$* . *Opt. Comm.* 215(4-6) (2003) 333-343

**Hausühl, S.** : *Kristallphysik*. Physik-Verlag, Weinheim (1983)

**Hausühl, S., Bohatý, L., Grazel, U.** : *Elastic, electrostrictive, electro-optic, and nonlinear optical properties of tetragonal zinc guanidinium sulfate,  $Zn[C(NH_2)_3]_2(SO_4)_2$* . *Z. Kristallogr.* 167 (1984) 307-309

**Hecht, E.** : *Optik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH (2001)

**Held, P., Höfer, M., Bohatý, L.** : *Kristallographie der TREN-Salze*. *Z. Kristallogr. Supp.* 15 (1998) 96

**Held, P., Listl, B., Tillmanns, E., Ahrweiler, S., Hellwig, H., Bohatý, L.** : *Crystal growth, crystal structure and linear optical properties of the non-centrosymmetric ammonium bis(nitrilotriacetato)zirconate and hafnate,  $(NH_4)_2[Zr\{N(CH_2COO)_3\}_2]$  and  $(NH_4)_2[Hf\{N(CH_2COO)_3\}_2]$* . *Z. Kristallogr.* 215 (2000) 65-71

**Held, P.** : *persönliche Mitteilung* (2002)

**IEEE Standards Board, ANSI** : *IEEE Standard on Piezoelectricity*. ANSI/IEEE Std 176-1987 (1987)

**Kaminskii, A.A., Mill, B.V., Khodzhabyan, G.G., Konstantinova, A.F., Okorochkov, A.I., Silvestrova, I.M.** : *Investigation of Trigonal  $(La_{1-x}Nd_x)_3Ga_5SiO_{14}$  Crystals, I. Growth and Optical Properties*. *phys. stat. sol.* (a) 80 (1983a) 387-397

**Kaminskii, A.A., Silvestrova, I.M., Sarkisov, S.E., Denisenko, G.A. :** *Investigation of Trigonal  $(La_{1-x}Nd_x)_3Ga_5SiO_{14}$  Crystals, II. Spectral Laser and Electromechanical Properties.* phys. stat. sol. (a) 80 (1983b) 607-620

**Kläser, B. :** *Dielektrische Untersuchungen der ferroischen Phasenumwandlungen in  $K_3Nb_3B_2O_{12}$ ,  $K_2MgW(OPO_4)_2$  und  $(NH_4)_9[A(S_2O_3)_4]Cl_2$  ( $A = Cu, Ag$ ).* Diplomarbeit, Köln (1994)

**Landolt-Börnstein :** *Physikalisch-Chemische Tabellen (Roth/Scheel).* Band II, 5. Auflage (1923) und Band II, 5. Auflage, 2. Ergänzungsband (1931), Springer-Verlag

**Landolt-Börnstein :** *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series.* Volumes III/18 (1984) und III/29b (1993) Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York

**Levine, B.F. :** *d-Electron Effects on Bond Susceptibilities and Ionicities.* Phys. Rev. B 7(6) (1973) 2591-2599

**Lowry, T.M. :** *Optical Rotatory Power.* Dover Publications Inc. (1964)

**Miller, A. :** *Magnitude of Electrogyratory Effects.* Phys. Rev. B 8(12) (1973) 5902-5908

**Newnham, R.E. :** *Crystal Chemistry of Non-Metallic Materials 2: Structure-Property Relations.* Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York, (1975)

**Nye, J.F. :** *Physical Properties of Crystals.* Oxford University Press, Edition 1985 (1995)

**Pockels, F. :** *Lehrbuch der Kristallographie.* B. G. Teubner Verlag, Leipzig und Berlin (1906) 495-508

**Ramachandran, G.N., Ramaseshan, S. :** *Crystal Optics.* Handbuch der Physik Band XXV/1, Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg (1961) 1-217

**Rasmussen, S.E., Grønbaek, R. :** *The Structure of 2,2',2''-Triamino-triethylamine-trihydrochloride.* Acta Chem. Scand. 17(3) (1963) 832-842

**Richter, U. :** *Kristallographische Charakterisierung der Nitrilotriessigsäure sowie ihrer Salze mit Kationen der ersten und zweiten Hauptgruppe unter besonderer Berücksichtigung polarer Effekte.* Dissertation, Köln (1986)

**Rupp, J., Schreuer, J., Stade, J., Haussühl, E., Tillmanns, E.** : *Ultrasonic attenuation phenomena of Langasite ( $La_3Ga_5SiO_{14}$ )*. Z. Kristallogr. Supp. 19 (2002) 39

**Schreuer, J., Rupp, J., Thybaut, C., Stade, J.** : *Temperature dependence of elastic, piezoelectric and dielectric properties of  $La_3Ga_5SiO_{14}$  and  $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$ : An application of resonant ultrasound spectroscopy*. Proc. IEEE Ultrasonics Symp., Munich 2002 (noch nicht erschienen)

**Selbach, M.** : *Temperaturabhängige Untersuchungen der optischen Doppelbrechung in den neuen ferroischen Kristallarten  $(NH_4)_9[Cu(S_2O_3)_4]X_2$  ( $X = Cl, Br, I$ ),  $Ca(NH_2SO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $Sr(NH_2SO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $K_2MgWO_2(PO_4)_2$* . Diplomarbeit, Köln (1995)

**Shih, Ch.-Ch., Yariv, A.** : *A theoretical model of the linear electro-optical effect*. J. Phys. C 15 (1982) 825-846

**Stade, J.** : *Dielektrische, optische und thermoanalytische Untersuchungen von Lithium- und Cäsiumamidosulfat ( $Li[NH_2SO_3]$  und  $Cs[NH_2SO_3]$ )*. Diplomarbeit, Köln (1999)

**Tsay, Y.F., Bendow, B., Mitra, S.S.** : *Theory of the Temperature Derivative of the Refractive Index in Transparent Crystals*. Phys. Rev. B 8(6) (1973) 2688-2696

**Uda, S., Buzanov, O.** : *Growth of a 3 " langasite crystal with clear faceting*. J. Cryst. Growth 211 (2000) 318-324

**Vlokh, O.G., Zarik, A.V.** : *Vlijanie elektritscheskogo polia na poliarisacijn sveta v kristallakh  $Bi_{12}SiO_{20}$ ,  $Bi_{12}GeO_{20}$ ,  $NaBrO_3$* . Ukr. Fiz. Zh. (Russ. Ed.) 22 (1977) 1032-1036

**Weber, H.J., Haussühl, S.** : *Electrogyration Effects in Alums*. Acta Cryst. A 32 (1976) 892-895

**Wemple, S.H., DiDomenico, M., Jr.** : *Electrooptical and Nonlinear Optical Properties of Crystals*. Applied Solid State Science, Vol.3, Academic Press, New York · London (1972) 263-383

**Wirth, V.** : *Temperaturabhängige elektrooptische und elektrostriktive Untersuchungen an Kristallen mit ferroischen Phasenumwandlungen*. Dissertation, Köln (1999)

**Wood, I.G., Glazer, A.M.** : *Ferroelastic Phase Transition in BiVO<sub>4</sub>. I. Birefringence Measurements using the Rotating-Analyser Method.* J. Appl. Cryst. **13** (1980) 217-223

**Yariv, A., Yeh, P.** : *Optical Waves in Crystals.* John Wiley & Sons Inc., New York · Chichester · Brisbane (1984)

**Zernike, F., Midwinter, J.E.** : *Applied Nonlinear Optics.* John Wiley & Sons Inc., New York · Sydney · Toronto (1973)

### **Software**

ATOMS v4.1 : Dowty, E. (1998)

GRACE-5.1.0 : Turner, P.J., Grace Development Team (2000)

L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X 2<sub>ε</sub>< 1999/12/01 > patch level 1

MAPLE 6.01 : Waterloo Maple Inc. (2000)

SHAPE v5.01 : Dowty, E. (1995)

## Danksagung

Herrn Prof. Dr. L. Bohatý danke ich für die Vergabe des interessanten Themas und die umfassende Betreuung bei gleichzeitigem Vertrauen in eine selbständige Arbeitsweise. Bei Herrn Prof. Dr. M. Mühlberg möchte ich mich sowohl für das Interesse am Fortgang dieser Arbeit bedanken, als auch für die vielen Tips zu  $\LaTeX$ .

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Dr. V. Wirth, der durch seine umfassenden und geduldigen Anleitungen auf messtechnischer Seite nicht unwesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Bei Frau Priv.-Doz. Dr. P. Becker möchte ich mich für die Durchführung der DSC-Messungen und die Berechnung der Phasenangepasstbarkeitsrichtungen von LGN und LGT bedanken. Herrn Dr. P. Held danke ich für die Durchführung der Röntgenaufnahme von LGS sowie für die ständige Diskussionsbereitschaft. Herrn G. Pillunat sei für die vielfach geleistete Hilfe bei konkreten technischen Fragen im elektronischen Bereich herzlich gedankt. Ebenfalls möchte ich mich bei der Werkstatt des Mineralogischen Instituts, namentlich bei Herrn M. Scheid, für die Konstruktion der Substitutionszelle für die dielektrischen Untersuchungen bedanken. Desweiteren sei an dieser Stelle Herrn Dipl.-Min. Ch. Poetsch für die Hilfe bei der Brechwertmessung gedankt, dasselbe gilt für Frau Dipl.-Min. S. Bulut. Ein besonderer Dank gilt meinen früheren Zimmerkollegen, Frau Dr. A. Thöne und Herrn Dr. V. Wirth, die mir in Form von Ratschlägen, Diskussionen und nicht zuletzt einer netten Arbeitsatmosphäre stets zur Seite standen. Gleiches gilt auch für meine jetzigen Kollegen, Herrn Dipl.-Min. R. Emmerich und Herrn Dipl.-Chem. S. Podlojenov. Die Tatsache, dass überhaupt geeignetes Kristallmaterial zur Verfügung stand, ist unter anderem dem Laborteam, Frau S. Seidel, Frau M. Möllering, Frau S. Buschkamp und Frau H. Sandler zu verdanken. Insgesamt möchte ich mich bei allen Institutskollegen für die gute Zusammenarbeit und das nette Betriebsklima, nicht unwesentlich getragen durch die mittäglichen Kaffeerunden, bedanken.

Herrn Dr. J. Schreuer vom Laboratorium für Kristallographie, ETH Zürich möchte ich für die Bereitstellung von Kristallmaterial im Falle von LGS und LGT und die daraus resultierende gute Zusammenarbeit danken. Auch Herrn Prof. Dr. R. B. Heimann und Frau Dipl.-Chem. M. Hengst vom Mineralogischen Institut der TU Bergakademie Freiberg sei an dieser Stelle für das bereitgestellte Kristallmaterial von LGS, LGN und LGT und das Zustandekommen der gemeinsamen Publikation herzlich gedankt. Für die Durchführung der Absorptionsmessung im Falle des LGS möchte ich mich bei Frau Dr. C. Wickleder vom Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln, bedanken. Für die zur Verfügung gestellten Zinkguanidiniumsulfat-Kristalle sei Herrn Prof. Dr. S. Haussühl gedankt.



## Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Raumtemperaturwerte der elektrooptischen Konstanten von Langasit  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  (LGS), sowie Langanit  $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$  (LGN) und Langatait  $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$  (LGT) erstmalig bestimmt. Die entsprechenden Experimente gestatteten eine zusätzliche Quantifizierung des piezoelektrischen Effekts. Im Falle des LGS wurde die Temperaturabhängigkeit dieser Größen in einem Intervall von etwa  $-200\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $+200\text{ }^\circ\text{C}$  betrachtet. Hierbei zeichnete sich ab, dass der piezoelektrische Effekt in seinem Betrag zu höheren Temperaturen hin abnimmt, während sich der elektrooptische Effekt als weitestgehend temperaturunabhängig darstellte. Desweiteren wurden die Brechwerte und deren Dispersion aller drei Substanzen bestimmt. Die Auswertung der Daten liess für LGN und LGT die Möglichkeit einer Phasen Anpassung zur Erzeugung der Zweiten Harmonischen (SHG) in einem Wellenlängenbereich von etwa  $(1.3-1.8)\text{ }\mu\text{m}$  erkennen.

Die dielektrischen Konstanten von LGS und LGT wurden in einem Temperaturintervall von  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $+120\text{ }^\circ\text{C}$  bestimmt. Eine Hochtemperaturmessung bis  $600\text{ }^\circ\text{C}$  von LGS zeigte ein anomales dielektrisches Verhalten ab etwa  $350\text{ }^\circ\text{C}$ .

Zur experimentellen Bestimmung der elektrooptischen Konstanten optisch aktiver Kristalle, wurde ein Weg aufgewiesen, welcher diese Bestimmung speziell mit einem MICHELSON-Interferometer gestattet. Die Drehung der Polarisations ebene des einfallenden, linear polarisierten Lichts in optisch aktiven Kristallen konnte mit Hilfe einer mathematischen Methode berücksichtigt werden. Somit konnten die bis dato unbekanntenen elektrooptischen (und piezoelektrischen) Konstanten zweier in PSG 23 kristallisierenden Vertreter der Verbindungen des Tris(2-aminoethyl)amins (*tren*), *tren*·3HCl und *tren*·3HBr, bestimmt werden.

Aufgrund der theoretischen Bedeutung einer alternativen Beschreibung elektrooptischer Effekte mit Hilfe der *polarisationsoptischen Konstanten*, wurden diese (auf der Basis in der Literatur vorliegender elektrooptischer Koeffizienten) durch eine experimentelle Bestimmung der jeweiligen dielektrischen Konstanten für einige ausgewählte Kristalle berechnet. Für die untersuchten nicht-ferroelektrischen Kristalle zeigte sich, dass die Wertebereiche der elektrooptischen und der polarisationsoptischen Konstanten etwa den gleichen Umfang besitzen. Dieses Bild konnte durch ein Studium des Temperaturverhaltens der polarisationsoptischen Konstanten von drei Substanzen mit unterschiedlich gearteten Phasenübergängen bestätigt werden. Während die Temperaturverläufe der elektrooptischen und der polarisationsoptischen Konstanten im Falle nicht-ferroelektrischer Phasenübergänge nahezu identisch erscheinen, folgt die polarisationsoptische Konstante  $m_{123}$  des ferroelektrischen KDP, im Gegensatz zum elektrooptischen Koeffizienten  $r_{123}$ , der dielektrischen Anomalie in der Nähe des Phasenübergangs nur in sehr abgeschwächtem Maße.





## Abstract

Within the scope of this work the values of the electro-optic constants at room temperature of langasite  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  (LGS), langanite  $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$  (LGN) as well as langataite  $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$  (LGT) were determined for the first time. The performed experiments allowed an additional quantification of the piezoelectric effect. For LGS, the temperature-dependence of these quantities was studied from about  $-200\text{ }^\circ\text{C}$  to  $+200\text{ }^\circ\text{C}$ . It turned out that the absolute value of the piezoelectric effect decreases with rising temperature, while the electro-optic effect remains rather constant. Furthermore the refractive indices and their dispersion of all three substances were measured. The obtained data showed the possibility of a phase-matched second harmonic generation (SHG) for LGN and LGT in the wavelength region of  $(1.3\text{-}1.8)\ \mu\text{m}$ .

The dielectric constants of LGN and LGT were determined in the temperature interval from  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  to  $+120\text{ }^\circ\text{C}$ . A high-temperature investigation of LGS up to  $600\text{ }^\circ\text{C}$  showed an anomalous dielectric behaviour, starting at about  $350\text{ }^\circ\text{C}$ .

Concerning the investigation of electro-optic constants of optically active crystals, a way allowing their determination by using a MICHELSON interferometer was shown. The rotation of the plane of polarization of incident, linear polarized light in optically active crystals was taken into account, using a mathematical method. Consequently, the so far unknown electro-optic (and piezoelectric) constants of two compounds of the tris(2-aminoethyl)amine (*tren*), *tren* $\cdot$ 3HCl und *tren* $\cdot$ 3HBr, crystallizing in PG 23, could be determined.

Due to the theoretical importance of an alternative description of electrooptic effects via the *polarisation-optic constants*, these were calculated (on the basis of electro-optic data from literature) by means of a determination of the respective dielectric constants for a few selected crystals. For the investigated non-ferroelectric crystals it was found, that the range of the polarisation-optic constants is of the same extent than that of the electro-optic constants. This result could be confirmed by studying the temperature behaviour of the polarisation-optic constants of three substances, which undergo differently natured phase transitions. While the temperature course of the electro-optic and polarisation-optic constants in the case of non-ferroelectric phase transitions seems to be nearly identical, the polarisation-optic constant  $m_{123}$  of ferroelectric KDP follows the dielectric anomaly near the phase transition only to a very small extent, in contrast to the electro-optic constant  $r_{123}$ .



## Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig 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:

**Stade, J., Wirth, V., Bohatý, L.** : *Temperaturabhängige elektrooptische und polarisationsoptische Eigenschaften einiger ausgewählter Kristalle*. Z. Kristallogr. Supp. 17 (2000) 54

**Stade, J., Wirth, V., Bohatý, L., Heimann, R.B., Bohm, J., Hengst, M.** : *Temperaturabhängige elektrooptische und piezoelektrische Untersuchungen an Langasit  $La_3Ga_5SiO_{14}$* . Z. Kristallogr. Supp. 18 (2001) 77

**Stade, J., Bohatý, L., Hengst, M., Heimann, R.B.** : *Electro-optic, Piezoelectric and Dielectric Properties of Langasite ( $La_3Ga_5SiO_{14}$ ), Langanite ( $La_3Ga_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$ ) and Langataite ( $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$ )*. Cryst. Res. Technol. 37(10) (2002) 1113-1120

**Rupp, J., Schreuer, J., Stade, J., Haussühl, E., Tillmanns, E.** : *Ultrasonic attenuation phenomena of Langasite ( $La_3Ga_5SiO_{14}$ )*. Z. Kristallogr. Supp. 19 (2002) 39



## Lebenslauf

Name: Jonas Stade  
 Geburtsdatum: 09.03.1970  
 Geburtsort: Weinheim a. d. Bergstr.  
 Vater: Detlef Stade  
 Mutter: Heidemarie Stade geb. Hering  
 Familienstand: ledig  
 Staatsangehörigkeit: deutsch

### Schulbildung

1976-1978 Grundschule Tübingen-Hirschau  
 1978-1980 Grundschule Ammerbuch-Poltringen  
 1980-1989 Johannes-Kepler-Gymnasium Tübingen  
 1990-1991 Zivildienst im Kolpinghaus Köln-Ehrenfeld

### Hochschulbildung

1991-1992 Studium der Geophysik an der Universität zu Köln  
 1992-1999 Studium der Mineralogie an der Universität zu Köln  
 Nov. 1994 Vordiplom in Mineralogie  
 Mai 1998 bis Mai 1999 Diplomarbeit bei Prof. Bohatý: *Dielektrische, optische und thermoanalytische Untersuchungen von Lithium- und Cäsiumamidosulfat*  
 Jun. 1999 Diplom in Mineralogie  
 Aug. 1999 bis Mär. 2003 Doktorarbeit bei Prof. Bohatý: *Elektrooptische, piezoelektrische und dielektrische Eigenschaften optisch aktiver kubischer und optisch einachsiger Kristalle*  
 1994-1996 Studentische Hilfskraft am Institut für Mineralogie  
 1996-1999 Studentische Hilfskraft am Institut für Kristallographie  
 1999-2003 Wissenschaftl. Hilfskraft am Institut für Kristallographie