

**Beiträge zur Kristallzüchtung und Charakterisierung  
der ferroelektrischen tetragonalen Wolframbronze  
Kalium-Lithium-Niobat ( $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  – KLN)**

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

vorgelegt von  
**Serguei Podlojenov**  
aus Pensa/Russland

Köln 2003

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

Tag der mündlichen Prüfung: 15.05.2003

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Strukturelle und kristallchemische Beschreibung der tetragonalen Wolframbronzen	2
3	Die Phasenbeziehungen im Stoffsystem $K_2O-Li_2O-Nb_2O_5$	6
3.1	Das Phasendiagramm $K_2O-Li_2O-Nb_2O_5$ nach Scott et al.	7
3.2	Phasenanalytische Untersuchungen im System $K_2O-Li_2O-Nb_2O_5$	8
3.3	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	12
4	Einkristallzüchtung	13
4.1	Ausgangssituation und Vorüberlegungen	13
4.2	Grundzüge der angewendeten Kristallzüchtungsverfahren	14
4.2.1	Das Czochralski-Verfahren	14
4.2.2	Das TSSG-Verfahren	16
4.3	Kristallzüchtungsexperimente und Darstellung der Ergebnisse	18
4.3.1	Einkristallzüchtung nach dem Czochralski-Verfahren	18
4.3.1.1	Züchtung von undotierten KLN-Einkristallen	19
4.3.1.2	Züchtung von dotierten KLN-Einkristallen	20
4.3.1.3	Züchtung von KLTN-Mischkristallen	21
4.3.2	Einkristallzüchtung nach dem TSSG-Verfahren	22
4.4	Diskussion der Ergebnisse der Einkristallzüchtung	23
4.5	Tabellarische Übersicht der Kristallzüchtungsexperimente	25
5	Analytische Untersuchungen und Charakterisierung der gezüchteten Einkristalle	30
5.1	Einkristallstrukturanalyse und Analyse des Stoffbestandes	30
5.1.1	Strukturelle Untersuchungen	30
5.1.2	Analyse des Stoffbestandes	34
5.1.2.1	Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA)	34
5.1.2.2	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	39
5.1.2.3	Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)	41
5.1.3	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	43
5.2	Untersuchungen zur ferroelektrischen Phasenumwandlung der Einkristalle	45
5.2.1	Klassifizierung von Phasenumwandlungen	45
5.2.2	Dielektrische Messungen	49
5.2.3	Differential-Thermoanalyse (DTA)	52
5.2.4	Differential-Rasterkalorimetrie (DSC)	53
5.2.5	Thermische Ausdehnung	53
5.2.6	Temperaturabhängige Bestimmung der Doppelbrechung	56
5.2.7	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	57
5.3	Kristalloptische Untersuchungen	60
5.3.1	Polarisationsoptische Untersuchungen	60
5.3.2	SHG-Experimente	62

5.3.3	Bestimmung der Hauptbrechwerte	63
5.3.4	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	66
5.4	Härtemessungen	67
5.5	Dichtebestimmungen	68
5.6	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	70
6	Zusammenfassung	71
7	Anhang	75
	Literaturverzeichnis	78
	Danksagung	83
	Erklärung	85
	Kurzzusammenfassung	87
	Abstract	89
	Lebenslauf	91

# 1 Einleitung

Die Kristallzucht und kristallphysikalische Charakterisierung von Verbindungen des Typs der tetragonalen Bronzen (TB) begannen in den späten sechziger Jahren. In mehreren Laboratorien wurde die Einkristallzucht von  $K_3Li_2Nb_5O_{15}$  (KLN) (Bonner, 1967) und  $Ba_xSr_{1-x}Nb_2O_6$  (SBN) (Ballmann, 1967) durchgeführt. Auch sind kristallchemische Untersuchungen in Teilbereichen des großen Feldes der TB vorgenommen worden (Ainger, 1970). In den darauffolgenden Jahren sind keine wesentlichen Aktivitäten in diesem großen Forschungsgebiet zu verzeichnen, mit Ausnahme der Arbeiten zu SBN ( $(Sr, Ba)Nb_2O_6$ :  $x_{Sr}=60$ ) und SBN-abgeleiteten Verbindungen (Neurgaonkar, 1986, 1988; Hesse, 2000). Die Gründe hierfür sind in den Schwierigkeiten bei der Herstellung von Kristallen hoher struktureller Perfektion zu suchen. Hohe optische Qualität und chemische Homogenität bilden die Grundlage für spätere Anwendungen dieser Kristallarten.

Seit Beginn der neunziger Jahre ist ein stetig wachsendes Interesse an NLO-Materialien im Bereich der Optoelektronik sowie zur optischen Informationsspeicherung zu verzeichnen.

Dies betrifft auch die Kristallzucht und Untersuchung von  $K_3Li_2Nb_5O_{15}$  (KLN). Arbeiten jüngerer Datums zu KLN (Karaki et al., 1998; Yoon 1994; Chen et al., 1997; Kang 1998; Xu et al., 1999) belegen dies. KLN ermöglicht die Frequenzkonversion von Laserlicht vom nahen infraroten in den blauen Wellenlängenbereich (Reid, 1993). Karaki et al. (1998) konnten zeigen, dass KLN-Kristalle in Abhängigkeit von ihrer chemischen Zusammensetzung unkritische Phasen Anpassung erlauben. Die Größe der nichtlinearen optischen Koeffizienten  $d_{ijk}^{SHG}$ , die in etwa denen von  $KNbO_3$  entsprechen, und eine sehr hohe Zerstörschwelle bei Einstrahlung mit Laserlicht machen KLN neben  $KNbO_3$  zu einer potentiell interessanten Substanz für effektive Frequenzverdopplung.

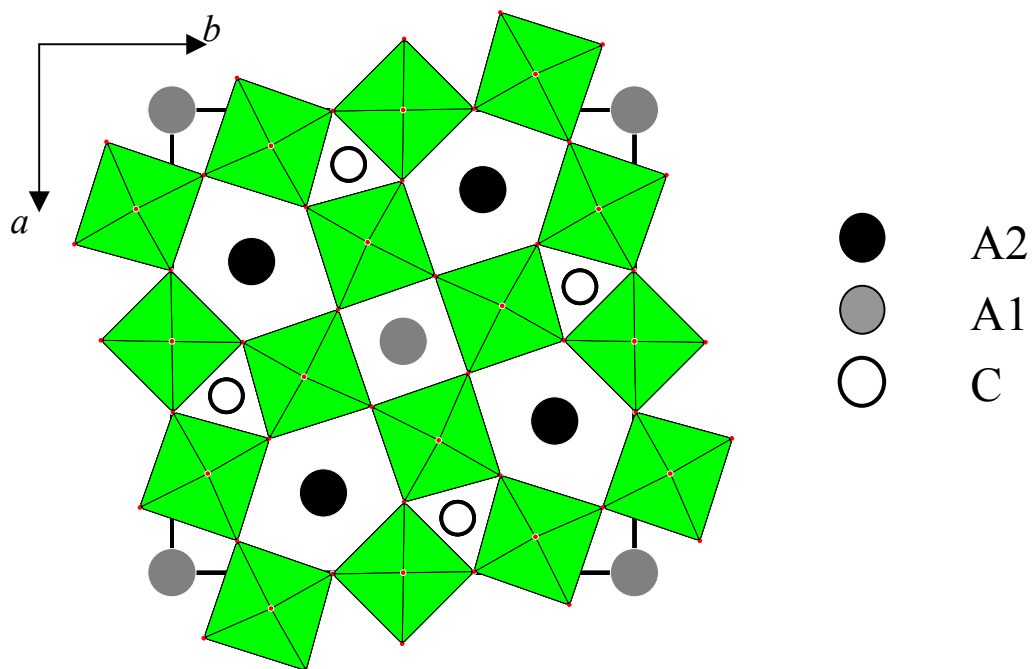
Bis zu Beginn dieser Arbeit war es allerdings noch nicht gelungen, optisch homogene und rissfreie Einkristalle von KLN in reproduzierbarer Qualität zu züchten.

Die Hauptursachen für die Schwierigkeiten, KLN als optisch homogene und rissfreie Einkristalle zu züchten, liegen in den Tatsachen begründet, dass KLN einen ferroelektrischen Phasenübergang durchläuft und inkongruentes Schmelzverhalten zeigt. Auch ist KLN bislang nur als nichtstöchiometrische Verbindung aufgetreten.

Die Ziele dieser Arbeit sind daher durch die o. g. Schwierigkeiten gegeben und bestanden darin, einen Beitrag zur Beherrschung der Kristallzucht und kristallphysikalischen Charakterisierung dieser schwierigen Substanz zu leisten. Im einzelnen sollte versucht werden, die Reproduktionsrate rissfreier bzw. rissarmer KLN-Einkristalle durch Anwendung des „low gradient“-Czochralski-Verfahrens zu erhöhen. Gleichzeitig sollten Verbesserungen des Wachstumsverhaltens durch Zugabe von Dotierungselementen und Züchtung von KLN-KLT-Mischkristallen erreicht werden sowie die Eignung des TSSG-Verfahrens zur Einkristallzucht von KLN überprüft werden. Dem Problem der ferroelektrischen Phasenumwandlung und deren Einfluss auf die Rissbildung sollte hierbei besonderes Augenmerk geschenkt werden, wie auch der Beurteilung der kristallinen Qualität und chemischen Homogenität der Kristalle durch Anwendung geeigneter analytischer Verfahren.

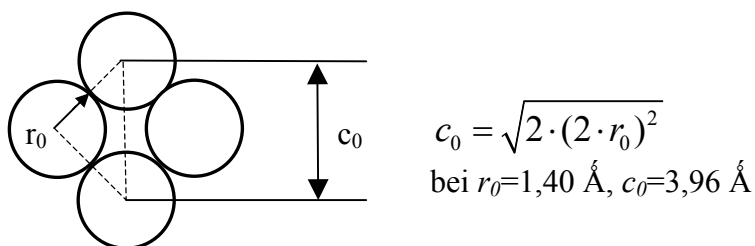
## 2 Strukturelle und kristallchemische Beschreibung der tetragonalen Wolframbronzen

Die nichtstöchiometrischen Verbindungen  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  wurden zum ersten Mal von Wöhler (1824) erwähnt. Magnéli (1949) stellte fest, dass die nichtstöchiometrischen Wolframate von Kalium  $\text{K}_x\text{W}_{10}\text{O}_{30}$  und Natrium  $\text{Na}_x\text{W}_{10}\text{O}_{30}$  eine Phase mit tetragonaler oder hexagonaler Symmetrie (abhängig von der Alkali-Metall-Konzentration) bilden, die metallischen Glanz besitzt. Diese Substanzen wurden dann entsprechend „tetragonale“ oder „hexagonale Wolframbronzen“ genannt. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass zahlreiche Verbindungen im Strukturtyp der tetragonalen Wolframbronzen TTB (TTB = *tetragonal tungsten bronze*) kristallisieren, obwohl sie in der Regel kein Wolfram enthalten.



**Abb. 2.1:** Grundschemata der Kristallstruktur tetragonaler Wolframbronzen: A1, A2 und C kennzeichnen drei verschiedene Lückentypen, die vollständig oder partiell mit Kationen aufgefüllt werden können.

Die Struktur wurde vollständig am Beispiel von  $\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{Nb}_5\text{O}_{5,78}$  (SBN) von Jamieson et al. (1968) gelöst. Es wurde festgestellt, dass die Kristallstruktur aus eckenverknüpften  $\text{BO}_6$ -Oktaedern (B = Oktaederbildner: z.B. Nb, Ta, W...) besteht und dass das Verhältnis Sauerstoff zu Zentralion  $\text{O/B}=3$  beträgt. Eine Elementarzelle enthält 10 Sauerstoffoktaeder.



**Abb. 2.2:** Zur Bestimmung des Parameters  $c_0$  der TTB-Elementarzelle.

Aus dem geometrischen Aufbau der Oktaedereinheit folgt, dass sich die Gitterkonstante  $c_0$  der Elementarzelle unmittelbar aus der Oktaederdiagonale ergibt und ca.  $3,96 \text{ \AA}$  beträgt. Da 10 Oktaedereinheiten die Elementarzelle aufbauen, berechnet sich die Konstante  $a_0$  nach der Formel  $a_0 = \sqrt{10} \cdot c_0$  und beträgt ca.  $12,52 \text{ \AA}$ .

Die Raumgruppe mit der höchstmöglichen Symmetrie von tetragonalen Wolframbronzen ist  $P4/mbm$ . In einigen Fällen tritt eine orthorhombische Verzerrung auf. Die Elementarzelle hat dann die Gitterkonstanten  $a' \sim b' \sim \sqrt{2}a$  (ebene Diagonale der tetragonalen Elementarzelle) und  $c' \sim c$ . Dabei wandelt sich die Raumgruppe zu  $Cm2m$  oder  $Cmm2$  um. Als ein Beispiel kann man Barium-Natrium-Niobat (BNN) nennen.

Die tetragonalen Wolframbronzen können mit der allgemeinen Formel  $(A1)_2(A2)_4C_4(B1)_2(B2)_8O_{30}$  beschrieben werden. Dabei sind A1-Lücken 12-fach koordiniert, A2-Lücken werden als 9-fach koordiniert betrachtet (in einigen Arbeiten wurden sie als 15-fach koordiniert betrachtet; die Differenz im Kation-Sauerstoff-Abstand für die ersten neun und weiteren sechs Sauerstoffatome beträgt 15 %). B1 und B2 sind oktaedrisch koordinierte Positionen und die C-Plätze befinden sich in Kanälen mit trigonalem Querschnitt und der Koordinationszahl 9. Mögliche Varianten der Besetzung von Kationenlücken werden in Tab. 2.2 gegeben.

Die Struktur der tetragonalen Wolframbronzen kann man auch als Verzerrung der Perovskit-Struktur (mit der  $ReO_3$ -Grundstruktur) darstellen. In bestimmter Art und Weise verbundene Sauerstoffoktaeder bilden drei Typen von Lücken, die von Kationen besetzt werden können.

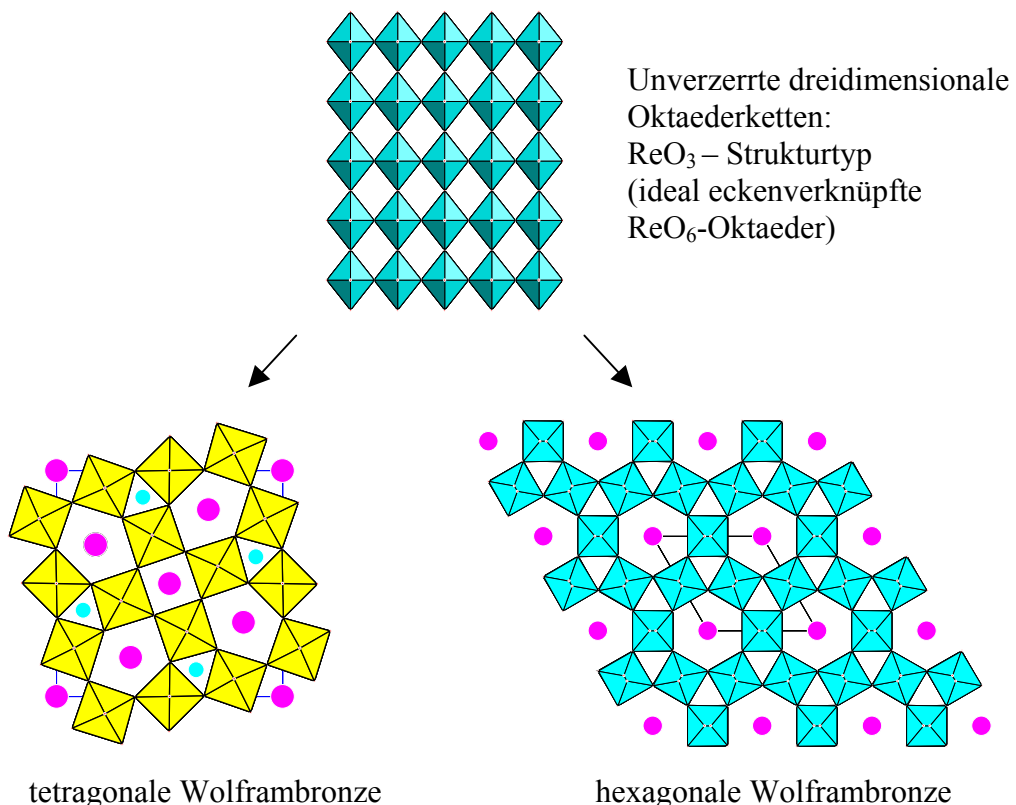


Abb. 2.3: Ableitung der Struktur der tetragonalen u. hexagonalen Wolframbronzen von der  $ReO_3$  / Perovskit-Struktur.

Die erste ferroelektrische Substanz mit TTB-Struktur war Bleiniobat  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  und wurde von Goodman (1953) untersucht. Ende der 60er Jahre wurde eine große Reihe von ferroelektrischen Substanzen mit der Struktur der tetragonalen Wolframbronzen synthetisiert. Die wichtigsten davon sind Strontium-Barium-Niobat  $(\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x})_5\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  (SBN), Barium-Natrium-Niobat  $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  (BNN) und Kalium-Lithium-Niobat  $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  (KLN). Die Kristallstruktur von KLN wurde erstmals von Abrahams (1971) gelöst. Die Raumgruppe bei Raumtemperatur ist  $P4bm$  (Nr. 100), die Gitterparameter betragen  $a = 12,5764(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 4,0149(1) \text{ \AA}$  für einen Kristall der Zusammensetzung  $\text{K}_{5,7}\text{Li}_{4,07}\text{Nb}_{10,23}\text{O}_{30}$ . Scott et al. (1970) stellte fest, dass die Gitterparameter von der chemischen Zusammensetzung der Einkristalle abhängig sind.

Der Übergang von der paraelektrischen zur ferroelektrischen KLN-Phase ist verknüpft mit einer Änderung der Raumgruppe von  $P4/mbm$  nach  $P4bm$ . Dabei verschieben sich die Niob-Kationen aus ihrer Position in der Mitte der Oktaeder, woraus eine spontane Polarisation resultiert. Die Verschiebung der Nb-Atome beträgt  $0,167 \text{ \AA}$  und  $0,160 \text{ \AA}$ : Das entspricht der Verschiebung in  $\text{KNbO}_3$  ( $0,160 \text{ \AA}$ ) und ist wesentlich größer als in SBN:75 ( $0,106$  und  $0,048 \text{ \AA}$ ).

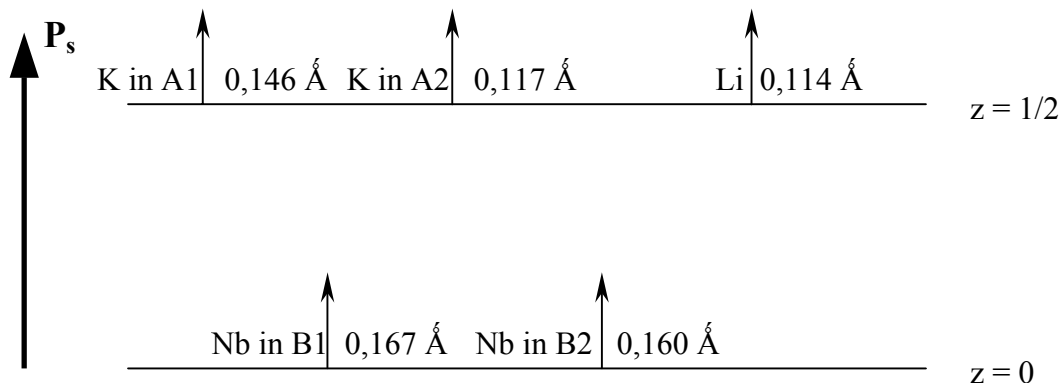


Abb. 2.4: Kationenverschiebung aus der Sauerstoff-Schicht und dadurch induzierte spontane Polarisation (nach Abrahams, 1971).

In den meisten Verbindungen vom Strukturtyp der TTB sind die Kationenlücken A und C nur teilweise besetzt. Bach und Liebertz (1977) haben die Klassifikation der TTB nach der Zahl der Besetzungsfaktoren der Kationenplätze vorgeschlagen:

- „offene“ TTB: die Kationenlücken A1 und A2 sind teilweise besetzt, die Kationenlücken C sind frei;
- „teilgeschlossene“ TTB: die Kationenlücken A1 und A2 sind vollständig besetzt und die C-Lücken sind frei;
- „geschlossene“ TTB: alle Kationenpositionen A1, A2 und C sind besetzt.

Diese Klassifikation zusammen mit typischen Vertretern ist in Tabelle 2.1 wiedergegeben



	Offene TTB	Teilgeschlossene TTB	Geschlossene TTB
A1+A2	< 2+4	2+4	2+4
C	0	0	4
	→ <b>SBN</b> $(\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x})_5\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ $0,20 \leq x \leq 0,80$  → <b>CBN</b> $(\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x})_5\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ $0,20 \leq x \leq 0,40$	→ <b>BNN</b> $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$	→ <b>KLN</b> $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$

**Tabelle 2.1: Klassifikation der tetragonalen Wolframbronzen.**

Im Falle von KLN ist in Tabelle 2.1 nur die Idealformel von KLN angegeben. Abrahams (1971) hat bei der Lösung der Struktur von KLN folgende Besetzungsfaktoren gefunden: 87% K und 13 % Li in A1-Lücken, 99% K und 1% Li in A2-Lücken und 94% Li und 6% Nb in C-Lücken. Es ist offensichtlich, dass die Präsenz von Nb-Kationen in C-Plätzen zu einer Störung der Ladungsbilanz führen muss. Als Mechanismus zum Ladungsausgleich ist Leerstellenbildung anzunehmen, was auch durch das isotype Kaliumniobat  $\text{K}_6\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$  (Becker, 2000) bestätigt wird. In dieser Verbindung besetzen Nb-Atome immerhin 1/5 der C-Plätze.

Kalium-Lithium-Niobat (KLN) sowie Mischkristalle von Typ Kalium-Lithium-Tantalat-Niobat (KLTN) (im Konzentrationsbereich von 0 bis ca. 20 mol %  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) sind die einzigen bekannten ferroelektrischen Verbindungen in der Gruppe der geschlossenen TTB.

Die systematische Untersuchung und chemische Variationen im Strukturtyp der TTB wurden in den Arbeiten von Ravez (1976), Bach und Liebertz (1977) und Zellmer et al. (1988) vorgenommen. Die möglichen Besetzungen der verschiedenen Positionen sind in der Tabelle 2.2 angegeben.

Position	Elemente in den Kationenlücken
A1 (K.Z.=12)	$\text{M}^+$ (Na, <b>K</b> , Ag) $\text{M}^{2+}$ (Ca, Sr, Ba, Cd, Eu, Pb) $\text{M}^{3+}$ (Y, La-Yb, Bi)
A2 (K.Z.=9 oder 15)	$\text{M}^+$ (Na, <b>K</b> , Rb, Tl, Ag) $\text{M}^{2+}$ (Ca, Sr, Ba, Eu, Pb) $\text{M}^{3+}$ (Y, La-Yb, Bi)
C (K.Z.=9)	$\text{M}^+$ ( <b>Li</b> , Na) $\text{M}^{2+}$ (Mg, Ni, Cu)
B (K.Z.=6)	$\text{M}^+$ (Li) $\text{M}^{2+}$ (Mg, V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) $\text{M}^{3+}$ (V, Mn, Fe) $\text{M}^{4+}$ (Ti, Zr, Sn, Nb) $\text{M}^{5+}$ (V, <b>Nb</b> , Ta, W) $\text{M}^{6+}$ (Mo, W)

**Tabelle 2.2: Variationen der chemischen Zusammensetzung in tetragonalen Wolframbronzen.**

### 3 Die Phasenbeziehungen im Stoffsystem $K_2O-Li_2O-Nb_2O_5$

Für die Züchtung von Einkristallen des Kalium-Lithium-Niobates ist die genaue Kenntnis der Phasenbeziehungen im ternären Stoffsystem  $K_2O - Li_2O - Nb_2O_5$  notwendig. Ikeda (1970) und Scott et al. (1970) haben schon früh eine Untersuchung des ternären Stoffsystems  $K_2O - Li_2O - Nb_2O_5$  im Bereich 40-70 mol %  $Nb_2O_5$  und 20-40 mol %  $K_2O$  durchgeführt. Hauptschlussfolgerungen aus diesen Untersuchungen waren:

1. KLN existiert sowohl in einer paraelektrischen wie auch ferroelektrischen Modifikation.
2. Eine „ideale“, stöchiometrische KLN-Phase vom Typ  $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$  ist thermodynamisch nicht stabil.

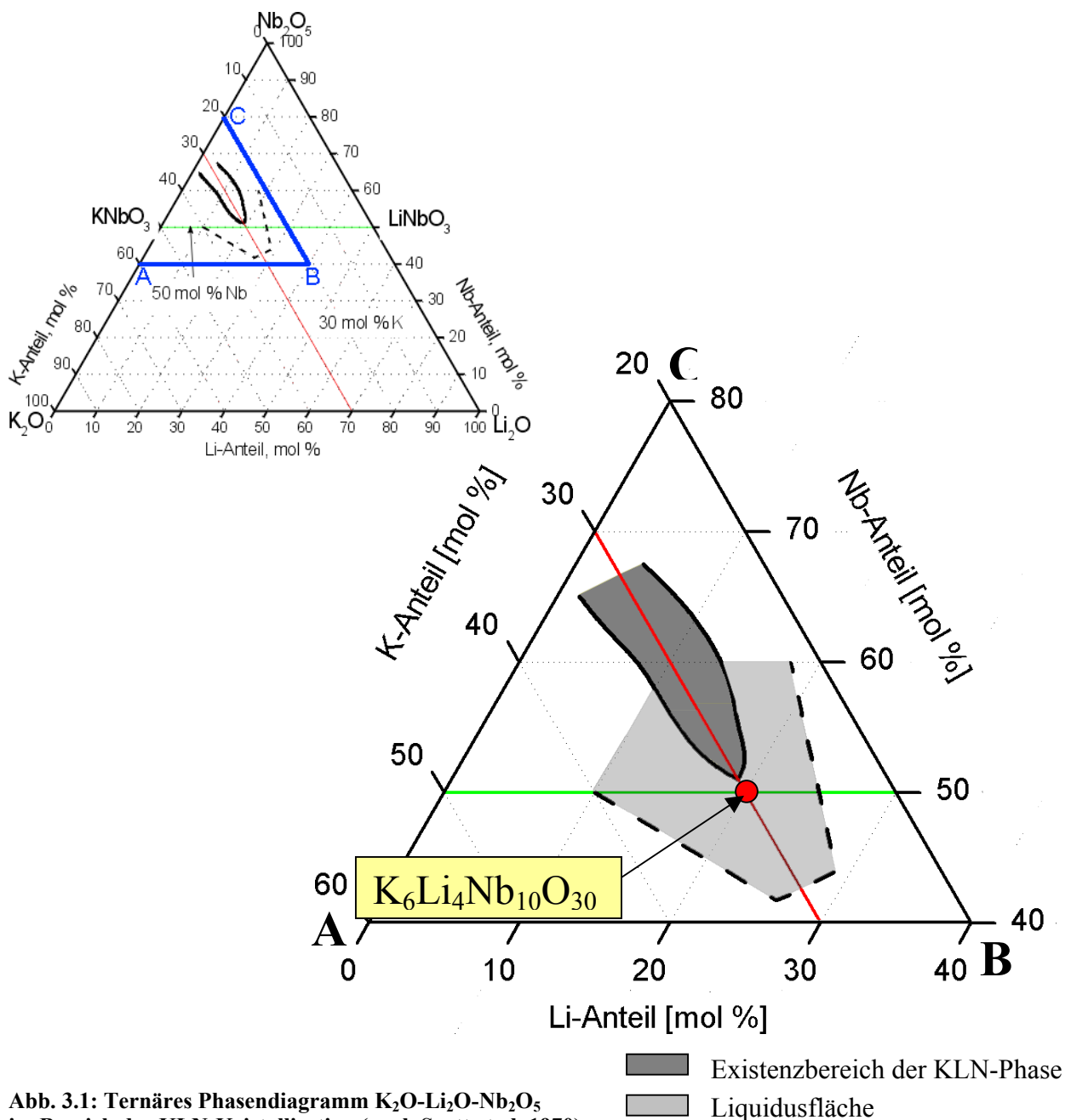
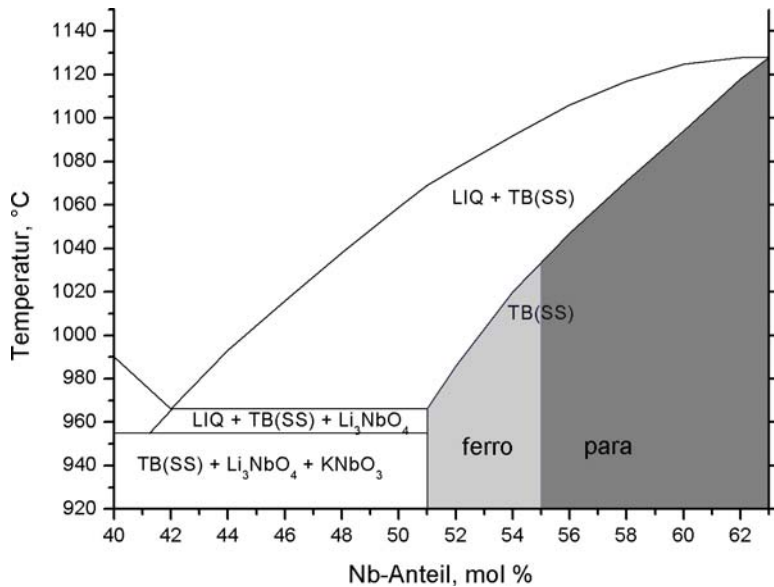


Abb. 3.1: Ternäres Phasendiagramm  $K_2O-Li_2O-Nb_2O_5$  im Bereich der KLN-Kristallisation (nach Scott et al, 1970)  
 oben – das gesamte Stoffsystem  $K_2O-Li_2O-Nb_2O_5$ ;  
 unten – ein Ausschnitt, der im oberen Diagramm mit einem Dreieck „A-B-C“ markiert ist.

### 3.1 Das Phasendiagramm $K_2O-Li_2O-Nb_2O_5$ nach Scott et al. (1970)

In der Arbeit von Scott et al. (1970) wurde der Existenzbereich der KLN-Phase und der dazugehörige Bereich der Liquidusfläche eingegrenzt.

Der Stabilitätsbereich von KLN erstreckt sich entlang der 30 %  $K_2O$ -Isoplethe im Bereich von ca. 51 mol % bis 68 mol %  $Nb_2O_5$  und hat eine maximale Breite von 6 mol %  $K_2O$ . Die Zusammensetzung  $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$  liegt außerhalb dieses Existenzbereiches, d.h. die Phase mit der „idealen“ Kationenverteilung ist nicht stabil. Die feste Lösung  $K_{6-x-y}Li_{4+x}Nb_{10+y}O_{30}$



**Abb. 3.2: 30 mol % K-Schnitt im ternären Diagramm  $K_2O-Li_2O-Nb_2O_5$  (nach Scott (1970), TB(SS) = tetragonale Bronze-Mischkristall.**

existiert nur mit einem Nb-Anteil größer als ca. 51 mol %.

Die Zusammensetzung des einzigen ternären Eutektikums wurde zu 32 mol %  $K_2O$  – 26,3 mol %  $Li_2O$  – 41,7 mol %  $Nb_2O_5$  (955 °C) bestimmt. Die Lage des peritektischen Punktes KLN –  $LiNbO_3$  –  $Li_3NbO_4$  (975 °C) wurde nicht genau festgelegt.

Die 30 mol %  $K_2O$ -Isoplethe (Abb. 3.2) durchzieht die Mitte des KLN-Existenzbereiches und ist ein Hauptschnitt des KLN-Phasenkomplexes.

Scott et al. (1970) konnten als erster zeigen, dass die Verbindung KLN nicht-stöchiometrischer Natur ist.

Erste Korrelationen zwischen

den im Gleichgewicht stehenden Konzentrationen des flüssigen und festen Zustandes konnten für die 30 mol %  $K_2O$  - Isoplethe ermittelt werden. Demnach stehen Schmelzen im Konzentrationsbereich von ca. 43 bis 48 mol % Nb im Gleichgewicht mit ferroelektrischen KLN-Phasen, deren Nb-Konzentrationen zwischen ca. 51-55 mol % schwanken.

Aus Schmelzen mit einem Nb-Anteil von größer 48 mol % kristallisieren paraelektrische KLN-Phasen aus, welche schließlich bei einer Konzentration von 63 mol % Nb in eine kongruent schmelzende Phase übergehen, deren Zusammensetzung nicht gesichert ist.

Die Abgrenzung zwischen der para- und ferroelektrische KLN-Modifikation wurde in Scotts Arbeit mit Hilfe von SHG-Tests ermittelt.

Zum Verständnis von Abb. 3.2 muss gesagt werden, dass die Curie-Temperatur des paraferroelektrischen Phasenübergangs bei ca. 500 °C liegt, KLN also oberhalb dieser Temperatur über den gesamten Konzentrationsbereich in der paraelektrischen Form vorliegt. Die in das Phasendiagramm (Abb. 3.2) eingetragenen farbigen Felder dienen daher nur der Bezeichnung des Existenzbereiches in Abhängigkeit von der Konzentration und sind kein Bestandteil des Phasendiagramms.

Weitere Untersuchungen mit Proben abweichend von 30 mol %  $K_2O$  führten zur Eingrenzung der mit KLN im Gleichgewicht stehenden flüssigen Zusammensetzungen. Dieser Bereich ist in Abb. 3.1 mit unterbrochenen Linien markiert.

Die Arbeiten von Scott et al. und nicht zuletzt aber auch die Ergebnisse vieler Kristallzüchtungsexperimente (s. Tabelle 4.1), weisen darauf hin, dass in weiten Bereichen des Stoffsystems bislang keine exakten Korrelationen zwischen flüssigen und festen Zusammensetzungen festgestellt werden konnten. Züchtungsexperimente aus gleichen

Ausgangszusammensetzungen lieferten Kristalle unterschiedlicher Zusammensetzungen, so dass bezüglich der Klärung der Phasenrelationen in betreffenden Konzentrationsbereichen des Stoffsystems  $K_2O-Li_2O-Nb_2O_5$  noch offene Fragen zur Klärung anstehen.

### 3.2 Phasenanalytische Untersuchungen im Stoffsystem $K_2O-Li_2O-Nb_2O_5$

Die eigenen phasenanalytischen Untersuchungen beinhalteten zwei Hauptziele:

1. Untersuchung von Teilen des Schnittes  $LiNbO_3-KNbO_3$  (50 mol %  $Nb_2O_5$ ), insbesondere in der Nähe der nominellen Stöchiometrie von KLN zum Studium des genauen Verlaufs der Phasengrenzen.
2. Untersuchung des 30 mol %- $K_2O$ -Schnittes, um unter den gegebenen Bedingungen möglichst genaue Konzentrationsangaben für die Ausgangszusammensetzungen der Einkristallzüchtung zu erhalten.

#### Probenpräparation

Die berechneten und eingewogenen Stoffmengen wurden in Platintiegeln einem mehrstufigen Sinterprozess unterworfen (Temperatur: max. 940 °C, Gesamtzeit 48 Stunden) und mehrmals zwecks besserer Durchmischung mechanisch homogenisiert. Als Ausgangssubstanzen wurden benutzt: Kaliumcarbonat (Fa. Aldrich, Reinheitsgrad 99,99 %), Lithiumcarbonat (Fa. Aldrich, Reinheitsgrad 99,99 %) und Nioboxid (Fa. Starck, Reinheitsgrad 99,99%).

Die Phasenanalyse erfolgte anhand der klassischen Methoden der Differential-Thermoanalyse (DTA) und der Röntgenpulverdiffraktometrie.

#### Differential-Thermoanalyse (DTA)

Die Differential-Thermoanalyse ist eine Meßmethode zur Registrierung von auftretenden Wärmeumsätzen (Wärmetönungen) bei chemischen und physikalischen Reaktionen.

Das Messverfahren beruht auf dem thermischen Vergleich einer Probensubstanz mit einer inerten Vergleichssubstanz. Hierbei wird die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenzsubstanz während eines linearen Temperaturprogramms aufgezeichnet. Im Falle einer auftretenden Wärmetönung wird diese als Temperaturdifferenz wahrgenommen und als Peak in einer Kurve  $\Delta T = f(t)$  aufgezeichnet.

Die DTA eignet sich vorzüglich zur Bestimmung von Reaktionstemperaturen, die mit Hilfe eines *onset* festgelegt werden.

DTA-Kurven beinhalten neben den Reaktionstemperaturen Informationen über die Art der Reaktionen, die aus den Peakformen und- größen geschlussfolgert werden können. Letzteres stößt jedoch an seine Grenzen, sobald komplexe, z. B. sich überlappende Peakformationen auftreten.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden an einer Anlage der Firma Perkin Elmer ausgeführt. Als Referenzsubstanz wurde Aluminiumoxid verwendet. Die Tiegel waren aus Platin, welche während der Messung mit Argon umspült wurden. Es wurden nur Aufheizkurven aufgenommen und interpretiert.

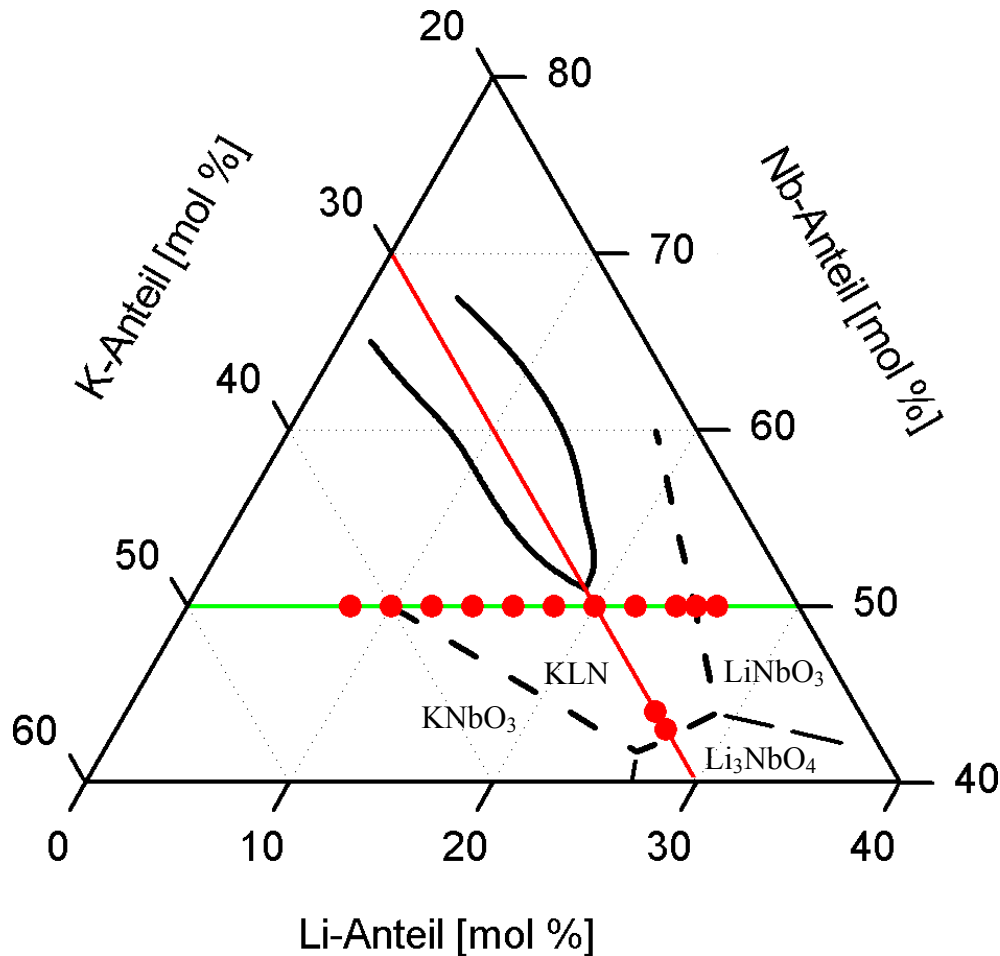


Abb. 3.3: Lage der DTA-Messpunkte mit eingetragenem Phasenbestand.

### Ergebnisse der DTA-Analyse

Die in dieser Arbeit durchgeführten DTA-Analysen wurden auf den beiden wichtigen Schnitten 50 mol %  $Nb_2O_5$  (Verbindungsline  $KNbO_3$  –  $LiNbO_3$ ) und 30 mol %  $K_2O$  durchgeführt. Die entsprechenden Punkte sind in Abb. 3.3 und 3.6 eingetragen. Die 50 mol %  $Nb_2O_5$ -Isoplethe wurde im Bereich von 24 bis 42 mol %  $K_2O$  mit einer Schrittweite von 2 mol % untersucht.

Die Ergebnisse der DTA-Analyse können in drei DTA-Kurventypen (Abb. 3.4, Typ 1-3) unterteilt werden.

1. In Proben mit einem  $K_2O$ -Anteil von 34 bis 42 mol % (Typ 1) sind zwei deutliche thermische Effekte zu beobachten. Der erste Peak ist der eutektischen Reaktion bei ca.  $930^\circ C$  zuzuordnen, deren Zusammensetzung  $K_6Li_4Nb_{10}O_{30} + KNbO_3$  ist, der zweite Peak dem Aufschmelzen der Probe.

2. In Proben mit einem  $K_2O$ -Anteil von 32 und 30 mol %  $K_2O$  (Typ 2) (auch für die Proben auf der 30 mol %  $K_2O$ -Isoplethe) besteht eine Abweichung durch das Auftreten eines zusätzlichen schwachen Peaks, der teilweise mit dem eutektischen Peak überlappt. Aufgrund der diffraktometrischen Phasenanalyse kann dieser thermische Effekt einem Schmelzen der Verbindung  $Li_3NbO_4$  zugeordnet werden.

3. In Proben mit einem  $K_2O$ -Anteil von 24 bis 28 mol % (Typ 3) ist nur ein thermischer Effekt bei der deutlich höheren Temperatur von  $1040^\circ C$  zu beobachten und ist der

eutektischen Reaktion  $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}-LiNbO_3$  –Schmelze zuzuordnen. Die resultierenden thermischen Effekte sind in Abb. 3.5 eingetragen.

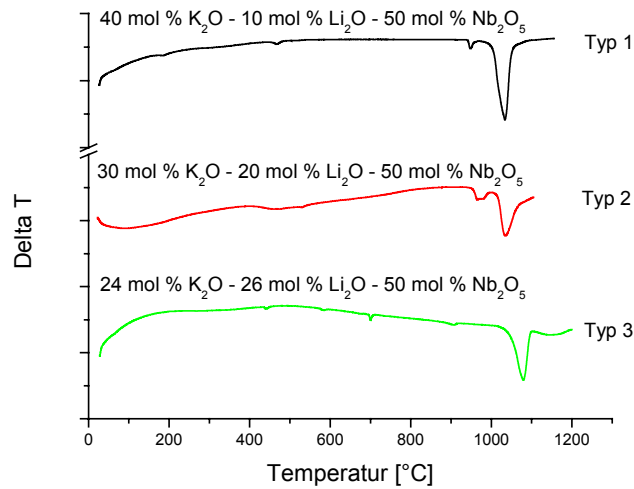


Abb. 3.4: DTA-Kurventypen von durchgeführten DTA-Untersuchungen.

Zusätzlich wurden zwei Proben auf dem 30 mol %  $K_2O$ -Schnitt mit den Zusammensetzungen 30-27-43 und 30-26-44 (K-Li-Nb) (Abb. 3.6) untersucht, um eigene Ergebnisse mit Scotts Angaben zu vergleichen.

Hier treten bezüglich der Liquidustemperaturen starke Unterschiede auf, was zu einer geringeren Steigung der Liquiduslinie führen würde.

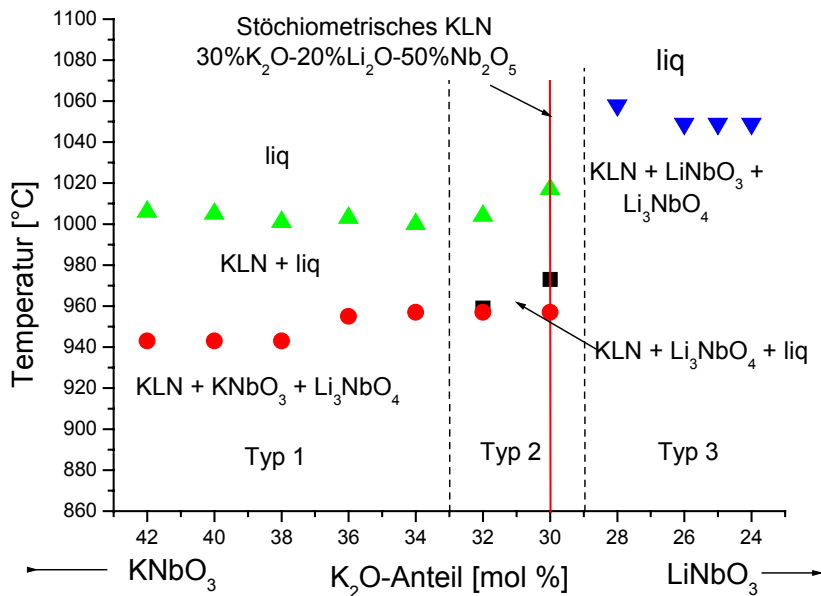


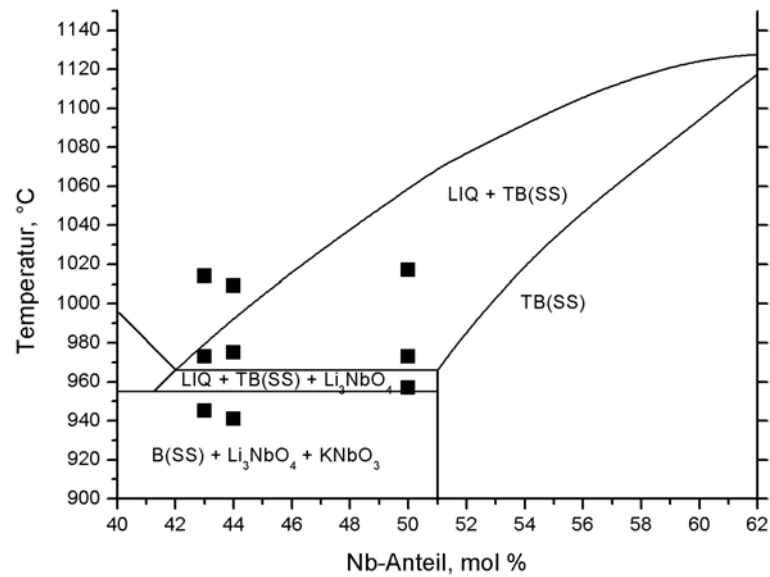
Abb. 3.5: 50 mol %  $Nb_2O_5$ -Schnitt des ternären Phasendiagramms  $K_2O-Li_2O-Nb_2O_5$

Erläuterungen zu den Zeichen:

Kreise: Eutektische Reaktionen

Dreiecke: Liquidustemperaturen

Quadrate:  $Li_3NbO_4$ -Schmelzen.



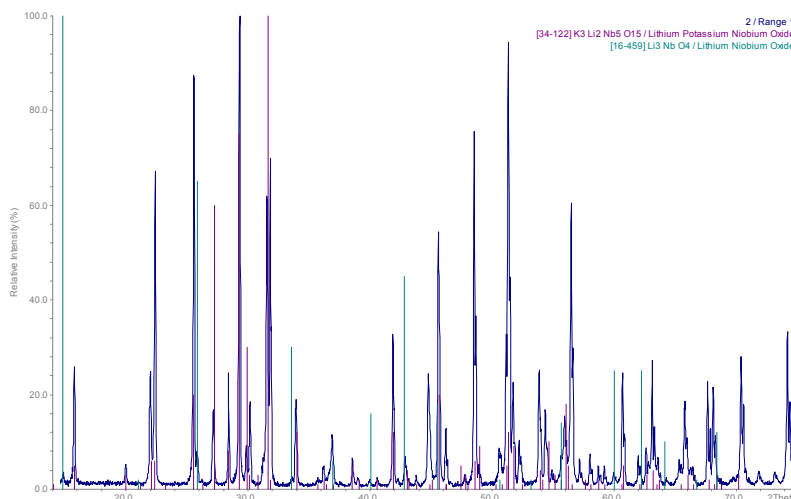
**Abb. 3.6:** 30 mol %  $K_2O$ -Schnitt des ternären Phasendiagramms  $K_2O-Li_2O-Nb_2O_5$  (nach Scott et al, 1970) mit ermittelten Temperaturen aus Daten der DTA-Analyse.

### Röntgendiffraktometrische Ergebnisse

Für die genaue Bestimmung der Phasenzusammensetzung der gesinterten Proben wurde eine Reihe röntgendiffraktometrischer Untersuchungen durchgeführt.

Das Messgerät „Philips“ PW1800 wurde für die Messungen benutzt (Cu  $K_\alpha$ -Anode mit der Wellenlänge 1,54060 Å) Die Messungen wurden im Winkelbereich  $2\theta$  von 15 bis  $75^\circ$  mit einer Geschwindigkeit von  $1,2^\circ / \text{min}$  durchgeführt. Für die Bearbeitung der Diffraktogramme wurde das Programm „STOE WinXPow“ Version 1.01 benutzt.

Die Identifikation der anwesenden Phasen wurde durch den Vergleich der Diffraktogramme mit den Pulverdaten der individuellen Phasen aus der Datenbank JCPDS durchgeführt. Im Verfahren mitgerechnete Phasen waren KLN (JCPDS card No. 34-122),  $KNbO_3$  (JCPDS card No. 32-822),  $LiNbO_3$  (JCPDS card No. 20-631) und  $Li_3NbO_4$  (JCPDS card No. 16-459).



**Abb. 3.7:**  
Das Röntgendiffraktogramm einer gesinterten Probe der Zusammensetzung 30 mol %  $K_2O$  – 20 mol %  $Li_2O$  – 50 mol %  $Nb_2O_5$  mit den eingetragenen JCPDS-Daten von  $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$  und  $KNbO_3$ .  
Magenta:  $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$   
Blau:  $KNbO_3$ .

Es wurde eine klare Abhängigkeit zwischen der Form von DTA-Kurve und Phasenzusammensetzung der gesinterten Probe festgestellt.

Die folgenden Phasenzusammensetzungen wurden in untersuchenden Proben festgestellt:

1. Proben mit der  $K_2O$ -Anteil von 42 bis 32 mol % enthalten die Phasen  $K_6Li_4Nb_{10}O_{30} + KNbO_3$ )
2. Proben mit 30 mol %  $K_2O$  enthalten die Phasen  $K_6Li_4Nb_{10}O_{30} + Li_3NbO_4$

Man kann nicht ausschließen, dass in allen Proben auf der 50 mol %  $Nb_2O_5$  – Isoplethe geringe Menge von  $Li_3NbO_4$  enthalten sind, die röntgenographisch nicht nachgewiesen werden können.

### 3.3 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Hinsichtlich der Ausgangsfragen ergab sich nach abgeschlossener Untersuchung der Phasenbeziehungen folgendes Bild:

#### **Schnitt $LiNbO_3-KNbO_3$ (50 mol % $Nb_2O_5$ ):**

1. Kalium-Lithium-Niobat konnte als singuläre Phase weder im Punkt der „idealen“ Zusammensetzung noch auf anderen Positionen entlang der 50 mol % - Isoplethe detektiert werden.
2. Die Begrenzung des Liquidusfeldes im Bereich der kaliumreichen Schmelzzusammensetzungen ( $K_2O$ -Anteil größer 30 mol %) konnte nicht mit Sicherheit festgelegt werden.

Insofern konnten keine wesentlichen neuen Erkenntnisse gegenüber Scotts Arbeiten gewonnen werden.

#### **30-mol%- $K_2O$ -Schnitt**

Alle entlang des Schnittes gelegten Messpunkte zeigen bezüglich der Liquidustemperaturen eine Abweichung von 20-50°C nach unten auf, was zu einer Neuinterpretation des Phasendiagramms Anlass gäbe. Hierfür liegen aber zu wenige Messpunkte vor.



## 4 Einkristallzüchtung

### 4.1 Ausgangssituation und Vorüberlegungen

#### Wahl des Arbeitspunktes

Das Phasendiagramm  $K_2O-Li_2O-Nb_2O_5$ , in dem die nichtstöchiometrische KLN-Phase beheimatet ist, weist bereits auf die besonderen Bedingungen, denen eine Einkristallzüchtung dieser Substanz unterworfen sein würde, hin. Wie Scott (s. Kap. 3.1) bereits aufzeigte und eigene Untersuchungen bestätigten, ist eine Verbindung der nominellen Stöchiometrie  $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$  thermodynamisch nicht stabil. Die Einkristallzüchtung von KLN muss daher aus einer nichtstöchiometrischen Schmelzlösung des arteigenen Systems durchgeführt werden. Wie die 30 mol %  $K_2O$ -Isoplethe des Phasendiagramms (Abb. 4.1) ausweist, liegt der Nb-Gehalt ferroelektrischer KLN-Kristalle im Bereich von ca. 51-55 mol %.

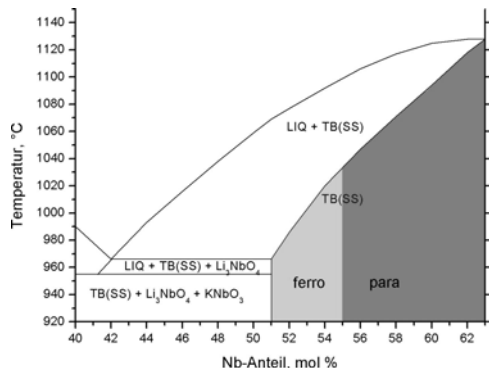


Abb. 4.1: 30 mol%  $K_2O$ -Isoplethe.

Die im Gleichgewicht damit stehenden Nb-Schmelzkonzentrationen entsprechen ca. 44-48 mol %. Tabelle 4.1 ist zu entnehmen, dass die in früheren Züchtungsversuchen von anderen Autoren verwendeten Schmelzzusammensetzungen einen erheblichen Konzentrationsbereich überstreichen:  $Nb_2O_5$  45-50 mol %,  $Li_2O$  17-22 mol %,  $K_2O$  30-35 mol %. Das der Kristallzüchtung vorausgegangene Studium der Literatur hatte allerdings keinen Anhaltspunkt für einen besonders geeigneten Arbeitspunkt erbracht.

Für die Wahl des eigenen Arbeitspunktes konnte daher kein anderes Kriterium dienen als die dem Phasendiagramm zu entnehmende Aufspaltung zwischen flüssiger und fester Phase. Diese wird mit abnehmendem Nb-Gehalt größer, was bedeutet, dass mögliche Probleme, beruhend auf chemischer Segregation der Komponenten mit abnehmendem Gehalt an Nb, zunehmen würden. Die Schmelzzusammensetzungen sollten daher einen Wert von 45 mol % Nb nicht unterschreiten. Bezüglich der Komponenten  $K_2O$  und  $Li_2O$  konnte nur schlecht vorhergesagt werden, wie die Beziehungen zwischen fester und flüssiger Phase gestaltet sein würden. Auch hierzu konnte aus der Literatur kein systematischer Zusammenhang entnommen werden. Verschiedene Autoren, die aus vergleichbaren Schmelzzusammensetzungen und mit den gleichen Verfahren Einkristalle von KLN gezüchtet hatten, erhielten unterschiedliche Zusammensetzungen der festen Phase, so dass von klaren Liquidus-Solidus-Beziehungen nicht ausgegangen werden konnte.

#### Wahl und Orientierung des Keimmaterials

Hinsichtlich der Wahl des Keimmaterials wurden in Ermangelung arteigener Keime SBN-Keime der Orientierung [110] gefertigt, um hiermit erste Vorversuche (s. Tab. 4.2) durchzuführen. Die Eignung von SBN als isotopes Keimmaterial musste allerdings nach kurzer Zeit in Zweifel gezogen werden, da selbst die Züchtung von paraelektrischen KLN-Kristallen, die gemeinhin als besser züchtbar gelten als ferroelektrische KLN-Kristalle, mit diesen Keimen gänzlich misslang. Über die Ursachen kann nur spekuliert werden. Möglicherweise ist ein großer Unterschied in der Wärmeleitfähigkeit beider tetragonalen Bronzen maßgeblich für das Mißlingen verantwortlich. Die Orientierung des Keimmaterials jedoch ist klar vorgegeben. Sämtliche Ergebnisse vorhergehender Züchtungsgänge weisen [110] gegenüber [001] als die vorzuziehende Züchtungsrichtung aus.

## **Wahl der Züchtungsverfahren, Tiegelmaterial**

Wie aus Tabelle 4.1 ersichtlich ist, welche die wichtigsten bislang angewendeten Verfahren beinhaltet, liegt das Schwergewicht der bislang auf die Einkristallzüchtung von KLN angewendeten Methoden auf Seiten des Czochralski-Verfahrens (Cz), gefolgt von der Kyropoulos-Technik bzw. dem TSSG –Verfahren.

Beide Verfahren (Czochralski- und TSSG-Methode) standen dieser Arbeit von Beginn an zur Verfügung, wobei sich die Züchtung auf den Einsatz des Czochralski-Verfahrens konzentrieren sollte. Eine Neuerung gegenüber den in der Literatur beschriebenen Vorgehensweisen sollte darin bestehen, die Czochralski-Einkristallzüchtung von KLN mit niedrigen axialen Temperaturgradienten durchzuführen, da die naturgemäß steilen axialen Temperaturgradienten des Cz-Verfahrens nach allgemeiner Erfahrung zum Aufbau von mechanischen Spannungen in den Kristallen beitragen können. Insbesondere im Falle der komplexen KLN-Problematik wurde es von Anfang an für wichtig gehalten, den Einfluss steiler Temperaturgradienten weitestgehend zu minimieren, um die Ursachen der verbleibenden Probleme besser analysieren zu können. Zur Herabsetzung des steilen axialen Temperaturgradienten wurde daher eine spezielle Induktionsspule konstruiert, die in Kap. 4.2.1 näher beschrieben wird. Gleichzeitig wurden die Einblickschlitze der thermischen Isolationseinheiten mit transparenten Saphirfenstern versehen.

Als besonderes Problem in der Startphase muss angegeben werden, dass die für den Züchtungsgang vorgesehenen neuwertigen Tiegel aus Pt/Au 95/5 DPH (dispersionsgehärtet) den Anforderungen nicht standhielten, sondern bereits in der Phase der Vorversuche nach Standzeiten von weniger als 100 Stunden bei einer Temperatur von ca. 1000°C undicht wurden. Versuche mit einem Tiegel aus reinem Platin zeigten ähnliche Ergebnisse. Metallographische Untersuchungen der Herstellerfirma konnten keine Gefügemängel feststellen, so dass die Ursache in den Korrosionseigenschaften der Alkali-Niobat-Schmelzen zu suchen ist. Das ganze Tiegelprogramm wurde nach Vorversuchen auf dispersionsgehärtete Platintiegel - Pt DPH umgestellt, die dem chemischen Angriff der Schmelzen erfolgreich widerstanden.

## **4.2 Grundzüge der angewendeten Kristallzüchtungsverfahren**

### **4.2.1 Das Czochralski-Verfahren**

Bei dem Czochralski Verfahren handelt es sich um das wichtigste Kristallzüchtungsverfahren zur Herstellung stabförmiger Kristalle aus der Schmelze. Auf Details (s.u.) sei hier nicht eingegangen, jedoch auf die wichtigsten Grundzüge des Verfahrens:

Das Czochralski-Verfahren stellt ein Dreh-Zieh-Verfahren zur Züchtung stabförmiger Kristalle aus der Schmelze dar, wobei sich im Zusammenwirken einer direkten i.d.R. induktiven Tiegelbeheizung mit einer wassergekühlten Ziehwellen steile Temperaturgradienten ( $> 50 \text{ K/cm}$ ) einstellen. Hieraus resultierend erfolgt die Durchmischung der Schmelze sowie der Stofftransport im natürlichen und erzwungenen Konvektionsregime. Das Czochralski-Verfahren stellt daher für kongruent schmelzende oxidische Verbindungen mit hohen Schmelzpunkten (z.B. YAG, Korund) und mit hohen Kristallisationsraten das Verfahren der Wahl dar. Der hohe technische Entwicklungsstand jedoch verleiht dem Verfahren eine große Variabilität, so dass es auch auf anderen Gebieten erfolgreich zur Züchtung von Verbindungen aus Schmelzlösungen und hochviskosen Schmelzen eingesetzt werden kann. Hierzu werden allerdings einige Modifikationen von wichtigen Parametern notwendig:

1. Reduktion der typischen Ziehgeschwindigkeiten (1-5mm/h) auf 0,15 - 0,25mm/h.
2. Einsatz beschleunigter Tiegelrotation (ACRT - accelerated crucible rotation technique).
3. Einsatz von aktiven Nachheizern zur Reduzierung des axialen Temperaturgradienten.

Gekoppelt mit der grundsätzlichen Eignung des Verfahren auf dem Gebiet der Schmelzlösungszüchtung ist der unschätzbare Vorteil der Möglichkeit, den Züchtungsvorgang direkt beobachten zu können. Das kommt als entscheidendes Argument hinzu, dieses Verfahren zur Züchtung von oxidischen Verbindungen aus Schmelzlösungen einzusetzen.

### **Beschreibung der Züchtungsapparatur**

Für die Durchführung der Kristallzüchtungsexperimente wurde eine Czochralski-Kristallzüchtungsapparatur „Czochralski Oxipuller 05-03“ der Fa. Cyberstar benutzt. Der Oxipuller ist mit einem ADC-System (automatic diameter control system) (s. Abb. 4.2, o. l.) ausgestattet. Es handelt sich hierbei um ein computergesteuertes Kontrollsystem zur Bestimmung des Kristalldurchmessers auf der Basis von Kristallwägung, welches unter optimierten Bedingungen die Konstanz des Kristalldurchmessers im Zylinderteil garantiert. Auch ist es möglich, durch geschickte Vorgaben das System zur Modellierung des „Halses“ und der „Schulter“ des Einkristalls zu benutzen. Nachfolgend sind die wichtigsten Leistungsparameter der Züchtungsanlage angeführt:

1. Digital gesteuerte Kristalltranslation, Auflösung: 0,01mm/h
2. Digital gesteuerte beschleunigte Kristallrotation
3. Digital gesteuerte beschleunigte Tiegelrotation (ACRT-accelerated crucible rotation technique)
4. 20kW Generatorleistung
5. Induktorgröße bis 240mm Durchmesser
6. Ungekühlte Ziehstange
7. ADC-System auf der Basis von Kristallwägung; Wägebereich: 6200g, Ablesbarkeit 0,001g

### **Modifikationen durch einen aktiven Nachheizer**

Wie bereits in Kap. 4.1 erwähnt wurde, ist die Einkristallzüchtung von KLN unter flachen Temperaturgradienten notwendig. Die Einstellung flacher Temperaturgradienten kann nur durch einen „aktiven“ Nachheizer erreicht werden. Es wurde daher eine geeignet dimensionierte zweiteilige Induktionsspule (s. Abb. 4.2, u. l.) konzipiert und angeschafft. Bei der Spule handelt es sich um eine Anfertigung der Firma Steremat (Berlin).

Als passives Element des Nachheizers stehen mit Sichtschlitz versehene Platinzylinder (s. Abb. 4.2, u. r.), die auf die verwendeten Tiegelgrößen angepasst sind, zur Verfügung. Die Höhe des jeweiligen Zylinders beträgt je nach Tiegelgröße 100-120 mm. Durch die direkte

Beheizung des Zylinders durch den oberen Teil der Induktionsspule wird erfahrungsgemäß eine Reduzierung des axialen Temperaturgradienten auf ca. 10-20 K/cm erreicht.

#### 4.2.2 Das TSSG-Verfahren

Die durch die Widerstandsbeheizung bedingten flachen thermischen Gradienten ( $< 3$  K/cm) erlauben im Falle dieser Züchtungsmethode gleichgewichtsnahes Wachstum. Es bestehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten, Kristalle zu entwickeln: 1. Durch Hineinwachsen in das Schmelzvolumen unter Anwendung keiner oder nur sehr geringer Translationsraten. 2. Das Ziehen von Kristallen mit geringen bis sehr geringen Translationsraten. Diese Vorgehensweise kommt in der Flächenentwicklung der Kristalle zum Ausdruck. Typische Translationsraten betragen 0,1-1mm/d. Durch einen geeigneten Ausbau des Ofenraums, Verwendung mehrerer Heizzonen und den Einsatz von PID-Programmreglern lassen sich Temperaturstabilitäten bis zu 0,1 K erreichen. Auch der Einsatz einer Waage mit oder ohne ADC-System ist möglich. Die wichtigsten hydrodynamischen Aspekte im Vergleich zum Czochralski-Verfahren sind nachfolgend in zwei Punkten zusammengefasst:

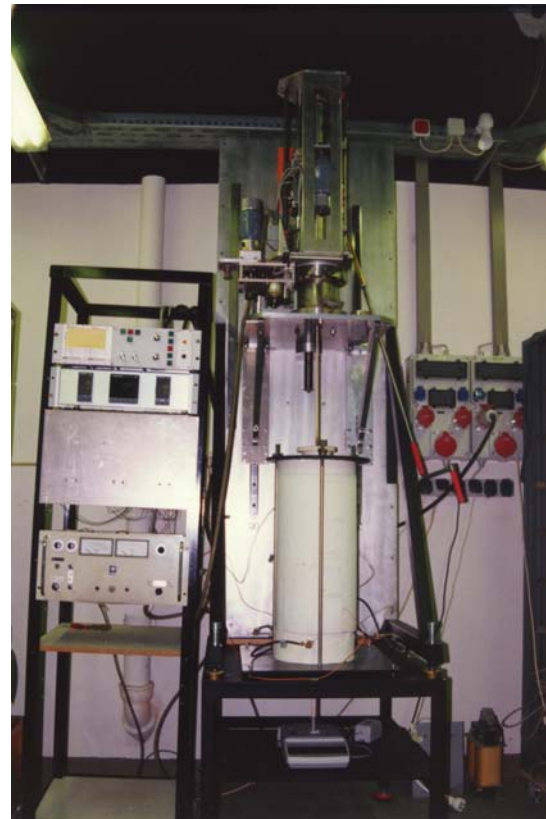
#### Beschreibung der verwendeten Züchtungseinheit

1. Im Gegensatz zum Cz-Verfahren ist der Anteil erzwungener konvektiver Durchmischung der Schmelze gering, da der Stofftransport zur Phasengrenze vorwiegend auf Volumendiffusion beruht.

2. Insbesondere dann, wenn das Kristallvolumen vergleichbar mit dem Schmelzvolumen ist, sind Durchmischungseffekte durch den Einfluss des rotierenden Kristalls mit denen des Cz-Verfahrens zu vergleichen.

Für die Aufgaben der KLN-Einkristallzüchtung wurde eine TSSG-Kristallzüchtungsanlage (s. Abb. 4.2, o. r.) konzipiert und in wesentlichen Teilen im Eigenbau gefertigt. Die wichtigsten technischen Kenndaten dieser Apparatur sind nachfolgend angegeben:

- 3-Zonen-Widerstandsofen mit Kanthalwicklung, Durchmesser 100mm, maximale Leistung 2,4 kW, maximaler Einsatzbereich 1270°C.
- Tiegelwägung der Auflösung 10 mg.
- Ungekühlte Keimstange aus Sinterkorund, Keimhalter aus Platindrähten.
- Translationseinheit, minimale Hubrate 0,05 mm/d. Ansteuerung über SPS-Einheit.
- Rotationseinheit.
- PID-Temperaturprogrammregler 902P Eurotherm, Stellglied, Transformator.
- PtRh/Pt-Thermoelement.
- Basisgestell.



**Abb. 4.2: Die zur Einkristallzüchtung verwendeten Züchtungsapparaturen:  
Oben links: „Czochralski Oxypuller 05-03“ der Fa. Cyberstar.  
Oben rechts: TSSG-Apparatur, Eigenbau.  
Unten links/rechts: Aktive Cz-Nachheizer, bestehend aus Induktions-Doppelpule und Platinzylinder mit Sichtfenster.**

### 4.3 Kristallzüchtungsexperimente und Darstellung der Ergebnisse

#### 4.3.1 Einkristallzüchtung nach dem Czochralski-Verfahren

Das Züchtungsprogramm nach der Czochralski-Technik bestand aus vier Züchtungsreihen:

1. Die Vorversuchsserie (in Tabelle 4.2 als VV bezeichnet) zur Herstellung von paraelektrischen KLN-Einkristallen als Keimmaterial.
2. Einkristallzüchtung undotierter ferroelektrischer KLN-Einkristalle (in Tabelle 4.2 als V bezeichnet).
3. Einkristallzüchtung dotierter KLN-Kristalle (Dotierungselement: Mg)
4. Einkristallzüchtung von Kalium-Lithium-Tantalat-Niobat (in Tabelle 4.3 als VTa bezeichnet und des Kalium-Lithium-Tantalates (KLT).

Die Lagen der Ausgangszusammensetzungen der verwendeten Schmelzen sind in Abb. 4.3 als Kreise eingetragen. Die Tabellen 4.2 und 4.3 listen die wichtigsten Daten zur Kristallzüchtung auf.

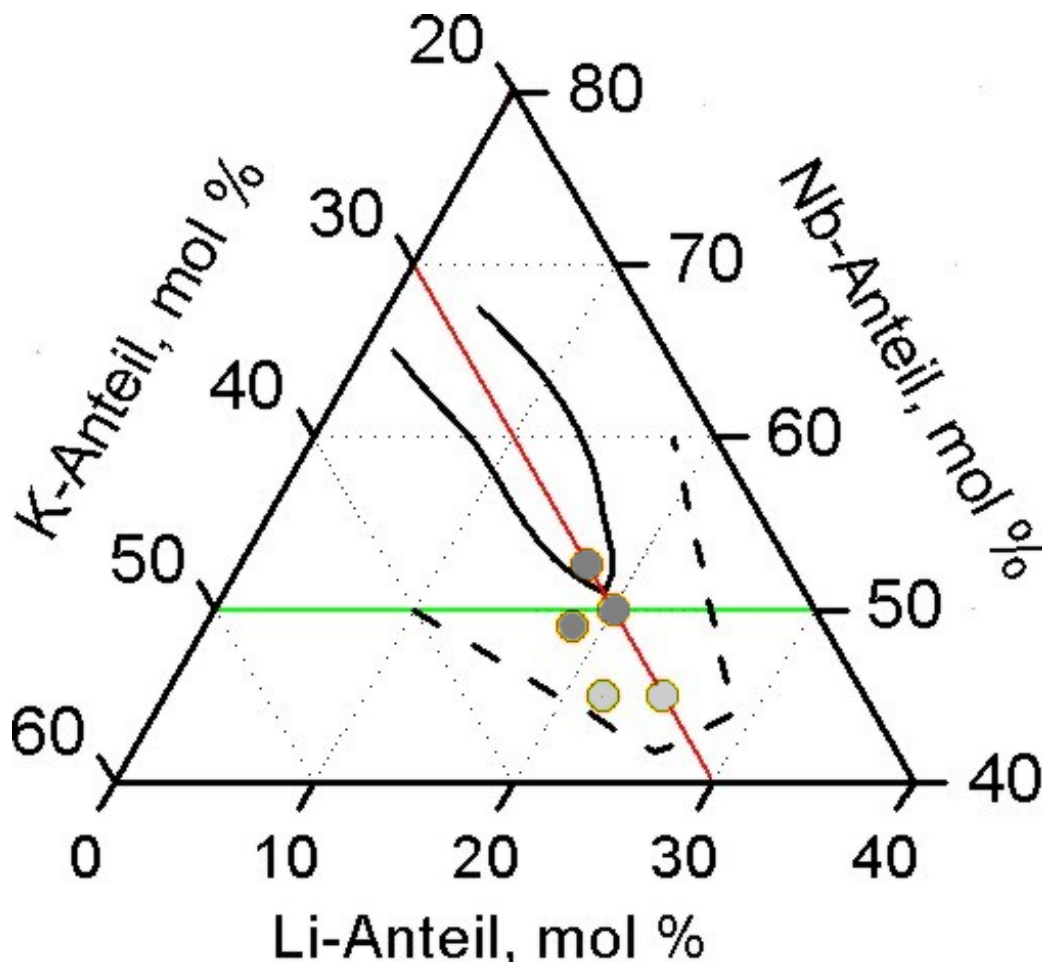


Abb. 4.3: Ausgangszusammensetzungen der für die Einkristallzüchtung verwendeten Schmelzen:

Hellgrau: Ausgangszusammensetzungen für ferroelektrische Einkristalle,  
Dunkelgrau: Ausgangszusammensetzungen für paraelektrische Einkristalle.

### 4.3.1.1 Züchtung von undotierten KLN-Einkristallen

#### Vorversuche (VV-Serie)



**Abb. 4.4: Optisch klarer KLN-Einkristall aus der Vorversuch-Serie (VV7).**

Die in einer Serie von Vorversuchen durchgeführten Züchtungsexperimente dienten der Herstellung von arteigenem Keimmaterial, welches zu Beginn der Arbeiten natürlich nicht verfügbar war. Die schon in Abschnitt 4.1 erwähnte Verwendung von SBN als epitaktisches Keimgut führte nicht zum gewünschten Erfolg (Polykristallinität), so dass die Einkristallzüchtung sozusagen vom „Nullpunkt“ an, also mit Ankrystallisieren am Platindraht durchgeführt werden musste. Der Situation im Phasendiagramm (s. Abb. 4.1) entsprechend lag es nahe, zunächst Ausgangsschmelzen mit einem konstanten Gehalt von 30 mol%  $K_2O$  und Niob-Gehalten von  $\geq 50$  mol% zu benutzen um hieraus die als leichter züchtbar geltende paraelektrische KLN-Phase als Keimmaterial zu gewinnen.

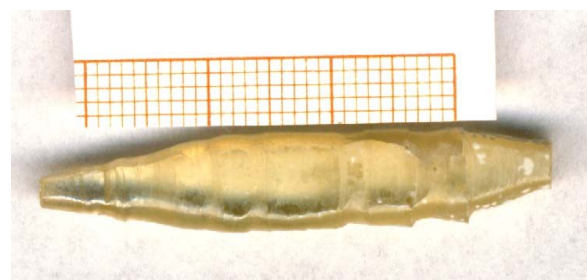
Der am Pt-Draht durchgeführte Versuch (VV4) erbrachte erwartungsgemäß ein polykristallines Zuchtprodukt, dessen Körner vorwiegend entlang der Vorzugsrichtung  $[001]$  orientiert waren. Ein hieraus isoliertes Korn diente zur Züchtung der ersten beiden Einkristalle (VV5,6) der paraelektrischen KLN-Phase. Aus diesen Kristallen schließlich wurden Keime orientiert nach  $[110]$  geschnitten und zur weiteren Züchtung verwendet. Die besten Ergebnisse konnten dabei aus Ausgangsschmelzen mit Nb-Gehalten von 52,5 mol% erzielt werden (Abb. 4.4). In Richtung  $[110]$  gezüchtete Einkristalle hatten die Form von rechteckigen Prismen mit einem Paar ausgeprägter  $(110)$ -Facetten und abgerundeten  $(001)$ -Facetten. Die nach  $[001]$  gezüchteten Einkristalle hatten annähernd runde Querschnitte mit schwach ausgeprägten Facetten.

#### Die Züchtung undotierter ferroelektrischer KLN-Kristalle (V-Serie)

Die Züchtung reiner, ferroelektrischer KLN-Kristalle wurde nur in Richtung  $[110]$  vorgenommen. Erste Einkristalle wurden aus der Zusammensetzung 45 mol %  $Nb_2O_5$  –33 mol  $K_2O$  –22 mol %  $Li_2O$  (V1, V2) gezogen. Die Kristalle waren klar, die Rissbildung war aber nicht zu vermeiden.

Einer der wahrscheinlichsten Gründe für die Rissbildung war ein stufenartiges Wachstum der Einkristalle (s. Abb. 4.5) und dadurch entstandenen mechanische Spannungen, die zur Rissbildung in den Kristallen während des Abkühlverlaufs führte. Solche Stufen entstanden während des Wachstums der Schulter und des Endteils des Einkristalls, d.h. bei der Veränderung des Durchmessers.

Alle reinen KLN-Einkristalle hatten eine leicht gelbliche Farbe, wobei ein höherer Nb-Anteil eine



**Abb. 4.5: Einkristall V2. Eine Bedampfung der Oberfläche und stufenartiges Wachstum ist zu beobachten. Der Kristall zerfällt in Blöcke senkrecht zur Ziehachse.**

stärkere Färbung hervorrief.

Die Facettierung ferroelektrischer KLN-Einkristalle war weniger ausgeprägt als die der paraelektrischen Kristalle.

Zwecks Verbesserung der Kristallqualität und der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurde auch eine Versuchsreihe zur Züchtung dotierter KLN-Einkristalle durchgeführt.

#### 4.3.1.2 Züchtung von dotierten KLN-Einkristallen

Die Züchtungsversuche zu dotierten KLN-Einkristallen konzentrierten sich auf den möglichen Einbau von Magnesium in die Struktur von KLN. Hier wurde das Ziel verfolgt, Mg zur Stabilisierung der Substanz während der Abkühlphase zu benutzen. Cheng (1999) hatte Hinweise auf ein reduziertes Rissverhalten von Mg-dotierten KLN-Kristallen gegeben. Die Versuche wurden mit zwei verschiedenen Konzentrationen von Magnesiumoxid (0,5 und 3 mol % in der Ausgangsschmelze) vorgenommen (s. Tab. 4.2).

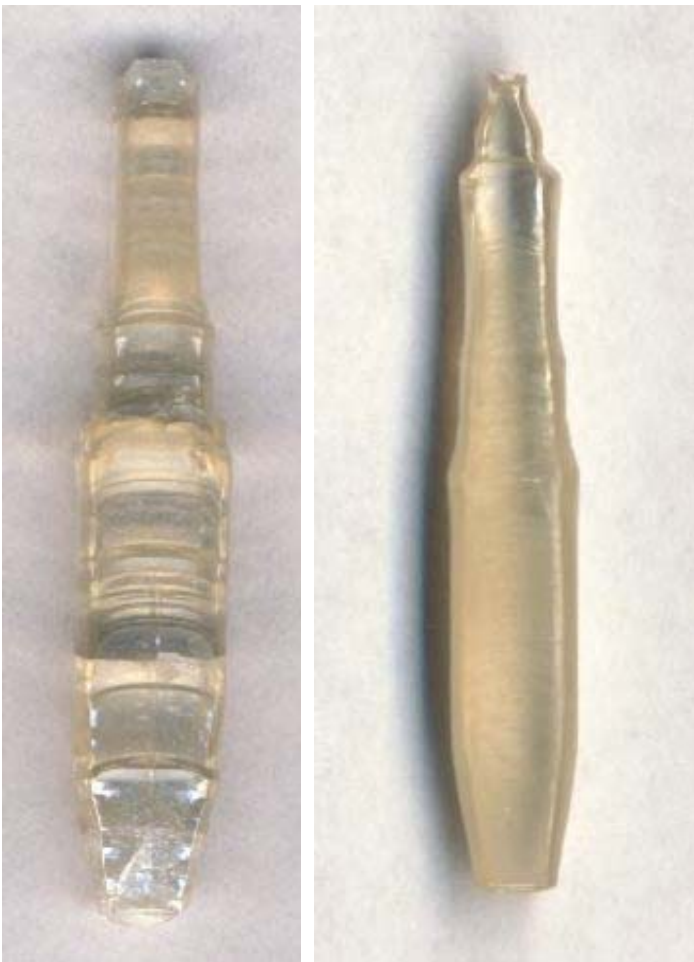


Abb. 4.6: Klare und rissfreie Einkristalle aus dem Mg-dotierten Ansatz: 3 Mol % MgO (V10, links) und 0,5 mol % MgO (V11, rechts) (Durchmesser 6-7 mm).

Die Gründe hierfür bestehen darin, dass die ferroelektrischen KLN-Einkristalle beim Abkühlen bei ca. 500°C einem ferroelektrischen Phasenübergang unterliegen und der Temperaturverlauf während der Abkühlung zu einem sehr wichtigen Faktor wird. Gleichzeitig kommt dem Durchmesser der gezüchteten Einkristalle eine entscheidende Rolle zu.

Zunächst sichtbar war der Einfluss von Mg auf die Farbe der Kristalle, welche nicht mehr leicht gelblich, sondern farblos kristallisierten, was als Vorteil für kristalloptische Anwendungen gesehen werden muss.

Die Ziehgeschwindigkeit betrug 0,7 mm/h. Durch Verringerung der Rotationsrate von 20 min<sup>-1</sup> auf 10 min<sup>-1</sup> ließ sich die Kristallqualität verbessern, wenn auch nur unwesentlich.

Die Kristalle (Abb. 4.6) wurden aus 40 und 60 mm Tiegel gezüchtet, wobei eine schwächere Facettierung an den aus dem 60 mm-Tiegel gezüchteten Einkristalle festzustellen war. (Abb. 4.6, rechts).

Es muss auch erwähnt werden, dass die Mg-Konzentration in den Einkristallen mit der angewendeten AAS-Technik nicht bestimmt werden konnte, ja sogar für die Einkristalle mit 3 mol % Magnesiumoxid in der Ausgangsschmelze nicht, was extrem kleine Mg-Verteilungskoeffizienten vermuten läßt.

Ein Versuch zur Züchtung von größeren Einkristallen (Durchmesser 10 mm) führte zum Zerreißen der Kristalle während der Abkühlphase.



Es wurde experimentell festgestellt, dass die Abkühlrate während des Phasenübergangs nicht mehr als 10-12 K/h betragen darf, um zusätzliche Rissbildung zu vermeiden. Damit beträgt die Gesamtabkühlzeit ca. 2,5 Tage, was mit der Zeit des Kristallwachstums vergleichbar ist. Die obengenannten Zahlen gelten aber nur für relativ dünne Einkristalle (bis 6-7 mm Durchmesser). Die größeren Einkristalle (V12, Durchmesser 10 mm) wurden beim Phasenübergang stark zerrissen. Eine der möglichen Lösungen dieses Problems ist die Erniedrigung der Curie-Temperatur mittels Ta-Dotierung. Dieser Frage ist das folgende Kapitel „Züchtung von KLTN-Mischkristallen“ gewidmet.

#### 4.3.1.3 Züchtung von KLTN-Mischkristallen

Eine Reihe von Versuchen zur Züchtung von Kalium-Lithium-Tantalat-Niobat (KLTN)-Mischkristallen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung  $K_6Li_4(Ta_xNb_{1-x})_{10}O_{30}$  wurde durchgeführt. Diese Versuche sind als VTa-Serie in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Mischkristalle von KLTN wurden zuerst von Fukuda (1970) gezüchtet und untersucht. Die wichtigste Schlussfolgerung aus Fukudas Arbeit war die Feststellung, dass die Curie-Temperatur mit der Erhöhung des Ta-Gehalts in KLTN-Mischkristallen im Bereich  $0 \leq x \leq 0,4$  von ca. 500 °C bei  $x=0$  (reines KLN) bis ca. 150 °C bei  $x=0,4$  sinkt.

Ziel dieses Arbeitsteils war es, die Absenkung der Curie-Temperatur von KLTN-Kristallen zur Erhöhung der Reißfestigkeit der Einkristalle auszunutzen.

Somit wurden KLTN-Mischkristalle mit verschiedenen Ta-Gehalten gezüchtet.

Es wurden die Ausgangszusammensetzungen mit Ta-Gehalten von  $x(Ta) = 0,1$ ,  $x(Ta) = 0,2$ , und  $x(Ta) = 0,5$  verwendet.

Zunächst wurden DTA-Analysen an gesinterten Pulverproben der Zusammensetzung  $K_6Li_4(Ta_xNb_{1-x})_{10}O_{30}$  im gesamten Konzentrationsbereich  $0 \leq x \leq 1$  durchgeführt (s. Abb. 4.7). Daraus folgte, dass die Schmelztemperaturen über 1000 °C lagen, was die Benutzung von KLN-Keimen unmöglich machte. Aus diesem Grund wurden SBN-Keime für die ersten Versuche (VTa 1-4) verwendet. Die resultierenden Kristalle waren polykristallin und zeigten eine sehr schlechte Keimanhaftung. Auch Züchtungsversuche mit Keimen der paraelektrischen KLN-Phase ergaben gleiche Ergebnisse.

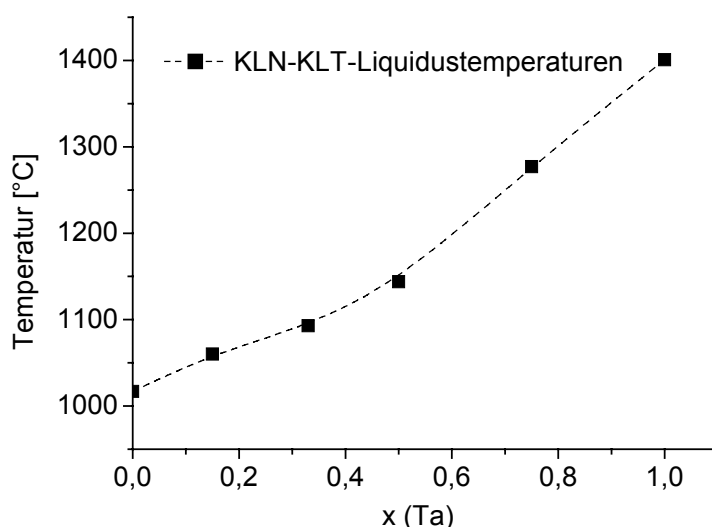


Abb. 4.7: Die mit Hilfe der DTA bestimmten Schmelzpunkte von Sinterproben der Mischkristallreihe KLN-KLT.

Sodann wurde unter Benutzung eines Pt-Drahtes analog zur Züchtung von undotiertem KLN eine konsequente Keimauslese nach [110] betrieben und im Zusammenspiel mit einer niedrigen Ziehgeschwindigkeit (0,25 mm/h) KLTN-Mischkristalle mit einigen optisch klaren Bereichen gezüchtet (s. Abb. 4.8). Für alle weiteren Versuche wurden diese als Keimmaterial benutzt.



Abb. 4.8: KLTN-Mischkristall VTa10.

Es wurde experimentell festgestellt, dass die Erhöhung der Ziehgeschwindigkeit auf 0,5 mm/h für Ansätze mit  $x(\text{Ta}) = 0,2$  zur Bildung einer polykristallinen Phase führte, so dass diese Geschwindigkeit als zu hoch gelten muß, während für die Züchtung aus Ta-ärmeren Schmelzen ( $x(\text{Ta}) = 0,1$ ) die Ziehgeschwindigkeit bis 0,7 mm/h angewendet werden kann.

Es wurden auch zwei Versuche zur Züchtung von Kalium-Lithium-Tantalat (KLT) durchgeführt (KLT-1, -2, s. Tabelle 4.3). Die Schmelztemperaturen der Kristalle wurden mit Hilfe der DTA-Analyse zu ca. 1400°C bestimmt. Die Einkristalle waren zunächst farblos, wurden aber nach kurzer Zeit rosa, was für ihr hygroskopisches

Verhalten spricht. Dieses wurde auch mit der thermogravimetrischen (TGA) – Untersuchung bestätigt (s. Kap. 5.6). Ein Versuch zur KLTN-Züchtung mit einem Keim aus KLT führte zur Zerstörung des Keimes, was bedeutet, dass die Benutzung des KLT-Keimes für diesen Zweck unmöglich ist.

#### 4.3.2 Einkristallzüchtung nach dem TSSG-Verfahren

Die TSSG-Technik ist eine weitere Methode für die Einkristallzüchtung von KLN. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Reihe von Versuchen mit der TSSG-Technik zur Züchtung von reinen und dotierten KLN-Einkristallen durchgeführt. Eine Übersicht der Züchtungsversuche ist in Tabelle 4.4 gegeben.

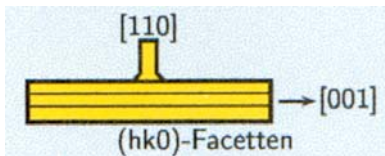


Abb. 4.9: Ein mit der TSSG-Technik gezüchteter KLN-Einkristall (TSSG 2).

Bei den TSSG-Züchtungsexperimenten ist die Wahl des Keimmaterials sehr wichtig, da entgegen der Cz-Technik die Beobachtbarkeit der Anfangsphase des Züchtungsverlaufs („Animpfen“) nicht möglich ist und nur über die Kontrolle des Tiegelgewichts Informationen erlangt werden kann. Die Orientierung der Keime spielt eine entscheidende Rolle für die Form des Einkristalls. Bei der Benutzung von [110]-orientierten Keimen hatten die Kristalle eine gestreckte Form in Richtung [001], bedingt durch das schnellere Wachstum in dieser Richtung (s. Abb. 4.9). In diesem Fall war der Durchmesser des Tiegels eine natürliche Begrenzung für die Kristallgröße. Im extremen Fall war auch ein Anwachsen des Kristalls am Tiegelrand zu beobachten.

Auch [001]-orientierte Keime wurden für Züchtungsexperimente benutzt. Bei dieser Keimorientierung war immer Mehrkeimbildung zu beobachten, was zur Bildung eines Aggregates, bestehend aus vielen kleineren Kristallen, führte,

die für optische Untersuchungen nicht benutzt werden konnten.

Obwohl Abkühlraten von nur 1 K/d angewendet wurden, führte dies in den meisten Fällen zu einem parasitären Wachstum, was für die Schmelzunterkühlung spricht. Diese Probleme konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht gelöst werden.

## 4.4 Diskussion der Ergebnisse der Einkristallzüchtung

Czochralski-Züchtungsversuche: Die Züchtung ist in 3 Gruppen einzuteilen:

- I. Züchtung von undotierten KLN-Einkristallen
- II. Züchtung von Mg-dotierten KLN-Einkristallen
- III. Züchtung von Kalium-Lithium-Tantalat-Niobat (KLTN) –Mischkristallen.

I. Die Züchtung der **undotierten KLN-Phase** hat folgende Ergebnisse erbracht:

- a. Für die Züchtung von KLN-Einkristallen ist es geeignet, Keime aus der Nb-reicheren paraelektrischen KLN-Phase einzusetzen. Strontium-Barium-Niobat (SBN) ist als Keimmaterial für die KLN-Züchtung kaum anwendbar, weil eine zu schlechte Anpassung zwischen Keim und gezüchtetem Einkristall besteht, was zum Zerreißen des Einkristalles führt. Ein möglicher Grund dafür kann in der Wärmeleitfähigkeit und Unterschieden in der Wärmeausdehnung zwischen KLN und SBN bestehen.
- b. Die Züchtungsrichtung [110] ist bevorzugt im Vergleich zur [001]-Richtung.
- c. Die optimalen Prozessparameter für die benutzte Züchtungsanlage sind eine Ziehgeschwindigkeit von 0,7 mm/h und eine Rotation von 10 min<sup>-1</sup>. Die Abkühlrate der Einkristalle muss auf bis zu 10-12 K/St im Bereich des ferroelektrischen Phasenübergangs gesenkt werden.
- d. Optisch klare und rissfreie Einkristalle von reinem KLN können mit der Cz-Technik mit Durchmessern bis zu 6-7 mm gezüchtet werden.
- e. Die Züchtung von größeren KLN-Einkristallen führt zum Zerreißen der Kristalle bei dem ferroelektrischen Phasenübergang. Mögliche Lösungen dieser Probleme bestehen in einer geringeren Abkühlrate und der Erniedrigung der Curie-Temperatur mit Hilfe von Dotierungen.

II. Die Züchtung **Mg-dotierter KLN-Einkristalle** lässt folgende Schlussfolgerungen zu:

- a. Die Dotierung der Ausgangsschmelzen mit Magnesiumoxid in Konzentrationen von 0,5 mol % und 3 mol % verändert im allgemeinen nicht das Kristallisationsverhalten von KLN. An einigen Kristallen konnte aber eine reduzierte Rissbildung festgestellt werden.
- b. Die Dotierung mit Magnesiumoxid führt zur Reduzierung der gelblichen Färbung von Einkristallen, was für optische Anwendungen positive Folgen hat.

III. Die Züchtung von **KLTN-Mischkristallen** hat folgende Ergebnisse gezeigt:

- a. Nur KLTN-Keime können für die erfolgreiche Züchtung von KLTN-Mischkristallen benutzt werden. Die Anwendung von Kalium-Lithium-Tantalat (KLT)-Keime muss wegen des hygroskopischen Verhaltens von KLT ausgeschlossen werden.
- b. Die Ziehgeschwindigkeit muss für höhere Ta-Gehalte ( $x \geq 0,2$  in der Schmelze) auf bis zu 0,3 mm/h gesenkt werden, was durch den großen Ta-Verteilungskoeffizienten ( $k \gg 1$ ) verursacht wird.
- c. Einige der gezüchteten KLTN-Mischkristalle weisen eine bräunliche Färbung auf. Es ist noch offen, ob dies eine Folge des Ta-Zusatzes oder von Verunreinigungen ist.

- d. Die Rissbildung in KLTN-Mischkristallen war nicht auszuschließen. Ein möglicher Grund hierfür könnte in radialen Gradienten der Ta-Konzentration liegen, was aber nicht nachgewiesen wurde.

Versuche zur Züchtung von **KLN- und KLTN-Einkristallen mit der TSSG-Technik** haben folgende Ergebnisse erbracht:

- a. Bei der Züchtung von KLN mit der TSSG-Technik ist die starke Anisotropie der Wachstumsgeschwindigkeiten zwischen [001]- und [110]-Richtungen ein beeinträchtigender Faktor:

$$\frac{V[001]}{V[110]} \approx 3$$

- b. Mit den [110]-orientierten Keimen konnten nur parallel zur Schmelzoberfläche nach [001] gestreckte Kristalle gezüchtet werden. Mit [001]-orientierten Keimen war Mehrkeimbildung nicht auszuschließen.
- c. Der optimale Temperaturverlauf während der TSSG-Züchtung wurde nicht gefunden, was zu parasitärem Wachstum (unterkühlte Schmelze) führte.

## 4.5 Tabellarische Übersicht der Kristallzüchtungsexperimente

Schmelzzusammensetzung [mol %]	Einkristallzusammensetzung [mol %]	Tiegel durchmesser [mm]	Kristallgröße [mm]	Richtung	Ziehgeschwindigkeit [mm/h] / Rotation [min <sup>-1</sup> ]	Referenz
<b>Czochralski-Technik</b>						
33% K–22% Li–45% Nb	-	30	50×Ø12	[100]	6 / 50	Bonner (1967)
33% K–22% Li–45% Nb 30% K–20% Li–50% Nb	29% K–17% Li–54% Nb 29% K–14% Li–57% Nb	k. A.	100×Ø7	[001]	4-6 / 40	Ainger (1971)
35% K–17% Li–48% Nb	33% K–18% Li–49% Nb	~ 35	30×Ø10	[100]	1 / 40	Adachi (1978)
35% K–17% Li–48% Nb	35% K–17% Li–48% Nb	k. A.	50×Ø10	[110] [100] [001]	k. A.	Neurgaonkar (1989)
35% K–19% Li–46% Nb	31,5% K–15% Li– 53,5% Nb	50	30×Ø8	[110]	3 / 30-40	Karaki (1998)
<b>Kyropoulos-Technik und TSSG-Methode</b>						
(30-33)% K–(20-22)% Li– (45-50)% Nb	k. A.	~ 35	15×Ø10	[110] [100]	1-2 / 60 Abkühlrate 1 K/h	Fukuda (1969)
33% K–23% Li–44% Nb	k. A.	50	6×Ø6	[100] [001]	o.Ziehung/ 40-45	Kang (1998)
30% K–27% Li–43% Nb 33% K–22% Li–45% Nb	29% K–19% Li–52% Nb 28% K–18% Li–54% Nb	60	15×20× 25 50×Ø5	[110] [100] [001]	0,1–1 / 8-20 Abkühlrate 1 K/d	Xu (1999)
<b>Floating-Zone-Technik</b>						
30% K–20 % Li–50% Nb	28% K–18 % Li–54% Nb	-	Ø3	k. A.	5	Ainger (1971)
<b>Laser-Heated Pedestal Growth (LHPG) Technik</b>						
30% K–17 % Li–53% Nb	gleich	-	15×Ø0,7	[001]	11	Matsukura (1997)
30% K–17,6 % Li– 52,4% Nb	gleich	-	40×Ø0,5	[100]	20-33	Ferriol (1997)
<b>Micro-Pulling Down (<math>\mu</math>-PD) Technik</b>						
30% K – (17-23) % Li – (47-53)% Nb	gleich	-	Ø0,15– 0,5	[100] [001]	20-80	Yoon (1994)
<b>Bridgman-Verfahren</b>						
(30-35)% K – (17-23) % Li – (43-50)% Nb	k. A.	10	45×Ø10	[110]	0,25	Xu (2000)

Tabelle 4.1: Der Literatur entnommene Daten zu früheren Versuchen zur KLN-Züchtung.

Versuch	Tiegel durch- messer [mm]	Zusammensetzung Nb-K-Li [mol %]	Richtung	Rotation- /Ziehrate [min <sup>-1</sup> / mm/h]	Größe [mm]	Bemerkungen
Paraelektrische Phase						
VV1	40	50-30-20	[110] (SBN)	10-30 / 0,5-1,5		Rissbildung
VV2	40	50-30-20	[110] (SBN)	„	-	Rissbildung
VV3	40	50-30-20	[110] (SBN)	„	-	Rissbildung
VV4	40	50-30-20	(Pt-draht)	„	-	Kristall als Keim geeignet
VV5	40	52,5-30-17,5	[001]	„	5x5x40	Wenige Längsrisse, 5x5x40
VV6	40	52,5-30-17,5	[001]	„	6x8x25	Einige Risse, 6x8x25
VV7	40	52,5-30-17,5	[110]	„	-	Sehr guter Kristall
VV8	40	52,5-30-17,5	[110]	„	-	Tiegel defekt
VV9	40	52,5-30-17,5	[110]	„	4x5x40	Sehr guter Kristall, keine Risse, 4x5x40
VV10/ VV11	40	50-30-20	[110]	„	4x5x35	Starke Rissbildung (wie VV1-VV4), 4x5x35
VV12	40	50-30-20	[110]	„	4x5x40	Starke Rissbildung, 4x5x40
VV13	40	50-30-20	[110]	„	-	-
VV14	40	50-30-20	[110]	„	-	-

Tabelle 4.2: Züchtungsversuche zu undotierten und Mg-dotierten KLN-Kristallen.

Versuch	Tiegel durch- messer [mm]	Zusammensetzung Nb-K-Li [mol %]	Richtung	Rotation- /Ziehrate [min <sup>-1</sup> / mm/h]	Größe, D × L [mm]	Bemerkungen
Ferroelektrische Phase						
V1	40	45-33-22	[110]	20 / 0,2- 1,0	Ø7*24	Mäßige Qualität
V2	40	45-33-22	[110]	20 / 0,5	Ø7*21	Klares Endstück, (110)- und (001)-Platten
V3	40	45-33-21,5-Mg 0,5	[110]	20 / 0,4	Ø7*21	-
V4	40	45-33-21,5-Mg 0,5	[110]	20 / 0,4	Ø4*21	Klarer Kristall; als Keim benutzt, klares Reststück 3×3×10 mm
V5	40	45-33-21,5-Mg 0,5	[110]	20 / 0,4	Ø7*25	Klar, aber zersprungen
V6	40	45-33-21,5-Mg 0,5	[110]	20 / 0,7	Ø5*15	Einkristall durch zu schnelle Abkühlung zerstört.
V7	40	45-33-21,5-Mg 0,5	[110]	20 / 0,7	Ø5*15	Polykristallin
V8	40	49-32,5-18,5-Mg 3	[110]	20 / 0,7	Ø5*15	Starke Rissbildung, 5×4×20
V9	40	45-30-25-Mg 3	[110]	20 / 0,7	Ø5*14	Glatte Facetten, Rissbildung
V10	40	45-30-25-Mg 3	[110]	10 / 0,7	Ø6*14	Guter Kristall, keine Rissbildung
V11	60	45-33-21,5-Mg 0,5	[110]	10 / 0,7	Ø6*14	Guter Kristall
V12	60	45-33-21,5-Mg 0,5	[110]	10 / 0,7	Ø10*20	Grosser Kristall, Längsrisse
V13	60	45-33-21,5-Mg 0,5	[110]	10 / 0,7	-	Fällt bei Abkühlung in die Schmelze
V14	60	45-33-21,5-Mg 0,5	[110]	10 / 0,7	-	Polykristallin
V15	60	45-33-21,5-Mg 0,5	[110]	10 / 0,5	-	Oberer Teil blaugefärbt, unterer Teil klar, größeres Teilstück ohne Risse

Tabelle 4.2 (Fortsetzung).

Versuch	Tiegel durchmesser [mm]	Zusammensetzung K-Li-Ta-Nb [mol %]	Richtung	Rotation-/Ziehrate [ $\text{min}^{-1}/\text{mm/h}$ ]	Ergebnis
VTa1	60	33-22-5-40	SBN [110]	10 / 1,0	Völlig umgewandelt, entartete WTF, Fensterwachstum, SBN-Keim umgewandelt
VTa2	40	27-21-5-47	SBN [110]	10 / 1,0	Feinkristallin, seltsam grau-weiß
VTa3	40	30-20-5-45	SBN [110]	10 / 1,0	Polykristallin
VTa4	40	30-20-5-45	SBN [110]	10 / 1,0	Wie V3
VTa5	60	33-22-5-40	KLNpara [001]	10 / 0,25	Polykristallin, Vielkeimbildung im Zentrum
VTa6	60	33-22-5-40	KLNpara [110] od. [100]	10 / 0,25	Polykristallin, trüb, unbrauchbar, Anhaftung an Keim mäßig
VTa7	40	30-22-10-38	Pt-Draht	10 / 0,25	13 g, polykristallin, jedoch klare Stücke, 3*3*3 mm
VTa8	40	30-22-10-38	Spaltstück aus VTa7 [110] od. [100]	10 / 0,5	17 g, klarer Bereich im Hals
VTa9	40	30-22-10-38	[hk0] aus VTa8	10 / 0,5	10 g, polykristallin, gute Form, Hals teilweise klar
VTa10	40	30-22-10-38	[hk0] aus VTa9	10 / 0,25	15,5 g, guter Kristall mit einigen Rissen
VTa11	40	27-21-5-47	[hk0] aus VTa10	10 / 0,7	Guter Kristall mit einigen Rissen, mehrere Keime geschnitten
VTa12	40	30-22-10-38	[hk0] aus VTa11	10 / 0,3	Nur klarer Hals, viele Risse
VTa13	40	30-22-10-38	[hk0] aus VTa11	10 / 0,3	Klarer Einkristall mit Rissen, die Oberfläche ist beschlagen
VTa14	40	30-22-10-38	[hk0] aus VTa11	10 / 0,3	Klarer Einkristall, aber zersprungen
VTa15	40	30-22-10-38	[hk0] aus VTa10	10 / 0,3	Klarer Einkristall, Querrisse
VTa16	40	30-24-7-39	KLT [011]	15 / 0,1	Viele Risse im Keimbereich
KLT-1	40	30-20-50-0	Pt-Draht	10 / 1,0	Trüb, viele Risse, aber klares Endstück
KLT-2	40	30-20-50-0	Pt-Draht	10 / 1,0	s. KLT-1, hygroskopisch

Tabelle 4.3: Züchtungsversuche zur KLTN-Mischkristallzüchtung.



Versuch	Tiegel durch- messer [mm]	Zusammensetzung K-Li-Nb bzw. K-Li-Ta-Nb [mol %]	Richtung	Rotation- /Ziehrate [min <sup>-1</sup> / mm/d] T <sub>Z</sub>	Bemerkungen
Undotierte KLN					
TSSG1	60	33-22-45	[110]	-/22 995°C	13,38 g, keine Vielkeimbildung, klar
TSSG2	60	33-22-45	[110]	28 987°C	-
TSSG3	60	33-22-45	[001] (SBN)	5/15 994°C	16g, Vielkeimbildung
TSSG4	60	33-22-45	[110] (SBN)	- 1001°C	Vielkeimbildung
Ta-dotierte KLN					
Ta TSSG1	40	27-21-5-47	[110]	0,5/20 1120°C	Vielkeimbildung, berührt Tiegelrand
Ta TSSG2	40	30-22-10-38	Pt-Draht	- 1100°C	Rissbildung, 3*3*3 mm
Ta TSSG3	40	27-21-5-47	[110]	- 1095°C	Polykristallin, unbrauchbar
Ta TSSG4	40	30-22-10-38	Pt-Draht	- 1100°C	nach [001] gestreckt
Ta TSSG5	60	33-22-5-40	Pt-Draht	- 1088°C	1g, polykristallin
Ta TSSG6	60	33-22-5-40	Pt-Draht	3/20 1085°C	32g, klare Stücke
Ta TSSG7	60	33-22-5-40	Pt-Draht	3/20 1088°C	11g, polykristallin
Ta TSSG8	60	33-22-5-40	Pt-Draht	12/20 1045°C	Schlechte Keimanhaftung, abgefallen

Tabelle 4.4: Versuche zur TSSG-Züchtung.

## 5 Analytische Untersuchungen und Charakterisierung der gezüchteten Einkristalle

### 5.1 Einkristallstrukturanalyse und Analyse des Stoffbestandes

#### 5.1.1 Strukturelle Untersuchungen

Von den gezüchteten Einkristallen wurden zwei Exemplare einer röntgenographischen Einkristallstrukturbestimmung unterzogen. Der erste Kristall (KLN-VV7) wurde aus einer Ausgangsschmelze der Zusammensetzung 52,5 Nb - 30 K - 17,5 Li mol % gezüchtet, der zweite Kristall (KLN-V11) aus einer Schmelze der Zusammensetzung 45 Nb – 33 K – 22 Li mol %.

#### Strukturelle Untersuchungen an KLN-VV7 (Held, 2000)

##### Präparation

Aus einem ca. 1cm<sup>3</sup> großen, optisch klaren Kristallindividuum von hoher Qualität wurde mit Hilfe einer Diamantdrahtsäge eine Kristallplatte von ca. 0,7 mm Dicke parallel einer natürlichen Fläche vom Typ {001} geschnitten. Nach polarisationsoptischer Qualitätsprüfung wurden aus geeignet erscheinenden Teilen der Platte Parallelepipede von ca. 0,7 mm Kantenlänge gesägt und mit einem Skalpell zu 0,2 bis 0,3 mm großen Probenkörpern gespalten. Versuche mit Hilfe einer Bond'schen Mühle Probenkugeln zu schleifen, scheiterten am Spaltvermögen. Ein Parallelepiped geeigneter Größe wurde auf die Spitze eines Markröhrchen aufgeklebt. Das Beugungsvermögen bzw. die Streuqualität der Probe wurde durch eine unorientierte Laue-Aufnahme mit Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung bestimmt.

##### Datenkollektion und –reduktion

Die Grundbedingungen und -einstellungen der Strukturanalyse von KLN sind zusammen mit den Kristalldaten und Strukturparametern in den Tab. 5.1 und 5.2 zusammen gefasst. Als Messbereich wurde der gesamte reziproke Raum gewählt, um aus dem Vergleich von symmetrisch äquivalenten Reflexen auf eine fehlerhafte Absorptionskorrektur zu schließen. Stark vom Mittelwert abweichende Reflexe bzw. Reflexgruppen konnten damit ausgeschlossen werden.

##### Strukturlösung und –verfeinerung

Die Analyse des Datensatzes auf vorhandene Existenzbedingungen bzw. Auslöschungsregeln für gemessene Reflexe führt zu den möglichen Raumgruppen P4bm (Nr. 100), P $\bar{4}$ b2 (Nr. 117) und P4/mbm (Nr. 127). Abschließende Verfeinerungsrechnungen in allen drei Raumgruppen bestätigten eindeutig die Symmetrie P4bm.

Die Strukturlösung erfolgte mit Programmen durch Direkte Methoden (SIR92, SHELX86, DIRDIF) bzw. manuelle Pattersonberechnung. Alle Strukturlösungsprogramme fanden ein

Niob- und ein Sauerstoffatom in allgemeiner Lage und ein Kaliumatom mit spezieller Lagensymmetrie. Zum Teil wurden zusätzlich spezielle Lagen für zwei weitere Sauerstoffatome gefunden. Mit Hilfe von Differenzfourierrechnungen konnten alle fehlenden Atomlagen bestimmt werden. Bei allen Modellen wurden in einem ersten Rechnungsschritt die Ortskoordinaten zusammen mit isotropen Temperaturfaktoren als zu verfeinernde Parameter freigegeben. Bei stabiler und konvergenter Lösung des ersten Schrittes wurden die Besetzungsfaktoren abwechselnd bzw. gemeinsam geprüft. Im letzten Schritt wurde die Rechnung auf anisotrope Temperaturfaktoren (z.T. gekoppelt) erweitert. Jede einzelne Modellrechnung wurde neben den üblichen Gütefaktoren (R-Wert, Goodness of Fit, etc.) auf interne Konsistenz (physikalische Plausibilität, Höhe der Standardabweichungen, Korrelationen zwischen Verfeinerungsparametern) geprüft und bewertet. Neben dem abschließenden Test auf Richtigkeit der Raumgruppe wurden Verfeinerungsrechnungen mit Datensätzen aus verschiedenen Absorptionskorrekturmessungen herangezogen, um eine optimale Anpassung der Daten zu gewährleisten.

Als bestes Ergebnis ergibt sich KLN-VV7 zu  $K_{5,19}Li_{4,48}Nb_{9,99}O_{30}$ . Es ist gelungen alle Atome von KLN mit ihren anisotropen Temperaturfaktoren zu berechnen. Allerdings mussten die Auslenkungsparameter der auf spezieller Position liegenden Lithium-, Kalium- und Niobatome (Li1, K1 und Li3 und Nb3) gekoppelt werden. Die Freigabe der Besetzungsfaktoren in der Rechnung ergab im Gegensatz zur Strukturbestimmung von Abrahams et al. (1971) einen Unterschuss an Kationen ( $-0,38e^-$  bzw.  $-0,87e^-$ ). Mögliche Sauerstoffvakanzten wurden in der Strukturrechnung nicht berücksichtigt.

## Strukturbeschreibung

Die Struktur des KLN,  $K_{5,19}Li_{4,48}Nb_{9,99}O_{30}$ , gehört zum Strukturtyp der tetragonalen Bronzen. Ausgehend von einer dicht gepackten Schicht von Sauerstoffatomen gibt es fünf verschiedene Positionen für den Einbau von Metallkationen. Folgt man der Nomenklatur von Jamieson et al. erhält man als Strukturformel für die Einheitszelle einer idealen Bronze  $(A1)_2(A2)_4C_4(B1)_2(B2)_8O_{30}$ . A1, A2, B1, B2 und C sind dabei Platzhalter für Kationen unterschiedlicher Größe. Die Besetzung und der Besetzungsgrad variieren bei den bisher strukturell bekannten Bronzen z.T. beträchtlich.

In  $K_{5,19}Li_{4,48}Nb_{9,99}O_{30}$  sind die beiden Oktaederlücken, B1 und B2, nahezu vollständig mit Niobkationen besetzt (96,4 und 96,7%). Die Verzerrung der  $[NbO_6]$ -Oktaeder ist deutlich; besonders der Sauerstoffoktaeder um Nb1 ist längs der c-Achse elongiert (2,1%,  $\Delta d = 0,04\text{Å}$ ). Im Gegensatz zur Strukturanalyse von Abrahams et al. (1971) ist die 9-fach koordinierte A2-Position (verzerrtes, dreifach überkappedes trigonales Prisma;  $d \leq 3,3\text{Å}$ ) mit Kalium K2 vollständig besetzt. Im Einklang sind sowohl die A1-Position (verzerrtes, vierfach überkappedes tetragonales Prisma in 12-fach Koordination;  $d \leq 2,85\text{Å}$ ) durch Kalium K1 (59,6%) und Lithium Li1 (40,4%), wie auch die 9-fach koordinierte C-Position (dreifach überkappedes trigonales Prisma;  $d \leq 2,6\text{Å}$ ) vollständig durch Lithium Li3 (91,9%) und Niob Nb3 (8,1%) besetzt.

Bemerkenswert ist der große Fehler der z-Ortskoordinate (z.T. mehr als das 20-fache des Fehlers in den x- und y-Ortskoordinaten), der auch beim Modell von Abrahams et al. auftritt. Allerdings konnten während der Datenkollektion keine Hinweise auf eine kommensurable bzw. inkommensurable Überstruktur gefunden werden. Inwieweit dieser Fehler durch die Realstruktur bedingt ist, muss Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Diffraktometer	Nonius MACH3 (Graphit (002)-Monochromator, NaI(Tl)-Detektor)
Wellenlänge	Mo K $\alpha$ ( $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ )
Metrikbestimmung	25 Reflexe ( $38,4^\circ < 2\theta < 51,2^\circ$ )
Scan-Modus	$\omega/2\theta$
Scan-Rate	0,5 bis 8,3 $^\circ/\text{min}$
Scan-Weite	0,7 bis 1,2 $^\circ$
Standardreflexe	3 alle 3600 sec.
Korrekturen	Lorentz-, Polarisation- und Psiscan-Absorptionskorrektur
Strukturlösung	Sir92; Dirdif; Shelx86, Literaturangaben
Verfeinerung	Shelx97; full-matrix least-squares auf $F^2$

Tabelle 5.1: Grundbedingungen und -einstellungen der Strukturanalyse von KLN.

Raumgruppe	P4bm (Nr. 100)	Standardreflexe	285
T [K]	293(2)	Reflexe $I < 1\sigma(I)$	1265
a [ $\text{\AA}$ ]	12.5979(5)	$R_{\text{int}}$ [%]	6.05
c [ $\text{\AA}$ ]	3.9661(3)	-h/h -k/k	-17/17
V [ $\text{\AA}^3$ ]	629.45(6)	-l/l	-5/5
M [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		$\theta_{\text{max}}$ [ $^\circ$ ]	60.67
Z	1	sym. unabhängige Reflexe	1011
x [mm]	$0.28 \times 0.26 \times$ 0.22	sym. unabh. Reflexe ( $>4\sigma(I)$ )	900
$D_x$ [ $\text{Mg m}^{-3}$ ]	4.409	Parameter	71
F(000)	776	Restraints	2
$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	5.49	Extinktion	0.241(7)
$T_{\text{min}}$	0.9326	$R(F)_{\text{all}}$ [%]	3.07
$T_{\text{max}}$	0.9999	$R(F)$ mit $I > 4\sigma(I)$ [%]	2.50
$I_o$ vario [%]	-0.8	$R_w(F^2)$ [%]	6.61
Messdauer [h]	88.3	$\text{Goof}_{\text{all}}$	1.210
gem. Reflexe	8782	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0.003
Reflexe ( $I > 1\sigma(I)$ )	7430	$\Delta\rho_{\text{max}}$ [ $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ ]	0.83
Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	7214	$\Delta\rho_{\text{min}}$ [ $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ ]	-1.12
Reflexe $I > 3\sigma(I)$	6983		

Tabelle 5.2: Kristalldaten und Strukturparameter mit den Ergebnissen der Metrikbestimmung, Datenreduktion, Strukturlösung und Verfeinerungsrechnung von KLN-VV7,  $\text{K}_{5,19}\text{Li}_{4,48}\text{Nb}_{9,99}\text{O}_{30}$ .

**Strukturelle Untersuchungen an KLN-V11 (Held, 2002)**

Raumgruppe	P4bm (Nr. 100)	$R_{\text{int}}$ [%]	1.75
T [K]	293(2)	-h/h -k/k	-17/17
a [Å]	12.5610(4)	-l/l	-5/5
c [Å]	4.0309(3)	$\theta_{\text{max}}$ [°]	60.84
V [Å <sup>3</sup> ]	635.99(5)	sym. unabhängige Reflexe	1025
M [g mol <sup>-1</sup> ]		sym. unabh. Refl. ( $I > 4\sigma(I)$ )	1025
Z	1	Parameter	71
r [mm]	0.15	Extinktion	0.085(2)
$D_x$ [Mg m <sup>-3</sup> ]	4.364	$R(F)_{\text{all}}$ [%]	2.33
F(000)	776	$R(F)$ mit $I > 4\sigma(I)$ [%]	2.33
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	5.44	$R_w(F^2)$ [%]	5.44
$T_{\text{min}}$	0.9256	$\text{GooF}_{\text{all}}$	1.272
$T_{\text{max}}$	0.9999	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0.000
$I_0$ vario [%]	-1.0	$\Delta\rho_{\text{max}}$ [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.83
gem. Reflexe	8873	$\Delta\rho_{\text{min}}$ [eÅ <sup>-3</sup> ]	-1.12

**Tabelle 5.3:** Kristalldaten und Strukturparameter mit den Ergebnissen der Metrikbestimmung, Datenreduktion, Strukturlösung und Verfeinerungsrechnung von KLN-V11,  $\text{K}_{5,66}\text{Li}_{4,22}\text{Nb}_{9,85}\text{O}_{30}$ .

**Zusammenfassung der Ergebnisse**

Da die beiden untersuchten Phasen (VV7, V11) sich nur in der Besetzung der Atompositionen unterscheiden, wurde in diesem Kapitel eine eingehende Strukturbeschreibung nur für KLN-VV7,  $\text{K}_{5,19}\text{Li}_{4,48}\text{Nb}_{9,99}\text{O}_{30}$  gegeben. Tabelle 5.4 enthält die ermittelten Gitterkonstanten und Kristallzusammensetzungen der beiden untersuchten Kristalle VV7 und V11 im Vergleich mit den von Abrahams et al. (1971) angegebenen Daten.

Die Kristallstrukturbestimmung hat gezeigt, dass beide untersuchten Einkristalle (VV7 und V11) zur azentrischen Raumgruppe P4bm gehören. Dies steht jedoch im Widerspruch zu den Gegebenheiten im Phasendiagramm (s. Kapitel 3). Demnach müsste der Kristall VV7 zentrosymmetrisch sein. Ebenso zeigten SHG-Untersuchungen (s. Kap. 5.3.2, VV14), dass Kristalle, die aus Schmelzen mit  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Gehalten von mehr als 50 mol % gezüchtet wurden, zentrosymmetrisch waren.

Als eine mögliche Erklärung für den oben genannten Widerspruch kann die Annahme gelten, den Einkristall VV7 genau an der Grenzlinie „para-ferroelektrisch“ gezüchtet zu haben.

Einkristall	$a$ [Å]	$c$ [Å]	K [mol %]	Li [mol %]	Nb [mol %]
VV7 $\text{K}_{5,19}\text{Li}_{4,48}\text{Nb}_{9,99}\text{O}_{30}$	12,5979	3,9661	26,4	22,8	50,8
V11 $\text{K}_{5,66}\text{Li}_{4,22}\text{Nb}_{9,85}\text{O}_{30}$	12,5610	4,0309	28,7	21,4	49,9
Abrahams (1971) $\text{K}_{5,70}\text{Li}_{4,07}\text{Nb}_{10,23}\text{O}_{30}$	12,5764	4,0149	28,5	20,35	51,15

**Tabelle 5.4:** Gitterkonstanten und Zusammensetzung der gemessenen KLN-Einkristalle im Vergleich mit Literaturdaten (Abrahams et al., 1971).

### 5.1.2 Analyse des Stoffbestandes

Wie im Kapitel 3 gezeigt wurde, gehört Kalium-Lithium-Niobat zur Gruppe der inkongruent schmelzenden Substanzen. Eine weitere Besonderheit der KLN-Kristallisation ist der ausgedehnte Existenzbereich der Phase. Aus diesen Fakten ergaben sich folgende Aufgaben für die Analyse des Stoffbestandes der gezüchteten Einkristalle:

1. Die Bestimmung des Stoffbestandes von undotierten und Mg-dotierten KLN-Einkristallen und die Ermittlung der effektiven Verteilungskoeffizienten. Diese Analysen wurden mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) durchgeführt.
2. Die axiale und radiale Elementverteilung in KLN-Einkristallen und KLTN-Mischkristallen musste wegen möglicher Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften der Einkristalle untersucht werden. Die Konzentrationsprofile der Elemente Kalium, Niob und Tantal wurden mittels Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) analysiert.
3. Die Bestimmung des Nb/Ta-Verhältnis in den gezüchteten KLTN-Mischkristallen der Zusammensetzung  $K_6Li_4(Ta_xNb_{1-x})_{10}O_{30}$  sollte mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) durchgeführt werden.

#### 5.1.2.1 Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA)

##### Besonderheiten der Kristallzüchtung von inkongruent schmelzenden Substanzen

Wie aus dem Phasendiagramm  $K_2O-Li_2O-Nb_2O_5$  (vgl. Abb. 3.2) ersichtlich ist, befindet sich die bei 51-55 mol % Nb existierende ferroelektrische Phase von KLN im Gleichgewicht mit Schmelzen der Zusammensetzung 45-49 mol % Nb. Dementsprechend kann man von einem inkongruenten Schmelzverhalten dieser Phase ausgehen, obwohl im Existenzbereich der paraelektrischen KLN-Phase ein kongruenter Schmelzpunkt möglich ist.

Bei der Züchtung von Einkristallen inkongruent schmelzender Verbindungen spielt die züchtungsbedingte Konzentration der beteiligten Elemente im Einkristall eine wichtige Rolle. Bei angegebener Ausgangszusammensetzung beschreiben die **Verteilungskoeffizienten** das Verhältnis der Gehalte der beteiligten Elemente im Kristall zu den Elementgehalten in der Schmelze.

Dabei unterscheidet man (nach Wilke, 1988):

1. Der *Gleichgewichtsverteilungskoeffizient* ist das Verhältnis der Molenbrüche der einzelnen Komponente  $i$  in zwei Phasen  $\alpha$  und  $\beta$ , die im Gleichgewicht stehen:

$$k_i^0 = x_i^s / x_i^l,$$

wobei  $l$  die Ausgangsphase (Schmelze) und  $s$  die Kristallphase ist. Auch andere Konzentrationsmaße anstelle der Molenbrüche werden oft benutzt.

2. Für eine Kristallisation mit endlicher Geschwindigkeit ist eine gewisse Abweichung vom Gleichgewichtszustand erforderlich. Für diesen Fall gilt der *kinetische Verteilungskoeffizient*:

$$k_i^{kin} = x_i^{S0} / x_i^{L0},$$

mit  $x_i^{S0}$  und  $x_i^{L0}$  als die Molenbrüche in kristalliner und flüssiger Phase **an der Phasengrenzfläche**.

3. Für eine Bewertung der realen Züchtungsexperimente werden die *effektiven Verteilungskoeffizienten* benutzt, welche die Konzentration der Komponenten im Einkristall unter den gegebenen Züchtungsbedingungen beschreiben:

$$k_{eff} = x^{S0} / x^L,$$

wobei  $x^L$  die mittlere Konzentration in der Ausgangsphase ist.

In dieser Arbeit werden unter den Verteilungskoeffizienten immer effektive Verteilungskoeffizienten verstanden.

Bei der Züchtung eines Einkristalls aus einer endlichen Schmelzmenge (sog. Normalerstarrung) wird der Verlauf der Konzentration der gegebenen Komponente in der Schmelze und im Einkristall mit der folgenden Formel beschrieben (Pfann, 1952):

$$\begin{aligned} x^L(g) &= x^{L0} (1-g)^{k_{eff}-1} \\ x^S(g) &= k_{eff} x^{L0} (1-g)^{k_{eff}-1}, \end{aligned}$$

wobei  $x^{L0}$  die Anfangskonzentration in der Schmelze und  $g$  die normierte axiale Länge darstellt.

Ein nach obengenannter Formel ausgerechneter Verlauf der Nb-Konzentration bei der Züchtung eines KLN-Einkristalls ist in Abb. 5.1 dargestellt. Die Anfangskonzentration von 45 mol % Nb und der aus eigenen Versuchen (V8 und VV14, s. Tab. 5.6) und den Scott-Daten (Scott et al., 1970) abgeschätzte Nb-Verteilungskoeffizient von 1,16 entsprechen den Bedingungen der realen Züchtungsversuche (V1-V7).

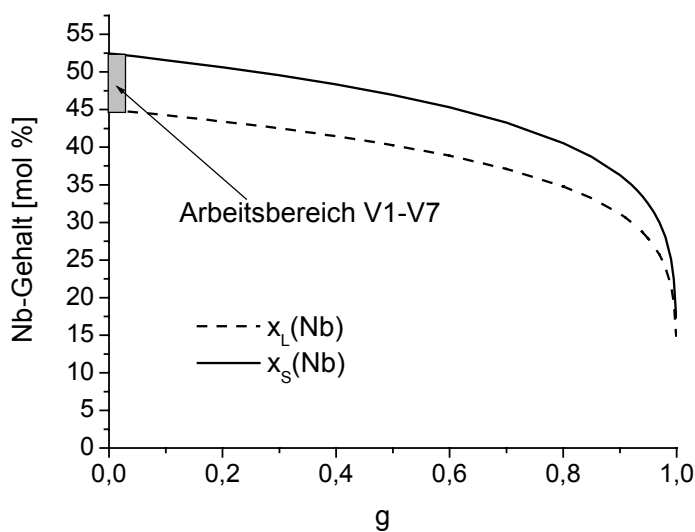


Abb. 5.1: Theoretischer Verlauf der Nb-Konzentration in der Schmelze und im Einkristall in Abhängigkeit von der normierten axialen Länge.

Die graphische Darstellung in Abb. 5.1 entspräche einer Situation, wenn das gesamte Schmelzvolumen in einen Kristall überführt wird (Prinzip der Normalerstarrung). Beim Cz-Verfahren von KLN wird jedoch nur ein sehr geringer Masseanteil aus dem Schmelzvolumen in den Einkristall überführt (grau schraffierter Bereich in Abb. 5.1;  $g \sim 0,01 - 0,03$  für Tiegeldurchmesser zwischen 40 und 60 mm).

Wie aus Abb. 5.1 zu ersehen ist, liegen diese Größen im Bereich der geringsten Steigung der Konzentrationskurve, so dass nur eine vernachlässigbare Segregation zu erwarten ist. Die entsprechende Veränderung der Nb-Konzentration im Einkristall beträgt maximal 0,1 mol % (Tiegeldurchmesser 40 mm), so dass die Einkristalle bezüglich ihres Nb-Gehalts als quasi-homogen betrachtet werden können. Die Ergebnisse dieser Rechnung decken sich mit den Ergebnisse der Elektronenstrahlmikroanalyse (s. u.).

### **Konzentrationsbestimmungen durch die Elektronenstrahlmikroanalyse**

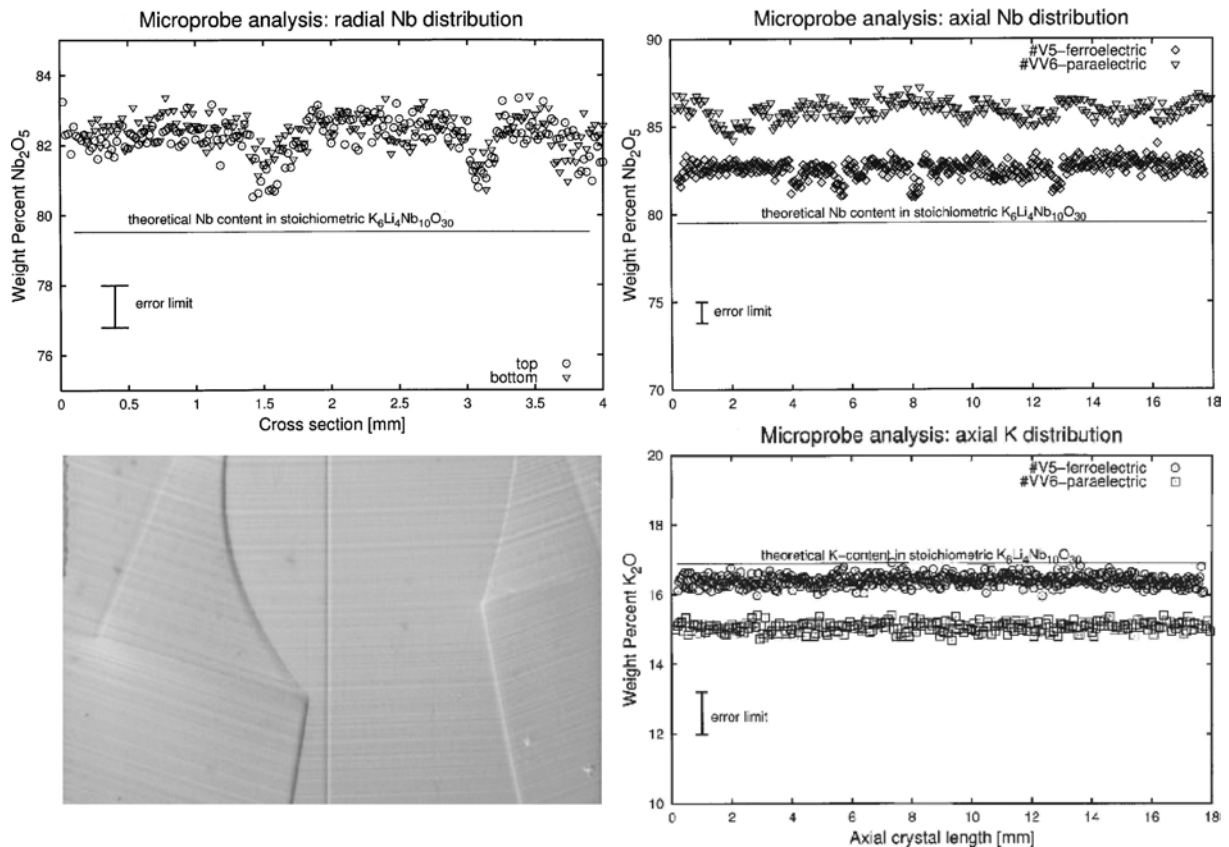
Die Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) dient zur Bestimmung der Zusammensetzung und der Konzentration der in einer Probe vorliegenden chemischen Elemente. Das Messprinzip beruht auf der Bestrahlung der Probe mit einem hochenergetischen (20 keV) Elektronenstrahl, was zur Anregung der Atome in der oberen Schicht der Probe führt. Bei Rückkehr der Atome in den Grundzustand wird eine für das gegebene Element charakteristische Röntgenstrahlung emittiert. Die gemessene Photonenzahl („Counts“) ist proportional zur Konzentration des Elements in Gew. %. Eine Berechnung der *Counts* in Konzentrationen erfolgt durch die Kalibrierung der Intensitäten mit geeigneten Standardgläsern oder Einkristallproben mit bekannten Konzentrationen des zu vermessenden Elements.

In dieser Arbeit wurde das Gerät „JEOL Superprobe 8900“ des Instituts für Mineralogie und Geochemie in Köln genutzt. Die ESMA-Untersuchungen wurden an polierten und mit Kohlenstoff beschichteten Einkristallproben durchgeführt.

Mit dem Ziel, mögliche Segregationseffekte bzw. Verteilungsinhomogenitäten in den Kristallen festzustellen, wurden ESMA-Untersuchungen an den Einkristallen VV6 (paraelektrisches KLN) und V5 (ferroelektrisches KLN) durchgeführt. Wie den Messergebnissen in Abb. 5.2 zu entnehmen ist, liegen mögliche chemische Segregationseffekte innerhalb der Schwankungsbreite der Elementgehalte. Dies gilt sowohl für die Elemente Niob und Kalium als auch für die paraelektrische wie ferroelektrische KLN-Phase.

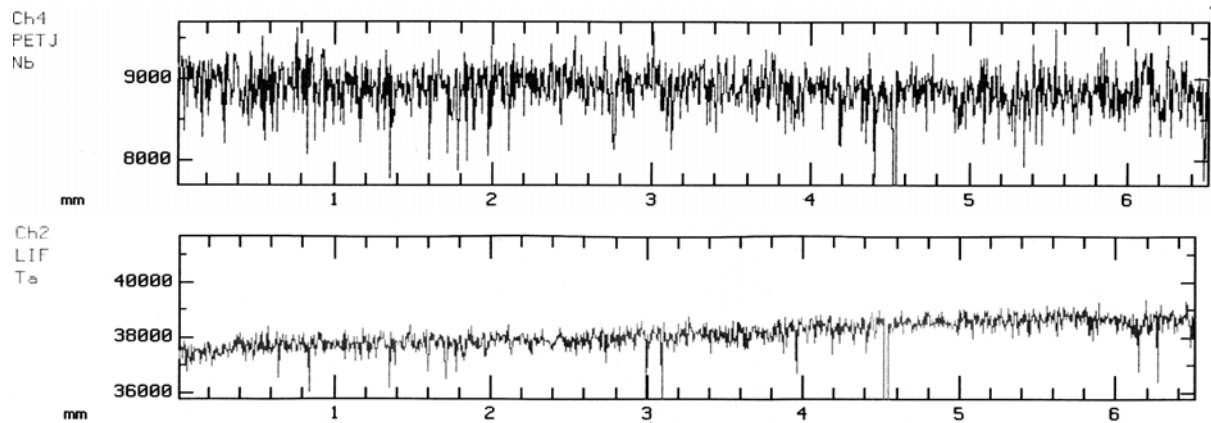
Örtliche Konzentrationsschwankungen in der Größenordnung von ca. 2 Gew. % für die radiale Nb-Verteilung in V5 (s. Abb. 5.2 oben links) können ursächlich aber sehr wohl mit entlang der Züchtungsrichtung verlaufenden, schwankenden Strukturlinien (Abb. 5.2 unten links) in Zusammenhang gebracht werden. Ein Beweis hierfür konnte aber nicht erbracht werden, da die Wachstumsstreifen während der ESMA-Untersuchungen nicht exakt lokalisiert werden konnten.





**Abb. 5.2:** Die mit der ESMA bestimmten Konzentrationsprofile:  
**Oben links:** Radiale Nb-Verteilung in einem ferroelektrischen KLN-Kristall (V5), Kreise – Probenoberseite, Dreiecke – Probenunterseite.  
**Unten links:** der gemessene Kristall (Bildbreite ca. 4mm) im polarisierten Licht, die Züchtungsrichtung [110] liegt vertikal in der Papierebene.  
**Oben rechts:** Axiale Nb-Verteilung in einem paraelektrischen KLN-Einkristall (VV6) und einem ferroelektrischen Einkristall (V5).  
**Unten rechts:** Axiale K-Verteilung in einem paraelektrischen KLN-Einkristall (VV6) und einem ferroelektrischen KLN- Einkristall (V5).

Weitere ESMA-Untersuchungen wurden an einem KLTN- Mischkristall (VTa12) ausgeführt. Wie aus Abb. 5.3 zu ersehen ist, sind die Schwankungen der Nb-Konzentration entlang der Züchtungsrichtung [110] größer als die von der Segregation verursachte Veränderung der Nb-Konzentration. Dagegen fällt die Ta-Konzentration im Einkristall kontinuierlich ab (der rechte Rand in Abb. 5.3 unten entspricht dem oberen Ende des Einkristalls).



**Abb. 5.3:** Mit der Mikrosonde bestimmte Nb- und Ta-Konzentrationen (Abszissenachse – Einkristalllänge in mm, Ordinatenachse – Elementkonzentration in *Counts* (proportional zu Gew. %):  
**oben:** Nb-Gehalt in VTa12-KLTN-Mischkristall,  
**unten:** Ta-Gehalt in VTa12-KLTN-Mischkristall.

Zur Berechnung der Segregation der beteiligten Elemente wurde im Programm Excel ein iteratives mathematisches Modell benutzt. Die Modellberechnungen wurden für die Kristallisation aus der Schmelzzusammensetzung 30 K<sub>2</sub>O – 22 Li<sub>2</sub>O – 38 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 10 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (mol %) durchgeführt.

Die Grenzbedingungen für die Modellrechnung entsprachen den realen Bedingungen aus Versuch VTa12 und waren:

- die Kristallisation erfolgte aus 180 g Einwaage,
- Verteilungskoeffizienten der Elemente, die mittels RFA- und AAS-Analyse bestimmt wurden:

**k (K) =1,0**

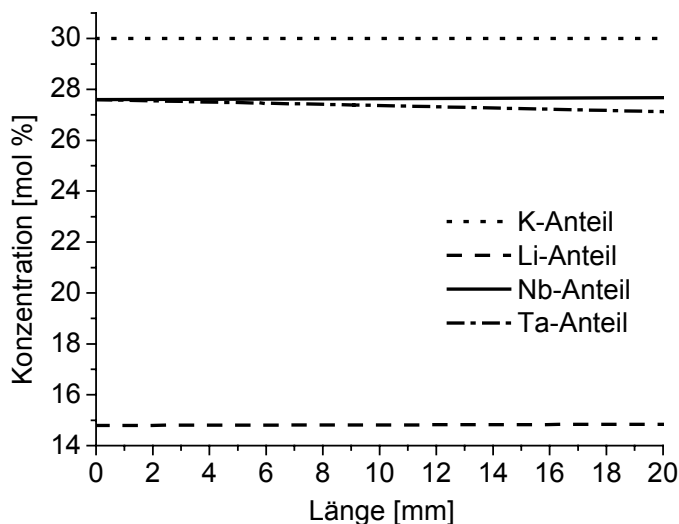
**k (Li)=0,67**

**k(Nb)=0,73**

**k(Ta)=2,75**

- Durchmesser des Einkristalls 5 mm,
- Dichte des Einkristalls 5,6 g/cm<sup>3</sup>.

Das Ergebnis der Berechnung ist in Abb. 5.4 dargestellt. Die größte Variation der Konzentration ist hierbei für Ta mit ca. 2 mol % über eine Kristalllänge von 20 mm zu beobachten.



**Abb.5.4:** Die theoretische Veränderung der Elementkonzentrationen entlang des KLTN-Mischkristalls VTa12 (Ø=5 mm).

### 5.1.2.2 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Das Ziel dieser Untersuchung bestand in der Bestimmung des Ta/Nb-Verhältnisses in KLTN-Mischkristallen.

#### Messeinrichtung

Das Prinzip der Röntgenfluoreszenzanalyse basiert auf folgenden Grundlagen: die Atome der zu untersuchenden Substanz werden mittels Röntgenstrahlung in den angeregten Zustand überführt. Bei der Rückkehr in den Grundzustand wird eine Röntgenausstrahlung erzeugt, die für das jeweilige chemische Element eine charakteristische Wellenlänge besitzt. Diese Strahlung wird mit einer geeigneten Messeinheit registriert. Das Messergebnis wird als Anzahl von *Counts* (Photonenzahl) dargestellt, deren Höhe eine Funktion des Elementgehalts der Probe ist.

Eine korrekte Messung ist nur mit einer Eichung möglich. Hierfür wurde eine Reihe von Proben mit verschiedenen Gehalten der zu messenden Elemente untersucht. In unserem Fall ist die Eichgerade in den Koordinaten „kCounts(Ta)/ kCounts(Nb)“ – „Ta/Nb-Verhältnis in Gew. %“ aufgetragen (s. Abb. 5.5). Der überstrichene Ta-Konzentrationsbereich betrug dabei  $x = 0-0,5$ . Der Ta-Anteil  $x$  kann aus dem Ta/Nb-Gewichtsverhältnis  $\frac{m(Ta)}{m(Nb)}$  nach der

Formel:

$$x(Ta) = 1 / \left( 1 + \frac{1}{\frac{m(Ta)}{m(Nb)} \cdot \frac{M(Nb)}{M(Ta)}} \right)$$

ermittelt werden (s. Tabelle 5.5).

Für diese Untersuchung wurde eine am Institut für Mineralogie und Geochemie (Köln) vorhandene Anlage PW2400 der Fa. Philips genutzt.

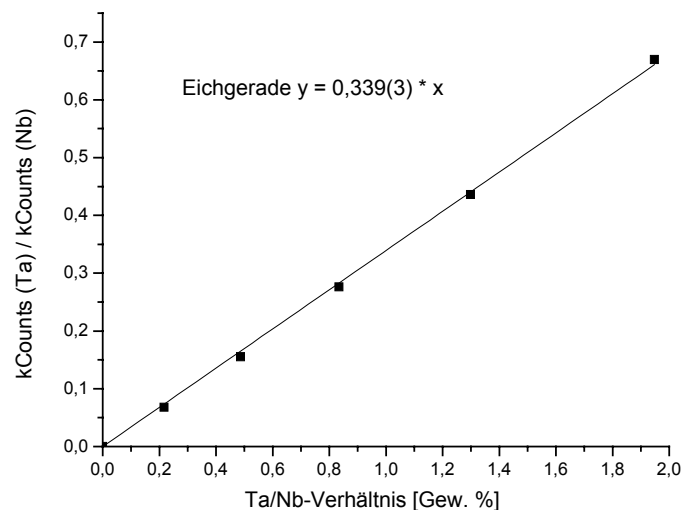


Abb. 5.5: RFA-Eichgerade für  $K_6Li_4(Ta_xNb_{1-x})_{10}O_{30}$ .

Bei der Probenvorbereitung wurden 250 mg der zu untersuchenden Substanz mit 3,5 g Lithiumtetraborat  $Li_2B_4O_7$  (Glasbildner) und 0,125 g  $NH_4NO_3$  (Oxidationsmittel) angemischt.

Diese Mischung wurde anschließend homogenisiert und bei 1200 °C in Platintiegeln aufgeschmolzen.

Die Probeneinwaage wurde mit einer Genauigkeit von  $10^{-4}$  g durchgeführt. Die Abweichungen der Eichkurve von der Linearität können als die Hauptfehlerquelle angenommen werden. Somit ist der Fehler der Ergebnisse  $< 1\%$ .

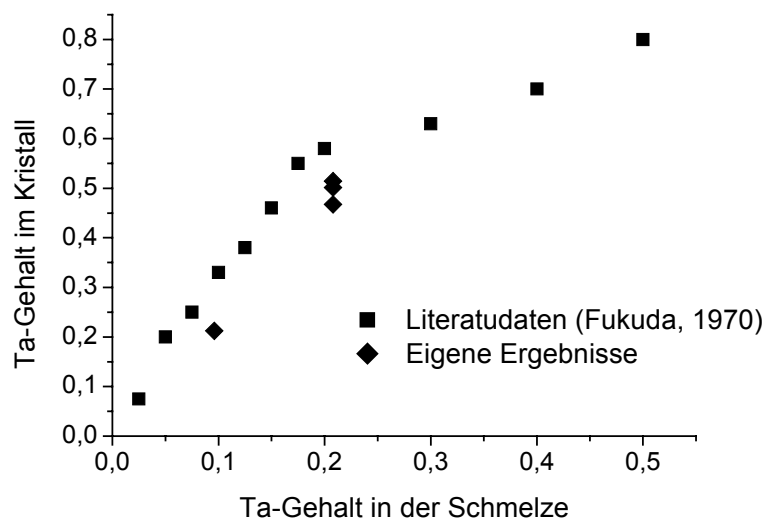
### Messergebnisse

Die so gemessenen Ta-Gehalte in den KLTN-Mischkristallen sind zusammen mit den Ta-Gehalten in der Ausgangsschmelze in Tabelle 5.5 angegeben. Hierbei wurde das gemessene Ta/Nb-Verhältnis in den stöchiometrischen Faktor  $x$  (Ta) umgerechnet.

Einkristall	Ta-Gehalt in Ausgangsschmelze $x_1(\text{Ta})$	Ta-Gehalt in Einkristall $x_s(\text{Ta})$	Effektiver Verteilungskoeffizient $k_{\text{eff}}$
V11	0,096	0,212	2,2
V10	0,208	0,502	2,4
V12 *	0,208	0,468	2,25
V13 *	0,208	0,515	2,5
<i>Lit. Daten (Fukuda, 1970)</i>	<i>0,10</i>	<i>0,33</i>	<i>3,3</i>

**Tabelle 5.5: Ta-Anteil  $x$  in KLTN-Mischkristallen, bezogen auf die ideale Formel  $\text{K}_6\text{Li}_4(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_{10}\text{O}_{30}$ .**  
\*) V 12, V 13 : Die Kristalle wurden aus einem Ansatz hintereinander gezüchtet.

Die ermittelten Verteilungskoeffizienten liegen zwischen 2,2 und 2,5. In der Literatur (Fukuda, 1970) wurde jedoch 3,3 angegeben. Ein Vergleich mit den eigenen Ergebnissen und den ersichtlichen Abweichungen ist in Abb. 5.6 gegeben.



**Abb. 5.6: Graphische Darstellung der Konzentrationsverschiebungen in KLTN-Einkristallen.**

### 5.1.2.3 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

Die Konzentration der Elemente Kalium und Lithium in KLN-Einkristallen und KLTN-Mischkristallen wurde mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) bestimmt.

Da für die Bestimmung der Nb-Konzentration eine Nachrüstung der Messanlage erforderlich gewesen wäre, wurde der Nb-Gehalt der untersuchten Kristalle aus der Massenbilanz errechnet:

$$m(\text{Nb}_2\text{O}_5) = m(\text{Einkristallprobe}) - m(\text{K}_2\text{O}) - m(\text{Li}_2\text{O})$$

#### Probenvorbereitung

Es gibt nur wenige Beschreibungen der chemischen Analyse von KLN mit Hilfe der AAS-Methode. Eine klassische Arbeit zu Aufschlussmethoden von Bock (1972) schlägt den Aufschluss mit Flusssäure (HF) oder den Aufschluss mit einer Schmelze von Natriumtetraborat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) vor.

Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass die zerkleinerten KLN-Einkristallproben in HF löslich waren, die nachfolgende Entfernung der Fluorid-Anionen mit HCl oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aber immer zur Ausfällung eines Bodensatzes führte.

Ein Nachteil des Aufschlusses mit Schmelzen des Lithium- oder Natriumtetraborates bestand darin, dass der Fehler bei der Bestimmung der Li-Konzentration aufgrund der verwendeten Aufschlussmittel groß werden kann.

Der Aufschluss der KLN-Einkristalle wurde in dieser Arbeit mit konzentrierter Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (95-97 gew.%) durchgeführt. 50 mg der in einem Achatmörser zerkleinerten KLN-Einkristalle wurde zusammen mit 6 ml konzentrierter Schwefelsäure in einem geschlossenen Teflongefäß 3-4 Std. lang auf einer Temperatur von ca.  $150^\circ\text{C}$  gehalten. Nach Abkühlung wurde der Überschuss von Schwefelsäure mit Wasserstoffperoxyd neutralisiert und die Lösung mit destilliertem Wasser bis 100 ml im Messkolben verdünnt. Diese Probe kann ggf. bis zur jeweiligen optimalen Messkonzentration weiter verdünnt werden.

Diese Technik ermöglichte den Aufschluss der dotierten und undotierten KLN-Einkristalle, sowie der KLTN-Mischkristalle.

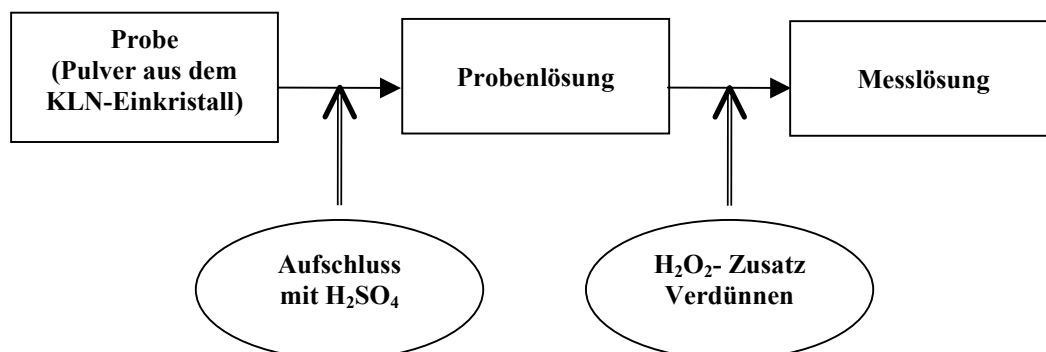


Abb. 5.7: Skizze der Probenvorbereitung für AAS-Methode.

## Messeinrichtung

Bei der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) wird ein Teil der Probenlösung mit Hilfe eines Zerstäubers (*Atomisators*) bei hoher Temperatur in den gasförmigen Zustand überführt. Dieses Gas wird in den Lichtstrahl der *Hohlkathodenlampe* gebracht. Dabei absorbieren die Atome das Licht jener Wellenlängen, die Übergängen aus dem Grundzustand in den angeregten Zustand entsprechen, z. B. 670,8 nm für Lithium oder 766,5 nm und 769,9 nm für Kalium. Die Absorption des Lichtes folgt nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz:

$$\frac{I_a}{I_0} = e^{-N \cdot l \cdot \kappa(\lambda)}$$

wobei  $I_a$  – Intensität des durchgelassenen Lichtes,  $I_0$  – Intensität des eingestrahlt Lichtes,  $N$  – Gesamtzahl der freien Atome,  $l$  – Länge der absorbierenden Schicht,  $\kappa(\lambda)$  – spektraler Atomabsorptionskoeffizient sind.

Als analytisches Signal für diese Technik dient die *Extinktion*  $A$ :

$$A = \lg(I_a / I_0) = 0,43N \cdot l \cdot \kappa(\lambda),$$

die proportional zur Konzentration des zu vermessenden Elementes ist. Die Konzentration ermittelt sich aus einer Eichgeraden in den Koordinaten „Extinktion“- „Konzentration“.

Ein Vorteil dieser Methode ist ihre hohe Empfindlichkeit (Elementspuren bis  $10^{-10}$  g können nachgewiesen werden).

In dieser Arbeit wurde das Gerät SpectrAA 400 Plus der Fa. Varian mit Flammenatomisierung am Institut für Mineralogie und Geochemie (Köln) benutzt. Die Elementkonzentrationen und die Fehler der Messungen wurden automatisch rechnergestützt ermittelt.

## Messergebnisse

Probe	Element	Konzentration [µg/ml]	Elementgehalt [mg]	Oxidgehalt [mg]	Zusammensetzung [mol %]	Verteilungskoeffizient $k$
VV14	K	64,8(9)	6,48	7,806	<b>30,3 (4)</b>	<b>1,01</b>
	Li	5,05(2)	0,505	1,087	<b>13,3 (1)</b>	<b>0,66</b>
	Nb			41,107	<b>56,4</b>	<b>1,13</b>
				50,000		
V8	K	68,7(4)	6,87	8,276	<b>31,4 (2)</b>	<b>0,97</b>
	Li	5,44(4)	0,544	1,171	<b>14,0 (1)</b>	<b>0,76</b>
	Nb			40,553	<b>54,6</b>	<b>1,11</b>
				50,000		
VTa10	K	50,9(6)	5,09	6,131	<b>29,6 (3)</b>	<b>0,97</b>
	Li	4,72(1)	0,472	1,016	<b>15,4 (1)</b>	<b>0,70</b>
	Nb <sub>0,5</sub> Ta <sub>0,5</sub>			42,853	<b>27,5</b> <b>27,5</b>	<b>0,72</b> <b>2,75</b>
				50,000		

Tabelle 5.6: Zusammensetzung einiger gezüchteter Einkristalle  
(Zusammensetzung der schmelzflüssigen Ausgangsphasen s. Tabelle 4.2 – 4.3).

Die gemessenen Zusammensetzungen der Einkristalle sind in Tabelle 5.6 angegeben. Der Ta-Anteil in dem KLTN-Mischkristall VTa10 wurde mittels RFA bestimmt.

In Mg-dotierten KLN-Einkristallen konnte Magnesium nicht nachgewiesen werden, da die Mg-Gehalte in den Proben unterhalb der Nachweisgrenze lagen.

### 5.1.3 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Die durchgeführten Analysen lassen folgende Schlussfolgerungen zu:

1. Mit Hilfe der durchgeführten ESMA-Messungen (s. Abb. 5.2) konnte gezeigt werden, dass die lokalen Schwankungen der Elementkonzentrationen größer waren, als die durch Segregation verursachte Veränderung der Elementanteile, sowohl in radialer als auch in axialer Richtung der KLN-Einkristalle. Weiterhin konnte bestätigt werden, dass der Nb-Gehalt paraelektrischer KLN-Einkristalle signifikant größer ist als derjenige ferroelektrischer KLN-Einkristalle.
2. In KLTN-Mischkristallen wurde mit Hilfe der ESMA eine deutliche Segregation von Tantal entlang der Züchtungsrichtung festgestellt (s. Abb. 5.3). Die Konzentrationsänderung wurde mit Hilfe eines mathematischen Modells beschrieben. Die Bedeutung der Ta-Segregation für mögliche optische Anwendungen muss vor dem Hintergrund der konzentrationsabhängigen Variation der optischen Konstanten (Brechwerte) berücksichtigt werden.
3. Der Ta-Anteil in den KLTN-Mischkristallen wurde mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt (s. Tab. 5.5). Die effektiven Verteilungskoeffizienten von Ta liegen im Bereich von 2,2 – 2,5. Sie sind damit geringer als die Angaben von Fukuda (1970).
4. Im Rahmen der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)-Analyse wurde eine Methode für den Aufschluss der KLN- und KLTN-Einkristallproben gefunden.
5. Die chemische Zusammensetzung einiger Vertreter der gezüchteten KLN-Einkristalle und KLTN-Mischkristalle wurde mit Hilfe der AAS bestimmt (s. Tab. 5.6). Die Ergebnisse entsprechen den in Kapitel 3 angegebenen Verhältnissen im Phasendiagramm des Dreistoffsystems  $K_2O-Li_2O-Nb_2O_5$ .

Eine wichtige Erkenntnis besteht darin, dass der Mg-Gehalt der aus Mg-dotierten Schmelzansätzen gezüchteten KLN-Einkristalle nicht detektiert werden konnte.

Obwohl die AAS-Untersuchungen und die Einkristallstrukturbestimmungen nicht an den gleichen Kristallen durchgeführt wurden, ist ein Vergleich zwischen den mit AAS bestimmten Zusammensetzungen und den aus den Strukturbestimmungen erhaltenen Daten interessant (s. Tab. 5.7). So weisen z. B. die Kristalle VV7 und VV14 nicht nur einen Unterschied im Nb-Gehalt von ca. 5,6 mol % auf, sondern die Konzentrationsverschiebung liegt in entgegengesetzten Richtungen vor. Während VV7 (röntgenographisch bestimmter Nb-Gehalt: 50,8 mol %) aus einer Schmelze der Zusammensetzung 30 K – 17,5 Li – 52,5 Nb mol % gezüchtet wurde, war die Ausgangszusammensetzung des Einkristalls VV14 (mit AAS bestimmter Nb-Gehalt: 56,4 mol %) 30 K – 20 Li – 50 Nb mol %. VV14 war also Nb-reicher als seine Ausgangsschmelze, VV7 – Nb-ärmer als seine Ausgangsschmelze (s. Abb. 5.8).

	Einkristall		K [mol %]	Li [mol %]	Nb [mol %]
Strukturbestimmung	VV7	liquid	30	17,5	52,5
	$K_{5,19}Li_{4,48}Nb_{9,99}O_{30}$	solid	26,4	22,8	50,8
		V11	liquid	33	22
	$K_{5,66}Li_{4,22}Nb_{9,85}O_{30}$	solid	28,7	21,4	49,9
AAS	VV14	liquid	30	20	50
		solid	30,3	13,3	56,4
	V8	liquid	32,5	18,5	49
		solid	31,4	14,0	54,6
Strukturbestimmung (Literaturdaten)	Abrahams (1971)	liquid	35	17,3	47,7
	$K_{5,70}Li_{4,07}Nb_{10,23}O_{30}$	solid	28,5	20,35	51,15

Tabelle 5.7: Vergleich der Konzentrationen der flüssigen und festen Phasen in Abhängigkeit von den angewendeten Analysemethoden.

Der Unterschied in den Zusammensetzungen der Ausgangsschmelzen kann hierbei aber nicht die Erklärung für die beiden stark voneinander abweichenden Ergebnisse sein. Auch sind Fehler in der Größenordnung der Unterschiede der beiden Phasen durch die unterschiedlichen Analysemethoden (Einkristallstrukturbestimmung / AAS) nicht erklärbar. Denkbar wäre allerdings ein stark nichtideales Verhalten einer der beiden flüssigen Ausgangsphasen in der Phase der Kristallzüchtung.

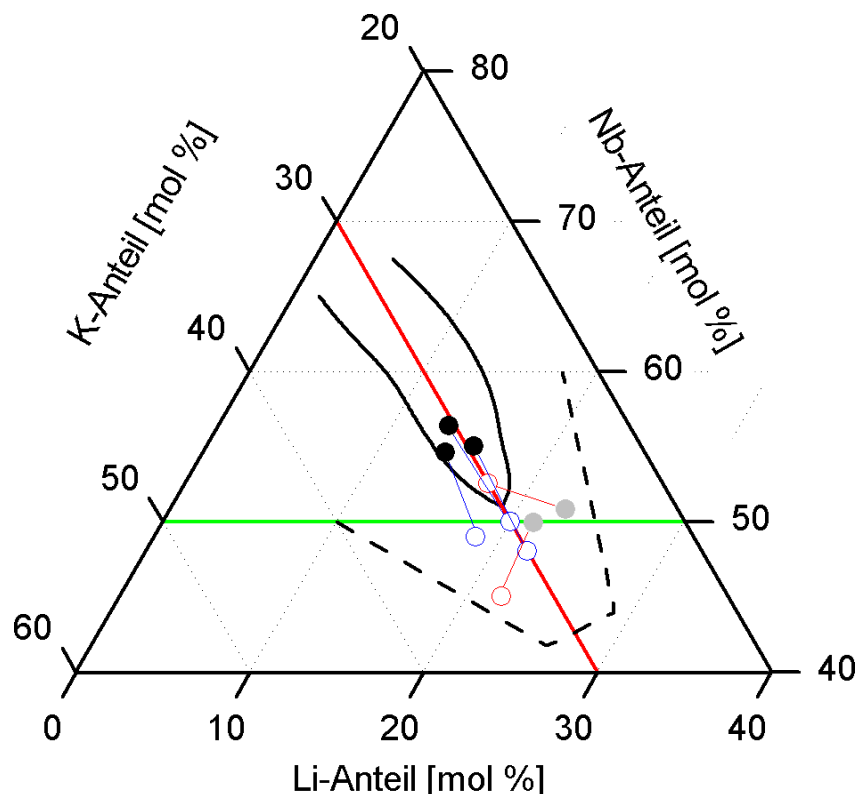


Abb. 5.8: Ausschnitt aus dem ternären Phasendiagramm  $K_2O-Li_2O-Nb_2O_5$  mit den im Gleichgewicht stehenden Zusammensetzungen der flüssigen Phase (offene Kreise) und der festen Phase (gefüllte Kreise). Schwarze Kreise – die Zusammensetzung der Kristalle wurde mit Hilfe der AAS (VV14, V8, VTa10) bestimmt. Graue Kreise – die Zusammensetzung der Kristalle wurde aus der Strukturbestimmung (VV7, V11) ermittelt.



## 5.2 Untersuchungen zur ferroelektrischen Phasenumwandlung der Einkristalle

Nach Lines und Glass (1977) nennen wir einen Kristall „ferroelektrisch“, wenn er in Abwesenheit eines äußeren elektrischen Feldes zwei oder mehr Orientierungszustände besitzt und aus einem Zustand mittels angelegten elektrischen Feldes in den anderen Zustand überführt werden kann. Ein Kristall nennt sich dagegen „paraelektrisch“, wenn er nur einen Orientierungszustand besitzt.

Die Veränderung der äußeren Bedingungen (Temperatur, Druck etc.) kann zu einem Phasenübergang aus der paraelektrischen (in der Regel Hochtemperaturphase) in die ferroelektrische (in der Regel Tieftemperaturphase) Phase führen.

Ziel dieses Arbeitsabschnittes war eine Bestimmung der Phasenumwandlungstemperatur und der Ordnung der Phasenumwandlung mittels der Beobachtung der Temperaturabhängigkeiten einiger kristallphysikalischen Parameter im Bereich der ferroelektrischen Phasenumwandlung.

### 5.2.1 Klassifizierung von Phasenumwandlungen

#### Thermodynamische Betrachtung

Die freie Enthalpie  $G$  eines Einstoffsystems kann man in Abhängigkeit von den Zustandsfunktionen und Zustandsvariablen ausdrücken:

$$G = H - TS = U + pV - TS,$$

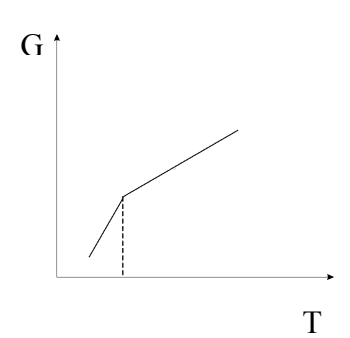
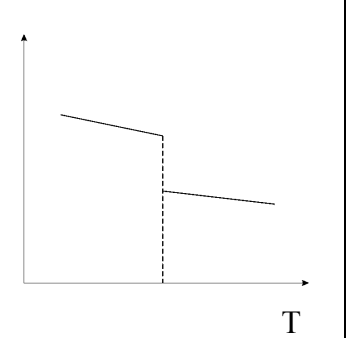
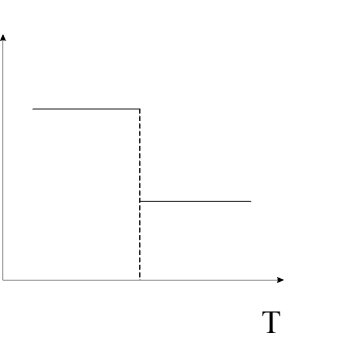
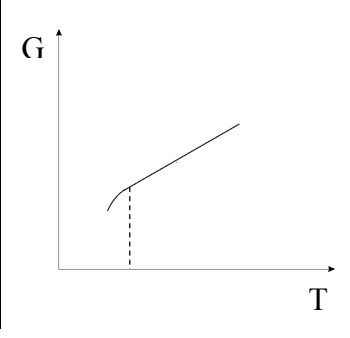
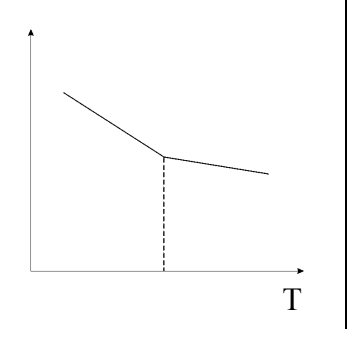
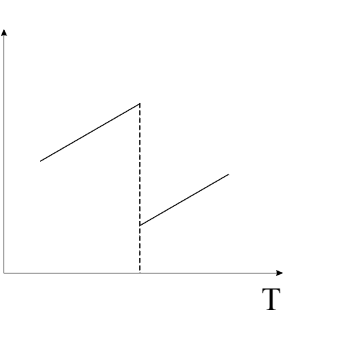
wobei  $G$  – freie Enthalpie,  $H$  – Enthalpie,  $T$  – Temperatur,  $S$  – Entropie,  $U$  – innere Energie,  $p$  – Druck,  $V$  – Volumen sind.

Bei einem Phasenübergang befinden sich die Tieftemperaturphase mit der freien Enthalpie  $G^T$  und die Hochtemperaturphase mit der freien Enthalpie  $G^H$  im Gleichgewicht ( $G^T = G^H$ ), d.h. die freie Enthalpie ändert sich stetig über den Phasenumwandlungspunkt.

Die Differentiation nach den verschiedenen Variablen führt zu:

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_p = -S \quad \left(\frac{dG}{dp}\right)_T = V$$

Ehrenfest (1933) hat die Klassifikation von Phasenumwandlungen aufgrund der Abhängigkeit von erster und zweiter Ableitung der freien Enthalpie von der Temperatur vorgeschlagen. Bei Phasenübergängen 1. Ordnung ändert sich die erste Ableitung unstetig, bei Phasenübergängen 2. Ordnung ändert sich die erste Ableitung stetig, und die zweite Ableitung der freien Enthalpie  $G$  besitzt einen Sprung (s. Tabelle 5.8).

Ordnung der Umwandlung	G	Erste Ableitung	Zweite Ableitung
1. Ordnung			
2. Ordnung			

**Tabelle 5.8: Verlauf der freien Enthalpie und deren erste und zweite Ableitung für Phasenumwandlungen erster und zweiter Ordnung (Jäger, 1998).**

Man kann folgendes Verhalten bei der Phasenumwandlungstemperatur ( $T_{PU}$ ) für eine Phasenumwandlung 1. Ordnung angeben:

- sprunghafter Verlauf der ersten Ableitungen der freien Enthalpie: Entropie  $S$ , Volumen  $V$  und Enthalpie  $H$  (Wärmeeffekt von der Phasenumwandlung  $\Delta H \neq 0$ );
- zweite Ableitung (z. B. Wärmekapazität  $c_p$ ) strebt gegen unendlich.

Dagegen ist für die Phasenumwandlung 2. Ordnung:

- keine sprunghafte Änderung der ersten Ableitungen ( $\Delta H = 0$ );
- zweite Ableitung ändert sich sprunghaft.

Diese Klassifikation besitzt den Nachteil, nicht zwischen Grenzfällen (schwach 1. Ordnung, stark 2. Ordnung) zu unterscheiden.

### Strukturelle Betrachtung

Buerger (1951) hat eine Klassifikation von Phasenumwandlungen nach strukturellen Besonderheiten eingeführt:

#### I. Umwandlung in der ersten Koordinationssphäre

- (a) rekonstruktiv.

Dabei findet eine Zerstörung der Bindungen und ein Aufbau einer neuen Struktur statt.

Beispiel: Phasenumwandlung in  $\text{CaCO}_3$ : Calcit (Hochtemperaturphase,  $R\bar{3}c$ )  $\rightarrow$  Aragonit (Tiefemperaturphase,  $Pnma$ ) bei  $450^\circ\text{C}$

(b) dilatativ

Dabei ändern sich die Abstände zwischen Atomen, evtl. auch die Koordinationsverhältnisse. Ein Beispiel dafür ist die Phasenumwandlung in  $\text{CsCl}$ :  $\text{CsCl}$ -Typ  $\rightarrow$   $\text{NaCl}$ -Typ bei  $479^\circ\text{C}$ .

## II. Umwandlung in der zweiten Koordinationssphäre

(a) rekonstruktiv

Beispiel: die Phasenumwandlung in  $\text{ZnS}$ : Sphalerit (RG  $F\bar{4}3m$ )  $\rightarrow$  Wurtzit (RG  $P6_3mc$ )

(b) displaziv bzw. distortiv

Es gibt Strukturrelationen zwischen beiden Phasen. Beispiel: die Phasenumwandlung in  $\text{SrTiO}_3$  ( $I4/mcm \rightarrow Pm\bar{3}m$ ):

## III. Fehlordnungs-Phasenumwandlung

Diese Klasse nennt man auch Ordnung/Unordnung-Phasenübergang. Die Verzerrungen können sowohl in der ersten als auch in der zweiten Koordinationssphäre stattfinden. Es lassen sich zwei Typen unterscheiden:

(a) substitutionell, z. B. in  $\text{CuAu}$

(b) rotativ, z. B. in  $\text{BaTiO}_3$

## IV. Umwandlung mit Änderung des Bindungstyps

z. B. graues Zinn ( $Fd\bar{3}m$ , kovalente Bindung)  $\rightarrow$  weißes Zinn ( $I4_1amd$ , Metallbindung)

## Landau-Theorie

Landau (1937) hat eine Theorie entwickelt, die eine thermodynamische Betrachtung der kontinuierlichen Phasenübergänge (2. Ordnung, trikritisch) zulässt. Demnach kann die freie Enthalpie nach einem Ordnungsparameter  $\eta$  entwickelt werden:

$$G(T) = G_0(T) + \frac{1}{2} A(T)\eta^2 + \frac{1}{4} B(T)\eta^4 + \dots \quad (5.1)$$

Dabei gibt der Ordnungsparameter den Ordnungsgrad der Tieftemperaturphase an, der gleich null in der Hochtemperaturphase ist:

$$\eta = 0 \text{ für } T > T_C$$

$$\eta \neq 0 \text{ für } T < T_C$$

Wenn man eine einfache lineare Abhängigkeit  $A(T) = a(T - T_C)$  einführt und die Temperaturabhängigkeit von  $B$  vernachlässigt wird Formel (5.1) zu:

$$G(T) = G_0(T) + \frac{1}{2} a(T - T_C)\eta^2 + \frac{1}{4} B\eta^4 + \dots \quad (5.2)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht sind die Bedingungen

$$\frac{\partial G}{\partial \eta} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2} > 0$$

zu erfüllen. Nach mathematischer Umformung wird die Formel (5.2) zu:

$$\eta = \left[ \frac{a}{B} (T_C - T) \right]^{1/2} = A (T_C - T)^{1/2} \quad (5.3)$$

Analog kann auch das temperaturabhängige Verhalten der verschiedenen thermodynamischen Größen in der Nähe des Phasenübergangs 2. Ordnung (auch bei allen kontinuierlichen Phasenübergängen) mit dem *kritischen Exponenten* beschrieben werden. Die Abhängigkeit im allgemeinen Fall sieht so aus:

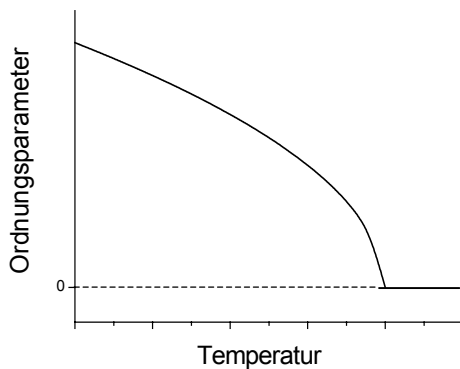
$$\text{Größe} \sim |T - T_C|^{\text{kritische Exponenten}}$$

Einige wichtige Eigenschaften zusammen mit den aus der Landau-Theorie folgenden Werten der kritischen Exponenten unterhalb und oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur sind in Tab. 5.9 dargestellt (Lines und Glass, 1977).

Eigenschaft	Bezeichnung und Werte der kritischen Exponenten			
	T < T <sub>C</sub>		T > T <sub>C</sub>	
Ordnungsparameter $\eta$	$\beta$	0,5	-	-
Suszeptibilität $\chi_h$	$\gamma'$	1	$\gamma$	1
Korrelationslänge $\xi$	$\nu'$	0,5	$\nu$	0,5
Spezifische Wärme $c_p$	$\alpha'$	0	$\alpha$	0

**Tab. 5.9:** Die kritischen Exponenten, die das Verhalten der thermodynamischen Größen in der Nähe von Phasenumwandlungen 2. Ordnung beschreiben.

Die idealisierte Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters  $\eta$  ist in Abb. 5.9 dargestellt.



**Abb. 5.9:** Die Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter  $\eta$  in der Nähe der Phasenumwandlung 2. Ordnung.

In der Literatur sind ferroelektrische Phasenumwandlungen sowohl 1. Ordnung als auch 2. Ordnung beschrieben. Als Beispiel eines typischen ferroelektrischen Phasenübergangs 2. Ordnung kann die Phasenumwandlung des Triglycinsulfats (TGS) bei 49 °C ( $P2_1 \rightarrow P2_1/m$ ) angegeben werden. Dagegen ist die Phasenumwandlung in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) 1. Ordnung, was mit der Anwesenheit einer thermischen Hysterese bestätigt wurde (Reese 1969).

Die Phasenumwandlung in Ferroelektrika vom Perovskit-Strukturtyp, z. B. in  $\text{BaTiO}_3$ , können als 2. Ordnung klassifiziert werden. Die Frage über die Klassifizierung der Phasenumwandlung des strukturell verwandten Kalium-Lithium-Niobats (KLN) bleibt jedoch bislang offen. Ilangovan (1997) berichtete nach Messung der Dielektrizitätskonstanten, dass die Phasenumwandlung von KLN mit höherem Nb-Gehalt (55 mol %) 2. Ordnung ist, und in Nb-ärmeren KLN-Kristallen (50 mol %) als 1. Ordnung klassifiziert werden muss.

### 5.2.2 Dielektrische Messungen

Zum ersten Mal wurde der ferroelektrische Phasenübergang in KLN von Van Uitert (1967) mittels DK-Messung festgestellt, wobei die Curie-Temperatur  $420^{\circ}\text{C}$  betrug. Scott (1970) zeigte, dass die Curie-Temperatur von KLN von der chemischen Zusammensetzung abhängig ist und sich im Bereich von  $370\text{--}560^{\circ}\text{C}$  bewegt (Abb. 5.10).

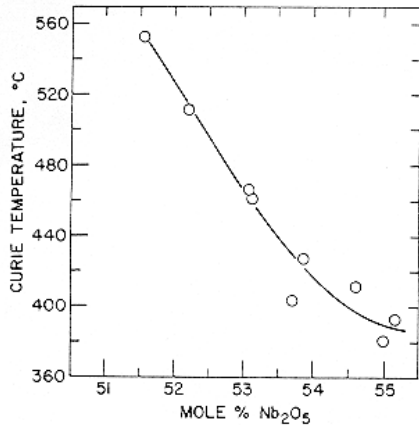


Abb. 5.10: Abhängigkeit der Phasenumwandlungstemperatur vom Nb-Gehalt in KLN-Einkristallen (Scott et al, 1970).

Später wurde die Frequenzabhängigkeit der Peak-Lage und -Form mittels DK-Untersuchungen gezeigt. Ilangoan (1997) und Kim (2000) haben festgestellt, dass sich mit der Erhöhung der Frequenz das Peakmaximum in Richtung höherer Temperatur verschiebt und flacher wird. Ein solches Verhalten hatte Smolenskii (1972) erstmals für feste Lösungen mit Perovskit-Struktur ( $\text{BaTiO}_3 - \text{BaSnO}_3$ ) beobachtet. Glass (1969) hatte gezeigt, dass dieses Verhalten für Ferroelektrika mit der Struktur der tetragonalen Wolframbronzen, insbesondere SBN, typisch ist.

Diese „verschmierte“ Phasenumwandlung wurde „diffuse“ Phasenumwandlung genannt, und entsprechende ferroelektrische Substanzen heißen „Relaxor-Ferroelektrika“.

### Experimenteller Aufbau

Das Messschema für die temperaturabhängige DK-Messungen ist in Abb. 5.11 gegeben. Die gemessene Größe ist die Kapazität  $C$  [Farad] sowie der Verlustfaktor  $\tan \delta$ . Die Anlage erlaubt, die Messungen bei 4 Frequenzen (10, 100, 1000 und 4000 kHz) durchzuführen. Die Aufheizrate war in allen Versuchen  $5 \text{ K} / \text{min}$ .

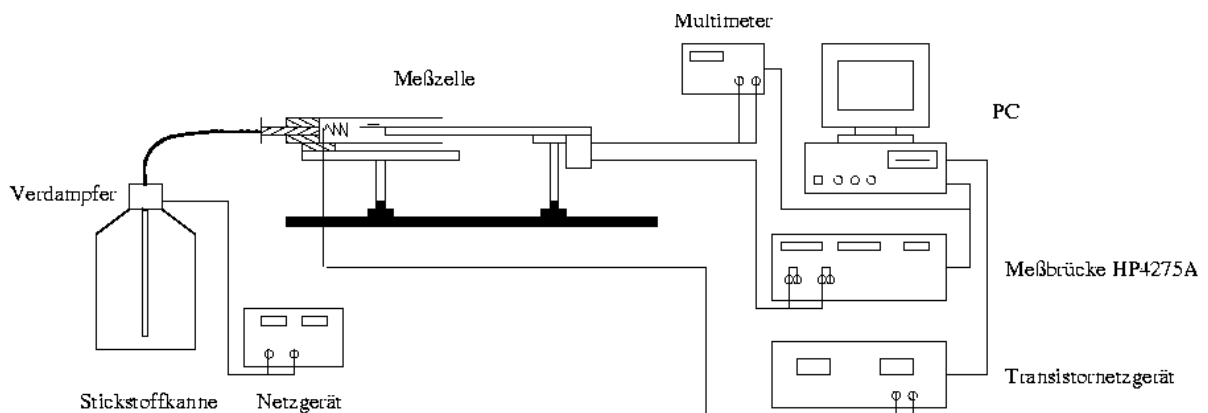


Abb. 5.11: Der Aufbau für die DK-Messungen (Stade, 1999).

Die Proben für DK-Untersuchungen wurden aus den Einkristallen VV9 (52,5 mol % Nb in der Schmelze) und V11 (45 mol % Nb in der Schmelze) geschnitten. Die Probengröße war  $5 \times 5 \text{ mm}^2$ , die Probendicke  $\sim 0,3 \text{ mm}$ . Die Proben wurden beidseitig mit Leitsilber bestrichen. Nagai (1973) hat festgestellt, dass von den beiden unabhängigen DK-Tensorkomponenten ( $\epsilon_{11}$  und  $\epsilon_{33}$ ) nur  $\epsilon_{33}$  eine starke Anomalie bei  $T_C$  zeigt. Somit wurden (001)-orientierte Platten für die Untersuchungen benutzt.

Die Kapazität  $C$  der Probe ist proportional zur Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{ij}^r$ :

$$C = \epsilon_0 \epsilon_{ij}^r \frac{a}{d}$$

$\epsilon_0$  = Dielektrizitätskonstante des Vakuums,  $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$ ,  $\epsilon_{ij}^r$  - relative Dielektrizitätskonstante,  $a$  – Probenoberfläche [ $\text{m}^2$ ],  $d$  – Probendicke [ $\text{m}$ ].

### Darstellung der Untersuchungsergebnisse

Die Messkurven sind in Abb. 5.12 und 5.13. dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit der Kapazität der ferroelektrischen KLN-Phase (Abb. 5.13) zeigt eine für ferroelektrische Phasenumwandlungen typische Anomalie bei  $480 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dabei ist die Lage des Peakmaximums leicht von der Frequenz abhängig. Wie bei anderen relaxorartigen Ferroelektrika (Smolenskii, 1972), erreicht der Verlustfaktor seine Spitzenwerte bei einer Temperatur knapp unterhalb der Phasenumwandlung. Bei KLN aber ist der Unterschied in den Peaklagen anomal groß (ca.  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

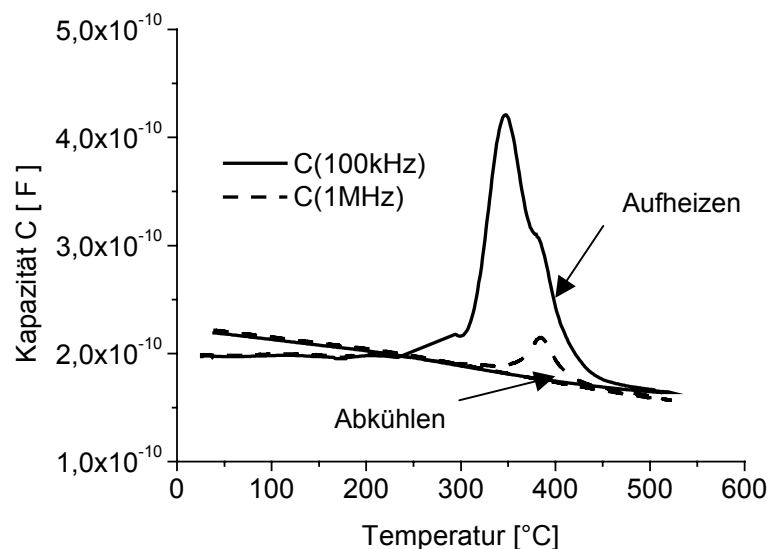
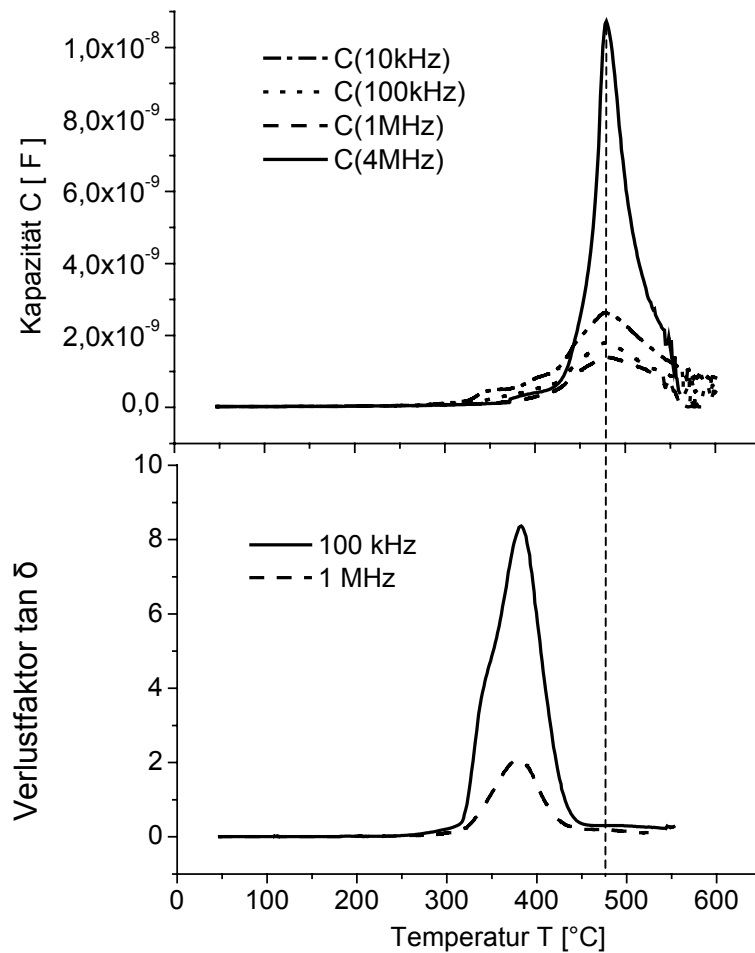


Abb. 5.12: Temperaturabhängigkeit der Kapazität einer (001)-Platte der paraelektrischen KLN-Phase (VV9, Schmelzzusammensetzung 52,5 % Nb – 30 % K – 17,5 % Li).



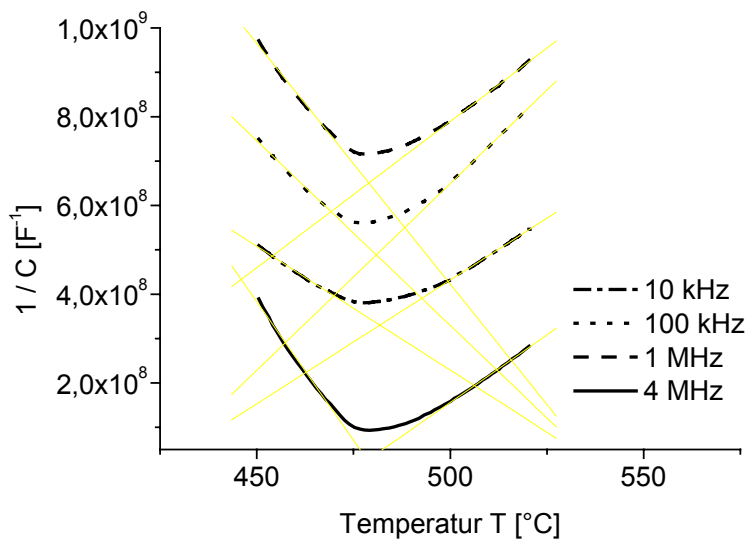
**Abb. 5.13:** Temperaturabhängigkeit der Kapazität  $C$  und des Verlustfaktors  $\tan \delta$  einer [001]-Platte der ferroelektrischen KLN-Phase (Aufheizkurven, V11, Schmelzzusammensetzung 45 % Nb – 33 % K – 22 % Li).

Das Verhalten der paraelektrischen undotierten KLN-Phase und der KLTN-Phase sieht ähnlich aus und ist in Abb. 5.12 dargestellt. Die kleine Anomalie bei 350-400 °C ist nur bei der ersten Aufheizkurve zu beobachten. Sowohl bei der nachfolgenden Abkühlung als auch bei einem wiederholten Heiz-Kühl-Zyklus war keine Anomalie mehr zu registrieren.

Ivangovan (1997) hat eine Näherungsmethode für die Bestimmung der Ordnung einer Phasenumwandlung vorgeschlagen. Die Abhängigkeit  $\varepsilon^{-1} = f(T)$  stellt sich als eine V-förmige Kurve in der Nähe der kritischen Temperatur dar, und das Verhältnis

$$\left. \frac{\partial \varepsilon^{-1}}{\partial T} \right|_{T < T_c} / \left. \frac{\partial \varepsilon^{-1}}{\partial T} \right|_{T > T_c} \quad (5.4)$$

beträgt 2 für einen Phasenübergang 2. Ordnung, was aus dem Verhältnis der kritischen Exponenten unterhalb und oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur folgt.

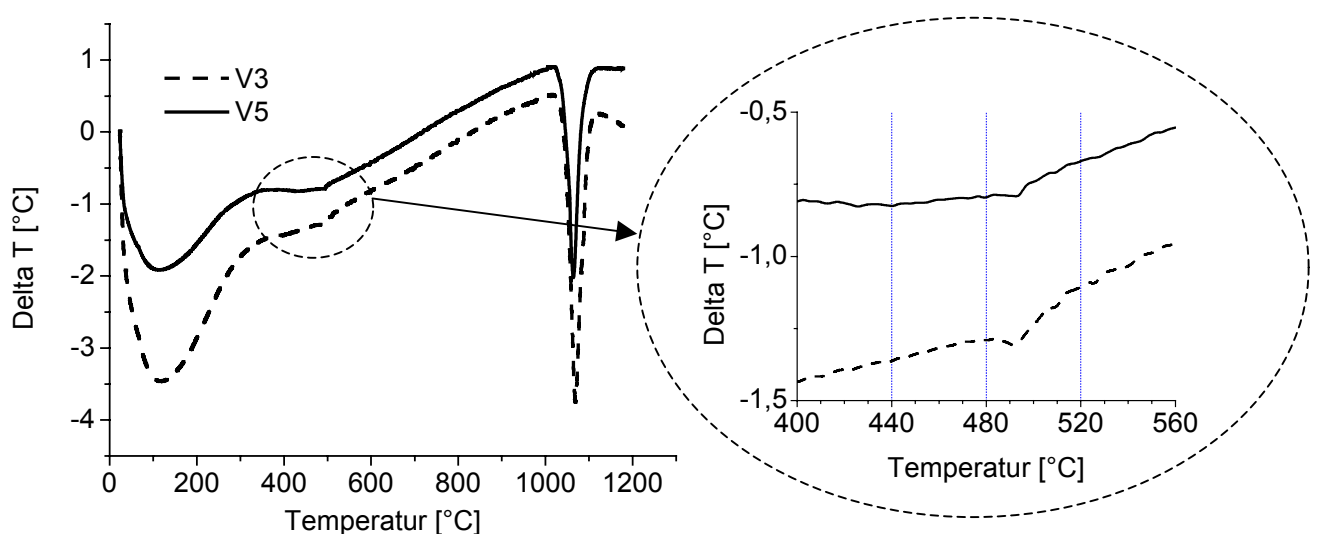


**Abb. 5.14: Reziproke Kapazität der untersuchten KLN-Proben am Phasenumwandlungspunkt bei verschiedenen Frequenzen.**

Wie Abbildung 5.14 zu entnehmen ist, ist das Verhältnis der oben angegebenen Differentialquotienten (5.4) für die ferroelektrische KLN-Phase (Einkristall V11) gleich 2. Somit kann der Phasenübergang als 2. Ordnung klassifiziert werden.

### 5.2.3 Differenzialthermoanalyse (DTA)

Die Anlage und experimentelle Bedingungen für die DTA-Untersuchungen sind in Abschnitt 3.2 beschrieben. Bei der Untersuchung der aus dem KLN-Einkristall hergestellten Pulverproben war kein thermischer Effekt im Bereich der mögliche Phasenumwandlung (400-500  $^{\circ}\text{C}$ ) zu beobachten. Nur beim Aufheizen größerer ( $\sim 5$  mg) einkristalliner Proben wurden kleine endotherme Effekte bei  $\sim 490$   $^{\circ}\text{C}$  beobachtet (der entsprechende Bereich ist in Abb. 5.15 dargestellt).



**Abb. 5.15: DTA-Kurven der Einkristallproben V3 und V5 (Schmelzzusammensetzung 45 % Nb – 33 % K – 22 % Li).**

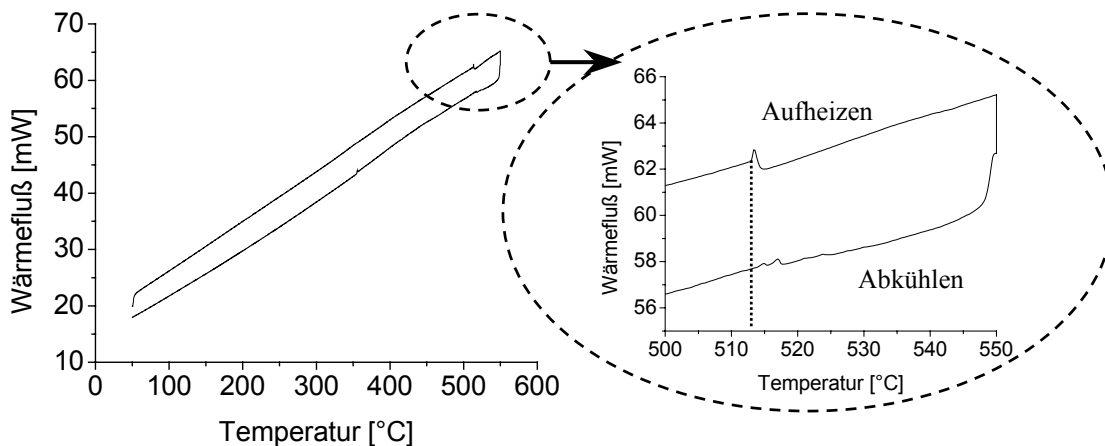


### 5.2.4 Differenzial-Raster-Kalorimetrie (DSC)

Differenzial – Raster - Kalorimetrie (englisch *differential scanning calorimetry*, DSC) ist eine Weiterentwicklung der DTA-Technik, hat aber den Vorteil, dass sie eine qualitative Bestimmung der Phasenumwandlungsenthalpie zulässt.

Das analytische Verfahren besteht im gleichzeitigen Aufheizen bzw. Abkühlen zweier geschlossener identischer Tiegel mit der zu untersuchenden Probe und einer Referenzsubstanz bei konstanter Heizrate. Bei diesem Verfahren ist die gemessene Größe die elektrische Leistung  $P$ . Diese Größe ist proportional zur Wärmekapazität  $c_p$  der Probe.

Für die DSC-Messungen wurde die Anlage „Perkin Elmer DSC 7“ benutzt. Sie lässt Messungen im Temperaturbereich von  $-100\text{ °C}$  bis  $600\text{ °C}$  zu. Die Untersuchungen können sowohl mit Einkristallproben als auch mit Pulverproben ausgeführt werden, wobei für die dargestellten Untersuchungen ausschließlich Pulverproben benutzt wurden.



**Abb.5.16: DSC-Untersuchung der Einkristallprobe V8**  
(Schmelzzusammensetzung 49 mol % Nb – 32,5 mol % K – 18,5 mol % Li).

Wie man aus Abb. 5.16 ersehen kann, ist die Phasenumwandlung für die Aufheizkurve stärker ausgeprägt und liegt für diese Zusammensetzung bei  $514\text{ °C}$ .

### 5.2.5 Thermische Ausdehnung

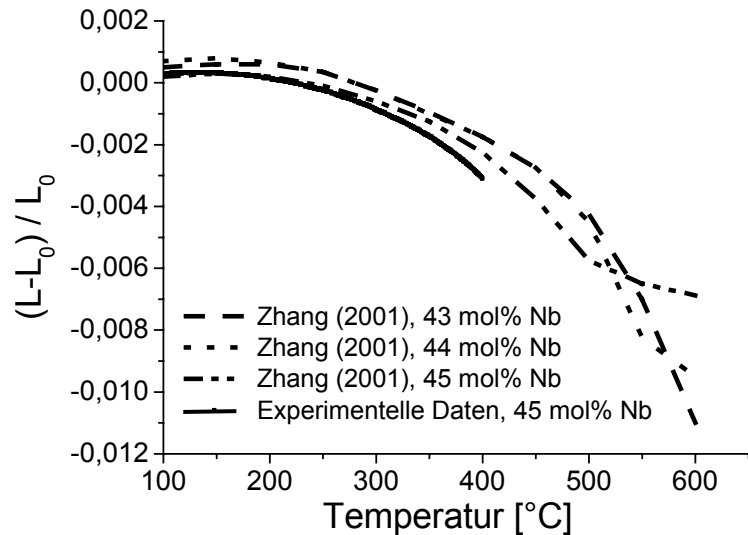
Zu den Messungen der thermischen Ausdehnung muss eingangs explizit gesagt werden, dass die eigenen Messungen gerätebedingt nur zwischen  $0\text{--}400\text{ °C}$  durchgeführt werden konnten, obwohl  $T_{PU}$  zwischen  $400$  und  $500\text{ °C}$  erwartet werden könnte. Die angegebenen Messkurven in Abb. 5.17 und 5.18 enden daher also auch bei  $400\text{ °C}$ .

Zhang (2001) hat gezeigt, dass mit Hilfe der thermischen Ausdehnung die Lage der ferroelektrischen Phasenumwandlung in KLN-Einkristallen festgelegt werden kann. Dabei zeigt die Temperaturabhängigkeit der absoluten Längenänderung einen deutlichen Knick im Bereich  $480\text{--}580\text{ °C}$  (abhängig vom Nb-Gehalt in der Probe), was auf einen Phasenübergang 2. Ordnung hinweist. Dabei ändern sich die Gitterparameter und das Volumen der Elementarzelle (erste Ableitung der freien Enthalpie  $G$ ) stetig.

Diese Daten befinden sich in guter Übereinstimmung mit den Messungen von Fukuda (1969), der die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten mittels Pulverdiffraktometrie

untersuchte, aus der aber keine Schlussfolgerung über eine Phasenumwandlung gezogen wurde.

**Abb. 5.17: Die absolute Längenänderung der KLN-Einkristalle in [001]-Richtung**  
Schwarze Linien - nach Zhang (2001).  
Rote Linie – diese Arbeit.



Da das dilatometrische Verhalten von großer Bedeutung sowohl für die Optimierung der Züchtungsbedingungen (Abkühlverlauf) als auch für analytische Zwecke (Phasenumwandlungsbestimmung) ist, wurde eine Serie von Messungen an Einkristallproben eines paraelektrischen Kristalls (VV9) und eines ferroelektrischen Kristalls (V11) gemacht.

Der Tensor der thermischen Ausdehnung für tetragonale Kristalle besitzt nur zwei unabhängige Tensorkomponenten,  $\alpha_{11}$  und  $\alpha_{33}$ , d. h. für die komplette Bestimmung des Ausdehnungsverhaltens sind Messungen an einer (001)-Platte und einer (hk0)-Platte erforderlich. Die Untersuchungen wurden an optisch orientierten Proben mit einer Dicke von ca. 2,5 mm durchgeführt. Das Messgerät „Perkin Elmer TMA 7“ wurde für die Untersuchungen verwendet.

Daraus ist zu schließen, dass die untersuchten Proben erwartungsgemäß keine Phasenumwandlung im Bereich von Raumtemperatur bis 400°C zeigen. Eine andere Schlussfolgerung besteht darin, dass die paraelektrische KLN-Phase und die ferroelektrische KLN-Phase stark verschiedenes dilatometrisches Verhalten besitzen, obwohl wegen der großen strukturellen Ähnlichkeiten auch ein ähnliches Verhalten in der thermischen Ausdehnung zu erwarten gewesen wäre.

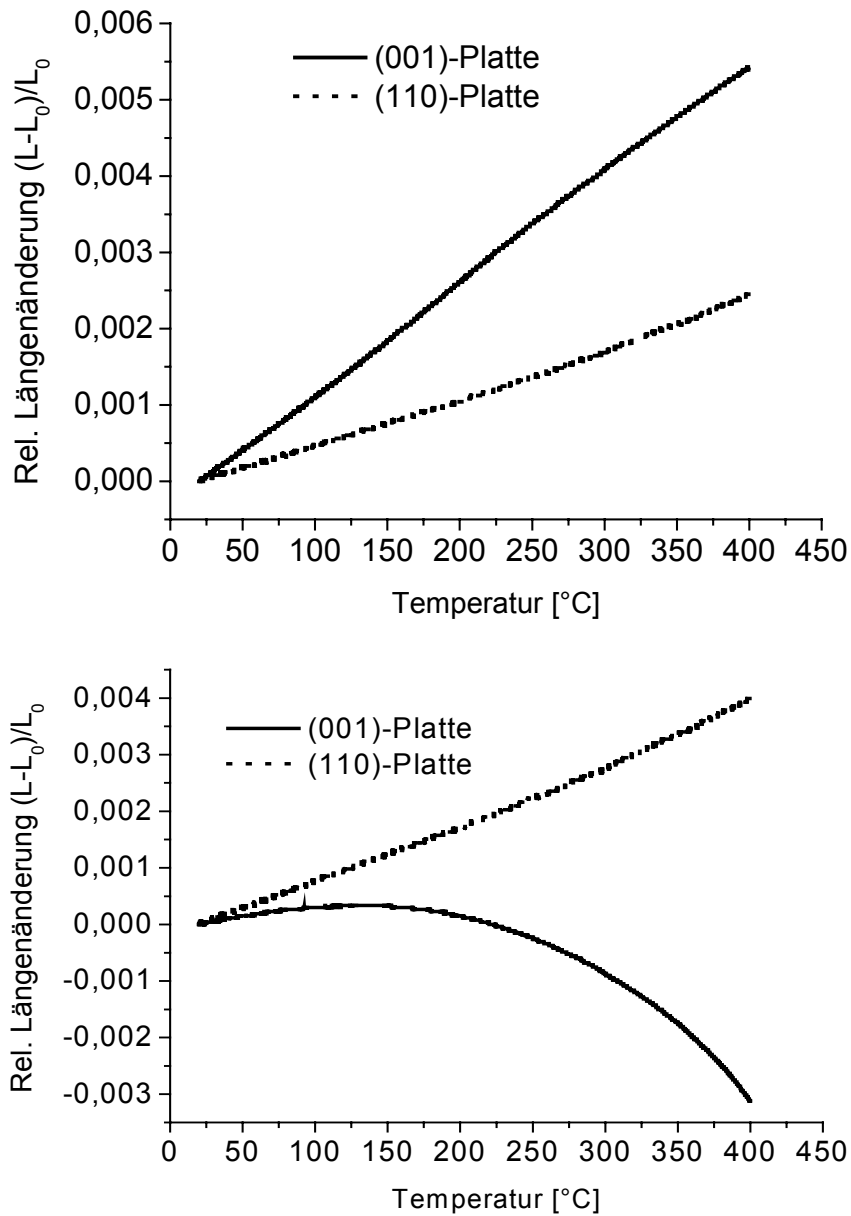
Es wurde festgestellt, dass die ferroelektrische KLN-Phase sich in [hk0]-Richtung ausdehnt und in [001]-Richtung kontrahiert, während für die paraelektrische KLN-Phase eine gleichmäßige Ausdehnung der Probe typisch ist (Abb. 5.18). Weitere Messkurven sind im Anhang 2 dargestellt.

Die Komponenten des Tensors der linearen thermischen Ausdehnung können nach der folgenden Formel ermittelt werden:

$$\alpha_{ij} = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}$$

In den meisten Fällen gilt:  $1/L \approx 1/L_0$  (Längenänderung < 1%). Die Berechnung der Tensorkomponenten wurde mit Hilfe des Programms ORIGIN (Version 6.1) durchgeführt.

Die Tensorkomponenten der thermischen Ausdehnung sind bislang nicht in der Literatur bekannt gewesen und sind in Tabelle 5.9 dargestellt.



**Abb. 5.18: Temperaturabhängigkeit der relativen Längenänderung:**  
oben: paraelektrische KLN-Phase (VV9), unten: ferroelektrische KLN-Phase (V11).

Temperatur [°C]	Ferroelektrisches KLN (45 mol% Nb)		Paraelektrisches KLN (52,5 mol% Nb)	
	50 °C	350 °C	50 °C	350 °C
$\alpha_{11}, 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	18,3	31,4	5,3	7,2
$\alpha_{33}, 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	7,1	- 19,9	15,6	14,2

**Tabelle 5.9: Lineare Koeffizienten der thermischen Ausdehnung.**

### 5.2.6 Temperaturabhängige Untersuchung der Doppelbrechung

Für die Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der Doppelbrechung wurde eine vorhandene Anlage genutzt, deren Prinzipskizze in Abb. 5.19 dargestellt ist. Die Anlage wurde von Hellwig (1994) aufgebaut und beschrieben. Sie erlaubt es, relative Messungen der Doppelbrechung von Einkristallen im Temperaturintervall von Raumtemperatur bis 600 °C durchzuführen.

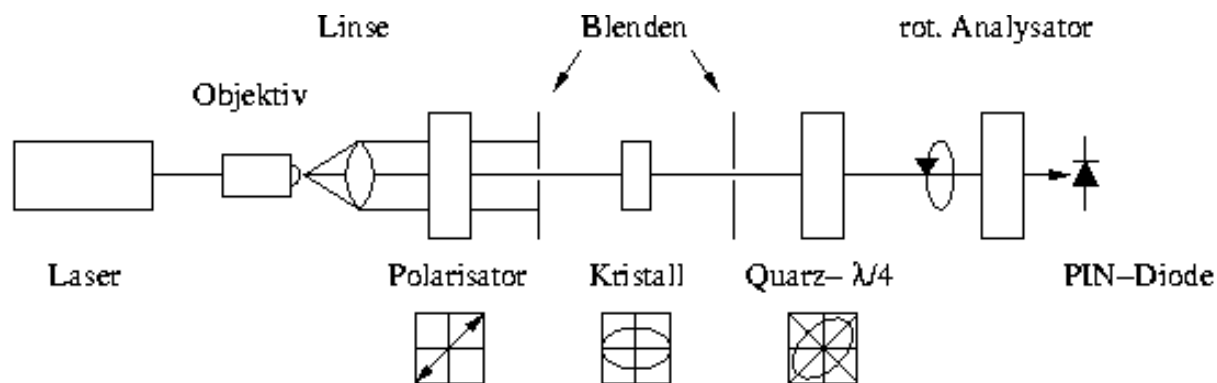


Abb. 5.19: Prinzipskizze der Anlage für die Messung der temperaturabhängigen Doppelbrechung (nach Hellwig, 1994).

Die Messanlage basiert auf dem Prinzip eines Sénarmont-Kompensators mit einem rotierenden Analysator. Dabei liegen die Halbachsen der  $\lambda/4$ -Platte parallel zur Polarisations Ebene des Polarisators.

Eine (110)-Kristallplatte aus dem ferroelektrischen Einkristall (V1) von der Dicke 0,472 mm wurde für diese Untersuchung benutzt. Die Kristallplatte wurde so orientiert, dass die optische Achse um  $45^\circ$  zu den Halbachsen der Schnittellipse der  $\lambda/4$ -Platte und zur Schwingungsrichtung des Polarisators lag.

Ein HeNe-Laser ( $\lambda=632,8$  nm) wurde als Lichtquelle benutzt. Das linear polarisierte Licht wird im Einkristall in zwei linear polarisierte Wellen umgewandelt, deren Gangunterschied ein Produkt der Plattendicke mit der Doppelbrechung ist:

$$\Gamma = d \cdot \Delta n \quad (5.5)$$

Das durch Interferenz der Teilwellen hinter dem Kristall resultierende elliptisch polarisierte Licht wird mit einer PIN-Diode detektiert. Diese liefert ein Messsignal in Form der Intensität, während die doppelte Frequenz der Drehung des Analysators als Referenzsignal für den verwendeten Lock-In-Verstärker dient. Dieses Lock-In-Verfahren liefert ein (X,Y)-Signal, woraus die Phase  $\Phi$  mit der folgenden Formel ermittelt werden kann:

$$\Phi = \arctan\left(\frac{Y}{X}\right) \quad (5.6)$$

Die Berechnung des durch die Kristallplatte induzierten Gangunterschieds erfolgt nach der Formel:

$$\Delta\Gamma = \Phi \frac{\lambda}{2\pi} \quad (5.7)$$

woraus die Doppelbrechung der Einkristallplatte nach der Formel (5.5) berechnet werden kann.

Es muss berücksichtigt werden, dass diese Methode die relative Größe der Doppelbrechung bzw. den Unterschied zwischen den Doppelbrechungen bei gegebener Temperatur und Raumtemperatur liefert.

Die Messergebnisse sind in Abb. 5.20 dargestellt. Man kann erkennen, dass die Kurvenform charakteristisch für die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters im Falle einer Phasenumwandlung 2. Ordnung ist. (s. Abb. 5.9). Dementsprechend kann die Phasenumwandlungstemperatur und der kritische Exponent durch eine Anpassung der  $\Delta n$ -T-Kurve mit der Gleichung

$$\delta(\Delta n) = a(T_C - T)^\beta + C \quad (5.8)$$

ermittelt werden.

Die Anpassung der  $\Delta n$ -T-Kurve wurde mit Hilfe des Programms ORIGIN ausgeführt und liefert eine Phasenumwandlungstemperatur von 467 °C mit dem kritischen Exponent von  $\beta=0,5$ , wie es eine Phasenumwandlung der 2. Ordnung erwarten lässt. Es muss auch erwähnt werden, dass die Doppelbrechung auch im Bereich oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur weiter abnimmt, was für die tetragonalen Bronzen (z. B. Calcium-Barium-Niobat (Esser 2002)) und andere Relaxor-Ferroelektrika typisch ist.

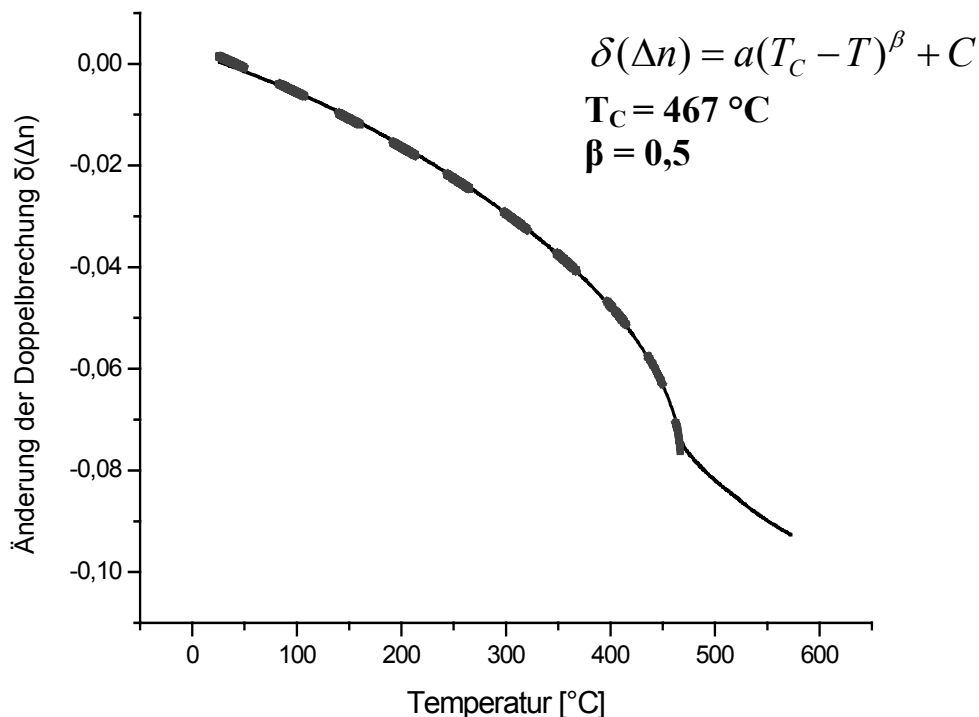


Abb. 5.20: Temperaturabhängigkeit der Doppelbrechung der ferroelektrischen KLN-Phase (Einkristall V1). Die gestrichelte Linie stellt eine Anpassung nach Gleichung (5.8) dar.

### 5.2.7 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Aus den Messergebnissen zur Bestimmung der ferroelektrischen Phasenumwandlung können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

1. Der ferroelektrische Phasenübergang in Kalium-Lithium-Niobat wurde mittels der Messungen der dielektrischen Konstante, DSC-, DTA- und temperaturabhängiger Messung der Doppelbrechung qualitativ und quantitativ bestimmt.
2. Die Temperatur der Phasenumwandlung des Kalium-Lithium-Niobats liegt bei einer Temperatur zwischen 467°C und 485°C (Ausgangsschmelzzusammensetzung 45 mol %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  – 33 mol %  $\text{K}_2\text{O}$  – 22 mol %  $\text{Li}_2\text{O}$ ) und bei

- 514°C (Ausgangsschmelzzusammensetzung 49 mol % Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 32,5 mol % K<sub>2</sub>O – 18,5 mol % Li<sub>2</sub>O).
3. Die Dotierung der Ausgangsschmelze mit Magnesium in Konzentrationen bis zu 3 mol % (V3-V15) hatte keinen merkbaren Einfluss auf die Temperatur der Phasenumwandlung.
  4. Der Charakter der Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Konstante und der Doppelbrechung weist eindeutig darauf hin, dass es sich um einen Phasenübergang 2. Ordnung handelt. Trotzdem war ein geringer endothermer Wärmeeffekt zu beobachten, was den thermodynamischen Bedingungen eines Phasenübergangs 2. Ordnung eigentlich widerspricht.
  5. Die ferroelektrische KLN-Phase gehört zur Gruppe der Relaxor-Ferroelektrika, wobei der ferroelektrische Phasenübergang in einem ausgedehnten (bis zu 100° C) Temperaturbereich erfolgt.

Die Frage über eine Phasenumwandlung der paraelektrischen KLN-Phase (Ilangoan, 1997) und des Verhaltens Ta-dotierter Einkristalle bleibt offen. Die DK-Untersuchungen zeigten eine irreversible Anomalie bei 350-400°C, deren Natur nicht geklärt wurde.

Die dilatometrischen Untersuchungen haben den Beweis erbracht, dass im Bereich von Raumtemperatur bis 400°C KLN keiner Phasenumwandlung unterliegt. Außerdem gibt es wesentliche Unterschiede im dilatometrischen Verhalten zwischen der paraelektrischen und der ferroelektrischen KLN-Phase. Ein stark anisotropes dilatometrisches Verhalten im Bereich der ferroelektrischen Phasenumwandlung kann einer der Gründe für das Zerspringen der Einkristalle während der Abkühlung sein.

Bei der Temperaturabhängigkeit der Doppelbrechung war ein interessantes Verhalten zu beobachten: die Doppelbrechung nimmt auch nach der Phasenumwandlung weiterhin ab. Ein möglicher physikalischer Grund hierfür könnte eine verbleibende spontane Polarisation sein. In normalen Ferroelektrika fällt diese oberhalb der Phasenumwandlung auf Null ab. In unserem Falle geschieht dies jedoch kontinuierlich (s. Abb. 5.20).

Ein Vergleich der eigenen Messergebnisse zur Bestimmung der Temperatur der Phasenumwandlung von KLN mit den Literaturangaben (Scott et al, 1970) ist in Abb. 5.21 dargestellt.

Eine Übersicht über die in der Literatur bekannten Meßmethoden und die Ergebnisse zur Bestimmung der Phasenumwandlungstemperatur von KLN im Vergleich mit eigenen Ergebnissen ist in Tab. 5.10 angegeben.

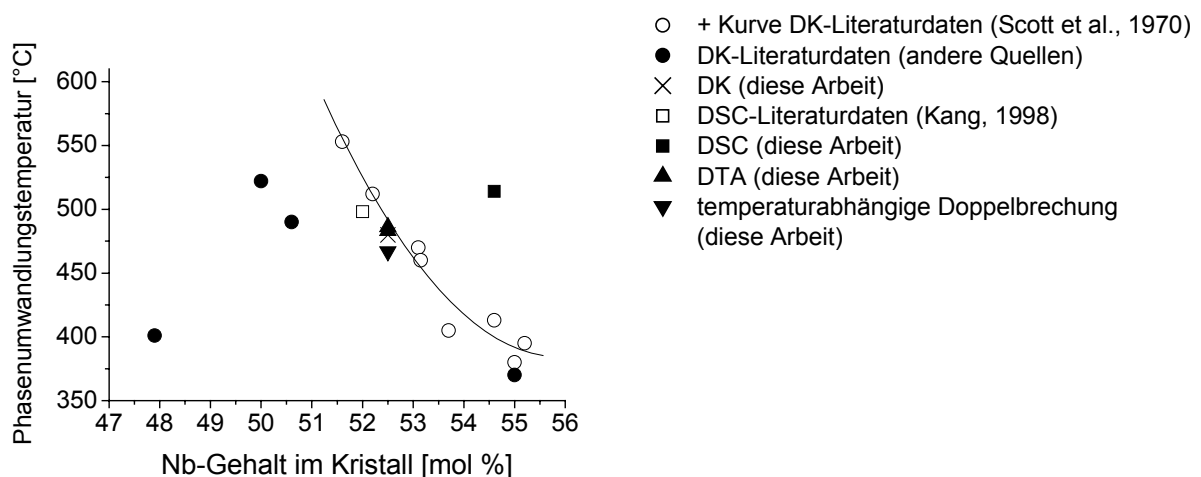


Abb. 5.21: Vergleich der Literaturdaten mit eigenen Messergebnissen zur Bestimmung der Phasenumwandlungstemperatur in KLN.

Methode zur Bestimmung der Phasenumwandlung	T <sub>PU</sub> [°C]	Nb-Gehalt der Einkristalle [mol %]	Quelle
DK-Messungen eigene Untersuchungen	480	52,5 (V11)	diese Arbeit
DK- Messungen	490	50,6	Ainger, 1971
Literaturdaten	401	47,9	Neurgaonkar, 1986
	522	50,0	Ilangovan, 1997
	370	55,0	Karaki, 1998
DTA eigene Untersuchungen	486	52,5 (V3)	diese Arbeit
	483	52,5 (V5)	
DTA Literaturdaten	-	-	-
DSC eigene Untersuchungen	514	54,6 (V8)	diese Arbeit
DSC Literaturdaten	498	52	Kang, 1998
Temperaturabhängige Doppelbrechung eigene Untersuchungen	467	52,5 (V1)	diese Arbeit
Temperaturabhängige Doppelbrechung Literaturdaten	-	-	-

Tab. 5.10: Vergleichende Darstellung der bestimmten Phasenumwandlungstemperaturen mit Literaturangaben.

## 5.3 Kristalloptische Untersuchungen

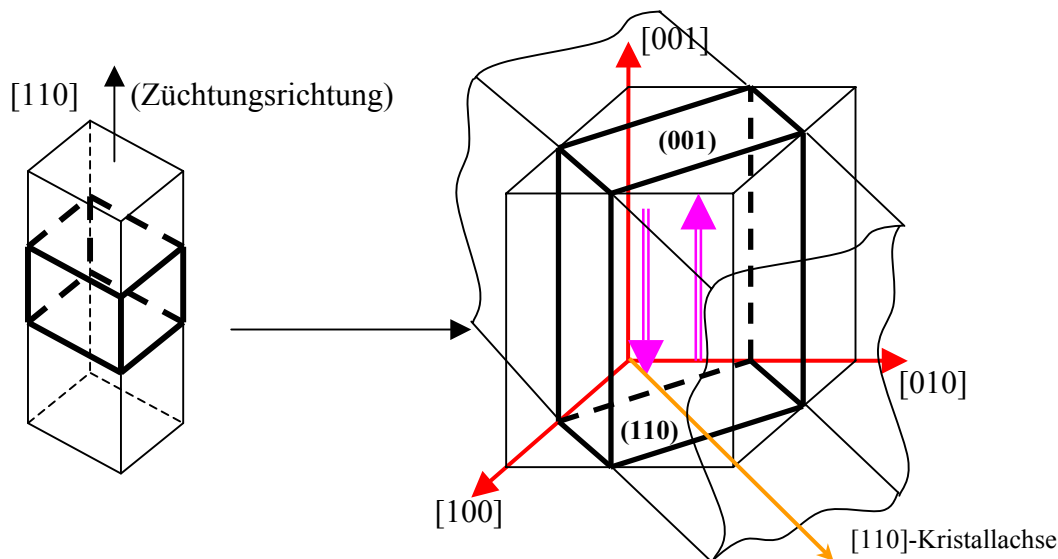
Dieses Kapitel beinhaltet folgende Untersuchungsergebnisse:

1. Die optische Basischarakterisierung der gezüchteten KLN-Einkristalle unter besonderer Beachtung möglicher Defekte, wie z. B. *striations*.
2. Eine Abschätzung der Azentrität der Kristallstruktur der gezüchteten undotierten und dotierten KLN-Einkristalle mit Hilfe des Pulver-SHG-Tests.
3. Die Bestimmung der Hauptbrechwerte der para- und ferroelektrischen KLN-Einkristalle.

### 5.3.1 Polarisationsoptische Untersuchungen

Mit polarisationsmikroskopischen Untersuchungen lassen sich sowohl der optische Charakter der gezüchteten Einkristalle feststellen, als auch einige strukturelle Defekte in Einkristallen sichtbar machen. Für die Untersuchungen wurde das Mikroskop AXIOPLAN 2 der Fa. Zeiss benutzt. Das Gerät ist mit der CCD-Videokamera MC-3250P der Fa. Sony ausgerüstet, was die Speicherung der mikroskopischen Bilder ermöglicht.

Für die Untersuchungen wurden planparallele Platten aus KLN-Einkristallen geschnitten, die mit Hilfe natürlicher (110)-Facetten und des konoskopischen Bildes in Richtung [001] orientiert wurden. Die Platten wurden in der üblichen Weise geschliffen und poliert (s. Probenvorbereitung für die Bestimmung der Hauptbrechwerte).



**Abb. 5.22:** Skizze für die Probenherstellung aus einem Einkristall. Mit den Pfeilen ist die Richtung der spontanen Polarisation in Kalium-Lithium-Niobat angezeigt.

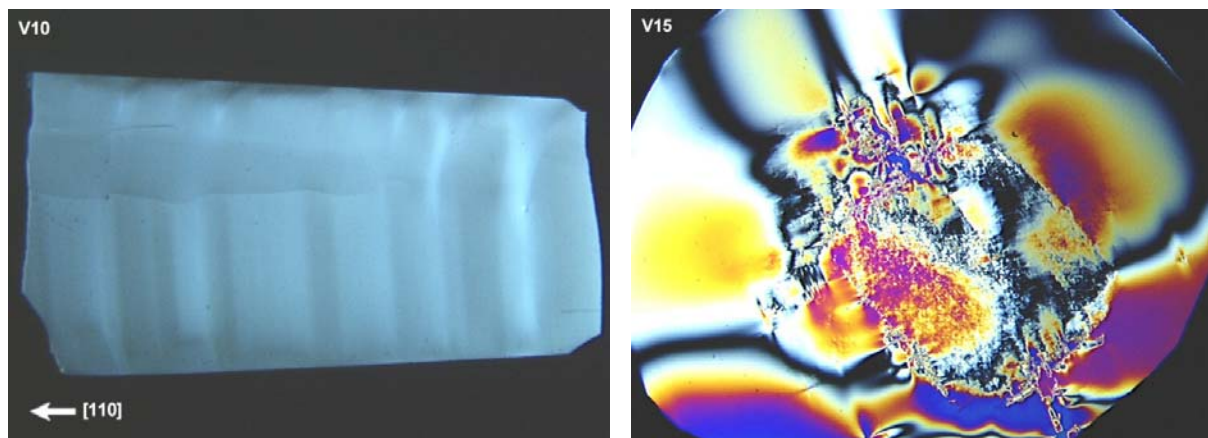
Die Abbildungen, die aus den Beobachtungen der Platten im parallelen und konoskopischen Durchlicht resultierten, sind in Abb. 5.23 und 5.24 dargestellt. Während die (110)-Platten sowohl von para- als auch ferroelektrischen Kristallen optisch homogen waren (Abb. 5.23, rechts), zeigten alle untersuchten (001)-Platten der para- wie ferroelektrischen Phase ein charakteristisches Streifenmuster (Abb. 5.23, 5.24 links). Jedoch war das Streifenmuster in der ferroelektrischen Phase (Abb. 5.24 links) schwächer als in der paraelektrischen Phase (Abb. 5.23 links) ausgeprägt. Die Symmetrieebene dieses Musters fällt mit der geometrischen Achse des Einkristalls bzw. der Züchtungsrichtung zusammen. Daraus kann man schließen, dass diese mikroskopische Defektstruktur durch das angewendete Züchtungsverfahren hervorgerufen sein könnte.



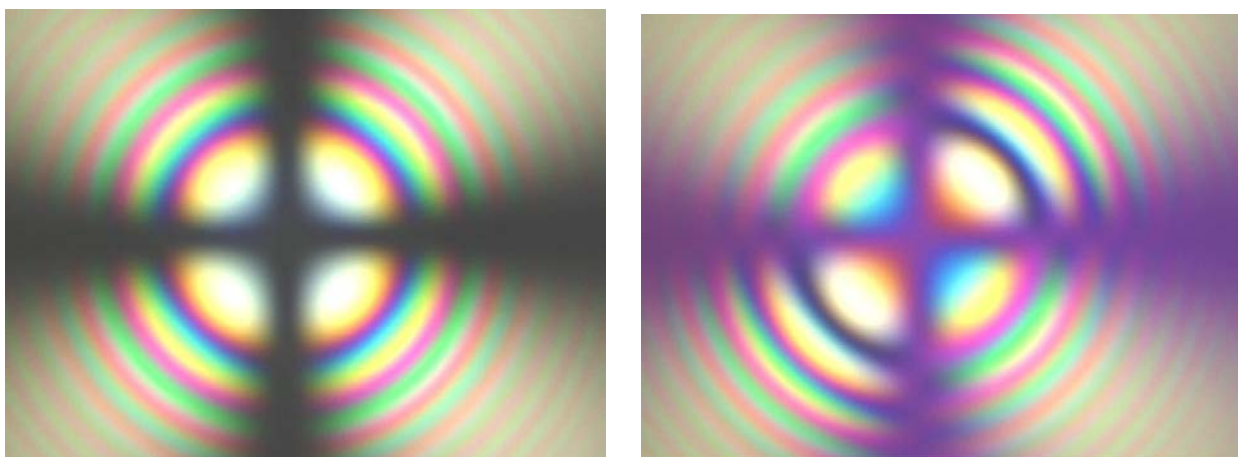
Es gibt auch wesentliche Unterschiede in den Defektstrukturen verschiedener tetragonaler Wolframbronzen. Das mit KLN isostrukturelle Calcium-Barium-Niobat (CBN), gezüchtet in [001]-Richtung, zeigt eine ganz andere Defektstruktur als KLN (Esser, 2002; s. Abb. 5.24). Die Untersuchung im konoskopischen Licht ergab (s. Abb. 5.25), dass Kalium-Lithium-Niobat, ebenso wie CBN, optisch einachsig negativ ist.



**Abb. 5.23: Polarisationsoptische Aufnahmen (45°-Stellung) des KLN-Einkristalls VV9: links: (001)-Platte; rechts: (110)-Platte. Bildbreite: ca. 5mm.**



**Abb. 5.24: Das Erscheinungsbild von (001)-Flächen von KLN und CBN im polarisierten Licht. Links: KLN (Kristalldurchmesser ca. 3 mm), Ziehrichtung [110]. Rechts: CBN (Kristalldurchmesser ca. 8 mm), Ziehrichtung [001].**



**Abb. 5.25: (001)-Platte im polarisierten Licht mit Kompensator (rechts) und ohne Kompensator (links) (KLN-Einkristall V4).**

### 5.3.2 SHG-Experimente

Der Pulver-SHG-Test ist eine einfache Technik zur Unterscheidung von zentrosymmetrischen und azentrischen Kristallen. Dabei wird eine Pulverprobe der zu untersuchenden Substanz mit Laserlicht bestrahlt. Als Laserlichtquelle wird ein IR-Laser benutzt, so dass die Ausgangsstrahlung (Grundwelle) unsichtbar ist, und die Wellenlänge der zweiten harmonischen Oberwelle im sichtbaren Bereich liegt.

In dieser Arbeit wurde das Pulver auf eine Kunststoffplatte aufgetragen und mit Laserlicht bestrahlt. Als Laserquelle wurde ein Nd:YAP-Laser ( $\lambda=1,08 \mu\text{m}$ ) oder ein Nd:YAG-Laser ( $\lambda=1,064 \mu\text{m}$ ) benutzt (Wickleder 2002), so dass die Wellenlänge der zweiten Harmonischen bei ca. 540 nm (grünes Licht) lag. Einige Ergebnisse der Pulver-SHG-Tests sind in Tabelle 5.11 dargestellt.

Einkristall	Nb-Gehalt i. d. Schmelze [mol %]	Beobachtung	Ferroelektrische Natur
VV14	50	Kein SHG	paraelektrisch
V8	49	Schwache SHG-Intensität	paraelektrisch
V12	45	Sehr starke SHG-Intensität	ferroelektrisch
VTa10	48	Sehr schwache SHG-Intensität	paraelektrisch
VTa11	52	Mäßige SHG-Intensität	paraelektrisch
VTa13	48	Mäßige SHG-Intensität	paraelektrisch
VTa13	48	Mäßige SHG-Intensität	paraelektrisch

**Tabelle 5.11: SHG-Testergebnisse an verschiedenen KLN-Kristallen.**

An den Proben von KLN-Einkristallen, die aus einer Ausgangsschmelze mit einem Nb-Anteil von 50 und 52,5 mol % gezüchtet worden waren, war keine SHG-Intensität zu beobachten, so dass paraelektrische KLN-Einkristalle vorlagen.

Die undotierten und Mg-dotierten KLN-Einkristalle, gezüchtet aus Schmelzen mit einem Nb-Anteil von 45 mol %, zeigten ein intensives grünes Leuchten (V12). Eine quantitative Bewertung der SHG-Intensität kann aber nur schwer vorgenommen werden. Trotzdem ist die ferroelektrische Natur der KLN-Phase gesichert. Der KLN-Einkristall V8, der aus einer Schmelze mit einem Anteil von 49 mol %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  gezüchtet wurde, kann als Grenzfall zwischen paraelektrischer und ferroelektrischer KLN-Phase angesehen werden.

Die SHG-Tests von Kalium-Lithium-Tantalat-Niobat (KLTN)-Mischkristalle zeigten in allen Fällen eine viel schwächere SHG-Intensität als ferroelektrischen KLN-Kristalle.

### 5.3.3 Bestimmung der Hauptbrechwerte

Die am häufigsten benutzte Technik zur Bestimmung der Brechwerte einer kristallinen Substanz ist die Prismentechnik.

Man unterscheidet:

1. Die Methode der minimalen Ablenkung
2. Die Methode der senkrechten Inzidenz.

In dieser Arbeit wurde die Ermittlung der Brechwerte nach der Methode der senkrechten Inzidenz durchgeführt.

#### Probenvorbereitung

Für die Messung wurde ein Prisma aus einem optisch klaren Einkristall benötigt. Die Prismenflächen sollten eine Ebenheit besser als  $\pm 1 \mu\text{m}$  aufweisen.

Die Probenvorbereitung schließt folgende Schritte ein:

1. Die Richtung der optischen Achse wurde mit Hilfe des Polarisationsmikroskops festgestellt.
2. Das Prisma wurde auf der Diamantdrahtsäge geschnitten. Eine spezielle Einrichtung lässt die Einstellung des Prismenwinkels mit einer Genauigkeit von einer Winkelminute zu.
3. Die Prismenflächen wurden geschliffen und poliert.

Das Schleifen wurde auf einer Glasplatte mit Schleifmitteln der Körnungen 9, 3 und  $1 \mu\text{m}$  hintereinander durchgeführt. Die Politur wurde auf einer Pechplatte vorgenommen.

Für eine hohe Genauigkeit sollte der Prismenwinkel  $\alpha$  möglichst nahe am Winkel der Totalreflexion der gegebenen Substanz liegen. Nach den Literaturdaten zur Brechwertbestimmung von KLN (z. B. Van Uitert, 1967) liegt der größere Brechwert von KLN ( $n_o$ ) bei ca. 2.5 ( $400 \text{ nm}$ ), was einem Winkel der Totalreflexion von ca.  $24^\circ$  entspricht.

Für die Messungen wurden zwei Prismen aus den Einkristallen VV9 (58 mol % Nb) und V12 (53 mol % Nb) hergestellt. Der Prismenwinkel betrug ca.  $20^\circ$ . Die präzise Messung des Prismenwinkels ist für die Brechwertbestimmung unbedingt notwendig und auch in Tabelle 5.12 angegeben.

#### Messeinrichtung

Die Brechwerte wurden im Bereich von  $404\text{--}1083 \text{ nm}$  gemessen. Die benutzte Anlage stammt von der Fa. Möller-Wedel. Die Genauigkeit der Brechwertmessungen betrug  $4 \cdot 10^{-5}$ . Die Messanlage liefert uns relative Brechwerte  $n_{rel}$ . Die Berechnung der absoluten Brechwerte erfolgt nach der Formel:

$$n_{abs} = \frac{\sin(\alpha + \delta)}{\sin \alpha} \cdot n_{Luft} = n_{rel} \cdot n_{Luft}$$

Für die Ermittlung der Brechwerte von Luft in Abhängigkeit von der Wellenlänge benutzt man die von Edlen (1966) vorgeschlagene Formel [ $\lambda$  in nm]:

$$n_{Luft} = 1,000083421 + \frac{0,0240603}{130,0 + \lambda^{-2}} + \frac{1,5997 \cdot 10^{-4}}{38,9 + \lambda^{-2}}$$

Die Edlen-Formel gibt die Brechwerte von Luft mit einer Genauigkeit von  $10^{-8}$  in einem Wellenlängenbereich vom nahen UV bis ins ferne IR an.

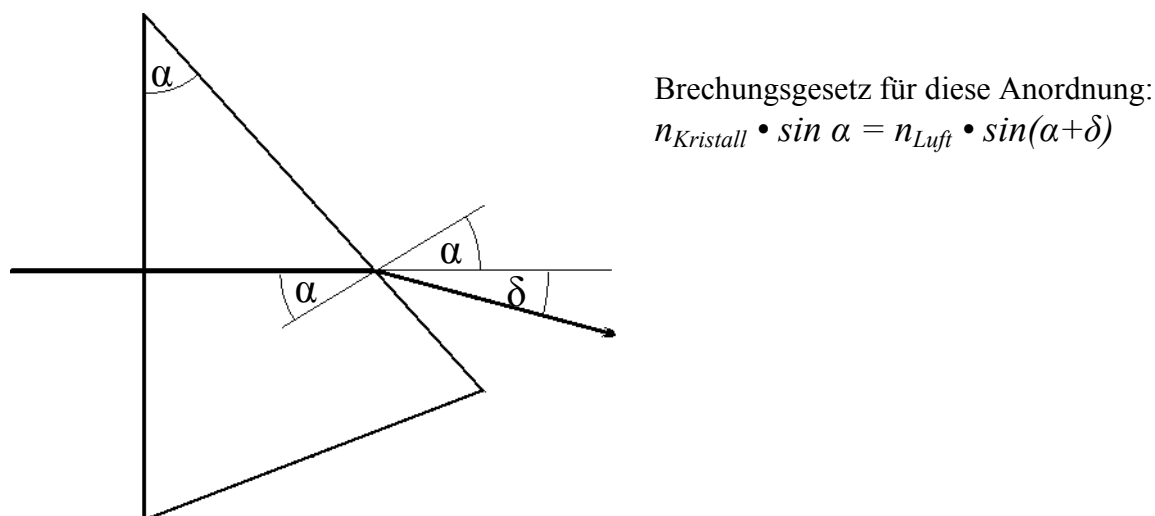


Abb. 5.26: Zur Messung der Brechwerte nach der Methode der senkrechten Inzidenz:  $\alpha$ -Prismenwinkel,  $\delta$ -Ablenkung des Strahles (gemessene Größe).

### Messergebnisse

Wellenlänge [nm]	VV9 (58 mol % Nb), paraelektrische Phase $\alpha = 18,757(1)^\circ$		V12 (53 mol % Nb), ferroelektrische Phase $\alpha = 17,9162(5)^\circ$	
	$n_o$	$n_e$	$n_o$	$n_e$
404,6	2,4540	2,4030	2,4771	2,2734
435,8	2,4001	2,3536	2,4209	2,2415
480,0	2,3490	2,3070	2,3675	2,2094
546,0	2,3015	2,2638	2,3175	2,1771
587,6	2,2813	2,2454	2,2963	2,1638
643,8	2,2611	2,2267	2,2751	2,1500
706,5	2,2446	2,2126	2,2579	2,1384
852,1	2,2204	2,1907	2,2326	2,1212
1014,0	2,2045	2,1759	2,2160	2,1099
1083,0	2,1996	2,1712	2,2110	2,1064
Sellmeier-Koeffizienten				
A	4,760(2)	4,652(4)	4,7995(17)	4,370(5)
B	0,1290(6)	0,1132(12)	0,1373(5)	0,0954(17)
C	0,0619(4)	0,0634(8)	0,0613(3)	0,0447(15)
D	0,0325(17)	0,034(3)	0,0297(13)	0,015(4)
$\chi^2_I$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$5,9 \cdot 10^{-8}$	$8,6 \cdot 10^{-9}$	$6,6 \cdot 10^{-8}$
$S_0 [\cdot 10^{-5} \text{ nm}^{-2}]$	8,61(9)	8,86(11)	8,45(8)	10,34(6)
$\lambda_0 [\text{nm}]$	207,0(9)	201,0(11)	210,2(8)	179,7(4)
$\chi^2_{II}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$	$8,8 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$8,8 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 5.12: Gemessene Brechwerte und Parameter für die Sellmeier-Anpassungen (Gleichungen I und II).

Die Dispersion der Brechwerte kann mit der bekannten Sellmeier-Gleichung angepasst werden:

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

(mit  $\lambda$  = Wellenlänge in  $\mu\text{m}$ )

Jiang (1998) und Karaki (1998) haben gezeigt, dass das vereinfachte Modell mit  $A = 1$  und  $D = 0$  eine bessere Approximation ergibt. Gleichung (I) ist in diesem Fall:

$$n^2(\lambda) = 1 + \frac{S_0 \lambda_0^2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (\text{II})$$

(mit  $\lambda$  = Wellenlänge in  $\text{nm}$ )

Die gemessene Brechwert wurde mit Hilfe der Modelle (I) und (II) vergleichend durch das mathematische Programmpaket ORIGIN approximiert. Die Güte der Modellrechnung wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate überprüft:

$$\chi^2 = \frac{1}{N - P} \sum_{i=1}^N (n_{\text{exp}}(\lambda_i) - n_{\text{mod}}(\lambda_i))^2 \quad (\text{III})$$

(hier N - Anzahl der Messpunkte; P - Anzahl der Gleichungsparameter)

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 5.12 dargestellt.

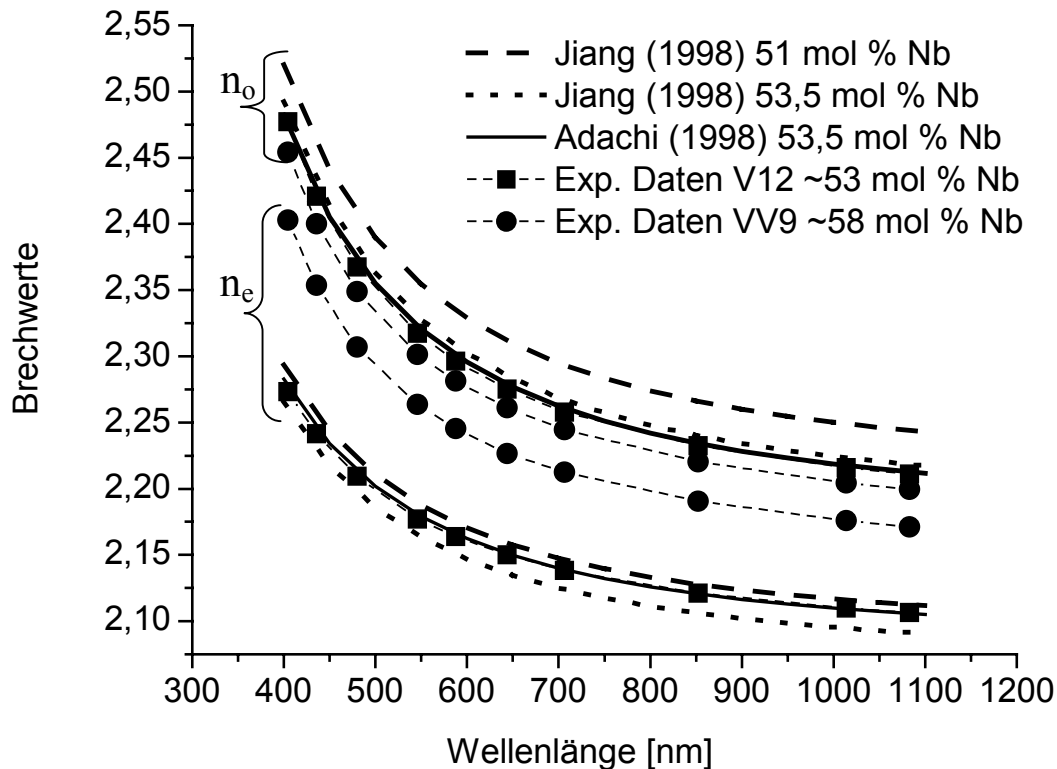


Abb. 5.27: Gemessene Brechwerte (Symbole + Linien) im Vergleich mit Literaturdaten (nur Linien)

Wie man aus Abb. 5.27 ersehen kann, weist der größere Brechungsindex ( $n_o$ ) nur eine schwache Abhängigkeit von der Zusammensetzung auf, während die Veränderung des anderen Brechungsindex ( $n_e$ ) etwa 8% (bezogen auf  $n_e$ ) beträgt, was eine erhebliche Veränderung der Doppelbrechung  $\Delta n$  verursacht.

Die durchgeführten Rechnungen zeigen, dass das vierparametrische Modell bessere Anpassungen ergibt ( $\chi^2$  ist in diesem Fall um zwei Größenordnungen kleiner). Für den Einkristall V12 ist die berechnete Grundwellenlänge für die Erzeugung der zweiten Harmonischen im Falle nichtkritischer Phasenanpassung bei 910 nm gegeben (Typ I).

### 5.3.4 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Aus den durchgeführten kristalloptischen Untersuchungen können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

1. Kalium-Lithium-Niobat ist optisch einachsigt negativ ( $n_o > n_e$ )
2. Die mit der Czochralski-Technik gezüchtete KLN-Einkristalle besitzen eine charakteristische mikroskopische Defektstruktur (s. Abb. 5.23 und 5.24), die im orthoskopischen Strahlengang entlang der Richtung [001] sichtbar wird. Hierdurch hervorgerufene Brechwertänderungen können sehr wohl mögliche optische Anwendungen der KLN-Einkristalle beeinträchtigen.

Für die Bildung der spezifischen Defektstrukturen in den gezüchteten KLN-Einkristallen sind hauptsächlich zwei Ursachen verantwortlich:

- a) Der apparativ bedingte axiale Temperaturgradient (ca. 10 K/cm) führt zum Aufbau mechanischer Spannungen während der Wachstumsphase. Die nach Abkühlung verbleibenden Restspannungen äußern sich in einer Verzerrung der optischen Indikatrix.
- b) Schwankungen der Zusammensetzung sowohl entlang als auch senkrecht zur Ziehrichtung des Einkristalls induzieren ebenfalls Änderungen der Brechungsindizes, bedingt durch Inhomogenitäten im chemischen Aufbau (s. ESMA, Kap. 5.1.2.1).

Andere Ursachen wie z. B. die Ausbildung der Domänenstruktur in KLN scheiden höchstwahrscheinlich als Ursache für o. g. Defektstruktur aus, da das angegebene Defektbild sowohl in paraelektrischen als auch in ferroelektrischen KLN-Einkristalle zu beobachten ist.

3. Die Eignung zur Frequenzverdopplung der dotierten und undotierten KLN-Kristalle wurde mit Hilfe des Pulver-SHG-Tests untersucht. Für die undotierten und Mg-dotierten KLN-Einkristalle war eine klare Korrelation zwischen der Zusammensetzung (Nb-Gehalt, s. Tab. 5.11) und der Intensität der SHG-Strahlung zu beobachten. Als Grenzwert zwischen der paraelektrischen und ferroelektrischen KLN-Phase konnte ein Nb-Gehalt von 49 mol % (bezogen auf die Ausgangszusammensetzung) ermittelt werden. Die Proben aus allen gezüchteten KLTN-Mischkristalle zeigten schwächere SHG-Intensitäten als KLN-Kristalle.
4. Die Brechwerte der paraelektrischen und der ferroelektrischen KLN-Phase wurden mit einer Genauigkeit von  $4 \cdot 10^{-5}$  gemessen. Die Brechwerte der ferroelektrischen KLN-Einkristalle lassen die Erzeugung der zweiten Harmonischen im Falle nichtkritischer Phasenanpassung bei einer Grundwellenlänge von 910 nm bei Raumtemperatur (Typ I) zu.

## 5.4 Härtemessungen

*Härte* nennt man ein Maß des Widerstandes, den ein Kristall der mechanischen Verletzung seiner Oberflächenschichten entgegensetzt. Es gibt mehrere Techniken für die Bestimmung der Härte eines Einkristalls. In dieser Arbeit wurde die Härte der paraelektrischen und ferroelektrischen KLN-Einkristalle nach zwei der meist benutzten Methoden gemessen:

1. Ritzhärte nach Mohs
2. Eindruckhärte nach Vickers.

Die Bestimmung der relativen Ritzhärte nach Mohs ermöglicht eine qualitative Einordnung der Härte eines Einkristalls nach der 10-teiligen Mohs'schen Härteskala, in der jeder Härtegrad in aufsteigender Reihenfolge (Härte 1: Talk, ... , Härte 5: Feldspat, ... , Härte 10: Diamant) durch ein häufiges Mineral vertreten wird. Die Bestimmung der Härte wurde mit einem sogenannten Ritzbesteck durchgeführt.

Bei der Vickers-Härteprüfung wird ein kleines, exakt geschliffenes Diamantoktaeder mit einer bestimmten Prüfkraft für eine bestimmte Dauer in die Oberfläche der Kristallprobe gedrückt. Die Messungen werden in der Regel mit verschiedenen Prüfgewichten durchgeführt, wobei die Länge der Diagonalen des Diamanteindrucks in der Probe mikroskopisch vermessen werden. Die Vickers-Härte ( $HV$ ) berechnet sich nach der Formel:

$$HV = 1854,4 \frac{F}{d^2},$$

mit  $F$  – Prüfkraft [p] und  $d$  – Eindruckdiagonale [mm] (gemittelter Wert aus beiden Diagonalen).

Die Messungen wurden mit dem Mikrohärtetester MHT-10 der Firma Paar Physica durchgeführt.

### Experimentelle Ergebnisse

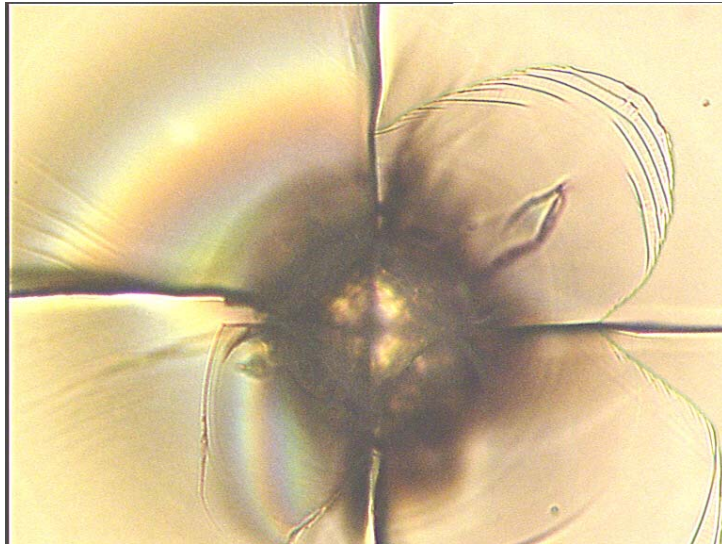
Für die Untersuchungen wurden (001)- und (hk0)-Platten aus den Einkristallen VV9 (paraelektrische KLN-Phase) und V11 (ferroelektrische KLN-Phase) benutzt.

Die Mohshärte der untersuchten Einkristalle ist in Tab. 5.13 angegeben. Der Härteunterschied zwischen der paraelektrischen KLN-Phase und der ferroelektrischen KLN-Phase ist beachtlich und beträgt bezüglich der (001)-Platte einen ganzen Härtegrad auf der Mohs'schen Härteskala. Auch ist eine klare Härteanisotropie zu beobachten. Sie beträgt für die paraelektrische KLN-Phase einen ganzen Härtegrad und für die ferroelektrische KLN-Phase einen halben Härtegrad, jeweils bezogen auf (001)- und (hk0)-Platten.

Einkristall	Probe	Ritzhärte (Mohs)
VV9 paraelektrisches KLN	(001)-Platte	<b>6</b>
	(hk0)-Platte	<b>5</b>
V11 ferroelektrisches KLN	(001)-Platte	<b>5</b>
	(hk0)-Platte	<b>4,5</b>

**Tab. 5.13: Die Ritzhärte (Mohs-Skala) von ferroelektrischem und paraelektrischem KLN.**

Die Bestimmung der Vickershärte wurde an den gleichen Proben durchgeführt, war aber mit verschiedenen Schwierigkeiten behaftet. Zum einen bildeten sich Risse im Abdruckbereich des Diamantstempels, zum anderen war durch die hohe Transparenz der Kristalle eine genaue Messung der Abdruckdiagonalen nicht möglich, so dass die Vickers-Härte aus diesen Gründen nur grob abgeschätzt werden kann. Nach vorsichtiger Schätzung beträgt die Vickers-Härte für die paraelektrische KLN-Phase 400 kp / mm<sup>2</sup>.



**Abb. 5.28. Mikrohärteeindruck mit Rissbildung auf einer (hk0)-Platte, KLN-Einkristall VV9, Bildbreite 0,13 mm.**

## 5.5 Dichtebestimmungen

Bedingt durch die Kristallstruktur, führt die Änderung der Zusammensetzung der KLN-Phase zur Veränderung der Gitterkonstanten eines Einkristalls. Dichteänderungen werden überwiegend durch Besetzungsveränderungen der Kationen bestimmt. Für KLN wurde angenommen, dass dieser Effekt stark ausgeprägt sein müsste, weil der Unterschied in den Atomgewichten von Lithium und Niob ca. 15-fach ist.

In dieser Arbeit wurden die Dichtemessungen mit Hilfe der Auftriebsmethode durchgeführt. Dabei wird die Masse der Probe einmal in Luft und einmal in einer Flüssigkeit bekannter Dichte (hier: Wasser) gemessen. Die Dichte kann nach der Formel:

$$\rho = \frac{W(a)}{W(a) - W(fl)} \cdot \rho(fl)$$

ermittelt werden. Mit  $\rho$  – Dichte des Festkörpers,  $\rho(fl)$  – Dichte der Flüssigkeit,  $W(a)$  – Masse des Festkörpers in Luft,  $W(fl)$  – Masse des Festkörpers in Flüssigkeit.

Für die Messungen wurde eine Waage vom Typ Sartorius LC 620 P mit einem speziellen Dichtesatz (YDK 01 Specific Gravity Determination Kit) benutzt.



Einkristall	$x_L$ (Nb) [mol %]	$x_S$ (Nb) [mol %] (berechnet)	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ] (aus Einkristall- Strukturbestimmung)
VV6	52,5	59	4,44 (1)	4,409 (VV7)
VV9	52,5	59	4,45 (1)	-
V4	45	53	4,38 (2)	-
V10	45	53	4,36 (2)	-
V11	45	53	4,40 (2)	4,364

Tab. 5.14: Die Ergebnisse der Dichtebestimmung an KLN-Einkristallen.

$x_L$  (Nb) – Nb-Konzentration in der flüssigen Ausgangsphase.

$x_S$  (Nb) - Nb-Konzentration in der festen Phase.

Die Ergebnisse der Dichte-Messungen für KLN sowie für KLTN-Mischkristalle sind in Tab. 5.14 und 5.15 dargestellt. Die Dichte der Nb-reicheren paraelektrischen KLN-Kristalle (VV6, VV9) ist 1 bis 2 % größer als die der Nb-ärmeren ferroelektrischen KLN-Kristalle, was jedoch mit dem Fehler der Messungen vergleichbar ist.

Die Messergebnisse für die KLTN-Mischkristalle und KLT (reines Kalium-Lithium-Tantalat) sind in Abb. 5.29 zusammen mit der „idealen“ Abhängigkeit der Dichte vom Ta-Gehalt  $x$  eingetragen. Diese Abhängigkeit wurde unter der Voraussetzung berechnet, dass die Gitterkonstanten von KLN und KLTN bis zu einem Mischungsverhältnis 50 Ta:50 Nb konstant bleiben.

Einkristall	Ta-Anteil $x_l$ i. d. Schmelze	Ta-Anteil $x_s$ im Kristall (nach RFA)	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]
VTa10	0,208	0,50	5,65 (2)
VTa11	0,096	0,21	4,98 (2)
VTa12	0,208	0,47	5,4 (1)
VTa14	0,208	0,52	5,62 (4)
VTa15	0,208	0,52	5,64 (1)
KLT1	1	1	6,90 (1)
KLT2	1	1	6,94 (1)

Tab. 5.15: Die Ergebnisse der Dichte-Messungen an KLTN-Mischkristallen.

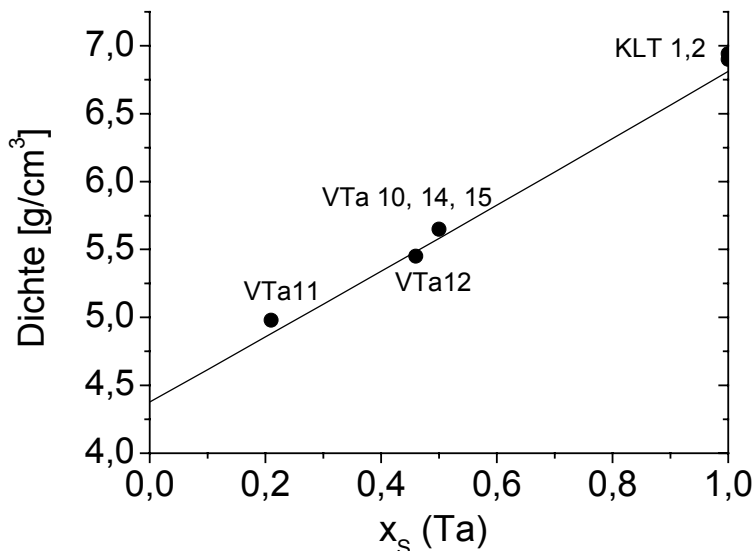


Abb. 5.29: Die Abhängigkeit der gemessenen Dichte der KLTN-Mischkristalle vom Ta-Anteil  $x_s$  (rote Punkte). Mit der Linie ist eine „ideale“ Abhängigkeit (mit konstanten Gitterparametern) aufgetragen.

Wie aus der Abb. 5.29 zu ersehen ist, wurde der Ersatz von Niob durch Tantal bis zu einem Mischungsverhältnis 50:50 mit der Änderung der Dichte relativ genau beschrieben. Die Änderung der Gitterparameter muss daher sehr gering sein.

## 5.6 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die gezüchteten KLT-Einkristalle waren rosafarben und erfuhren eine Farbveränderung nach farblos, sobald sie in einem Trockenschrank einer Temperatur von mehr als 100°C ausgesetzt wurden. Dies legte die Vermutung nahe, dass die Kristalle hygroskopisch waren. Um dies zu überprüfen, wurde an den Kristallen eine thermogravimetrische Analyse (TGA) ausgeführt.

Diese Analysemethode lässt unter anderem die Bestimmung einer in einer Probe enthaltenen leichtflüchtigen Substanz zu. Damit ist die Methode für die Bestimmung des Wassergehalts in Kristallen geeignet.

Für die Untersuchungen wurde ein Gerät „Perkin Elmer TGA 7“ benutzt.

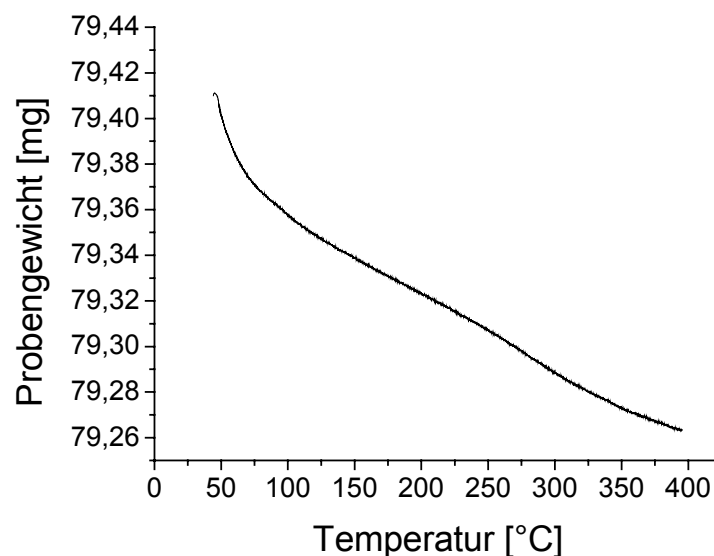


Abb. 5.30: Die Abhängigkeit des Probengewichts von der Temperatur (Einkristall KLT-2).

Das TGA-Ergebnis (Abb. 5.30) zeigt, dass die Probenmasse einen kontinuierlichen stufenlosen Abfall im Bereich von Raumtemperatur bis 400 °C aufweist (ca. 0,2 % bezogen auf die Probenmasse). Dies beweist die Anwesenheit adsorbierten Wassers im Einkristall, das jedoch kein Hydrat bildet.

## 6 Zusammenfassung

Kalium-Lithium-Niobat (KLN) ist die einzige bislang bekannte ferroelektrische Substanz mit der Struktur der *geschlossenen* tetragonalen Wolframbronzen (TTB), woraus im Vergleich zu anderen TTB günstige Eigenschaften in Bezug auf nichtlinear optische Anwendungen resultieren, wie z. B. die erhöhte Zerstörschwelle für Einstrahlung von Laserlicht. Jedoch ließen die Schwierigkeiten bei der Einkristallzüchtung eine breitere Nutzung von KLN im optischen Anwendungsbereich bislang nicht zu. Insbesondere die starke Neigung der Substanz zur Rissbildung während des Züchtungsprozesses, aber auch in der Abkühlungsphase, bedingt die vielfältigen Schwierigkeiten und die schlechte Reproduzierbarkeit der KLN-Einkristallzüchtung. Die Gründe hierfür sind mannigfaltiger Natur, wobei aber der inkongruente Schmelzcharakter, der beachtliche Existenzbereich und das atypische thermische Verhalten der ferroelektrischen KLN-Phase hauptsächlich für die Züchtungsproblematik verantwortlich sind.

Eine wichtige Voraussetzung für die Züchtung von KLN-Einkristallen ist die genaue Kenntnis des Phasendiagramms des Dreistoffsystems  $K_2O-Li_2O-Nb_2O_5$ . Dieses Phasendiagramm wurde von Scott et al. (1970) und Ikeda (1970) bestimmt und durch eigene Untersuchungen mit Korrekturen bestätigt.

Die KLN zugehörige Liquidusfläche hat eine geringere Ausdehnung als aus Scotts Arbeit folgt und erstreckt sich von ca. 30 mol %  $K_2O$  bis ca. 38 mol %  $K_2O$  (die genaue Bestimmung der K-reicheren Abgrenzung der Liquidusfläche kann nur sehr schwer vorgenommen werden).

Die eigenen Untersuchungen zeigten in den meisten Fällen eine Abweichung von ca. 20-50 K nach unten gegenüber Scotts Ergebnissen. Die Ursachen hierfür können nicht angegeben werden, da nicht genügend Punkte des Phasendiagramms untersucht wurden. Weitere Untersuchungen des Phasendiagramms sind im Li-ärmeren Bereich erforderlich, da die Verhältnisse im Dreistoff-Phasendiagramm zwischen KLN und dem isostrukturellen Kaliumniobat  $K_6Nb_{10,8}O_{30}$  (Becker, 2000) bislang ungeklärt geblieben sind.

Den eingangs erwähnten Problemen bei der Einkristallzüchtung von KLN sollte im Rahmen dieser Arbeit im wesentlichen durch Experimente in zwei Bereichen begegnet werden:

- Modifizierung der Czochralski-Technik zur Verringerung des axialen und des radialen Temperaturgradienten während der Einkristallzüchtung durch Anwendung eines speziellen Nachheizers.
- Dotierung der Ausgangsschmelzen mit Fremdionen zur Stabilisierung der Substanz (d. h. zur Vermeidung von Rissbildung).

Zur Lösung der ersten Aufgabe wurde eine Kombination aus einem aktiven Nachheizer (Induktions-Doppelspule) und einem passiven Nachheizer in Form eines Platinzylinders eingesetzt. Hierdurch wurde der axiale Temperaturgradient von ca. 100 K/cm auf nur noch ca. 10-20 K/cm herabgesetzt. Diese technische Modifizierung der Czochralski-Technik muss als wesentliche Voraussetzung für die Züchtung rissfreier bzw. rissarmer KLN-Kristalle angesehen werden.

Neben den technischen Veränderungen wurden im Rahmen der Züchtungsvorbereitungen mehrere Probleme erfolgreich gelöst. Dies betraf die Wahl des Tiegelmaterials, da die vorhandenen Platintiegel durch den chemischen Angriff der Ausgangsschmelzen zerstört wurden. Die Neuanfertigung von Tiegeln aus dispersionsgehärtetem Platin zeigte sich dabei als die richtige Wahl, da diese Tiegel dem chemischen Angriff der Ausgangsschmelzen erfolgreich widerstanden.

Ebenso zeigte sich zu Beginn des Züchtungsgangs die mangelnde Eignung von SBN als isotopes Keimmaterial, so dass der zwar langwierige, aber schließlich erfolgreiche Weg der Züchtung paraelektrischer KLN-Keimkristalle beschränkt wurde.

Die ersten Czochralski-Züchtungsversuche ferroelektrischer KLN-Kristalle wiesen bereits auf die erheblichen Schwierigkeiten hin, welche bei der Züchtung von undotierten Kristallen aus kleinen Schmelzansätzen (ca. 160 g, Tiegel,  $\varnothing$  40 mm) bestehen. Die Kristalle waren von mäßiger Qualität und nur zu einem kleinen Teil für kristallphysikalische Untersuchungen zu gebrauchen. Die Dotierung der Ausgangsschmelzen mit Mg erbrachte bessere Ergebnisse, insbesondere bei Verwendung größerer Schmelzansätze (ca. 500 g, Tiegel,  $\varnothing$  60 mm). Die Züchtungsanstrengungen resultierten in einigen rissarmen bzw. rissfreien Einkristallen von optisch guter Qualität. Die in der vorliegenden Arbeit ermittelten optimalen Züchtungsbedingungen für die Czochralski-Züchtung Mg-dotierter Einkristalle liegen für die Translationsrate bei 0,7 mm/h und für die Rotationsrate bei 10 min<sup>-1</sup>. Als verbleibendes Problem bei der Czochralski-Einkristallzüchtung von KLN muss der geringe Durchmesser (maximal 6 mm) der rissfreien Einkristalle genannt werden. Es gelang nicht, rissfreie Einkristalle größeren Durchmessers zu züchten.

Auch blieb die Reproduzierbarkeit guter Züchtungsergebnisse gering, was vorwiegend auf das Verhalten der Kristalle während der Abkühlung zurückzuführen ist. Dort nämlich kam es am häufigsten zur Bildung von Rissen. Im Gegensatz zur Wachstumsphase, in der die meisten Kristalle rissfrei blieben, kam es im Verlauf der Abkühlung im Temperaturintervall von ca. 1000 – 200 °C zum Auftreten von Rissen in den Einkristallen. Ein Grund hierfür mag in dem möglicherweise immer noch zu steilen axialen Temperaturgradienten (10 – 20 K) liegen. Ganz sicher aber ist das Auftreten der Risse mit dem atypischen thermischen Verhalten der ferroelektrischen KLN-Phase in Verbindung zu bringen. Wie die Untersuchungsergebnisse der thermischen Ausdehnung zeigten, besitzen ferroelektrische KLN-Kristalle ein stark unterschiedliches Verhalten in den Richtungen [110] und [001]. Während es entlang [001] zu einer Kontraktion der Kristalle kommt, liegt entlang [110] Ausdehnung vor. In Kristallen der paraelektrischen KLN-Phase hingegen liegt in den Richtungen [110] und [001] nur Ausdehnung vor, so dass in den gezüchteten Kristallen nur selten Risse festzustellen sind.

Aus diesem Verhalten resultiert das Problem, den Einfluss der ferroelektrischen Phasenumwandlung auf die Rissbildung in den Kristallen abzuschätzen. Um in dieser Frage Klarheit zu gewinnen, wurde eine Reihe von KLTN-Mischkristallen gezüchtet, da Fukuda (1970) berichtete, dass die Phasenumwandlungstemperatur in der Mischkristall-Reihe  $K_6Li_4(Ta_xNb_{1-x})_{10}O_{30}$  kontinuierlich abfällt, so dass bei  $x(Ta) = 0,4$  die Phasenumwandlung bei 150 °C liegen soll. In den gezüchteten KLTN-Mischkristallen wurde jedoch keine ferroelektrische Phasenumwandlung detektiert. Die Ergebnisse der temperaturabhängigen Bestimmung der dielektrischen Konstanten sowie der Doppelbrechung von KLTN-Mischkristallen ähneln den Untersuchungsergebnissen der paraelektrischen KLN-Phase. Der Grund hierfür mag in dem zu hohen Gehalt an Oktaederbildnern (Nb und Ta) >48 mol % in den Ausgangsschmelzen zu suchen sein. Die Züchtung aus Schmelzen mit kleineren Gehalten (Nb und Ta) < 48 mol % könnte, analog zu KLN, zur ferroelektrischen KLTN-Phase führen. Derartige Züchtungsversuche wurden jedoch nicht durchgeführt.

Die Czochralski-Einkristallzüchtung der KLTN-Mischkristalle stellte sich als unerwartet schwierig heraus, weil der Verteilungskoeffizient von Ta in der Größenordnung von 2 liegt, was die Reduzierung der Translationsrate auf bis zu 0,5 mm/h erforderte. Gleichzeitig traten diverse Defekte in den Kristallen hervor. Als zentrales Problem ist die Qualität der Keimkristalle zu betrachten, da diese zum Zerfall neigten, woraus eine sehr schlechte Anhaftung der gezüchteten KLTN-Mischkristalle resultierte. Dies kann in Zusammenhang mit dem hygroskopischen Charakter der Kristalle stehen. Mit Hilfe der

thermogravimetrischen Analyse wurde gezeigt, dass KLT-Einkristalle stark hygroskopisch sind, so dass anzunehmen ist, dass Wasseraufnahme auch bei KLTN-Mischkristallen in geringem Maße vorhanden ist, was die Zersetzung der Keimkristalle begünstigt.

Als Alternativmethode zur Behandlung obengenannter Züchtungsproblematik wurde das TSSG-Verfahren ausgewählt. Die Ergebnisse der Züchtungsversuche blieben jedoch weit hinter denen des Czochralski-Verfahrens zurück. Es konnten lediglich sehr kleine, teils polykristalline und für kristallphysikalische Messungen ungeeignete Züchtungsprodukte gewonnen werden.

Verantwortlich hierfür ist unter anderem die sehr schwierige Temperaturführung in der 3-Zonen-Ofeneinheit, die grundsätzlich zwar optimiert werden kann, aber einer wesentlich intensiveren Beschäftigung mit diesem Problem bedurft hätte.

Ein weiterer zentraler Untersuchungspunkt bestand im möglichen Nachweis chemischer Segregation in den Einkristallen, da dies bei der Züchtung von nichtstöchiometrischen Verbindungen mit inkongruentem Schmelzcharakter grundsätzlich nicht auszuschließen ist und gleichzeitig zur Rissbildung in KLN-Einkristallen beitragen kann.

In der vorliegenden Arbeit wurden sowohl die mittleren Elementkonzentrationen (mit RFA und AAS) als auch axiale und radiale Konzentrationsprofile (mit ESMA) bestimmt.

Die ESMA-Untersuchungen haben gezeigt, dass Segregation in den hier gezüchteten KLN-Einkristallen vernachlässigbar klein ist. In KLTN-Mischkristallen wurde jedoch Ta-Segregation in der Größenordnung von 1 mol % / 1 cm Kristalllänge festgestellt.

Der Kalium- und Lithium-Gehalt in KLN- und KLTN-Einkristallen wurde mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) bestimmt. Es wurde eine Aufschlussmethode für KLN, das in den meisten Säuren unlöslich ist, gefunden.

Der Ta-Anteil in den KLTN-Mischkristallen wurde mit der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) festgestellt. Der Verteilungskoeffizient von Ta beträgt ca. 2,2, was deutlich weniger ist als in früheren Arbeiten (3,3 bei Fukuda, 1970). Für eine grobe Abschätzung des Ta-Gehalts der KLTN-Mischkristalle wurden auch Dichte-Messungen herangezogen ( $\rho=5,0 \text{ g/cm}^3$  für  $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Ta}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ ).

Wie die polarisationsoptischen Untersuchungen gezeigt haben, besitzen die gezüchteten KLN-Einkristalle eine Defektstruktur (*striations*), die in (001)-Platten im polarisierten Licht sichtbar wird. Diese spezifische Defektstruktur wurde bereits an anderen TTB-Vertretern ( $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ , Van Uitert, 1968) beobachtet.

Die Bestimmung der Brechungsindizes weist darauf hin, dass diese Defektstruktur höchstwahrscheinlich eine Streuung des ordentlichen Strahls (Brechwert  $n_o$ ) im Einkristall verursacht. Es wären jedoch weitere Untersuchungen (z. B. Tempern, Polen des Einkristalls) erforderlich gewesen, um den Einfluss dieser Defektstruktur aufzuzeigen.

Um zwischen der para- und ferroelektrischen KLN-Phase unterscheiden zu können, wurden SHG-Tests sowie Einkristallstrukturanalysen durchgeführt. Diese Untersuchungen ergaben jedoch kein klares Bild. Während mit SHG-Tests eine doch recht klare Unterscheidung zwischen para- (> 49 mol % Nb in der Ausgangsschmelze) und ferroelektrischen KLN-Kristallen (< 49 mol % Nb in der Ausgangsschmelze) mittels des auftretenden SHG-Signals getroffen werden konnte, ergab die Einkristallstrukturbestimmung eines para- wie auch eines ferroelektrischen KLN-Kristalls die Zuordnung beider Kristalle in die gleiche azentrische Raumgruppe P4bm. Eine Erklärung hierfür steht bislang aus.

Zur Klärung der Natur der ferroelektrischen Phasenumwandlung von KLN wurden mehrere vergleichende Untersuchungsmethoden angewandt. Die ferroelektrische Phasenumwandlung wurde mit jeder Methode eindeutig nachgewiesen und liegt im Bereich von 470-480 °C. Die

eindeutige Bestimmung des Phasenübergangs als Umwandlung 2. Ordnung wurde mit Hilfe der temperaturabhängigen Doppelbrechung und der DK-Messungen vorgenommen.

DTA-Messungen zeigten jedoch eine geringe Wärmetönung im Bereich der Phasenumwandlung von KLN, was auf einen Phasenübergang 1. Ordnung hinweist, womit eine eindeutige Zuordnung von KLN auf der Basis dieser Messergebnisse nicht möglich ist.

### **Ausblick**

Aus der nicht unproblematischen Einkristallzüchtung und den offen gebliebenen Fragen im Bereich der Charakterisierung von undotierten und dotierten KLN-Einkristallen sowie KLTN-Mischkristallen ergeben sich für die Zukunft sicherlich viele noch zu bearbeitende Probleme, von denen einige anschließend angeführt seien:

- Reproduzierbare Züchtung rissfreier ferroelektrischer KLN-Einkristalle größeren Durchmessers.
- Einkristallzüchtung ferroelektrischer KLTN-Mischkristalle.
- Herstellung einkristalliner, defektarmer KLN-Einkristalle durch elektrisches Polieren.
- Suche nach weiteren geeigneten Dotierungselementen zur Stabilisierung der Substanz.
- Systematische kristallchemische Untersuchungen zu neuen Verbindungen mit der Struktur der „geschlossenen“ tetragonalen Wolframbronzen.

## 7 Anhang

### Daten zur KLN-Kristallstrukturbestimmung.

#### A. Untersuchungen an VV7-K<sub>5,19</sub>Li<sub>4,48</sub>Nb<sub>9,99</sub>O<sub>30</sub>

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>	sof
K1	0.0000	0.0000	0.507(3)	0.0093(5)	0.596(9)
Li1	0.0000	0.0000	0.507(3)	0.0093(5)	0.404(9)
Nb3	0.3807(2)	0.8807(2)	0.508(4)	0.015(1)	0.081(3)
Li3	0.3807(2)	0.8807(2)	0.508(4)	0.015(1)	0.919(3)
Nb1	0.0000	0.5000	0.009(1)	0.0163(2)	0.964(5)
Nb2	0.07442(2)	0.20781(2)	0.0094(5)	0.0166(2)	0.967(4)
K2	0.17279(6)	0.67279(6)	0.509(2)	0.0274(3)	0.5
O1	0.3462(2)	-0.0012(2)	0.988(3)	0.040(2)	1.0
O2	0.1410(2)	0.0696(2)	1.000(4)	0.0198(8)	1.0
O3	0.2898(2)	0.7898(2)	0.020(5)	0.023(1)	0.5
O4	0.0000	0.5000	0.508(9)	0.055(2)	0.25
O5	-0.2116(2)	0.0763(3)	-0.488(6)	0.0352(9)	1.0

Tabelle 1: Ortskoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  [ $\text{\AA}^2$ ] und Besetzungsfaktoren der Atome von KLN,  $K_{5,19}Li_{4,48}Nb_{9,99}O_{30}$  bei Raumtemperatur (mit  $U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$  und Standardabweichung in Klammern).

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
K1	0.0097(6)	0.0097(6)	0.0084(8)	0.000	0.000	0.000
Li1	0.0097(6)	0.0097(6)	0.0084(8)	0.000	0.000	0.000
Nb3	0.018(1)	0.018(1)	0.010(2)	-0.005(4)	-0.005(4)	0.007(1)
Li3	0.018(1)	0.018(1)	0.010(2)	-0.005(4)	-0.005(4)	0.007(1)
Nb1	0.0140(2)	0.0140(2)	0.0209(3)	0.000	0.000	-0.0047(2)
Nb2	0.0138(2)	0.0126(2)	0.0234(2)	0.0013(8)	0.0001(8)	0.00191(8)
K2	0.0313(4)	0.0313(4)	0.0195(5)	-0.003(2)	-0.003(2)	-0.0154(4)
O1	0.007(1)	0.017(1)	0.094(4)	0.027(4)	-0.011(4)	-0.002(1)
O2	0.015(1)	0.009(1)	0.036(2)	-0.005(4)	0.007(4)	0.0027(8)
O3	0.0105(9)	0.0105(9)	0.049(4)	0.012(4)	0.012(4)	0.004(1)
O4	0.082(4)	0.082(4)	0.001(2)	0.000	0.000	-0.024(4)
O5	0.043(2)	0.060(2)	0.003(1)	0.001(8)	0.007(7)	0.014(1)

Tabelle 2: Anisotrope Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  [ $\text{\AA}^2$ ] der Atome von KLN,  $K_{5,19}Li_{4,48}Nb_{9,99}O_{30}$  bei Raumtemperatur (definiert nach  $T = \exp [-2\pi^2(U_{11} h^2 \mathbf{a}^{*2} + \dots + 2U_{23} kl \mathbf{b}^* \mathbf{c}^*)]$ ; Standardabweichung in Klammern).

A2	K2-O3	2.847(15)	B2	Nb2-O2(i)	1.933(2)
	K2-O3(ii)	2.909(17)		Nb2-O5(xi)	1.99(3)
	K2-O1(xii)	2.911(9)		Nb2-O1(vii)	1.974(3)
	K2-O1(xv)	2.911(9)		Nb2-O5(x)	1.97(3)
	K2-O1(xiii)	3.021(11)		Nb2-O3(viii)	1.9981(9)
	K2-O1(xiv)	3.021(11)		Nb2-O2(vii)	2.000(2)
	K2-O4	3.0784(11)		C4	Nb3/Li3-O4(ix)
	K2-O5(vi)	3.198(4)	Nb3/Li3-O5(vi)		2.198(4)
	K2-O5(xvi)	3.198(4)	Nb3/Li3-O5(xvi)		2.197(4)
	K2-O2(xii)	3.315(9)	Nb3/Li3-O1(iii)		2.455(17)
	K2-O2(xv)	3.315(9)	Nb3/Li3-O1(xvii)		2.455(17)
	K2-O2(xiii)	3.356(10)	Nb3/Li3-O3		2.52(2)
	A1	4× K1/Li1-O2	2.784(13)		Nb3/Li3-O1(iv)
4× K1/Li1-O2(v)		2.822(13)	Nb3/Li3-O1(xviii)		2.580(18)
4× K1/Li1-O5(xi)		2.834(3)	Nb3/Li3-O3(ii)		2.60(2)
B1	4× Nb1-O1(vii)	1.939(3)			
	2× Nb1-O4	1.98(4)			

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] von KLN,  $\text{K}_{5.19}\text{Li}_{4.48}\text{Nb}_{9.99}\text{O}_{30}$ . (Symmetrie-Code: (i)  $x, y, z-1$ ; (ii)  $x, y, z+1$ ; (iii)  $x, y+1, z$ ; (iv)  $x, y+1, z-1$ ; (v)  $-x, -y, z-1$ ; (vi)  $-x, 1-y, z+1$ ; (vii)  $-y, x, z-1$ ; (viii)  $1-y, x, z$ ; (ix)  $1-y, x+1, z$ ; (x)  $y, -x, z$ ; (xi)  $y, -x, z+1$ ; (xii)  $y, 1-x, z$ ; (xiii)  $y, 1-x, z-1$ ; (xiv)  $-x+1/2, y+1/2, z-1$ ; (xv)  $-x+1/2, y+1/2, z$ ; (xvi)  $-y+1/2, -x+1/2, z+1$ ; (xvii)  $y+1/2, x+1/2, z$ ; (xviii)  $y+1/2, x+1/2, z-1$ ).

O1(vii)-Nb1-O4(i)	87.6(4)	O5(xi)-Nb2-O3(viii)	87.4(6)
O1(vii)-Nb1-O1(xiv)	88.99(19)	O1(vii)-Nb2-O3(viii)	86.79(12)
O1(xiv)-Nb1-O1(xiii)	90.81(16)	O5(x)-Nb2-O3(viii)	90.0(6)
O1(vii)-Nb1-O4	92.4(4)	O2(i)-Nb2-O2(vii)	90.84(15)
O1(vii)-Nb1-O1(xiii)	175.3(9)	O5(xi)-Nb2-O2(vii)	92.2(4)
O4-Nb1-O4(i)	180.00(2)	O1(vii)-Nb2-O2(vii)	86.96(11)
O2(i)-Nb2-O5(xi)	92.0(4)	O5(x)-Nb2-O2(vii)	90.2(4)
O5(xi)-Nb2-O1(vii)	91.5(4)	O3(viii)-Nb2-O2(vii)	173.72(14)
O2(i)-Nb2-O5(x)	89.9(4)	O2(i)-Nb2-O1(vii)	175.9(6)
O1(vii)-Nb2-O5(x)	86.7(4)	O5(xi)-Nb2-O5(x)	176.92(17)
O2(i)-Nb2-O3(viii)	95.43(13)		

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ] von KLN,  $\text{K}_{5.19}\text{Li}_{4.48}\text{Nb}_{9.99}\text{O}_{30}$ . (Symmetrie-Codes: (i)  $x, y, z-1$ ; (ii)  $x, y, z+1$ ; (iii)  $x, y+1, z$ ; (iv)  $x, y+1, z-1$ ; (v)  $-x, -y, z-1$ ; (vi)  $-x, 1-y, z+1$ ; (vii)  $-y, x, z-1$ ; (viii)  $1-y, x, z$ ; (ix)  $1-y, x+1, z$ ; (x)  $y, -x, z$ ; (xi)  $y, -x, z+1$ ; (xii)  $y, 1-x, z$ ; (xiii)  $y, 1-x, z-1$ ; (xiv)  $-x+1/2, y+1/2, z-1$ ; (xv)  $-x+1/2, y+1/2, z$ ; (xvi)  $-y+1/2, -x+1/2, z+1$ ; (xvii)  $y+1/2, x+1/2, z$ ; (xviii)  $y+1/2, x+1/2, z-1$ ).



## B. Untersuchungen an V11-K<sub>5,66</sub>Li<sub>4,22</sub>Nb<sub>9,85</sub>O<sub>30</sub>

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>	sof
K1	0.0000	0.0000	0.4958(6)	0.0085(4)	0.833(7)
Li1	0.0000	0.0000	0.4958(6)	0.0085(4)	0.17
Nb3	0.3790(3)	0.8790(3)	0.491(3)	0.027(2)	0.030(3)
Li3	0.3790(3)	0.8790(3)	0.491(3)	0.027(2)	0.97
Nb1	0.0000	0.5000	0.0124(2)	0.0079(2)	0.973(5)
Nb2	0.07487(2)	0.20795(2)	0.01429(7)	0.0075(1)	0.973(4)
K2	0.17217(5)	0.67217(5)	0.4989(5)	0.0247(3)	1
O1	0.3463(2)	-0.0022(2)	0.961(1)	0.0271(9)	1
O2	0.1411(2)	0.0695(2)	0.9741(9)	0.0124(6)	1
O3	0.2904(2)	0.7904(2)	-0.034(1)	0.0118(8)	1
O4	0.0000	0.5000	0.470(2)	0.044(2)	1
O5	-0.2141(2)	0.0784(2)	-0.528(1)	0.023(1)	1

Tabelle 5: Ortskoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren U<sub>eq</sub> [Å<sup>2</sup>] und Besetzungsfaktoren der Atome von KLN, K<sub>5,66</sub>Li<sub>4,22</sub>Nb<sub>9,85</sub>O<sub>30</sub> bei Raumtemperatur (mit U<sub>eq</sub> = 1/3 Σ<sub>i</sub> Σ<sub>j</sub> U<sub>ij</sub> a<sub>i</sub>\* a<sub>j</sub>\* a<sub>i</sub> a<sub>j</sub> und Standardabweichung in Klammern).

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
K1	0.0088(4)	0.0088(4)	0.0079(6)	0.000	0.000	0.000
Li1	0.0088(4)	0.0088(4)	0.0079(6)	0.000	0.000	0.000
Nb3	0.022(2)	0.022(2)	0.037(4)	-0.001(4)	-0.001(4)	0.003(2)
Li3	0.022(2)	0.022(2)	0.037(4)	-0.001(4)	-0.001(4)	0.003(2)
Nb1	0.0069(2)	0.0069(2)	0.0099(2)	0.000	0.000	-0.0004(1)
Nb2	0.0075(1)	0.0054(1)	0.0096(2)	-0.0003(2)	0.0010(2)	0.00050(6)
K2	0.0275(4)	0.0275(4)	0.0189(5)	0.0020(5)	0.0020(5)	-0.0141(4)
O1	0.0073(9)	0.012(1)	0.062(3)	0.008(1)	-0.002(2)	-0.0028(7)
O2	0.0117(9)	0.0050(8)	0.021(2)	-0.002(1)	-0.002(1)	0.0020(6)
O3	0.0062(7)	0.0062(7)	0.023(2)	-0.0038(9)	-0.0038(9)	0.0001(8)
O4	0.062(3)	0.062(3)	0.009(5)	0.000	0.000	-0.045(4)
O5	0.026(1)	0.037(2)	0.005(3)	-0.002(1)	0.003(1)	0.009(1)

Tabelle 6: Anisotrope Temperaturfaktoren U<sub>ij</sub> [Å<sup>2</sup>] der Atome von KLN, K<sub>5,66</sub>Li<sub>4,22</sub>Nb<sub>9,85</sub>O<sub>30</sub> bei Raumtemperatur (definiert nach  $T = \exp [-2\pi^2(U_{11} h^2 \mathbf{a}^{*2} + \dots + 2U_{23} kl \mathbf{b}^* \mathbf{c}^*)]$ ; Standardabweichung in Klammern).

## Literaturverzeichnis

- Abrahams S. C., Jamieson P. B., Bernstein J. L., „Ferroelectric tungsten bronze-type crystal structures. III. Potassium lithium niobate  $K_{(6-x-y)}Li_{(4+x)}Nb_{(10+y)}O_{30}$ “, *J. Chem. Phys.* **54**(6) (1971) 2355
- Adachi M., Kawabata A., „Elastic and piezoelectric properties of potassium lithium niobate (KLN) crystals“, *Jpn. J. Appl. Phys.* **17** (1978) 1969
- Ainger F. W., Bickley W. P., Smith G. V., „The search for new ferroelectrics with the tungsten bronze structure“, *Proc. Brit. Ceram. Soc.* **18** (1970) 221
- Ainger F. W. et al., „Ferroelectrics in the lithium potassium niobate system“, *Ferroelectrics* **2** (1971) 183
- Bach H., Liebertz J., „Kristallchemie der tetragonalen Bronzen“, *Fortschritte der Mineralogie* **55** (1977) 59
- Bock R. *Aufschlussmethoden der anorganischen und organischen Chemie*. Verl. Chemie, Weinheim, 1972
- Ballman A. A., Brown H., „The growth and properties of strontium barium metaniobate,  $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ , a tungsten bronze ferroelectric“, *J. Crystal Growth* **1** (1967) 311
- Becker P., Held P., „Crystal structure of potassium niobate,  $K_6Nb_{10,80}O_{30}$ , a partially field tetragonal tungsten bronze-type structure“, *Z. Kristallogr.* **215** (2000) 319
- Bonner W. A., Grodkiewicz W. H., Van Uitert L. G., „The growth of  $K_{0,6}Li_{0,4}NbO_3$  crystals for electro-optic and non-linear applications“, *J. Crystal Growth* **1** (1967) 318
- Buerger M., „Phase transformations“, *Soviet Physics – Crystallography*, **16** (1972) 959
- Chen Z. et al., „Growth and properties of tungsten-bronze ferroelectric potassium lithium niobate single crystal“, *Ferroelectrics* **196** (1997) 265
- Cheng Z. X. et al., „The growth and properties of magnesium-doped potassium lithium niobate crystal“, *J. Crystal Growth* **204** (1999) 405
- Edlen B., „The refractive index of air“, *Metrologia* **2** (2) (1966) 71
- Ehrenfest P., „Phasenumwandlungen im üblichen und erweiterten Sinn, classifiziert nach dem entsprechenden Singularitäten des thermodynamischen Potentials“, *Verhandlungen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen (Amsterdam)* **36** (1933) 153
- Eßer M. *Synthese, Phasenanalyse, Einkristallzüchtung und Charakterisierung der neuartigen tetragonalen Bronze Calcium-Barium-Niobat (CBN)*. Köln, 2003
- Ferriol M. et al., „Laser heated pedestal growth of pure and  $Nd^{3+}$ -doped potassium lithium niobate single-crystal fibers“, *J. Crystal Growth* **173** (1997) 226

- Fukuda T., „Growth and crystallographic characteristics of  $K_3Li_2Nb_5O_{15}$  single crystals“, *Jpn. J. Appl. Phys.* **8** (1969) 122
- Fukuda T., Hirano H., Koide S., „Growth and properties of ferroelectric  $K_3Li_2(Ta_xNb_{1-x})_5O_{15}$ “, *J. Crystal Growth* **6** (1970) 293
- Goodman G., „Ferroelectric properties of lead metaniobate“, *J. Amer. Ceram. Soc.* **36**(11) (1953) 368
- Glass A. M., *J. Appl. Phys.*, **40** (1969) 4699
- Held P., Strukturuntersuchung an KLN, unveröffentlicht (2000, 2002)
- Hellwig H., Optische Untersuchungen der ferroelastischen Phasenumwandlungen einiger Thiosulfate vom Typ  $A_9[B(S_2O_3)_4]X_2$  (A = K,  $NH_4$ ; B = Cu, Ag; X = Cl, Br, J), Diplomarbeit, Köln, 1994
- Hesse, H., Abschlussbericht 2000, SFB 225 „Oxidische Kristalle für elektro- und magnetooptische Anwendungen“, Teilprojekt A1 (2000) 32
- Ikeda T., Kiyohashi K., „Study of subsolidus equilibria in  $K_2O-Li_2O-Nb_2O_5$  system“, *Jpn. J. Appl. Phys.* **9** (1970) 1541
- Ilangovan R., Balakumar S., Subramanian C., „Growth and dielectric studies of flux grown potassium lithium niobate single crystals“, *Mat. Chem. Phys.* **51** (1997) 23
- Jaeger G., „The Ehrenfest Classification of Phase Transitions: Introduction and Evolution“, *Arch. Hist. Exact Sci.*, **53** (1998) 51
- Jamieson P. B. et al., „Ferroelectric tungsten bronze-type crystal structures. I. Barium strontium niobate  $Ba_{0,25}Sr_{0,75}Nb_2O_{5,78}$ “, *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 5048
- Jiang Q., Han T. P. J., Gallagher H. G., „Recent developments in the growth and characterization of potassium lithium niobate (KLN) crystals for direct doubling of semiconductor laser“, *J. Mater. Sci.* **9** (1998) 193
- Kang G. Y., Yoon J. K., „The growth of potassium lithium niobate (KLN) single crystal with low  $Nb_2O_5$  content“, *J. Crystal Growth* **193** (1998) 615
- Karaki T. et al., „Growth and optical properties of ferroelectric  $K_3Li_2Nb_5O_{15}$  single crystals“, *Jpn. J. Appl. Phys Part 1* **37** (1998) 5277
- Kim T. H. et al., „Czochralski growth of potassium lithium niobate single crystals with low Li content and their characterization“, *Cryst. Res. Technol.* **35**(8) (2000) 927
- Landau L. D. Collected papers of L. D. Landau. Gordon and Breach, New York, 1965
- Lines M. E., Glass A. M. Principles and applications of ferroelectrics and related materials. Clarendon Press, Oxford, 1977

- Magneli A., „The crystal structure of tetragonal potassium tungsten bronze“, *Ark. Kemi* **1** (1949) 213
- Matsukura M. et al., „Growth of potassium lithium niobate single-crystal fibers by the laser-heated pedestal growth method“, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **36**(9B) (1997) 5947
- Nagai T., Ikeda T., „Pyroelectric and optical properties of potassium lithium niobate“, *Jpn. J. Appl. Phys.* **12**(2) (1973) 199
- Neurgaonkar R. R., Cory W. K., „Progress in photorefractive tungsten bronze crystals“, *J. Opt. Soc. Am. B* **3** (1986) 274
- Neurgaonkar R. R. et al., „Tungsten bronze  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ : a case history of versatility“, *Ferroelectrics* **87** (1988) 167
- Neurgaonkar R. R. et al., „Growth and properties of tungsten bronze  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  single crystals“, *Mat. Res. Bull.* **24** (1989) 1025
- Pfann W. G. „Segregation of two solutes, with particular reference to semiconductors“, *Trans. AIME* **194** (1952) 861
- Ravez J., Perron-Simon A., Hagemmuller P., „Les phases de structure “bronzes de tungstene quadratiques”: regles cristallochimiques, relations entre proprietes ferroelectriques et distorsions structurales“, *Ann. Chim.* **1** (1976) 251
- Reid J. J. E., „Resonantly enhanced, frequency doubling of an 820 nm GaAlAs diode laser in a potassium lithium niobate crystal“, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 19
- Scott B. A. et al., „The tungsten bronze field in the system  $\text{K}_2\text{O-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ “, *Mat. Res. Bull.* **5** (1970) 47
- Smolenskii G. A.; Krajinik N. N., *Ferroelektrika und antiferroelektrika*. Leipzig, Teubner, 1972
- Stade J., *Dielektrische, optische und thermoanalytische Untersuchungen von Lithium- und Cäsiumamidosulfat ( $\text{Li}[\text{NH}_2\text{SO}_3]$  und  $\text{Cs}[\text{NH}_2\text{SO}_3]$ )*, Diplomarbeit; Köln, 1999.
- Van Uitert L. G. et al., „A new and stable nonlinear optical material“, *Appl. Phys. Lett.* **11** (1967) 161
- Van Uitert L. G., Rubin J. J., Bonner W. A., „Growth of  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  single crystals for optical applications“, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **QE-4** (1968) 622
- Wickleder C., Messergebnisse, unveröffentlicht (2002)
- Wilke K. Th. *Kristallzüchtung*. Dt. Verl. d. Wiss., Berlin, 1973
- Wöhler F., „Über das Wolfram“, *Ann. Phys.* **78** (1824) 345
- Xu J. Y. et al., „Bridgman growth and properties of potassium lithium niobate single crystals“, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **40** (2000) 137

Xu X. W. et al., „Top-seeded solution growth and characterisation of ferroelectric potassium lithium niobate crystals“, J. Crystal Growth **198/199** (1999) 536

Yoon D.-H., Hashimoto M., Fukuda T., „Growth and characterization of  $K_3Li_{2-x}Nb_{5+x}O_{15+2x}$  micro single crystals formed by the  $\mu$ -pulling down method for blue SHG applications“, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, **33**(6A) (1994) 3510

Zellmer L. A. et al., „Synthesis and unit cell parameter refinement of 25 tungsten bronze ferroelectrics“, Powder Diffraction **3**(4) (1988) 222

Zhang G. Y. et al., „Cracking mechanism of the potassium lithium niobate crystal related to its internal structure“, J. Crystal Growth **225**, 495 (2001)

#### Literatur zur Strukturbestimmung (im Text nicht zitiert):

- Jamieson, P.B., Abrahams, S.C., Bernstein, J.L.: Ferroelectric tungsten bronze-type crystal structures. I. Barium strontium niobate  $Ba_{0.27}Sr_{0.75}Nb_2O_{5.78}$ . J. Chem. Phys. **48** (1968) 5048-5057.
- Abrahams, S.C., Jamieson, P.B., Bernstein, J.L.: Ferroelectric tungsten bronze-type crystal structures. III. Potassium lithium niobate  $K_{6-x-y}Li_{4+x}Nb_{1+y}O_{30}$ . J. Chem. Phys. **54** (1971) 2355-2364.
- Altomare, A., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Burla, M.C., Polidori, G., Camalli, M.: SIR92 - a program for automatic solution of crystal structures by direct methods. J. Appl. Cryst. **27** (1994) 435-436.
- Beurskens, P.: DIRDIF - direct methods for difference structures (1989) University of Nijmegen.
- International Tables for Crystallography (1992). Vol C. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher
- Fair, K.: MolEN. An interactive intelligent system for crystal structure analysis, Enraf-Nonius. Delft, The Netherlands, 1990.
- Sheldrick, G.M.: SHELXL-97, a program for refining crystal structures. University of Göttingen (1998).
- Sheldrick, G.M.: SHELXL-86. Acta Cryst. A46 (1990) 467-473.
- Dowty, E.: ATOMS V4.1. Kingsport, Tennessee, USA 1996.



## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. Mühlberg, der mir die Möglichkeit gegeben hat, diese Doktorarbeit am Institut für Kristallographie der Universität zu Köln durchzuführen. Ebenso für die interessante Aufgabenstellung und die stetige Unterstützung bei der Erstellung der Arbeit danke ich ihm.

Ich möchte mich auch ganz herzlich bei Herrn Dr. M. Burianek für die Unterstützung bei der Einkristallzüchtung und der Erstellung der Arbeit bedanken.

Herrn Prof. Dr. L. Bohatý danke ich für die Erweiterung meiner Kenntnisse in der Kristallphysik und für die Einbindung meines Themas in das Graduiertenkolleg „Azentrische Kristalle“.

Weiterhin spreche ich meinen Dank aus an:

Herrn Dipl.-Min. J. Stade für die temperaturabhängigen Messungen der Dielektrizitätskonstanten und der Doppelbrechung, sowie für die wertvollen Bemerkungen zu meiner Arbeit.

Herrn Dr. P. Held für die Einkristallstrukturbestimmungen und die Hilfestellungen im Umgang mit Computerprogrammen.

Frau Priv.-Doz. Dr. P. Becker für die Ausführung der DSC- und TGA-Untersuchungen und für die präzise Bestimmung der thermischen Ausdehnung.

Herrn Dr. M. Klein für die Ausführung der ESMA-Messungen und die wichtigen Hinweise zur RFA-Untersuchung.

Herrn Dipl.-Min T. Schönbeck für die Ausführung der AAS-Untersuchungen.

Frau Dr. C. Wickleder für die SHG-Untersuchungen.

Herrn Dr. M. Esser für die Diskussionen und Einführung in die Bedienung des Lichtmikroskops.

Herrn Dr. B. Hildmann (DLR) für die Durchführung von Röntgenmessungen.

Herrn Dipl.-Min. R. Emmerich für viele Diskussionen im Zusammenhang mit meiner Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Prof. E. Zharikov für die gute Grundausbildung, die sehr hilfreich für die Bearbeitung meiner Aufgaben war.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) danke ich für die Förderung meiner Arbeit im Rahmen des Projekts Mu 1006/5-1 „Optisch homogene Einkristalle ferroelektrischer tetragonaler Bronzen von reinem und dotiertem  $K_3Li_2Nb_5O_{15}$  (KLN) und  $K_3Li_2(Ta_xNb_{1-x})_5O_{15}$  (KLNT)“.





## 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 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. M. Mühlberg betreut worden.

## Teilpublikationen

Podlojenov S., Burianek M., Held P., Mühlberg M.

**“Growth phenomena and crystalline quality of melt grown Potassium Lithium Niobate  $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$  (KLN)”**

FGCGM-2001, French-German Crystal Growth Meeting, Seeheim-Jugenheim, 6-7.03.2001

## Vorträge

Podlojenov S., Eßer M., Burianek M., Mühlberg M.

**„Vergleichende Untersuchungen zur Kristallzüchtung der tetragonalen Wolfram-Bronzen  $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$  (KLN) und  $(Ca_xBa_{1-x})_5Nb_{10}O_{30}$  (x=0,28, CBN-28)”**

DGKK-Jahrestagung, Idar-Oberstein, 20-22.03.2002



## Kurzzusammenfassung

Einkristalle mit der Struktur der tetragonalen Wolframbronzen (TTB) stellen ein potentielles Material für nichtlinear optische Anwendungen dar. In dieser Substanzfamilie ist Kalium-Lithium-Niobat (KLN) die einzige bislang bekannte ferroelektrische Substanz mit der Struktur der *geschlossenen* TTB, woraus im Vergleich zu anderen TTB günstige Eigenschaften in Bezug auf nichtlinear optische Anwendungen resultieren, wie z. B. die erhöhte Zerstörschwelle für Einstrahlung von Laserlicht.

Bis zu Beginn dieser Arbeit war es allerdings noch nicht gelungen, optisch homogene und rissfreie Einkristalle von KLN reproduzierbar zu züchten. Die Hauptursachen hierfür sind der inkongruente Schmelzcharakter und der beachtliche Existenzbereich der ferroelektrischen KLN-Phase.

Die Untersuchungen zum Phasendiagramm des Dreistoffsystems  $\text{K}_2\text{O-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$  haben die Angaben von Scott et al. (1970) bestätigt, zeigten aber in den meisten Fällen eine Abweichung von ca. 20-50 K nach unten gegenüber Scotts Ergebnissen. Die KLN zugehörige Liquidusfläche erstreckt sich dabei über den Bereich von ca. 30 - 38 mol %  $\text{K}_2\text{O}$ .

Rissfreie bzw. rissarme Einkristalle von undotiertem und Mg-dotiertem KLN wurden mit Hilfe der Czochralski-Technik gezüchtet. Zur Verringerung der Temperaturgradienten im wachsenden Einkristall wurde eine Kombination aus einem aktiven Nachheizer (Induktions-Doppelspule) und einem passiven Nachheizer in Form eines Platinzylinders eingesetzt. Hierdurch wurde der axiale Temperaturgradient auf nur noch ca. 10-20 K/cm herabgesetzt. Die optimalen Züchtungsbedingungen für die Czochralski-Einkristallzüchtung liegen für die Translationsrate bei 0,7 mm/h und für die Rotationsrate bei  $10 \text{ min}^{-1}$ . Die Reproduzierbarkeit guter Züchtungsergebnisse blieb jedoch gering, was vorwiegend auf das Verhalten der Kristalle während der Abkühlung zurückzuführen ist.

Auch wurde eine Reihe von Czochralski-Versuchen zur Züchtung von KLTN-Mischkristallen durchgeführt. Optisch klare Einkristallproben bis zu einer Größe von  $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}$  wurden dabei erhalten. Wegen des großen Verteilungskoeffizienten von Ta ( $>2$ ) musste die Translationsrate auf bis zu 0,5 mm/h reduziert werden.

Die Eignung zur Frequenzverdopplung der KLN-Kristalle wurde mit Hilfe des Pulver-SHG-Tests untersucht. Für die undotierten und Mg-dotierten KLN-Einkristalle war eine klare Korrelation zwischen der Zusammensetzung (Nb-Gehalt) und der Intensität der SHG-Strahlung zu beobachten. Als Grenzwert zwischen der paraelektrischen und ferroelektrischen KLN-Phase kann ein Nb-Gehalt von 49 mol % (bezogen auf die Schmelzzusammensetzung) angenommen werden. Alle gezüchteten KLTN-Mischkristalle waren paraelektrisch.

Die Zusammensetzung der gezüchteten Einkristalle wurde mit Hilfe der RFA und AAS festgestellt. Axiale und radiale Konzentrationsprofile wurden mittels ESMA bestimmt. Dies hat gezeigt, dass Segregation in den hier gezüchteten KLN-Einkristallen vernachlässigbar klein ist. In KLTN-Einkristallen wurde jedoch Ta-Segregation in der Größenordnung von 1 mol % / 1 cm Kristalllänge festgestellt.

Die ferroelektrische Phasenumwandlung von KLN wurde mittels mehrerer vergleichender Methoden untersucht. Die ferroelektrische Phasenumwandlung (PU) wurde im Bereich von 470-480 °C eindeutig nachgewiesen. Die Phasenumwandlung kann als PU 2. Ordnung nach den Messungen der Dielektrizitätskonstanten und der temperaturabhängigen Doppelbrechung klassifiziert werden. DTA-Messungen zeigten jedoch eine geringe Wärmetönung im Bereich der Phasenumwandlung, was auf einen Anteil 1. Ordnung hinweist.

Die Brechwerte der paraelektrischen und der ferroelektrischen KLN-Phase wurde mit einer Genauigkeit von  $4 \cdot 10^{-5}$  gemessen. Die Brechwerte der ferroelektrischen KLN-Einkristalle lassen die Erzeugung der zweiten Harmonischen bei einer Grundwellenlänge von 910 nm mit nichtkritischer Phasenanpassung bei Raumtemperatur (Typ I) zu.



## Abstract

Single crystals with the structure of tetragonal tungsten bronzes (TTB) are a potentially useful material for non-linear optical applications. In this materials group potassium lithium niobate (KLN) is the only known ferroelectric substance with the structure of the so-called “stuffed” TTB, i.e. with completely occupied cation sites. This type should provide better optical properties, e.g. the increased “optical damage” threshold under laser radiation compared to other TTB.

The growth of KLN single crystals of optical quality is a difficult task, and the production of homogeneous and defect-free single crystals of KLN in a reproducible manner had not yet succeeded up to the beginning of this work. The main reasons are the incongruent melting behaviour and the considerable existence range of the ferroelectric KLN phase.

The investigations of the phase diagram of the ternary system  $K_2O-Li_2O-Nb_2O_5$  have confirmed the results of Scott et al. (1970). However, the correction of the thermal effects of 20-50 K downward of Scott's results was detected. The liquidus field of KLN extends at about 30 - 38 mole % of  $K_2O$ .

Undoped and Mg-doped KLN single crystals of optical quality were grown by the Czochralski technique. For decreasing temperature gradients in a growing single crystal an inductive afterheater was applied. Thereby the axial temperature gradient was reduced to 10-20 K/cm. The optimal growth conditions were found to be 0,7 mm/h for the translation rate and  $10 \text{ min}^{-1}$  for the rotation rate. The reproducibility of the crystal quality was poor because of the crystal cracking during the cooling. Several potassium lithium tantalate niobate (KLTN) single crystals were also grown by the Czochralski technique. Specimens suitable for crystal examinations were obtained. Due to the large distribution coefficient of Ta ( $> 2$ ) the translation rate must be reduced to 0,5 mm/h.

The applicability for the frequency doubling of the KLN crystals was examined by using of powder SHG-tests. There was a clear correlation between the crystal composition (Nb-content) and the intensity of the second harmonic radiation. The niobium concentration of 49 mole % in the liquid phase can be appropriated as the boundary between the crystallization of paraelectric and ferroelectric KLN phase. All the grown KLTN crystals were paraelectric.

The composition of the grown crystals was determined by X-ray fluorescence analysis and the atomic absorption analysis. The axial and radial concentration profiles of K and Nb over single crystals were determined by means of electron microprobe analysis. The segregation of elements is negligibly small in the investigated KLN single crystals. But in the KLTN single crystals the segregation of Ta was estimated to be in the order of 1 mole % / 1 cm crystal length.

The ferroelectric phase transition in KLN was investigated with several techniques. The ferroelectric phase transition was estimated to lie within the range of 470-480 °C. The second-order phase transition was detected by temperature-dependent measurements of the dielectric constant and the birefringence. But the DTA measurements indicated small thermal effect at the same temperature region, what refers to a first-order phase transition

The refractive indices of the paraelectric and the ferroelectric KLN phase were measured with an accuracy of  $4 \cdot 10^{-5}$  over the wavelength region of 404-1083 nm. The data indicate that second harmonic generation in ferroelectric KLN crystals is possible at the primary wavelength 910 nm with non-critical phase matching (type I).



## Lebenslauf

Name: Serguei Podlojenov  
Geburtsdatum: 14.12.1972  
Geburtsort: Pensa, Russland  
Vater: Vladimir Podlojenov  
Mutter: Lidija Podlojenova, geb. Karpovitch  
Familienstand: ledig  
Staatsangehörigkeit: russisch  
Wohnort: Carnaper Strasse, 32, D-42283 Wuppertal

### Schulausbildung:

09.1979 - 06.1981 Grundschule: Schule Nr. 8, Pensa, Russland.  
09.1981 - 06.1987 Mittelschule: Schule Nr. 56, Pensa, Russland.  
09.1987 - 06.1989 Oberstufe: Schule Nr. 56, Pensa, Russland.

### Hochschulausbildung:

09.1989 - 04.2000 Studium an der D. I. Mendeleev-Universität für Chemische Technologie, Moskau, Russland.  
10.1999- 04.2000 Diplomarbeit am Institut für Allgemeine Physik, Moskau, Russland.  
Thema der Diplomarbeit: „Züchtung und Untersuchung von Einkristallen komplexer Molybdate und Wolframate“.  
08.2000 – 03.2003 Dissertation am Institut für Kristallographie der Universität zu Köln zum Thema: „Beiträge zur Kristallzüchtung und Charakterisierung der ferroelektrischen tetragonalen Wolframbronze Kalium-Lithium-Niobat ( $K_3Li_2Nb_5O_{15}$  – KLN)“

Köln, 25.03.2003

