

Temperaturabhängige optische, elektrooptische und
piezoelektrische Untersuchungen ausgewählter
azentrischer Kristalle

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

vorgelegt
von
René Ochrombel
aus Gummersbach

Köln 2007

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

Tag der mündlichen Prüfung: 09.02.2007

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	6
2	Theoretische Grundlagen	8
2.1	Kristalloptik	8
2.2	Piezoelektrischer Effekt	12
2.3	Elektrooptischer Effekt	13
2.4	Temperaturabhängigkeiten	16
2.4.1	Thermische Ausdehnung	16
2.4.2	Temperaturabhängige Brechwertänderung	16
3	Atomistische Ursprünge	17
3.1	Piezoelektrik	17
3.1.1	Berechnungen piezoelektrischer Konstanten in α -Quarz	17
3.1.2	Strukturanalysen mittels Elektronen-Dichte	17
3.1.3	Computergestützte Methoden	17
3.2	Elektrooptik	19
3.2.1	Anharmonischer Oszillator	20
3.2.2	Hyperpolarisierbarkeit	20
3.2.3	Lokalisierte Ladung der Bindungen	21
4	Temperaturabhängige Brechwertänderung	24
4.1	Experimentelle Methoden und Ergebnisse	24
4.1.1	Das Jamin-Interferometer	24
4.1.2	Rotierender Analysator	28
4.2	Diskussion und Konsequenzen für phasenangepaßte optische Prozesse	33
4.2.1	Lithiumtetraborat: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LTB), β -Bariumborat: $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO)	33
4.2.2	Bismutzinkborat: $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$	35
4.2.3	Bismuttriborat: BiB_3O_6 (BiBO)	36
4.3	Kurzzusammenfassung	43
5	Piezoelektrik	44
5.1	Meßapparatur	44
5.1.1	Longitudinale Meßanordnung	45

5.1.2	Transversale Meßanordnung	46
5.2	Meßparameter und -ergebnisse	49
5.2.1	Probenpräparation	49
5.2.2	Testmessungen	50
5.2.3	Isotype Verbindungen vom Typ: $\text{Na}_3\text{Li}(\text{XO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($X=\text{Mo}, \text{Cr}, \text{S}, \text{Se}$)	51
5.2.4	Die isotypen Verbindungen: $\text{Li}_2\text{XO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($X=\text{S}, \text{Se}$)	56
5.2.5	BiB_3O_6 (BiBO)	61
5.2.6	Sarcosiniumttrat: $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_2^+ \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6^-$	62
5.3	Substanzvergleich	65
5.4	Kurzzusammenfassung	68
6	Elektrooptik	69
6.1	Meßanordnung	69
6.1.1	Meßgleichung der Relativmethode	71
6.1.2	Meßgleichung der Absolutmethode	72
6.2	Meßparameter und -ergebnisse	72
6.2.1	Bismuttriborat: BiB_3O_6 (BiBO)	72
6.3	Kurzzusammenfassung	73
7	Zink-Guanidiniumsulfat: Phasenumwandlungen	74
7.1	Zink-Guanidiniumsulfat: $\text{Zn}[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2(\text{SO}_4)_2$	74
7.1.1	Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen	76
7.1.2	Temperaturabhängige Brechwertänderung	76
7.1.3	Piezoelektrische und elektrooptische Untersuchungen	78
7.2	Kurzzusammenfassung, Schlußfolgerung	81
8	Anhang	82
8.1	Bezugssysteme und verwendete Symbole	82
8.1.1	Bezugssysteme	82
8.1.2	Transformationen	82
8.1.3	Verwendete Symbole und Abkürzungen	83
8.2	Phasenanpassung für Frequenzverdopplung	84
8.2.1	in zweiachsigen Kristallen	84

8.2.2	in einachsigen Kristalle	85
8.3	Maße der Quader-Präparate	87
8.4	Züchtung, Herkunft der Kristalle	88
8.5	Ergebnisse der piezoelektrischen Einzelmessungen	89
8.6	Elektrooptik	93
8.6.1	Meßgleichungen der PSG 2 für die Relativmethode	93
8.6.2	Ergebnisse der elektrooptischen Einzelmessungen	96
9	Zusammenfassung, Ausblick	100
10	Literaturverzeichnis	102

1 Einleitung

Diese Arbeit entstand im Rahmen des Graduiertenkollegs GRK 549 *Azentrische Kristalle*. Der Wissensstand auf dem Gebiet der Wechselwirkung kristalliner Materie mit Licht ist seit dem vorletzten Jahrhundert u.a. durch die Arbeiten von Young und Fresnel weit vorangeschritten und fand in Maxwells elektromagnetischer Lichttheorie eine klassische Vollendung. Davon ausgehend wurde schon Ende des 19. Jahrhunderts der Einfluß elektrischer Felder auf die Lichtfortpflanzung in verschiedenen Medien untersucht. Bereits Kerr zeigte 1875, daß Flüssigkeiten im elektrischen Feld doppelbrechend werden, was auf dem nach ihm benannten quadratischen elektrooptischen Effekt zurückzuführen ist. Die Erklärung der 1883 gefundenen Änderung der Doppelbrechung von Quarz-Kristallen im elektrischen Feld bildete zunächst der bereits 1881 von den Brüdern Curie entdeckte (inverse) piezoelektrische Effekt, welcher die Deformation eines Kristalls im elektrischen Feld charakterisiert (lineare Elektrostriktion). 1893 wies Pockels allerdings nach, daß die Hauptursache ein anderer, neuer Effekt ist, der lineare elektrooptische, später nach ihm benannte Pockels-Effekt.

Wurden die unter dem Begriff Elektrooptik zusammengefaßten Phänomene in den Jahren nach ihrer Entdeckung ein eher theoretisches Interesse entgegengebracht, erschlossen sich u.a. mit der Erfindung des Lasers Anfang der 1960iger Jahre neue Möglichkeiten diese Effekte auszunutzen. Seitdem findet der elektrooptische Effekt z.B. Anwendung in sogenannten Pockelszellen für eine gezielte Modifikation der Phase, Amplitude und des Polarisationszustandes einer Lichtwelle. Die Suche nach neuen elektrooptischen Materialien bildet gemeinsam mit der Suche nach geeigneten Kristallen für die Holographie und für die Frequenzkonversion des Laserlichtes mittels NLO-Effekte ein wichtiges Feld der modernen Materialwissenschaften. Auch wenn heute für viele optische Anwendungen geeignete Kristallarten zur Verfügung stehen, werden viele Wünsche des Anwenders mit den vorhandenen Kristallen nicht befriedigt. So basieren elektrooptische Bauelemente in den allermeisten Fällen auf wenige, häufig verwendete Kristallarten, die nur für spezielle Anwendungen optimal sind. Für die Einstufung einer neuen Kristallart als optisches Material ist eine entsprechende Charakterisierung unerläßlich. Eine Basis bildet eine möglichst genaue Kenntnis der linearen Optik, d.h. der Brechwerte und ihrer Dispersion sowie des Absorptionsspektrums, neben der Kenntnis des vollständigen Tensors des elektrooptischen Effektes für elektrooptische Materialien oder des SHG-Tensors in Hinblick auf Frequenzkonvertoren. Aber auch eine Reihe von anderen Eigenschaften, wie die Temperaturabhängigkeit der Brechwerte, der piezoelektrische Effekt, die Temperaturabhängigkeit der elektrooptischen Konstanten müssen in Abhängigkeit von der jeweiligen Fragestellung mit ausreichender Genauigkeit untersucht und bekannt sein. So erlaubt eine geeignete Temperaturabhängigkeit der Brechwerte eine gezielte Einstellung von Phasenanpassungsbedingungen von NLO-Prozessen. Die vollständige Kenntnis des piezoelektrischen Effektes ist für den Einsatz azentrischer Kristalle als elektrooptische Bauelemente unerläßlich.

Diese Arbeit gliedert sich in fünf Teilbereiche.

Zunächst werden die theoretischen Grundlagen vermittelt und theoretische Modelle zur Piezoelektrizität und Elektrooptik vorgestellt.

Der zweite Teilbereich dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem temperaturabhängigen Ver-

halten von Brechwerten. Es werden Meßverfahren und -ergebnisse von Substanzen aus der Familie der Borate vorgestellt sowie die Konsequenzen für Richtungen, in denen phasenangepaßte nichtlineare optische Prozesse realisierbar sind, diskutiert.

Der dritte Teilbereich beschäftigt sich mit dem Gebiet der Piezoelektrizität. Ein Ziel dieser Arbeit war es, neben der Bestimmung des piezoelektrischen Tensors von bisher z.T. unbekannten Substanzen, eine weiterentwickelte Meßapparatur aufzubauen, die eine routinemäßige und präzise Bestimmung des piezoelektrischen Tensors ermöglicht. Der allgemeine Fall, die Punktsymmetriegruppe 1, ist am Beispiel des Sarcosiniumtatrat $C_3H_8NO_2^+ \cdot C_4H_5O_6^-$ vorgestellt.

Der vierte Teilbereich beschäftigt sich mit dem Gebiet der Elektrooptik. Es werden u.a. die Meßergebnisse von BiB_3O_6 vorgestellt und diskutiert.

Im letzten Teilbereich werden die Ergebnisse der temperaturabhängigen Brechwertänderung, Piezoelektrik und Elektrooptik von Zink-Guanidiniumsulfat $Zn[C(NH_2)_3]_2(SO_4)_2$ vorgestellt sowie Rückschlüsse, die bzgl. des temperaturabhängigen Phasenübergangs gewonnen werden können.

2 Theoretische Grundlagen

In dieser Arbeit werden hauptsächlich Phänomene untersucht, die auf der Wechselwirkung von Licht mit Materie, insbesondere mit Kristallen beruhen. Daher sollen in diesem Kapitel die grundlegenden physikalischen Zusammenhänge erläutert werden. Detaillierte Beschreibungen finden sich z.B. in [1], [2], [3], [4], [5] und [6]. Den einfachsten Einstieg bietet eine phänomenologische Betrachtung, da hier ausschließlich die Einwirkung (induzierende Größe) auf den Kristall und die Reaktion des Kristalls auf diese Einwirkung (induzierte Größe) betrachtet werden.

2.1 Kristalloptik

Eine Liste der im folgenden verwendeten Symbole befinden sich im Anhang. Es gilt die Einsteinsche Summenkonvention.

Die elektromagnetischen Vorgänge der Lichtausbreitung gehorchen den Grundgleichungen der Elektrodynamik. In absorptionsfreien, unmagnetischen und ungeladenen dielektrischen Medien nehmen die Maxwell'schen Gleichungen folgende Gestalt an:

$$\begin{aligned}
 \text{(a) } \operatorname{div} \vec{D} &= 0 & \text{(b) } \operatorname{rot} \vec{H} &= \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \\
 \text{(c) } \operatorname{div} \vec{H} &= 0 & \text{(d) } \operatorname{rot} \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

(\vec{D} : dielektrische Verschiebung, \vec{H} : magnetische Feldstärke, \vec{E} : elektrische Feldstärke, \vec{B} : magnetische Flußdichte). Die optischen Eigenschaften eines optisch nicht aktiven Kristalls werden durch die Materialgleichungen

$$\vec{D} = \underline{\underline{\epsilon}} \vec{E} = \epsilon_0 \underline{\underline{\epsilon}}^r \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \tag{2.2}$$

$$\vec{B} = \underline{\underline{\mu}} \vec{H} = \mu_0 \underline{\underline{\mu}}^r \vec{H} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M} \tag{2.3}$$

beschrieben. (ϵ_0 : elektrische Feldkonstante, μ_0 : magnetische Feldkonstante, $[\epsilon_{ij}^r]$: relativer Dielektrizitätstensor, $[\mu_{ij}^r]$: relativer Magnetisierungstensor).

Betrachtet man die experimentelle Situation der Ausbreitung einer monochromatischen, ebenen Welle in einem Kristall mit

$$\vec{E}, \vec{D}, \vec{H} = (\vec{E}_0, \vec{D}_0, \vec{H}_0) \exp [i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)] \tag{2.4}$$

so folgt aus den Maxwell'schen Gleichungen (2.1):

$$\begin{aligned}
 \text{(e) } \vec{D} \cdot \vec{g} &= 0 & \text{(f) } \vec{D} &= -\frac{n}{c}(\vec{g} \times \vec{H}) \\
 \text{(g) } \vec{H} \cdot \vec{g} &= 0 & \text{(h) } \mu_0 \vec{H} &= \frac{n}{c}(\vec{g} \times \vec{E})
 \end{aligned} \tag{2.5}$$

Hierbei ist $\vec{k} = (\omega \cdot n/c)\vec{g}$ der Wellenvektor, wobei $\vec{g} = \vec{k}/|\vec{k}|$ der zugehörige Einheitsvektor in Ausbreitungsrichtung des Wellenvektors ist. Das Verhältnis c/v von Lichtgeschwindigkeit c im Vakuum und Ausbreitungsgeschwindigkeit v im Medium wird als Brechzahl n

definiert.

Einsetzen der Maxwellrelation (h) in (f) unter der Berücksichtigung der Rechenregel $\vec{a} \times (\vec{b} \times \vec{c}) = \vec{b}(\vec{a} \cdot \vec{c}) - \vec{c}(\vec{a} \cdot \vec{b})$ ergibt

$$\vec{D} = \frac{n^2}{c^2 \mu_0} \left[\vec{E} - \vec{g}(\vec{g} \cdot \vec{E}) \right] \quad (2.6)$$

bzw. Einsetzen der Materialgleichung (2.2) liefert im Hauptsystem des dielektrischen Tensors (=optisches Hauptachsensystem) $\{\vec{e}_i^0\}$

$$D_i^0 = \frac{g_i^0(\vec{g}^0 \cdot \vec{E}^0)}{1/\epsilon_{ii}^0 - c^2 \mu_0/n^2} \quad (2.7)$$

Mit Hilfe der Relation (2.5 (e)) und der Beziehung $v_i^0 = \sqrt{1/(\epsilon_{ii}^0 \mu_0)}$ für die Hauptgeschwindigkeiten (Phasengeschwindigkeiten für die Hauptrichtung $\{\vec{e}_i^0\}$) gelangt man zur Fresnelschen Gleichung

$$\frac{(g_1^0)^2}{1/(n_1^0)^2 - 1/n^2} + \frac{(g_2^0)^2}{1/(n_2^0)^2 - 1/n^2} + \frac{(g_3^0)^2}{1/(n_3^0)^2 - 1/n^2} = 0 \quad (2.8)$$

wobei $n_i^0 = c/v_i^0$ als Hauptbrechwerte bezeichnet werden. Es handelt sich um eine quadratische Gleichung für n^2 . Ihre Lösung liefert im allgemeinen für eine beliebige Wellennormalenrichtung \vec{g} zwei unterschiedliche Brechwerte n_I und n_{II} . Die zugehörigen dielektrischen Verschiebungsvektoren \vec{D}_I und \vec{D}_{II} stehen senkrecht zueinander ($\vec{D}_I \cdot \vec{D}_{II} = 0$).

Im Hinblick auf eine geometrische Interpretation der optischen Eigenschaften lassen sich zwei Tensorflächen definieren, indem man die Beziehung zwischen \vec{D} und \vec{E} (2.2) bzw.

$$\vec{E} = \underset{=}{\eta} \vec{D} = \frac{1}{\epsilon_0} \underset{=}{\eta^r} \vec{D} = \frac{1}{\epsilon_0} \underset{=}{a} \vec{D} \quad (2.9)$$

in die Gleichung für die konstante elektrische Energiedichte $W_{el} = \vec{E} \cdot \vec{D}/2$ einsetzt. Die Normierung der elektrischen Energiedichte ($W_{el} = \text{const} := 1 \text{ [A}^2\text{sec}^2/\text{m}^4\text{]})$ liefert die Ellipsoidgleichungen

$$\epsilon_{ij}^r x_i x_j = 1 \quad \text{bzw.} \quad a_{ij} x_i x_j = 1 \quad (2.10)$$

wobei erstere das sogenannte Fresnelsche Ellipsoid beschreibt, letztere die Indikatrix oder auch das Indexellipsoid (Abb. 1). Hierbei ist der Polarisationsensor durch $[a_{ij}]$ bezeichnet. Beim Fresnelschen Ellipsoid im optischen Hauptachsensystem $\{\vec{e}_i^0\}$ beträgt die Länge der jeweiligen Halbachse $\sqrt{1/\epsilon_{ij}^r}$ und entspricht den Hauptgeschwindigkeiten der Lichtwelle. Die Länge der jeweiligen Halbachse der Indikatrix entspricht den Hauptbrechwerten n_i^0 . Es gilt die Beziehung:

$$\sqrt{\epsilon_{ii}^r} = n_i^0 = 1/\sqrt{a_{ii}^0} \quad (2.11)$$

Für eine Lichtwelle beliebiger Inzidenz läßt sich eine, senkrecht zum Wellennormalenvektor \vec{k} stehende Ebene konstruieren, die durch den Mittelpunkt der Indikatrix geht und die

sogenannte Schnittellipse herausschneidet (Abb.1). Die Lage der Halbachsen der Schnittellipse liefert die zueinander senkrechten Schwingungsrichtungen (entsprechend den Vektoren \vec{D}_I bzw. \vec{D}_{II}) der beiden linear polarisierten Teilwellen. Ihre Beträge entsprechen den Brechwerten $n_{I,II}^*$ im System $\{\vec{e}_i^*\}$ der Schnittellipse. Bei bekannter Orientierung der Schnittellipse lassen sich die zugehörigen Brechwerte $n_{I,II}^*$ über eine Transformation des Polarisationsensors $[a_{ij}^*]$ in das optische Hauptachsensystem $\{\vec{e}_i^0\}$ ermitteln.

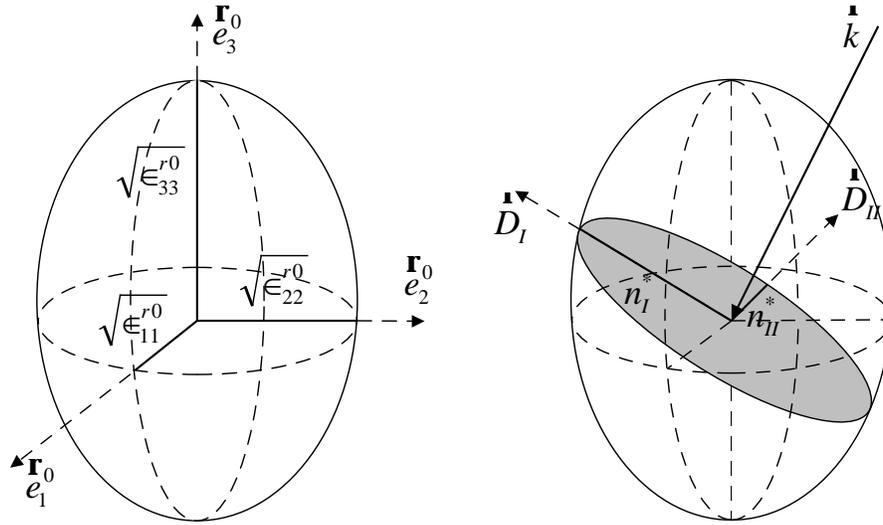


Abbildung 1: Indikatrix im optischen Hauptachsensystem (links); Schnittellipse der Indikatrix für Wellennormalenrichtung \vec{k} (rechts).

Die Symmetrie des Polarisationsensors $[a_{ij}]$ gehorcht dem Neumannschen Prinzip und ist von der Symmetrie des konkreten Kristalls abhängig. Für die wirteligen Punktgruppen (trigonal-rhomboedrisches, tetragonales und hexagonales System) spezialisiert sich die Indikatrix zu einem Rotationsellipsoid mit der \vec{a}_3 -Achse ($\parallel 3, 4, 6, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$) als Rotationsachse. Im optisch isotropen kubischen Kristallsystem entartet sie zu einer Kugel.

Im Experiment ist die Kenntnis des Polarisationszustandes (beschrieben durch die Bahn des \vec{D} -Vektors) der Lichtwelle vor und nach dem Verlassen des Kristalls von essentieller Bedeutung. Ausgehend von einem komplexen Ansatz für eine einfach harmonische Vektorwelle kommt man, bei exklusiver Betrachtung der Realteile der Komponenten und festgelegter Fortpflanzungsrichtung parallel \vec{e}_z , zu folgender Darstellung für eine transversale elektromagnetische Welle:

$$x = a \sin \omega t \quad (2.12)$$

$$y = b \sin(\omega t - \varphi) \quad (2.13)$$

Hierbei stehen a bzw. b für die jeweiligen Amplituden, φ für die Phasenkonstante, während

t den variablen Teil der Phase darstellt. Durch Elimination von t gelangt man nach einigen Umformungen zu dem Ausdruck

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} - 2\frac{xy}{ab} \cos \varphi - \sin^2 \varphi = 0 \quad (2.14)$$

welcher von der Form $Ax^2 + 2Bxy + Cy^2 + F = 0$ ist und somit einen Kegelschnitt darstellt. Abgesehen von dem Fall $\varphi = 2k\pi$ ($k \in N_0$), bei dem die Gleichung linear wird, ist die Diskriminate $AC - B^2 > 0$. Somit handelt es sich um eine Ellipse, die in einem Rechteck von der Seitenlänge $2a$ parallel der X - und $2b$ parallel der Y -Achse eingeschrieben ist (Abb. 2). Bei einer Betrachtung der Schwingungszustände für verschiedene Zeitmomente läßt sich erkennen, daß für eine Phasendifferenz von $\pi/2$ die Ellipse im Uhrzeigersinn (linke Ellipse) durchlaufen wird, für $3\pi/2$ entgegengesetzt (rechte Ellipse), was entsprechend für die Vielfachen dieser Phasendifferenzen gilt. Für Phasendifferenzen zwischen diesen Spezialfällen treten linke oder rechte Ellipsen unterschiedlicher Lage und Gestalt auf, deren Achsen nicht mit dem Koordinatensystem zusammenfallen.

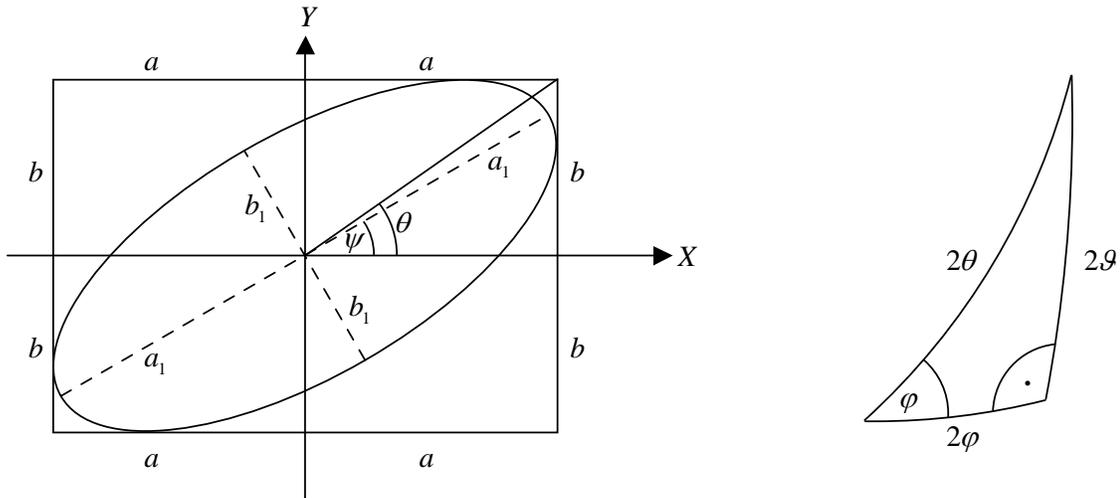


Abbildung 2: Schwingungsbahn einer allgemein elliptisch polarisierten, durch Azimuth ψ und Elliptizität b_1/a_1 charakterisierten Lichtwelle.

Aus Abb. 2 lassen sich die geometrischen Beziehungen

$$\begin{aligned} \tan \theta &= b/a \\ a^2 + b^2 &= a_1^2 + b_1^2 \\ \tan 2\psi &= \tan 2\theta \cos \varphi \\ \sin 2\vartheta &= \pm \sin 2\theta \sin \varphi \end{aligned} \quad (2.15)$$

ableiten, aus denen sich Lage und Länge der Achsen der Schwingungsellipse für gegebene Amplituden und Phasendifferenz berechnen lassen.

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

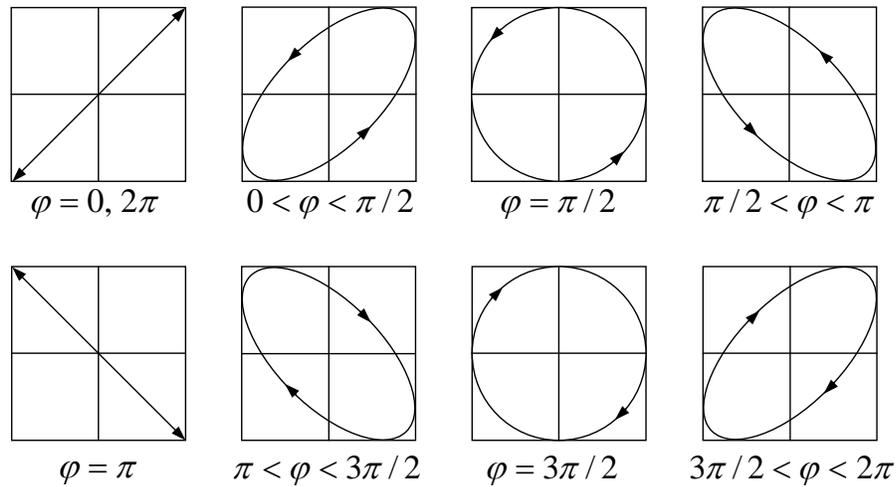


Abbildung 3: Zusammensetzung zweier sich senkrecht zur Bildebene auf den Beschauer zu fortpropagierender Wellen mit senkrecht zueinander stehenden Schwingungsebenen bei Anregung beider Schwingungsrichtungen \vec{D}_I und \vec{D}_{II} mit gleicher Amplitude für verschiedene Phasendifferenzen φ .

In der Praxis ist die Einstrahlung einer linear unter 45° bezüglich den Hauptachsen der Schnittellipse polarisierten Welle von Bedeutung, da die Amplituden gleich sind und die resultierende Schwingungsrichtung in einem Quadrat der Seitenlänge $2a$, parallel zu den Hauptachsen der Schnittellipse, eingeschrieben ist (Abb. 3). Praktisch ist also jeder gewünschte Polarisationszustand mittels einer Kristallplatte mit geeigneter Doppelbrechung über eine Entstellung der Phasendifferenz (durch Variation der Plattendicke) produzierbar.

2.2 Piezoelektrischer Effekt

Die Änderung der elektrischen Polarisation \vec{P} in azentrischen Kristallen als Folge einer mechanischen Spannung σ_{jk} läßt sich in Form einer Reihe entwickeln:

$$\Delta P_i = d_{ijk}\sigma_{jk} + d_{ijklm}\sigma_{jk}\sigma_{lm} + \dots \quad (2.16)$$

Bei nicht zu großen mechanischen Spannungen können die Glieder höherer Ordnung vernachlässigt werden, so daß die Betrachtung des linearen piezoelektrischen Effekts $[d_{ijk}]$ genügt. Der lineare piezoelektrische Effekt tritt nur in azentrischen Kristallen (mit Ausnahme der PSG 432) auf und äußert sich in der Ausbildung einer meßbaren elektrischen Ladung auf Kristalloberflächen. Aufgrund der Symmetrie des mechanischen Spannungstensors $[\sigma_{ij}]$ gilt $d_{ijk} = d_{ikj}$.

Der piezoelektrische e-Tensor $[e_{ijk}]$ beschreibt die Verknüpfung des Polarisationsensors $[P_i]$ mit dem Deformationstensor $[\varepsilon_{ij}]$:

$$\Delta P_i = e_{ijk} \varepsilon_{jk} \quad (2.17)$$

Auch hier bedingt die Symmetrie des Deformationstensors $[\varepsilon_{ij}]$ die Symmetrie von $[e_{ijk}]$. Es gilt $e_{ijk} = e_{ikj}$. Die Umrechnung der piezoelektrischen Koeffizienten in die entsprechenden Konstanten folgt direkt aus dem Hook'schen Gesetz in tensorieller Form.

Aus

$$\varepsilon_{ij} = s_{ijkl} \sigma_{kl} \quad \text{bzw.} \quad \sigma_{ij} = c_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (2.18)$$

folgt

$$e_{ijk} = d_{ilm} c_{lmjk} \quad (2.19)$$

$$d_{ijk} = e_{ilm} s_{lmjk} \quad (2.20)$$

wobei c_{ijkl} die Komponenten des elastischen c-Tensors und s_{ijkl} die Komponenten des elastischen s-Tensors sind.

Umgekehrt kann aber auch eine durch ein äußeres elektrisches Feld \vec{E} induzierte (Änderung der) Polarisation im Kristall zu einer mechanischen Deformation ε_{jk} führen:

$$\varepsilon_{jk} = d_{ijk} E_i \quad (2.21)$$

Diese spezielle experimentelle Situation wird auch als linearer elektrostriktiver Effekt bezeichnet.

2.3 Elektrooptischer Effekt

Die Beeinflussung der Brechwerte bzw. des Polarisationsensors eines Mediums durch ein elektrisches Feld wird unter dem Begriff Elektrooptik zusammengefaßt.

Die Beschreibung des elektrooptischen Effekts durch Gleichung (2.22) ist die Gebräuchlichste. Wird an einem Kristall ein äußeres elektrisches Feld \vec{E} angelegt, so ändert sich dessen Polarisationsensor $[a_{ij}]$. Der erste Term beschreibt hierbei den linearen elektrooptischen Effekt, der nach seinem Entdecker benannt ist (Pockels, 1893). Der Pockels-Effekt tritt nur in azentrischen Kristallen (mit Ausnahme der PSG 432) auf. Der quadratische elektrooptische Effekt (auch Kerr-Effekt genannt) ist zwar in allen Substanzen wirksam, kann aber aufgrund seiner Größenordnung gegenüber dem Pockels-Effekt in azentrischen Kristallen bei gemäßigten Feldstärken ($< 1000 \text{ V/cm}$) vernachlässigt werden.

Formulierungen, wie Gleichung (2.23), in welchen die Änderung des Polarisationsensors durch den Einfluß der elektrischen Polarisation \vec{P} (durch das äußere elektrische Feld induziert) beschrieben werden, sind äquivalent

$$\Delta a_{ij} = r_{ijk} E_k + R_{ijkl} E_k E_l + \dots \quad (2.22)$$

$$\Delta a_{ij} = m_{ijk} P_k + M_{ijkl} P_k P_l + \dots \quad (2.23)$$

wobei $r_{ijk} = r_{jik}$ die elektrooptischen und $m_{ijk} = m_{jik}$ die polarisationsoptischen Konstanten beschreiben. Dabei gilt

$$r_{ijk} = \epsilon_0 (\epsilon_{lk}^r - \delta_{lk}) m_{ijl} \quad (2.24)$$

$$m_{ijk} = \frac{1}{\epsilon_0} r_{ijl} \xi_{lk} \quad (2.25)$$

wobei es sich bei δ_{lk} um das Kronecker-Symbol ($\delta_{lk} := 1$ für $l = k$, $=0$ für $l \neq k$) handelt, während $[\xi_{lk}] (= [\chi_{lk}^{-1}])$ den reziproken dielektrischen Suszeptibilitätstensor darstellt. Die Berechnung der polarisationsoptischen Konstanten m_{ijk} erfordert die Kenntnis des relativen Dielektrizitätstensors $[\epsilon_{ij}^r]$, welcher das dielektrische Verhalten des Materials charakterisiert, indem er die dielektrische Verschiebung mit dem elektrischen Feld verbindet (2.2). Dielektrische Eigenschaften lassen sich ebenso mittels der induzierten Polarisation \vec{P} sowie des dielektrischen Suszeptibilitätstensors $[\xi_{ij}]$ beschreiben:

$$P_i = \epsilon_0 \chi_{ij} E_j \quad \text{mit} \quad \chi_{ij} = \epsilon_{ij}^r - \delta_{ij} \quad (2.26)$$

Aus experimenteller Sicht sind die thermodynamischen Randbedingungen, welchen ein Kristall unterliegt, zu berücksichtigen. Die mechanische Spannung σ_{kl} bzw. die mechanische Deformation ϵ_{mn} beeinflussen die Änderung des Polarisationsensors zusätzlich und müssen in Gleichung (2.22) hinzugezogen werden. Dies wird mit dem piezooptischen $[q_{ijkl}]$ bzw. elastooptischen $[p_{ijmn}]$ Tensor beschrieben. In linearer Näherung ergibt sich:

$$\Delta a_{ij} = r_{ijk}^\sigma E_k + q_{ijkl}^E \sigma_{kl} \quad (2.27)$$

$$\Delta a_{ij} = r_{ijk}^\epsilon E_k + p_{ijmn}^E \epsilon_{mn} \quad (2.28)$$

Konstantgehaltene Größen sind durch hochgestellte Indizes angedeutet. Der Deformationstensor $[\epsilon_{mn}]$ kann mit Hilfe der elastischen und der piezoelektrischen Koeffizienten s_{mnkl} bzw. d_{kmn} ausgedrückt werden:

$$\epsilon_{mn} = s_{mnkl}^E \sigma_{kl} + d_{kmn}^\sigma E_k \quad (2.29)$$

In (2.28) eingesetzt, liefert ein Koeffizientenvergleich mit (2.27) der unabhängigen Variablen E_k und σ_{kl} die folgenden Beziehungen:

$$r_{ijk}^\sigma = r_{ijk}^\epsilon + p_{ijmn}^E d_{kmn} \quad (2.30)$$

$$q_{ijkl}^E = p_{ijmn}^E s_{mnkl}^E \quad (2.31)$$

Hierbei ist $[r_{ijk}^\varepsilon]$ der elektrooptische Tensor bei konstanter Deformation ε (der Kristall ist mechanisch geklemmt), der auch als primärer (eigentlicher) elektrooptischer Effekt bezeichnet wird. Der zweite Term beschreibt die Verknüpfung des elastooptischen Effekts p_{ijmn}^E mit dem (inversen) piezoelektrischen Tensor d_{kmn} ($\varepsilon_{mn} = d_{kmn}E_k$), welcher den durch mechanische Deformation bedingten Anteil am Gesamteffekt beinhaltet. Aufgrund der schwierigen experimentellen Randbedingung die Deformation ε konstant zu halten, werden in der Praxis die Experimente bei konstanter mechanischer Spannung durchgeführt (der Kristall ist frei). Dementsprechend beziehen sich die Literaturdaten meist auf den Gesamteffekt r_{ijk}^σ .

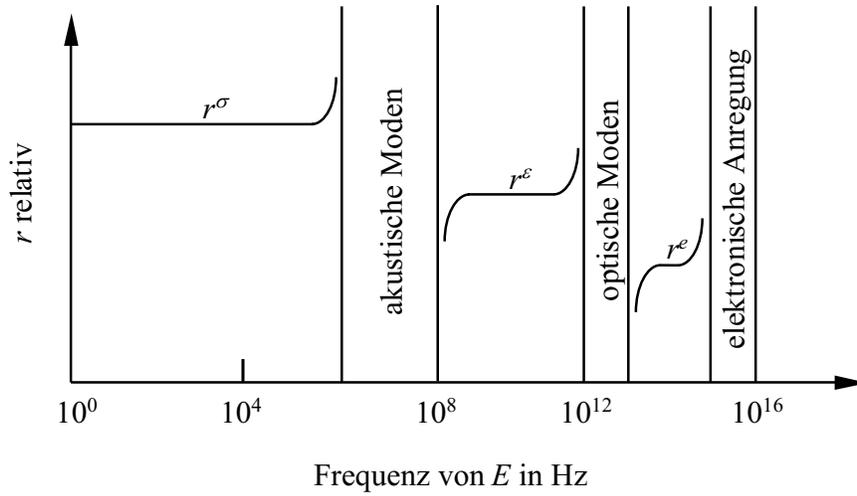


Abbildung 4: Prinzipielle Frequenzabhängigkeit der Pockels-Konstanten.

Prinzipiell lassen sich direkte Messungen des primären elektrooptischen Effektes r_{ijk}^ε dadurch erreichen, daß man Frequenzen des elektrischen Feldes oberhalb der mechanischen Resonanzen ($> 10^8$ Hz) wählt (Abb. 4), bei denen die Deformation des Kristalls dem Feld nicht mehr folgen kann und somit der piezoelektrische Beitrag in (2.30) wegfällt. Im Frequenzbereich zwischen 10^8 Hz und 10^{12} Hz setzt sich r_{ijk}^ε aus einem ionischen Anteil r_{ijk}^{ion} , resultierend aus den Änderungen von Bindungslängen und -richtungen, und einem elektronischen Anteil r_{ijk}^e , welcher auf einer Verschiebung von an den Bindungen beteiligten Ladungen beruht, zusammen (Levine, 1973, Shih und Yariv, 1982).

$$r_{ijk}^\varepsilon = r_{ijk}^{ion} + r_{ijk}^e \quad (2.32)$$

Oberhalb von 10^{13} Hz (optischer Frequenzbereich) dominiert alleine der elektronische Anteil. Dieser ist im Rahmen der nichtlinearen Optik mit dem Tensor $[d_{ijk}^{SHG}]$ zur Quantifizierung der Frequenzverdopplung (Second Harmonic Generation) verknüpft:

$$r_{ijk}^e = -\frac{4}{(n_i n_j)^2} d_{kij}^{SHG} \quad (2.33)$$

Zwischen diesen Abschnitten, die durch eine weitgehende Frequenzunabhängigkeit der einzelnen Teilbereiche charakterisiert sind, liegen noch die Resonanzbereiche. Zwischen 10^6 Hz und 10^8 Hz liegt der Bereich der akustischen Moden, welcher unter anderem auch von den Präparatabmessungen bestimmt wird. Zwischen 10^{12} und 10^{13} Hz liegt der Bereich der Anregung von optischen Moden, oberhalb 10^{15} Hz kommt es zur Absorption durch elektronische Anregungen.

2.4 Temperaturabhängigkeiten

Die in den vorherigen Abschnitten betrachteten Tensorkomponenten sind temperaturabhängig. Besonders drastische Änderungen können bei Meßgrößen auftreten, wenn der Kristall bei Temperaturänderungen eine strukturelle Phasenumwandlung erfährt. Die thermischen Längenänderungen, die bei der Durchstrahlungslänge L'_i und beim Abstand der Elektroden L'_k zu berücksichtigen sind, werden mit Hilfe des Tensors der linearen thermischen Ausdehnung $[\alpha_{ij}]$ beschrieben.

2.4.1 Thermische Ausdehnung

Der Tensor $[\alpha_{ij}]$ der thermischen Ausdehnung ist über den Deformationstensor $[\varepsilon_{ij}]$ definiert: $\varepsilon_{ij} = \alpha_{ij}\Delta T$. In hinreichender Näherung entwickelt, ergibt sich im Präparatesystem $\{\vec{e}'_i\}$ mit $\varepsilon'_{ii} = \Delta L'_i/L'_i$ für den longitudinalen Effekt:

$$L'_i(T) = L'_i(T_0) \left(1 + \alpha'_{ii}(T - T_0) + \beta'_{ii}(T - T_0)^2 + \dots \right) \quad (2.34)$$

wobei T_0 als Bezugstemperatur üblicherweise der Raumtemperatur (293 K) entspricht. Die lineare Näherung erweist sich im allgemeinen (außerhalb von Phasenumwandlungen) als ausreichend. Bei Kristallen liegt die Größenordnung der linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_{ij} im Bereich von wenigen 10^{-6} K $^{-1}$ bis 10^{-5} K $^{-1}$.

2.4.2 Temperaturabhängige Brechwertänderung

Die Kenntnis von Brechwerten als Funktion der Temperatur ist u.a. für die Anwendung von Kristallen der nichtlinearen Optik von grundsätzlicher Bedeutung. Bereits kleine Temperaturänderungen können deutliche Auswirkungen auf Richtungen in denen phasengepaßte nichtlineare optische Prozesse realisierbar sind, verursachen. Formal wird die Temperaturabhängigkeit der Indikatrix durch symmetrische Tensoren zweiter Stufe $[b_{ij}]$, $[c_{ij}]$, ... erfaßt, die die lineare, quadratische, usw. Temperaturabhängigkeit des Polarisationstensors $[a_{ij}]$ beschreiben:

$$\Delta a_{ij} = b_{ij}\Delta T + c_{ij}(\Delta T)^2 + \dots \quad (2.35)$$

Die lineare Näherung erweist sich im allgemeinen als ausreichend. Lediglich in der Nähe von Phasenumwandlungen sind die nichtlinearen Glieder zur Beschreibung der auftretenden Anomalien nötig. Bei Kristallen liegt die Größenordnung von $[b_{ij}]$ im Bereich von wenigen 10^{-6} K $^{-1}$ bis 10^{-5} K $^{-1}$.

3 Atomistische Ursprünge

3.1 Piezoelektrik

3.1.1 Berechnungen piezoelektrischer Konstanten in α -Quarz

Erste klassische Modelle zur Berechnung piezoelektrischer Konstanten in α -Quarz finden sich z.B. in [7], [8], [9], [10], [11]. Allen Modellen gemeinsam ist der Versuch, die piezoelektrischen Konstanten aus einer Änderung der Bindungslängen und -winkeln zwischen den Silizium und Sauerstoffatomen bzw. der Bindungsdipolmomente unter Einfluß einer Deformationsänderung als Ursache einer Polarisationsänderung zu ermitteln. Allerdings wird bei diesen Modellierungen nur die Wechselwirkung zwischen einem Siliziumatom und Atomen in näherer bzw. nächster Umgebung berücksichtigt, was eine zu starke Vereinfachung darstellt. Die Ergebnisse dieser Modelle liefern kaum befriedigende Übereinstimmungen zu experimentellen Daten.

3.1.2 Strukturanalysen mittels Elektronen-Dichte

Um den atomaren Ursprung des (inversen) piezoelektrischen Effektes besser zu verstehen, wurde mittels röntgenographischen Methoden, die Intensitätsänderung und Verschiebung der Bragg-Reflexe unter Einfluß eines hohen elektrischen Feldes über 1 kV/mm erstmals für die Substanzen α -SiO₂, α -GaPO₄, GaAs und ZnSe untersucht [12], [13], [14].

Eine Abschätzung über den erwarteten Effekt für GaAs und ZnSe, welche in der PSG $\bar{4}3m$ kristallisieren, findet sich in [13]. Mit Gleichung (2.21) und der Beziehung $\varepsilon_{ii} = \Delta L'_i/L'_i$ ergibt sich die Beziehung

$$L'_i = (1 + d_{iik}E_i)L_i \quad (3.36)$$

wobei L'_i und L_i Gittervektoren, \vec{E} das elektrische Feld, $[\varepsilon_{ij}]$ der Deformationstensor und $[d_{ijk}]$ der piezoelektrische Tensor sind.

Für ein externes Feld $\vec{E}||[111]$ mit $E = 1$ kV/mm ist die relative Längenänderung der Diagonalen der Einheitszelle in Abhängigkeit des Feldes durch $2\varepsilon = 2d_{123}E/\sqrt{3} = 3,1 \times 10^{-6}$ gegeben. Für GaAs läßt sich 2ε zu $3,1 \times 10^{-6}$ abschätzen, bei ZnSe zu $1,3 \times 10^{-6}$. Diese Werte lassen sofort erkennen, daß der piezoelektrische Effekte sehr kleine Auswirkungen auf Intensität und Position der Bragg Reflexe hat. Tatsächlich kann eine Richtungsänderung des reflektierten Röntgenstrahls größer als die Winkelauflösung 0.001° nur für Reflexe mit $\sin \theta \geq 0,9 \text{ \AA}$ erwartet werden.

3.1.3 Computergestützte Methoden

Grundlage für computergestützte Methoden ist eine quantenmechanische Betrachtung. Die quantenmechanische Methode basiert auf einer Näherung periodischer Linearkombination von Atomorbitalen (Linear Combination of Atomical Orbital), wobei die Kristallorbitale sich als eine Basis von lokalisierten Funktionen (Atomorbitale) entwickelt lassen.

Diese werden als ein Produkt von Radialfunktionen (Linearkombination von Gaussians) der Elektronen-Kern-Distanz dargestellt. Aus den selbstkonsistenten Feld-Gleichungen können die Energie-Eigenwerte und Eigenfunktionen des Ein-Elektronen-Problems für den Grundzustand mittels der Hatree-Fock Methode (HF) oder der Density-Functional-Theory (DFT) ermittelt werden.

Entsprechend der Berry-Phasen (PB) Theorie der Polarisation in nichtleitenden Kristallen [15], [16], [17] ist die PB φ_h^ε ($h = 1, 2, 3$) entlang der h -ten kristallographischen Achse, für den Deformationszustand ε durch folgende Formel gegeben:

$$\varphi_h^{(\varepsilon)} = \frac{2\pi V}{|e|} \vec{P} \cdot \vec{a}_h^* = \frac{V}{4\pi^2} \sum_n \int < u_n(\vec{K}) | -i\vec{a}_h^* \cdot \nabla_{\vec{K}} | u_n(\vec{K}) > d\vec{K} \quad (3.37)$$

Hierbei ist V das Volumen der Einheitszelle, $|e|$ die Elementarladung, \vec{a}_h^* der h -te reziproke Basisvektor, n der Elektronenbandindex, \vec{K} der Wellenvektor in der ersten Brillionzone und $u_n(\vec{x}, \vec{K}) = \psi_n(\vec{x}, \vec{K}) \exp(i\vec{K} \cdot \vec{x})$. $\psi_n(\vec{x}, \vec{K})$ ist das n -te Kristallorbital (Eigenfunktion des Ein-Elektron-Hamiltonien).

Aus Gleichung (2.17) folgt

$$\frac{\partial P_i}{\partial \varepsilon} = \sum_k \alpha_k \frac{\partial P_i}{\partial \varepsilon_k} = \sum_k \alpha_k e_{ik} \quad (3.38)$$

wobei die Voigt-Natation (vgl. Kap. 8.1.3) verwendet wird, d.h. der Deformationstensor wird in der Form $\varepsilon = [\varepsilon_1 \ \varepsilon_2 \ \varepsilon_3 \ \varepsilon_4 \ \varepsilon_5 \ \varepsilon_6]$ ausgedrückt und es gilt $\varepsilon_k = \alpha_k \varepsilon$ ($k = 1, \dots, 6$). Aus Symmetriegründen gilt in höhersymmetrischen Kristallen meist:

$$e_{ik} = \frac{1}{\alpha_k} \frac{\partial P_i}{\partial \varepsilon} \quad (3.39)$$

Aus der Relation [16]

$$\frac{\partial P_i}{\partial \varepsilon} = \frac{|e|}{2\pi V} \sum_j a_{ji} \frac{\partial \varphi_j}{\partial \varepsilon} \quad (3.40)$$

und Gleichung (3.39) folgt der Zusammenhang zum piezoelektrischen e-Tensor $[e_{jk}]$ (Voigt-Natation):

$$e_{ik} = \frac{|e|}{2\pi V \alpha_k} \sum_j a_{ji} \frac{\partial \varphi_j}{\partial \varepsilon} \quad (3.41)$$

Hierbei ist a_{ji} die i -te kartesische Komponente des j -ten Basisvektor \vec{a}_j .

Der piezoelektrische Tensor $[d_{ijk}]$ kann nicht direkt über die Berry-Phasen-Methode bestimmt werden. Allerdings gilt der Zusammenhang (2.20). Hierbei müssen allerdings die Komponenten des elastischen s-Tensors bekannt sein.

Erste Vergleiche der piezoelektrischen Tensorkomponenten zwischen ab intio ermittelten Werten und experimentellen Daten finden sich in [18] und [19] für die einfachen Strukturen Zinkblende (ZnS), Zinkoxid (ZnO) und Natriumnitrit (NaNO₂).

3.2 Elektrooptik

Die hier verwendete Notation entspricht [21]. Für eine theoretische Beschreibung der Elektrooptik ist es zweckmäßig, die Polarisation \vec{P} des Kristalls als induzierte Größe zu betrachten. Allgemein kann ein Polarisationszustand $\vec{P}(\omega)$ durch den folgenden Zusammenhang entwickelt werden:

$$\vec{P}(\omega) = \vec{P}^{(0)} + \vec{P}^{(1)}(\omega) + \vec{P}^{(2)}(\omega) + \dots \quad (3.42)$$

Hierbei ist $\vec{P}^{(0)}$ ein statischer Polarisationsanteil. Die anderen Beiträge hängen über die verallgemeinerte Suszeptibilität $\chi_{ij\dots}^{(r)}(-\omega; \omega_1, \omega_2, \dots)$ mit den elektrischen Feldern $\vec{E}(\omega_i)$ zusammen. Für die in der nichtlinearen Optik üblichen Schreibweise dieser Suszeptibilität gilt $\omega = \omega_1 + \omega_2 + \dots$. Das negative Vorzeichen der Frequenz weist darauf hin, daß Licht dieser Frequenz ω bei dem betrachteten Prozess emittiert wird. Es ergeben sich folgende Zusammenhänge:

$$\begin{aligned} \vec{P}_i^{(1)}(\omega) &= \epsilon_0 \chi_{ij}^{(1)}(-\omega; \omega) E_j(\omega) \\ \vec{P}_i^{(2)}(\omega) &= K(\omega_1, \omega_2) \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(1)}(-\omega; \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) \end{aligned} \quad (3.43)$$

Die numerischen Vorfaktoren K sind in der Literatur nicht vereinheitlicht. In [21] werden diese Vorfaktoren durch Entartung der Frequenzen der elektrischen Felder bestimmt und sind in folgender Tabelle angegeben:

Prozess	Ordnung	Frequenzen	K
Pockels Effekt	2	$-\omega; 0, \omega$	2
SHG Effekt	2	$-2\omega; \omega, \omega$	1/2

Um die Suszeptibilitäten mit den bisher betrachteten Schreibweisen des elektrooptischen Tensors $[r_{ijk}]$ und dem Polarisationsensors $[a_{ij}]$ zu verknüpfen, ist die Beziehung

$$\Delta \chi_{ij}^{(1)} = \Delta \epsilon_{ij} = -\epsilon_{in} \Delta a_{nm} \epsilon_{mj} \quad (3.44)$$

wichtig, wobei mit $P_i = P_i^0 + \epsilon_0 (\chi_{ij}^{(1)} + \Delta \chi_{ij}^{(1)}) E_j$ die Polarisation höherer Ordnung aus Gleichung (2.22) durch die Änderung der linearen Suszeptibilität $\Delta \chi_{ij}^{(1)}$ ausgedrückt werden. Im Hauptachsensystem der Indikatrix $\{\vec{e}_i^0\}$, welches dem Hauptachsensystems von $\chi_{ij}^{(1)}$ entspricht, gilt $\Delta \chi_{ij}^{(1)0} = \Delta \epsilon_{ij}^0 = -\epsilon_{ii}^0 \epsilon_{jj}^0 \Delta a_{(ij)}^0$.

Die Beziehungen (2.22) für Δa_{ij} und der Vergleich der Koeffizienten der E-Felder mit denen, die die Polarisierungen höherer Ordnung 3.42 bestimmen, führen zu:

$$d_{ijk}^{SHG}(\omega) = \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \quad (3.45)$$

$$r_{ijk}^0 = -\frac{2\chi_{ijk}^{(2)0}(\omega; \omega, 0)}{\epsilon_{ii}^0 \epsilon_{jj}^0} \quad (3.46)$$

Unter Vernachlässigung der Dispersion der Brechwerte kann hieraus Gleichung (2.33) hergeleitet werden.

3.2.1 Anharmonischer Oszillator

Eine erste Abschätzung der polarisationsoptischen Komponenten gelingt mit einem anharmonischen Oszillatormodell [20], das nur die Auslenkungen der Valenzelektronen durch die Lichtwelle und das äußere elektrische Feld berücksichtigt. Weitere Vereinfachungen, wie die Beschränkung auf ionisch gebundene kubische Kristalle und die Gleichsetzung der harmonischen und anharmonischen Kräfte für die Auslenkung der Elektronen in der Größenordnung der Atomabstände a , führen schließlich zu der Näherung der linearen PO-Komponenten:

$$m_{\text{kub}} \approx \frac{2a^2(n^2 - 1)^2}{|e|n^4(n^2 + 2)} \quad (3.47)$$

Hierbei ist e die Elementarladung und n der Brechwert. Die Abschätzung gilt für den elektronischen Anteil m_{kub}^e . Zusätzliche Beiträge, die aus der Verschiebung der Ionen stammen, werden vernachlässigt.

3.2.2 Hyperpolarisierbarkeit

Eine verbesserte Vorgehensweise bei der Berechnung der elektrooptischen Tensorkomponenten besteht darin, die Polarisierbarkeiten p_i der einzelnen Bindungen nach dem wirksamen lokalen elektrischen Feld \vec{E}^{lok} , das durch das Feld der Lichtwelle und dem zweiten an den Kristall angelegten Feld bestimmt wird, zu entwickeln:

$$p_i(\vec{E}^{\text{lok}}) = p_i(0) + \alpha_{ij} E_j^{\text{lok}} + \beta_{ijk} E_j^{\text{lok}} E_k^{\text{lok}} + \gamma_{ijkl} E_j^{\text{lok}} E_k^{\text{lok}} E_l^{\text{lok}} + \dots \quad (3.48)$$

Hierbei stellt $p_i(0)$ den Beitrag eines permanenten elektrischen Dipols dar. Die Tensorkomponente α_{ij} beschreibt die lineare Polarisierbarkeit. Die Komponenten höherer Ordnung β_{ijk} bzw. γ_{ijkl} sind die anharmonischen Polarisierbarkeiten, häufig auch als quadratische bzw. kubische Hyperpolarisierbarkeit bezeichnet.

Die makroskopische Polarisation 2. Ordnung $P_i^{(2)}$ ergibt sich aus einer Aufsummierung über die verschiedenen quadratischen Hyperpolarisierbarkeiten β_{ijk}^l der beteiligten Bindungen l unter Berücksichtigung ihrer Orientierung bezüglich des kristallphysikalischen Bezugssystems:

$$\begin{aligned} P_i^{(2)} &= \frac{1}{V} f_{(i)}^{Lo}(\omega) \underbrace{\sum_{j,k=1}^3 \sum_{l=1}^N \sum_{m,n,o=1}^3 \cos(\theta_{im}^l) \cos(\theta_{jn}^l) \cos(\theta_{ko}^l) \beta_{mno}^l}_{= N b_{ijk}} \cdot \\ &\quad \cdot \underbrace{f_{(j)}^{Lo}(\omega_1) f_{(k)}^{Lo}(\omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2)}_{= E_j^{\text{lok}}(\omega_1) E_k^{\text{lok}}(\omega_2)} \end{aligned} \quad (3.49)$$

Hierbei ist V das Volumen einer Elementarzelle und N die Anzahl von Bindungen, die in diesem Elementarvolumen betrachtet werden. θ_{jn}^l beschreibt den Winkel zwischen kristallphysikalischem Bezugssystemvektor \vec{e}_j und der Achse \vec{e}_n^l des Bindungsbezugssystems

von Bindung Nummer l . Mit den Richtungscosinus dieser Winkel und der Summation über l kann die Hyperpolarisierbarkeit des Kristalls b_{ijk} zusammengefaßt werden. Die f^{Lo} -Vorfaktoren setzen die lokalen Felder am Ort der betrachteten Bindung $\vec{P}^{\text{lok}}, \vec{E}^{\text{lok}}$ mit den elektronischen makroskopischen Feldern \vec{P}, \vec{E} in Beziehung, wobei die induzierten elektronischen und ionischen Polarisierungen der Umgebung der Bindung mit beachtet werden [21], [22], [23].

Der Feldfaktor nach Lorentz gilt zunächst nur bei isotropen, nicht polaren Flüssigkeiten und bei kubischen, ionisch gebundenen Kristallen: $f_i^{\text{Lo}}(\omega) = (2 + \epsilon_{ii}(\omega))/3$. In guter Näherung kommt er auch in anderen Symmetrien zur Anwendung unter der Voraussetzung, daß die Bindungen ionischen Charakter haben.

Der Feldfaktor nach Onsager berücksichtigt die Orientierungszustände von permanenten Dipolen: $f_i^{\text{Lo}}(\omega) = (\epsilon_{ii}^\infty + 2) \epsilon_{ii}(\omega) / (\epsilon_{ii}^\infty + 2 \epsilon_{ii}(\omega))$. Hierbei steht ϵ_{ii}^∞ für den elektronischen Anteil der dielektrischen Konstanten. Für optische Prozesse sind die beiden Feldfaktoren allerdings gleich: $\epsilon_{ii}^\infty = \epsilon_{ii}(\omega)$.

Aus der Polarisation 2. Ordnung $P_i^{(2)}$ in Gleichung (3.49) kann die Suszeptibilität 2. Ordnung direkt durch einen Vergleich mit (3.43) gewonnen werden:

$$\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; \omega_1, \omega_2) = \frac{1}{K(\omega_1 \omega_2)} \frac{N}{\epsilon_0 V} f_{(i)}^{\text{Lo}}(\omega) f_{(j)}^{\text{Lo}}(\omega_1) f_{(k)}^{\text{Lo}}(\omega_2) b_{ijk} \quad (3.50)$$

woraus sich die r_{ijk} bzw. d_{kij}^{SHG} Tensorkomponenten nach (3.45), (3.46) bestimmen lassen, wofür allerdings die Hyperpolarisierbarkeiten β_{ijk}^l bekannt sein müssen.

3.2.3 Lokalisierte Ladung der Bindungen

Aus einer stärker quantenmechanisch orientierten Betrachtungsweise kann mittels einer Störungsentwicklung die lineare statische Suszeptibilität $\chi^{(1)}(\omega = 0)$ entwickelt werden [24]:

$$\chi^{(1)}(0) = \frac{(\hbar \Omega_p)^2}{E_{\text{Lücke}}^2} \quad (3.51)$$

Diese Beziehung gilt zunächst für Halbleiter und Isolatoren im Rahmen eines vereinfachten Bandstrukturmodells, wobei $E_{\text{Lücke}}$ die Energielücke zwischen Valenz und Leitungsband ist und $\hbar \Omega_p$ die Energie mit der Plasmafrequenz $\Omega_p = \sqrt{ne^2 / \epsilon_0 m}$ ist. Die Konzentration der Valenzelektronen ist mit n , die Elementarladung mit e und die Elektronenmasse mit m bezeichnet.

Phillips und Van Vechten zeigten, daß die Energielücke $E_{\text{Lücke}}$ in einem homopolaren E_h und heteropolaren C Anteil für Kristalle vom Zinkblende, Wurtzit oder NaCl Strukturtyp aufgespalten werden kann, die durch die atomaren Bindungen bestimmt werden können [25], [26]:

$$\begin{aligned} E_{\text{Lücke}}^2 &= E_h^2 + C^2 \quad \text{mit} \\ E_h &= 39,74 d_0^{-2,48} (\text{eV}) \quad (d_0 \text{ in } 10^{-10} \text{ m}) \\ C &= b e^2 \left(\frac{Z_\alpha}{r_\alpha} - \frac{Z_\beta}{r_\beta} \right) \exp \left(-\frac{1}{2} k_s d_0 \right) \end{aligned} \quad (3.52)$$

Dabei ist d_0 die Bindungslänge. Das Atom α hat den Atomradius r_α , die Kernladungszahl Z_α und den Abschirmradius k_s nach Thomas-Fermi [23], [24]. C entspricht der Differenz der beiden abgeschirmten Coulombpotentiale von Atom α und Atom β , b ist ein dimensionsloser Proportionalitätsfaktor der zu ungefähr 1,5 bestimmt wurde [27]. Die Gleichungen (3.51) und (3.52) lassen sich mikroskopisch aus der Bewegung einer im Bereich der Bindung lokalisierten Ladung veranschaulichen [28]. E_h beschreibt den kovalenten und C den ionischen Charakter der Bindungen, der über die Parameter f_k und f_i ausgedrückt wird:

$$f_k = E_h^2/E_{\text{Lücke}}^2 \quad f_i = C^2/E_{\text{Lücke}}^2 \quad (3.53)$$

Die Erweiterung auf beliebige Kristallstrukturen erfährt diese Betrachtungsweise nach Levine [29], Shih und Yariv [30] durch die Einführung von Bindungssuszeptibilitäten $\chi_{||}^l$, die parallel zur Richtung der Bindung l liegen. Dabei gilt, daß $\chi_{||}^l$ proportional zu $\chi^{(1)}$ ist und wird wie folgt zur Gesamtsuszeptibilität $\chi_{ij}^{(1)}$ aufsummiert:

$$\chi_{ij}^{(1)} = \frac{1}{V} \sum_{l=1}^N \cos(\theta_i^l) \cos(\theta_j^l) \chi_{||}^l \quad \text{mit} \quad \chi_{||}^l \propto \frac{(\hbar\Omega_p)^2}{E_{\text{Lücke}}^2} \quad (3.54)$$

Hierbei ist V das Volumen der Elementarzelle und θ_i^l der Winkel zwischen \vec{e}_i und der Richtung der Bindung l (vgl. Gleichung 3.49).

Eine Störungsentwicklung bis zu 2. Ordnung liefert die nichtlineare Suszeptibilität $\chi_{ijk}^{(2)}$. Aus (3.46) ergibt sich unter Berücksichtigung der Verschiebung der Atome für r_{ijk}^{ion} :

$$r_{ijk}^{\text{ion}} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{kk}^{\text{ion}}}{V N e_c^* \epsilon_{ii} \epsilon_{jj}} \sum_{l=1}^N \frac{\chi_{||}^l}{r_0} [f^l \cos(\theta_i^l) \cos(\theta_j^l) \cos(\theta_k^l) + \frac{1}{2} (\cos(\theta_i^l) \delta_{jk} + \cos(\theta_j^l) \delta_{ik})] \quad (3.55)$$

Mit f^l wird ein Faktor des effektiven ionischen Charakters der Bindung l durch $f^l = (k_s d_0/4 - 1,48) f_i - 0,02$ eingeführt, wobei $|f| \leq 0,3$ gilt. δ_{ij} beschreibt das Kronecker-Symbol. Die Berechnung des ionischen Anteils der relativen Dielektrizitätskonstante (DK) $\epsilon_{kk}^{\text{ion}}$ erfolgt aus der statischen DK ϵ_{kk}^ϵ und dem ionischen Anteil ϵ_{kk}^e : $\epsilon_{kk}^{\text{ion}} = \epsilon_{kk}^\epsilon - \epsilon_{kk}^e$. e_c^* stellt eine effektive ionische Ladung dar, die von ϵ_{kk}^e und der Plasmafrequenz Ω_p bestimmt wird.

Die Berechnungen in (3.54) und (3.55) ermöglichen allein aus Atomradien und der Kristallstruktur, bei Kenntnis der statischen DK ϵ_{kk}^ϵ den ionischen Anteil des linearen elektrooptischen Effektes r_{ijk}^{ion} zu berechnen, ohne daß lokale Felder wie im Abschnitt 3.2.2 betrachtet werden müssen.

In nicht polaren azentrischen Punktsymmetriegruppen¹ verschwindet die Summe über die einzelnen Richtungscosinus: $\sum_l \cos(\theta_i^l) = 0$ [32]. So kann allgemein in den polaren Punktsymmetriegruppen² mit einem größeren ionischen Beitrag r^{ion} zum elektrooptischen

¹nicht polare azentrische PSG: 222, 32, $\bar{4}$, $\bar{4}2m$, 422, $\bar{6}$, $\bar{6}m2$, 622, 23, $\bar{4}3m$, (432)

²polare (pyroelektrische) PSG: 1, m, 2, mm2, 3, 3m, 4, 4mm, 6, 6mm

Gesamteffekt gerechnet werden als in den nicht polaren azentrischen Punktsymmetriegruppen¹. Für die polaren azentrischen Punktsymmetriegruppen² gilt die Beziehung:

$$|r_{ii}^{\text{ion}}|, |r_{ji}^{\text{ion}}| > |r_{ij}^{\text{ion}}|, |r_{jk}^{\text{ion}}| \quad \text{für} \quad i \neq j \neq k \neq i \quad (3.56)$$

In den folgenden Kapiteln 4 bis 7 werden die experimentellen Ergebnisse der Messungen und die angewandten Methoden zur Bestimmung der temperaturabhängigen Brechwertänderung, des piezoelektrischen und elektrooptischen Tensors in ausgewählten Kristallen vorgestellt und diskutiert.

4 Temperaturabhängige Brechwertänderung

In diesem Kapitel werden Meßapparaturen zur Erfassung der temperaturabhängigen Brechwertänderung vorgestellt sowie Meßergebnisse der Substanzen: $\text{Zn}_4[\text{O}(\text{BO}_2)_6]$ (PSG: $\bar{4}3\text{m}$), $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (PSG: 4mm), $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (PSG: 3m), PbB_4O_7 (PSG: mm2), $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ (PSG: mm2) und BiB_3O_6 (PSG: 2) aus der Familie der Borate. Die Auswirkung auf die Phasenanpassung für die Erzeugung der zweiten Harmonischen von $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ und BiB_3O_6 wird diskutiert.

4.1 Experimentelle Methoden und Ergebnisse

Die zur Anwendung kommenden klassischen Meßverfahren beruhen auf der Bestimmung der Gangunterschiedsänderung $\Delta\Gamma$, die eine Lichtwelle aufgrund einer Temperaturänderung beim Durchstrahlen eines Kristalls erfährt. Das Relativmeßprinzip nutzt hierbei die Doppelbrechung des Kristalls aus und regt beide Schwingungsrichtungen im Kristall an. Dagegen wird bei der Absolutmethode nur eine Schwingungsrichtung im Kristall angeregt und interferometrisch mit einer Referenzwelle verglichen.

4.1.1 Das Jamin-Interferometer

Zur absoluten Messung der Temperaturabhängigkeit einzelner Brechwerte eignet sich eine experimentelle Anordnung des JAMIN-Interferometers [31] (Abb. 5). Dazu wird ein linear polarisierter Laserstrahl an einem einseitig verspiegelten Glasquader in einen Referenz- und Meßstrahl aufgespalten, wobei der Meßstrahl eine Schwingungsrichtung im Kristall anregt. Ein zweiter verspiegelter Glasquader führt die beiden Teilstrahlen wieder zur Interferenz zusammen. Die Interferenzstreifen werden durch ein Objektiv aufgeweitet. Das Meßverfahren beruht auf dem Abzählen, wieviele Interferenzstreifen ΔZ in einem bestimmten Temperaturintervall ΔT die Spaltblende durchwandern, da eine Temperaturänderung eine Längenänderung $\Delta L'_i$ und eine Brechwertänderung Δn_j^* im Meßkristall zur Folge hat.

Für die Gangunterschiedsänderung ergibt sich:

$$\Delta\Gamma(\Delta T) = \lambda\Delta Z = \Delta L'_i(n_j^* - 1) + L'_i\Delta n_j^* \quad (4.57)$$

Einsetzen von $\Delta L'_i = L'_i\alpha'_{ii}\Delta T$ ($[\alpha_{ij}]$: Thermische Ausdehnung) und Auflösen der Beziehung nach der temperaturabhängigen Brechwertänderung, liefert

$$\frac{dn_j^*}{dT} = \frac{\lambda\Delta Z}{L'_i\Delta T} - \alpha'_{ii}(n_j^* - 1) \quad (4.58)$$

wobei

$$\Delta \frac{dn_j^*}{dT} = \sqrt{\left(\frac{\lambda \Delta Z}{L_i' \Delta T}\right)^2 \left(\left(\frac{\Delta L_i'}{L_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T}\right)^2 \right) + ((n_j^* - 1)\Delta\alpha_{ii}')^2 + (\alpha_{ii}' \Delta n_j^*)^2} \quad (4.59)$$

gilt.

Dabei ist die Interferenzstreifenanzahl ΔZ vorzeichenbehaftet, je nachdem ob der Brechwert mit steigender Temperatur zu- oder abnimmt. Indem eine Substanz in verschiedenen Richtungen vermessen wird (Tab. 1), ist meist eine Aussage im Vorzeichenproblem aufgrund der Kenntnis der thermischen Ausdehnung möglich. Eine andere Möglichkeit ist das Durchstrahlen eines Prismas in senkrechter Inzidenz, wobei der abgelenkte Laserstrahl auf einen Schirm (Abstand ≈ 4 m) projiziert wird. Die temperaturbedingte Änderung der Ablenkung läßt sich bei einer Temperaturdifferenz von 150 K bequem feststellen. Eine dritte Möglichkeit zur Feststellung des Vorzeichens ist der Einsatz eines Kompensators.

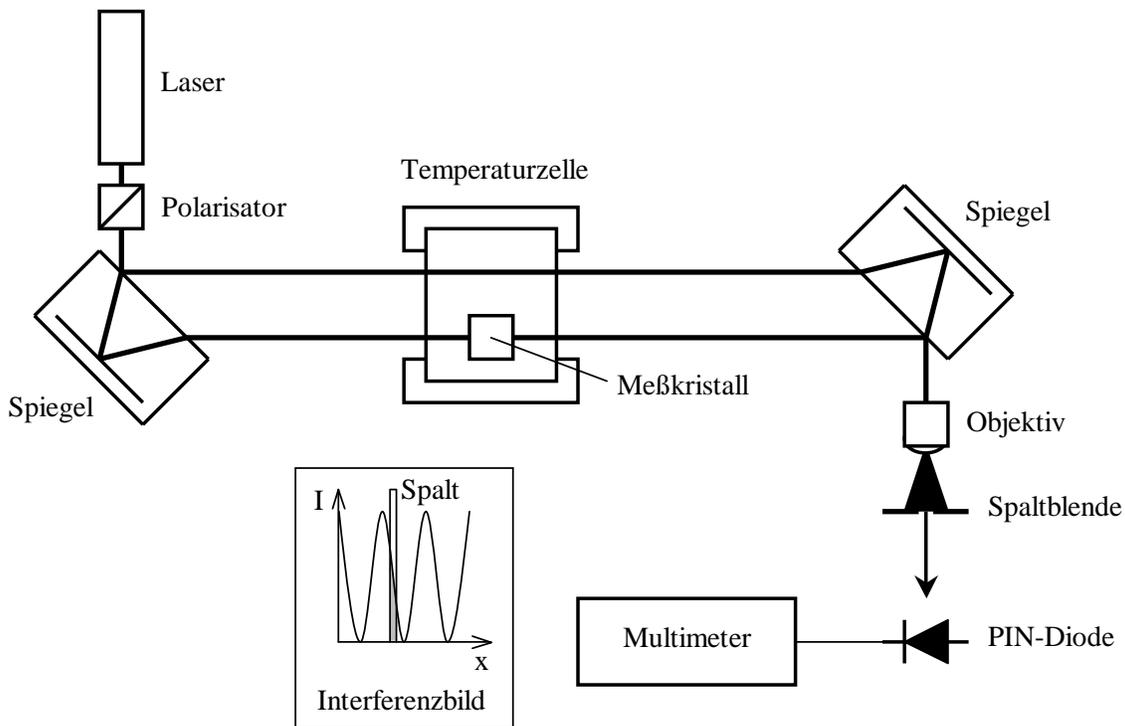


Abbildung 5: Das modifizierte JAMIN-Interferometer.

Zum Abkühlen der Kristallpräparate dient ein Kryostat mit Heliumkompressortechnik der Firma Leybold-Heraeus (ROK 10-300 mit R-210). Die Probenkammer des Kryostaten wird auf weniger als 10^{-5} mbar evakuiert und bildet somit ein Isoliervakuum. Auf dem Kühlfinger des Kryostaten ist ein spezieller Aufsatz mit Präparathalterung montiert. Zum

besseren Wärmekontakt ist der Aufsatz mit Apiezon-N Fett beschmiert. Die Temperaturmessung erfolgt mit zwei Platinmeßwiderständen (Pt-1000). Die Meßzuleitungen der Widerstände bestehen aus lackisolierten Kupferdrähten.

Für die Interferometermessungen muß der Heliumkompressor, wie auch die Vakuumpumpe aufgrund starker Vibrationen abgeschaltet werden. Deshalb werden diese Messungen nur im Aufheizvorgang durchgeführt. Dabei erwärmt sich die Probe langsam bis auf Raumtemperatur. Die Heizrate ist hierbei nicht konstant. Sie nimmt kontinuierlich von 4 auf 1 K/min zu.

Ein weiterer entscheidender Nachteil dieses Verfahrens ist die Empfindlichkeit gegenüber Wärmeströmungen und den damit verbundenen Luftverwirbelungen außerhalb der Temperaturzelle. So flakert das Interferenzbild unterhalb 150 K so, daß kein sauberes Signal mehr aufgenommen werden kann. Zum Messen der temperaturabhängigen Brechwertänderung oberhalb Raumtemperatur stand ein Heizofen zur Verfügung. Das Fehlen eines Isoliervakuum im Ofen und der damit verbundenen Luftkonvektion verhinderte allerdings die Einstellung eines Interferenzbildes, so daß Messungen oberhalb Raumtemperatur nicht möglich waren.

Desweiteren darf sich bei der Messung die Form der Interferenzstreifen innerhalb des Temperaturintervalls ΔT nicht ändern.

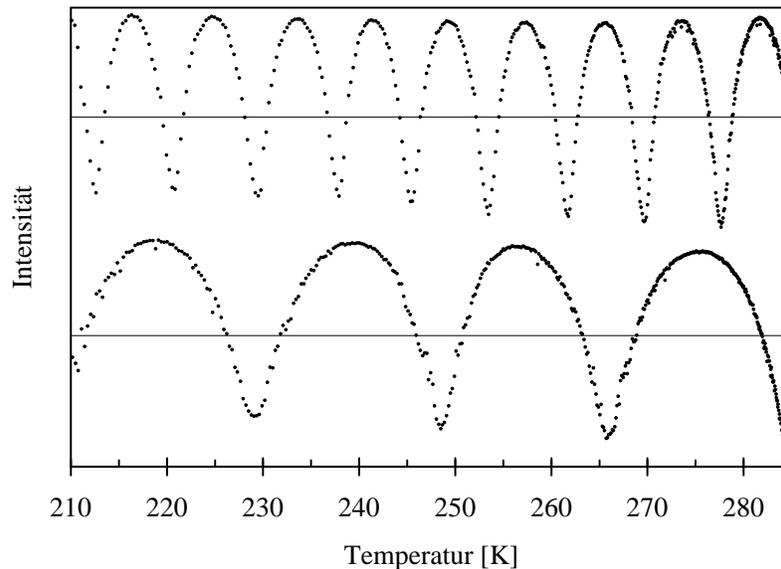


Abbildung 6: Wanderung von 9 Interferenzstreifen im Temperaturintervall 211,5-285 K zur Messung von dn_1/dT (oben), bzw. von 3 Interferenzstreifen im Temperaturintervall 226-282 K zur Messung von dn_3^*/dT (unten) bei Aufheizmessungen von BaB_2O_4 (Präparat P1, $\varphi = 23,8^\circ$)³ für $\lambda = 633$ nm und $L = 7,164$ mm. Ein Meßpunkt im Graph entspricht dem Mittelwert von Einzelmessungen der Intensität und Temperatur innerhalb von etwa 20 s. D.h. eine Messung im Temperaturintervall von 210-290 K, entspricht in etwa 3 h Meßzeit.

In Abbildung 6 ist das Meßergebnis eines Präparates von BaB_2O_4 bei Aufheizmessungen dargestellt. In Tabelle 1 sind alle mittels des Jamin-Interferometers gewonnenen Meßergebnisse zusammengefaßt. Zur Messung der temperaturabhängigen Brechwertänderung sind als Präparate Platten mit einer Dicke von mindestens 0,5 mm, mit einer der Messung genügenden optischen Qualität, notwendig.

Substanz	$[\cdot 10^{-6} K^{-1}]$	Platte	$\lambda \Delta Z / L_i' \Delta T$ $[\cdot 10^{-6} K^{-1}]$	$[\cdot 10^{-6} K^{-1}]$	
$\text{Zn}_4[\text{O}(\text{BO}_2)_6]$ (PSG: 43m)	$dn/dT = +11,7(5)$	(hkl)	+14,3(5)	$\alpha = +3,5(4)$ [33]	$n = 1,7434(5)$ [33]
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (PSG: 4mm)	$dn_1/dT = +4,4(4)$	(hk0)	+7,5(4)	$\alpha_{11} = +5,1(1)$ [34]	$n_1 = 1,6088$ [35]
	$dn_3/dT = +5,3(4)$		+8,1(4)		$n_3 = 1,5520$ [35]
	$dn_1/dT < +5,3$	(001)	< +4,0	$\alpha_{33} = -2,3(1)$ [34]	$n_3 = 1,552$ [35]
$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ³⁾ (PSG: 3m)	$dn_1/dT = -17,1(6)$	(P1)	-10,9(5)	$\alpha'_{11} = +9,2$ [37]	$n_1 = 1,6680$ [37]
	$dn_3/dT = -8,9(5)$		-4,8(3)(')		$n_3^* = 1,5680$ [37]
	$dn_1/dT = -15,2(5)$	(P1)	+5,4(3)	$\alpha'_{33} = +30,8$ [37]	$n_1 = 1,6680$ [37]
	$dn_1/dT = -15,1(5)$		+6,0(3)(')		$n_1^* = 1,6473$ [37]
PbB_4O_7 (PSG: mm2)	$dn_1/dT = +0,4(5)$	(010)	+4,7(2)	$\alpha_{22} = +4,7(5)$ [40]	$n_1 = 1,9318$ [41]
	$dn_3/dT = +2,7(7)$		+7,1(5)		$n_3 = 1,9303$ [41]
	$dn_2/dT = +3,2(8)$	(100)	+9,3(7)	$\alpha_{11} = +6,6(5)$ [40]	$n_2 = 1,9256$ [41]
$\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ (PSG: mm2)	$dn_1/dT = +25,6(23)$	(100)	+33,3(20)	$\alpha_{11} = +7,2(10)$ [40]	$n_1 = 2,0678$ [43]
	$dn_2/dT = +19,9(24)$		+27,9(21)		$n_2 = 2,1066$ [43]
	$dn_3/dT = +21,8(18)$	(001)	+25,5(17)	$\alpha_{33} = +3,2(5)$ [40]	$n_3 = 2,1549$ [43]
	$dn_1/dT = +25,5(22)$		+28,9(21)		$n_1 = 2,0678$ [43]
BiB_3O_6 (PSG: 2)	$dn_2^0/dT = +9,8(5)$	(101) ^e	+6,4(3)	$\alpha' = -4,3(5)$ [39]	$n_2^0 = 1,7766$ [42]
	$dn_3^0/dT \approx -3,7(6)$		-7,2(4)		$n_3^0 = 1,8065$ [42]
	$dn_2^0/dT \approx +7,3(4)$	(101) ^e	$\approx -4,5(2)$	$\alpha' = -15,3(5)$ [39]	$n_2^0 = 1,7766$ [42]
	$dn_1^0/dT \approx -8,6(11)$		-23,0(10)		$n_1^0 = 1,9458$ [42]

Tabelle 1: Meßergebnisse der temperaturabhängigen Brechwertänderung (bzgl. des optischen Hauptachsensystems) mittels Jamin-Interferometer im Temperaturbereich 210-285 K ($\lambda=632,8$ nm). Der Fehler der temperaturabhängigen Brechwertänderung ist nach (4.58) berechnet. Alle Proben, bis auf das $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, wurden zur Verfügung gestellt und sind nicht selbst präpariert worden. Präparatequalität oder eine Fehlorientierung einzelner Proben sind in der Fehleranalyse nicht berücksichtigt. ³⁾ Beim $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ lagen zwei Präparate P1 und P2 vor, die bzgl. der optischen Achse um $\varphi = 23,8^\circ$ bzw. $\varphi = 22,6^\circ$ verkippt waren. Für eine ebene Hauptachsentransformation gilt die Beziehung [3]:

$$b_{11}^* + b_{33}^* = b_{11}^0 + b_{33}^0$$

$$b_{11}^* = b_{33}^0 \sin^2 \varphi + b_{11}^0 \cos^2 \varphi$$

Somit folgt

$$b_{33}^0 = b_{11}^0 \left(1 - \frac{1}{\cos^2 \varphi}\right) + b_{33}^* \frac{1}{\cos^2 \varphi}$$

bzw. mit der Beziehung

$$b_{ii}^* = -\frac{2}{n_i^{*3}} \frac{dn_i^*}{dT}$$

$$\frac{dn_3}{dT} = \left(\frac{n_3}{n_1}\right)^3 \left(1 - \frac{1}{\cos^2 \varphi}\right) \frac{dn_1}{dT} + \left(\frac{n_3}{n_3^*}\right)^3 \frac{1}{\cos^2 \varphi} \frac{dn_3^*}{dT}$$

wobei

$$n_3^* = \frac{1}{\sqrt{a_{33}^*}} = \frac{1}{\sqrt{a_{33}^0 \cos^2 \varphi + a_{11}^0 \sin^2 \varphi}} = 1/\sqrt{\left(\frac{\cos \varphi}{n_3}\right)^2 + \left(\frac{\sin \varphi}{n_1}\right)^2}$$

$$\alpha'_{11} = \alpha_{33}^0 \sin^2 \varphi + \alpha_{11}^0 \cos^2 \varphi$$

$$\alpha'_{33} = \alpha_{11}^0 \sin^2 \varphi + \alpha_{33}^0 \cos^2 \varphi$$

Substanz	RG	Metrik	$n_i \leftrightarrow \{\vec{a}_i\}$
Zn ₄ [O(BO ₂) ₆]	I43m		beliebig
Li ₂ B ₄ O ₇ [36]	I4 ₁ cd	$a_1 = 9,477(3) \text{ \AA}$ $a_3 = 10,286(5) \text{ \AA}$	$n_3 \parallel \vec{a}_3$ $n_1 = n_2 \perp \vec{a}_3$
β -BaB ₂ O ₄ [37]	R3c	$a_1 = 12,547(1) \text{ \AA}$ $a_3 = 12,736(1) \text{ \AA}$	$n_3 \parallel \vec{a}_3$ $n_1 = n_2 \perp \vec{a}_3$
PbB ₄ O ₇ [38]	Pnm2 ₁	$a_1 = 4,463(3) \text{ \AA}$ $a_2 = 10,860(3) \text{ \AA}$ $a_3 = 4,251(2) \text{ \AA}$	$n_1 \parallel \vec{a}_1$ $n_2 \parallel \vec{a}_2$ $n_3 \parallel \vec{a}_3 \parallel 2$
Bi ₂ ZnB ₂ O ₇ [33]	Pba2	$a_1 = 10,791(4) \text{ \AA}$ $a_2 = 11,001(4) \text{ \AA}$ $a_3 = 4,879(1) \text{ \AA}$	$n_1 \parallel \vec{a}_2$ $n_2 \parallel \vec{a}_3 \parallel 2$ $n_3 \parallel \vec{a}_1$

Tabelle 2: Raumgruppe und Metrik sowie die Beziehung zwischen den Brechwerten und dem kristallographischen System. Angaben zum Bi₃O₆ sind ausführlich in Kap. 4.2.3 beschrieben.

4.1.2 Rotierender Analysator

Im Gegensatz zur Messung der temperaturabhängigen Brechwertänderung (dn_j^*/dT) mit Hilfe des Jamin-Interferometers kann der temperaturabhängige Verlauf der Doppelbrechung $(dn_j^* - dn_i^*)/(dT)$ mit der Sénarmont-Kompensator-Methode in Kombination mit

dem rotierenden Analysator bestimmt werden [44], erstmalig im Rahmen einer Diplomarbeit von H. Hellwig im hiesigen Institut aufgebaut.

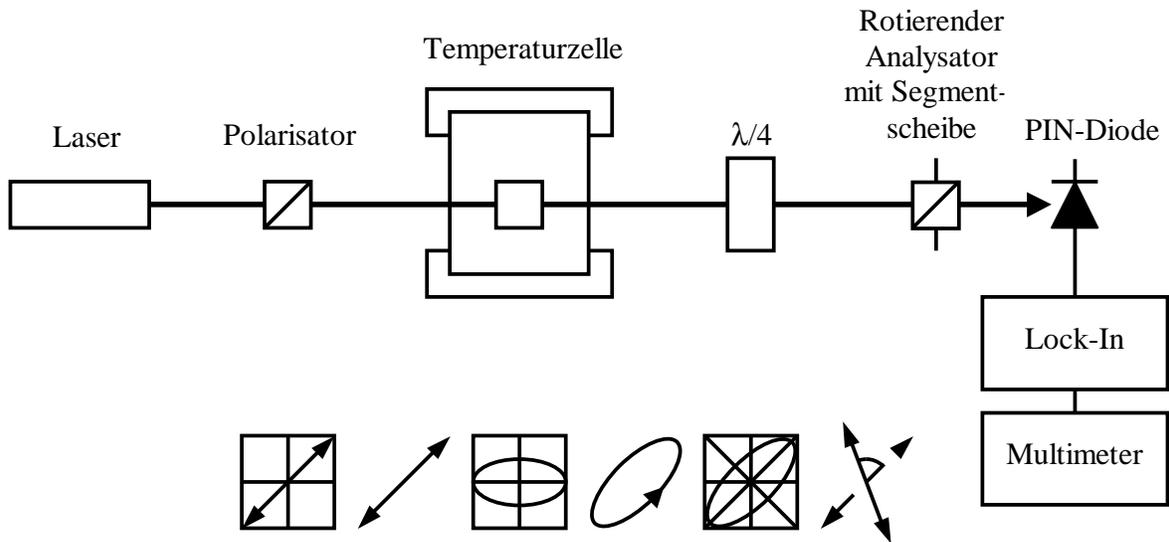


Abbildung 7: Meßanordnung der Relativmethode nach dem Prinzip des Sénarmont-Kompensators mit Schwingungszuständen der Lichtwelle, aufgeprägt durch die optischen Eigenschaften der Komponenten.

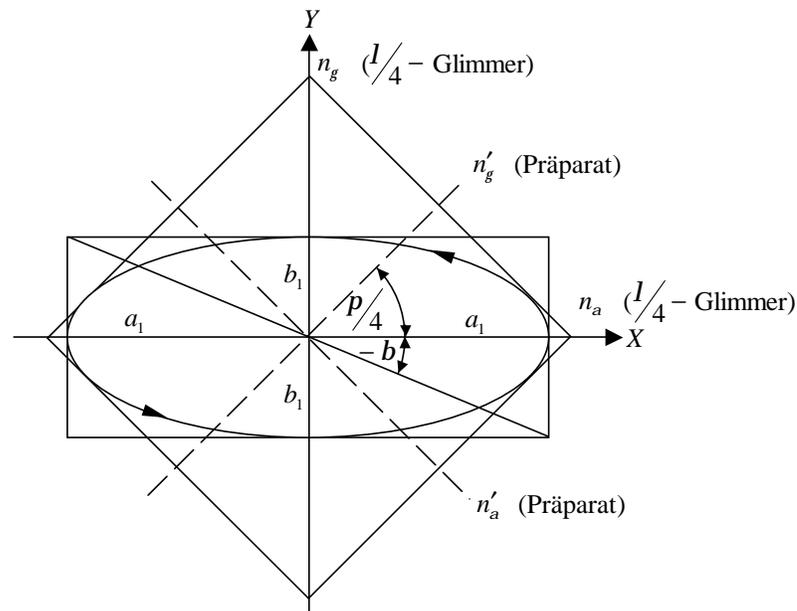


Abbildung 8: Glimmerkompensator nach de Sénarmont (Schwingungsrichtung des Polarisators parallel zur X-Achse) [6].

Der Aufbau der Meßapparatur ist in Abb. 7 schematisch dargestellt. Als Lichtquelle dient ein HeNe-Laser der Wellenlänge 632,8 nm. Die Polarisationssebene der senkrecht einfallenden Lichtwelle liegt in einem Winkel von 45° bezüglich den Hauptachsen der Schnittellipse, um zu gewährleisten, daß beide Schwingungsrichtungen im Präparat mit gleicher Amplitude angeregt werden. Die Lichtwelle verläßt den Kristall elliptisch polarisiert und wird mit Hilfe einer $\lambda/4$ -Platte linear polarisiert (Verschiebung $\pi/2$) (Abb. 8). Die temperaturabhängige Änderung der Schwingungsrichtung kann mit Hilfe einer PIN-Diode über die Auslöschungsstellung des rotierenden Analysators erfaßt werden. Die Aufnahme der Meßdaten erfolgt mit einem Computer. Der rotierende Analysator besteht aus einer Segmentscheibe (die das Referenzsignal liefert) mit eingebautem Polarisationsfilter. Von den Meßdaten wird die Intensität zur Auswertung der Phase ϕ herangezogen. Für die Gangunterschiedsänderung ergibt sich:

$$\begin{aligned}\Gamma(T) &= L'_i(T) \cdot (n_j^*(T) - n_l^*(T)) \\ &\approx \Gamma(T_0) + L'_i \left[\left(\frac{dn_j^*}{dT} - \frac{dn_l^*}{dT} \right) + \alpha'_{ii}(n_j^* - n_l^*) \right] \Delta T\end{aligned}\quad (4.60)$$

Es gilt $\Delta\Gamma = \Gamma(T) - \Gamma(T_0) = \frac{\lambda}{2\pi} \Delta\phi$. Somit sind die Meßergebnisse des rotierenden Analysators mit denen des Jamin-Interferometers direkt vergleichbar (Tab.3).

$$\frac{\lambda}{2\pi} \frac{|\Delta\phi|}{L'_i \Delta T} = \left| \left(\frac{dn_j^*}{dT} - \frac{dn_l^*}{dT} \right) + \alpha'_{ii}(n_j^* - n_l^*) \right| \doteq \frac{\lambda}{L'_i \Delta T} |\Delta Z_j - \Delta Z_l| \quad (4.61)$$

Substanz	PG	Präp.	$\frac{1}{L'_i} \frac{\Delta \Phi }{\Delta T} \frac{\lambda}{2\pi}$ [$\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$]	$\frac{\lambda}{L'_i \Delta T} \Delta Z_j - \Delta Z_l $ [$\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$]
Li ₂ B ₄ O ₇	4mm	(hk0)	0,408(2)	0,6(4)
PbB ₄ O ₇	mm2	(010)	0,61(1)	2,4(5)
		(100)	0,20(1)	0,8(9)
Bi ₂ ZnB ₂ O ₇	mm2	(100)	2,12(8)	5,4(29)
		(001)	1,79(6)	3,4(27)
		(010)	0,70(10)	0,9(26)
BiB ₃ O ₆	2	(010)	3,24(9)	4,9(26)
		(101) ^e	8,76(7)	13,6(5)
		(101) ^e	14,6(10)	18,5(10)

Tabelle 3: Meßergebnisse des rotierenden Analysators (Temperaturbereich 100-285 K) im direkten Vergleich mit den Meßergebnissen des Jamin-Interferometers (Temperaturbereich 210-285 K) für $\lambda=632,8$ nm.

Die Meßanordnung des rotierenden Analysators reagiert allerdings wesentlich empfindlicher auf Temperaturänderungen als die des Jamin-Interferometers. Insbesondere die hohe, nicht konstante Heiz-/Kühlrate (zwischen 1 und 4 K/min) und der damit verbundene Temperaturgradient innerhalb der Zelle erklärt die Abweichungen in Tab. 3 bei Substanzen mit großer temperaturabhängiger Doppelbrechung, wie BiB₃O₆, welche in der Fehleranalyse nicht berücksichtigt sind. Beim Abschalten der Kühlung war stets ein deutliches Nachlaufen des Phase ϕ erkennbar, was auf einen Unterschied der mittels Pt-1000 Elemente

gemessenen Temperatur, die nicht direkt an der Kristallplatte befestigt sind, und der tatsächlichen Temperatur im Kristall, hindeutet.

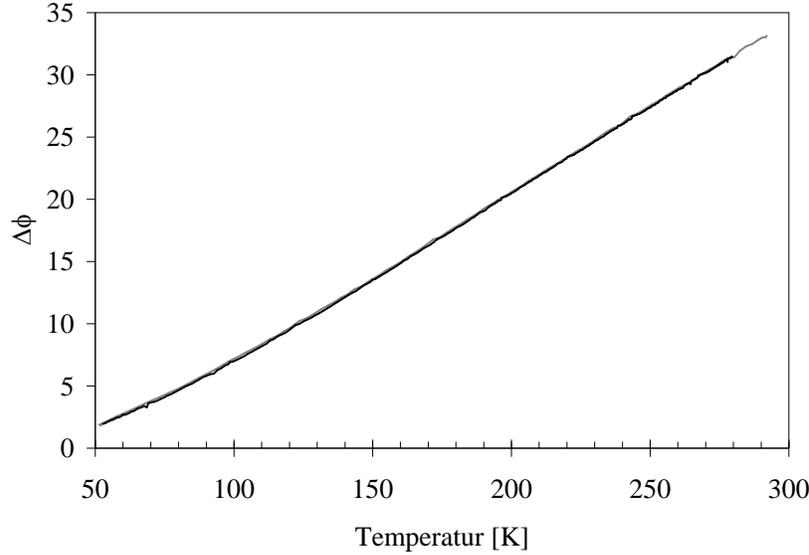


Abbildung 9: Prinzipieller Verlauf der Änderung der Phase $\Delta\phi$ in Abhängigkeit der Temperatur beim Abkühlen (grau) und Aufheizen (schwarz) an einer $(\bar{1}01)^e$ orientierten Platte ($d = 1,540$ mm) von BiB_3O_6 .

Das optische Verhalten von Kristallen bei Temperaturänderung kann u. a. durch die Konsequenzen einer Scherung beeinflusst werden. Neben longitudinalen Längenänderungen $\Delta L'_i$ können in Punktsymmetriegruppen mit räumlich anisotroper thermischer Ausdehnung bei bestimmten Präparatorientierungen Scherdeformationen auftreten, die ein rektanguläres, quaderförmiges Präparat in ein allgemeines Parallelepiped überführen.

Dies soll exemplarisch für BiB_3O_6 diskutiert werden. Für eine (010) -orientierte Platte ergibt sich eine Scherkomponente in linearer Näherung zu

$$\frac{\Delta\varphi}{2} \approx \varepsilon'_{13} = \alpha'_{13}\Delta T = \left(\frac{1}{2}(\alpha_{33} - \alpha_{11}) \sin(2\phi) + \alpha_{13} \cos(2\phi) \right) \Delta T \quad (4.62)$$

wobei ϕ die Verdrehung der Hauptachsen der Brechwerte gegenüber dem kristallphysikalischen System angibt ($\phi = -46, 71^\circ$ bei $\lambda = 633$ nm [40]).

Eine Konsequenz dieser Scherung ist nach Abb. 10, daß eine Lichtwelle, die parallel \vec{e}'_3 den Kristall bei $T = T_0$ durchstrahlt, bei $T \neq T_0$ den Kristall in Richtung \vec{e}''_3 durchstrahlen muß, um die senkrechte Inzidenz weiterhin zu gewährleisten. Die Transformation von \vec{e}'_i in das neue Bezugssystem \vec{e}''_i wird durch eine mathematisch positive Drehung um die \vec{e}'_2 -Achse mit dem Winkel γ_3 beschrieben. In erster Näherung gelten die Beziehungen $\gamma_3 = \gamma_1$ und $\gamma_3 = \Delta\varphi/2$.

$$\vec{e}''_i = u_{ij}\vec{e}'_j \quad ; \quad (u_{ij}) = \begin{pmatrix} \cos(\Delta\varphi/2) & 0 & -\sin(\Delta\varphi/2) \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin(\Delta\varphi/2) & 0 & \cos(\Delta\varphi/2) \end{pmatrix} \quad (4.63)$$

Es folgt:

$$a''_{33} = a'_{11} \sin^2 \left(\frac{\Delta\varphi}{2} \right) + a'_{33} \cos^2 \left(\frac{\Delta\varphi}{2} \right) = a'_{33} \left(\frac{a'_{11} - a'_{33}}{a'_{33}} \sin^2 \left(\frac{\Delta\varphi}{2} \right) + 1 \right) \quad (4.64)$$

Für kleine $\Delta\varphi$ kann die Beziehung entwickelt werden:

$$n''_3 = \frac{n'_3}{\sqrt{1 + ((n'_3/n'_1)^2 - 1) \sin^2(\Delta\varphi/2)}} \approx n'_3 - \frac{1}{8} \left(\left(\frac{n'_3}{n'_1} \right)^2 - 1 \right) n'_3 (\Delta\varphi)^2 \quad (4.65)$$

Ein Temperaturintervall von $\Delta T=250$ K hat eine Änderung von $\Delta\varphi \approx 0,5^\circ$ zur Folge, was allerdings für die Messung der temperaturabhängigen Brechwertänderung im allgemeinen vernachlässigbar ist.

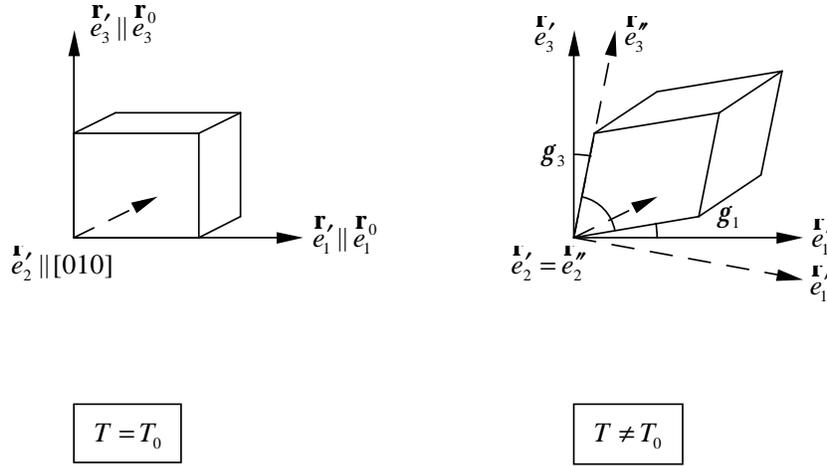


Abbildung 10: Scherung einer (010)-orientierten Platte von BiB_3O_6 aufgrund der anisotropen thermischen Ausdehnung.

4.2 Diskussion und Konsequenzen für phasenangepaßte optische Prozesse

Substanz	$[10^{-6} \text{ K}^{-1}]$	$[10^{-6} \text{ K}^{-1}]$
Zn ₄ [O(BO ₂) ₆] (PSG: 43m)	$dn/dT = +11,7(5)$	$b = -4,4(2)$
Li ₂ B ₄ O ₇ (PSG: 4mm)	$dn_1/dT = +4,4(4)$ $dn_3/dT = +5,3(4)$	$b_{11} = -2,1(2)$ $b_{33} = -2,8(2)$
β -BaB ₂ O ₄ (PSG: 3m)	$dn_1/dT = -15,9(4)$ $dn_3/dT = -8,9(4)$	$b_{11} = +6,9(2)$ $b_{33} = +4,8(2)$
PbB ₄ O ₇ (PSG: mm2)	$dn_1/dT = +0,4(5)$ $dn_2/dT = +3,2(8)$ $dn_3/dT = +2,3(7)$	$b_{11} = -0,11(14)$ $b_{22} = -0,9(2)$ $b_{33} = -0,6(2)$
Bi ₂ ZnB ₂ O ₇ (PSG: mm2)	$dn_1/dT = +25,5(16)$ $dn_2/dT = +18,5(16)$ $dn_3/dT = +19,3(14)$	$b_{11} = -5,8(4)$ $b_{22} = -4,0(3)$ $b_{33} = -3,9(3)$
BiB ₃ O ₆ (PSG: 2)	$dn_1^0/dT = -8,6(10)$ $dn_2^0/dT = +8,3(3)$ $dn_3^0/dT = -3,9(6)$	$b_{11}^0 = +2,3(3)$ $b_{22}^0 = -3,0(1)$ $b_{33}^0 = +1,3(2)$

Tabelle 4: Ergebnisse der temperaturabhängigen Brechwertmessungen (gewichtete Mittelwerte aus den Einzelmessungen in Tab. 1) im Temperaturbereich von 70 bis 285 K ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$). Das Hauptachsensystem der temperaturabhängigen Polarisationsänderung entspricht dem optischen Hauptachsensystem $\{\vec{e}_i^0\}$.

Zn₄[O(BO₂)₆] und PbB₄O₇ sind nicht phasenangepaßbar. Daher folgt keine weitere Betrachtung.

4.2.1 Lithiumtetraborat: Li₂B₄O₇ (LTB), β -Bariumborat: β -BaB₂O₄ (BBO)

Mit der Kenntnis der temperaturabhängigen Sellmeier-Gleichungen für Li₂B₄O₇ und β -BaB₂O₄ (optisch negativ: $n_o > n_e$) ist die Richtung der kollinearen Phasenanpassung in Form einer geschlossenen Lösung darstellbar (vgl. Anhang 8.2.2).

Für Li₂B₄O₇ gilt nach [35] und Tab.1 ($T_0 = 293\text{K}$)

$$n_o = \sqrt{2,56431 + \frac{0,012337}{\lambda^2 - 0,013103} - 0,019075\lambda^2 + 4,4 \cdot 10^{-6}[\text{K}^{-1}] \cdot (T - T_0)}$$

$$n_e = \sqrt{2,38651 + \frac{0,010664}{\lambda^2 - 0,012878} - 0,012813\lambda^2 + 5,5 \cdot 10^{-6}[\text{K}^{-1}] \cdot (T - T_0)}$$

wobei die temperaturabhängige Brechwertänderung nur bei einer Laserwellenlänge von $\lambda = 0,6328 \text{ } (\mu\text{m})$ gemessen wurde, sich aber vermuten läßt, daß sie für einen größeren Wellenlängenbereich gilt. In [35] befinden sich Angaben für die temperaturabhängige

Brechwertänderung in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ im Wellenlängenbereich von 0.43584 bis 0.64385 $[\mu\text{m}]$ für den Temperaturbereich 233-373 K:

$$dn_o/dT = 2,6, \quad dn_e/dT = 4,1 \quad (\text{für } 233 < T < 253 \text{ K und } \lambda = 0.64385 [\mu\text{m}])$$

$$dn_o/dT = 2,0, \quad dn_e/dT = 3,7 \quad (\text{für } 253 < T < 273 \text{ K und } \lambda = 0.64385 [\mu\text{m}])$$

Ein Problem dieser Literaturangabe ist, daß die temperaturabhängige Brechwertänderung nicht richtig an den Temperaturintervallübergängen erfaßt wird.

Für $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ gilt nach [37] ($T_0 = 293\text{K}$, $293 \text{ K} \leq T \leq 353 \text{ K}$)

$$n_o = \sqrt{2,7405 + \frac{0,0184}{\lambda^2 - 0,0179} - 0,0155\lambda^2 - 16,6 \cdot 10^{-6}[\text{K}^{-1}] \cdot (T - T_0)}$$

$$n_e = \sqrt{2,3730 + \frac{0,0128}{\lambda^2 - 0,0156} - 0,0044\lambda^2 - 9,6 \cdot 10^{-6}[\text{K}^{-1}] \cdot (T - T_0)}$$

wobei die temperaturabhängigen Brechwertänderung in einem Wellenlängenbereich λ von 0,4 bis 1 (μm) gilt und somit gut mit der Messung für die verwendete Laserwellenlänge $\lambda = 0,6328 (\mu\text{m})$ im Temperaturbereich $70 \text{ K} \leq T \leq 285 \text{ K}$ übereinstimmt (vgl. Tab. 4).

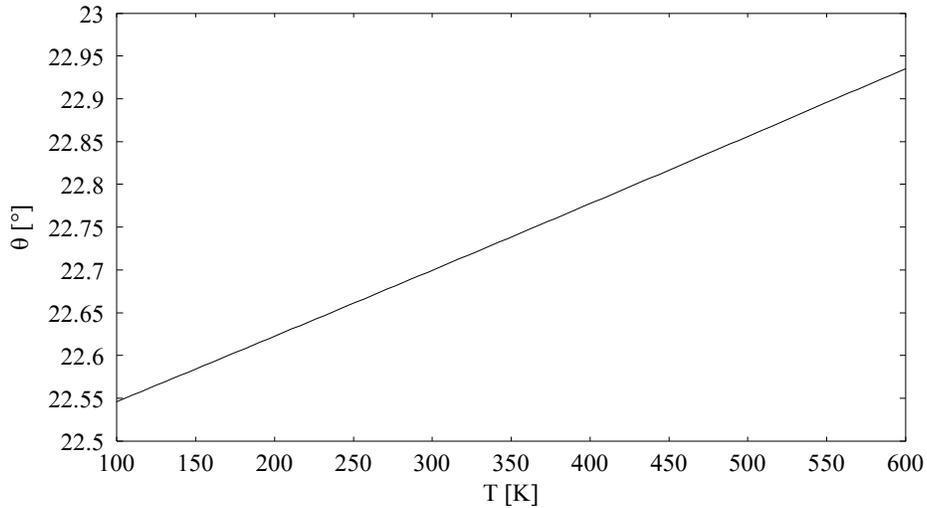


Abbildung 11: Darstellung der temperaturabhängigen Phasen Anpassung für Typ I in BaB_2O_4 für $\lambda = 1079 \text{ nm}$ (Nd-YAP-Laser) mit $\theta = \angle(\vec{k}, \text{optische Achse})$.

4.2.2 Bismutzinkborat: $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$

Beim $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ ist lediglich Typ I Phasenanpassung möglich [42], Hobden-Klasse 13 [45]:
 $n_1(\lambda/2) > [n_1(\lambda) + n_3(\lambda)]/2 \quad n_3(\lambda/2) > n_2(\lambda/2) > n_3(\lambda) > n_1(\lambda/2) > n_3(\lambda) > n_1(\lambda)$.

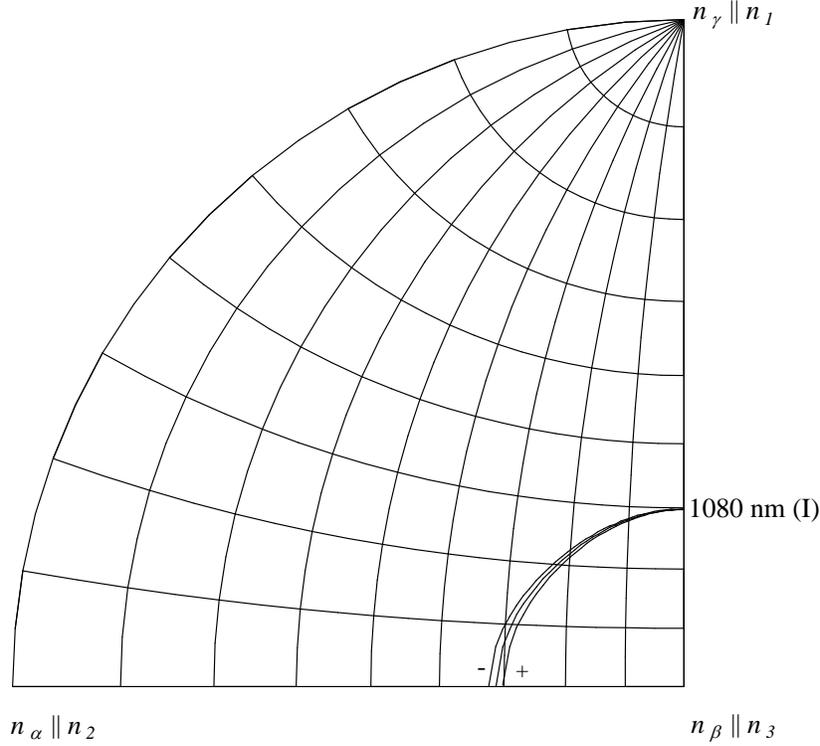


Abbildung 12: Stereographische Projektion des optischen Hauptachsensystem. Phasenanpassungskurven für $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ bei Raumtemperatur (293 K) (schwarz) sowie 200 K unterhalb (-) wie 200 K oberhalb Raumtemperatur (+).

Die aufgeführten Daten der Brechwerte ($T_0 = 293 \text{ K}$) sind [41] entnommen.

$$n_1 = \sqrt{3,9974 + \frac{0,0934}{\lambda^2 - 0,0337} + 0,0596\lambda^2 + 25,5 \cdot 10^{-6}[\text{K}^{-1}] \cdot (T - T_0)}$$

$$n_2 = \sqrt{4,2303 + \frac{0,0799}{\lambda^2 - 0,0454} - 0,0440\lambda^2 + 18,5 \cdot 10^{-6}[\text{K}^{-1}] \cdot (T - T_0)}$$

$$n_3 = \sqrt{4,4074 + \frac{0,0907}{\lambda^2 - 0,0514} - 0,0589\lambda^2 + 19,3 \cdot 10^{-6}[\text{K}^{-1}] \cdot (T - T_0)}$$

wobei die temperaturabhängige Brechwertänderung nur für die verwendete Laserwellenlänge $\lambda = 0,6328 \text{ } (\mu\text{m})$ bekannt ist, sich aber vermuten läßt, daß sie für einen größeren Wellenlängenbereich gilt.

4.2.3 Bismuttriborat: BiB_3O_6 (BiBO)

Aufgrund der besonderen Anisotropie der temperaturabhängigen Brechwertkoeffizienten wird auf diese Substanz im folgenden Unterkapitel näher eingegangen.

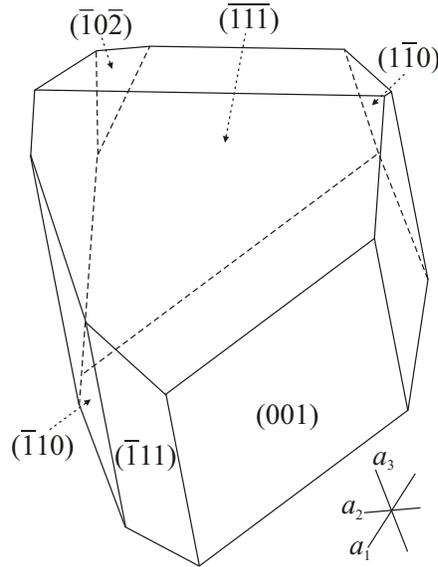


Abbildung 13: Typische Morphologie (mit Flächenindizes) von BiB_3O_6 nach [46]

Monoklines Bismuttriborat BiB_3O_6 (abgekürzt BiBO) kristallisiert in der Raumgruppe $C2$ mit der Metrik [47]: $a_1 = 7,116(2) \text{ \AA}$, $a_2 = 4,993(2) \text{ \AA}$, $a_3 = 6,508(3) \text{ \AA}$, $\alpha_2 = 105,62(3)^\circ$. Dabei sind die orthogonalen Achsen \vec{e}_1 , \vec{e}_2 , \vec{e}_3 durch $\vec{e}_3 \parallel \vec{a}_3$, $\vec{e}_2 \parallel \vec{a}_2^*$, $\vec{e}_1 = \vec{e}_2 \times \vec{e}_3$, ($|\vec{e}_1| = |\vec{e}_2| = |\vec{e}_3| = 1$) definiert. Die Morphologie wird durch die Formen $\{001\}$, $\{1\bar{1}1\}$, $\{111\}$, $\{11\bar{1}\}$ und $\{1\bar{1}0\}$ bestimmt.

Die Punktgruppe 2 zeigt Enantiomorphie, d.h. BiB_3O_6 kann in sogenannten rechten und linken Formen auftreten. Bei den Darstellungen wird ein Rechts-Individuum zu Grunde gelegt.

Die Struktur von BiB_3O_6 besteht aus planaren $[\text{BO}_3]$ -Dreiecken sowie $[\text{BO}_4]$ -Tetraedern im Verhältnis 2:1, verbunden durch Schichten von 6-fach koordinierten Bismutkationen. Die BO_3 -Dreiecke sind jedoch stark verzerrt: Das Boratom weist einen Abstand von $0,044 \text{ \AA}$ zur Ebene der Sauerstoffatome auf und die Winkel der Schenkel des Dreiecks untereinander sind $128,8(9)^\circ$, $121,2(9)^\circ$ und $110,3(9)^\circ$ [47]. Zusätzlich zur Anisotropie in den verschiedenen Effekte, wie bereits am SHG Effekt diskutiert [42], trägt das einsame Elektronenpaar des Bismutatoms bei.

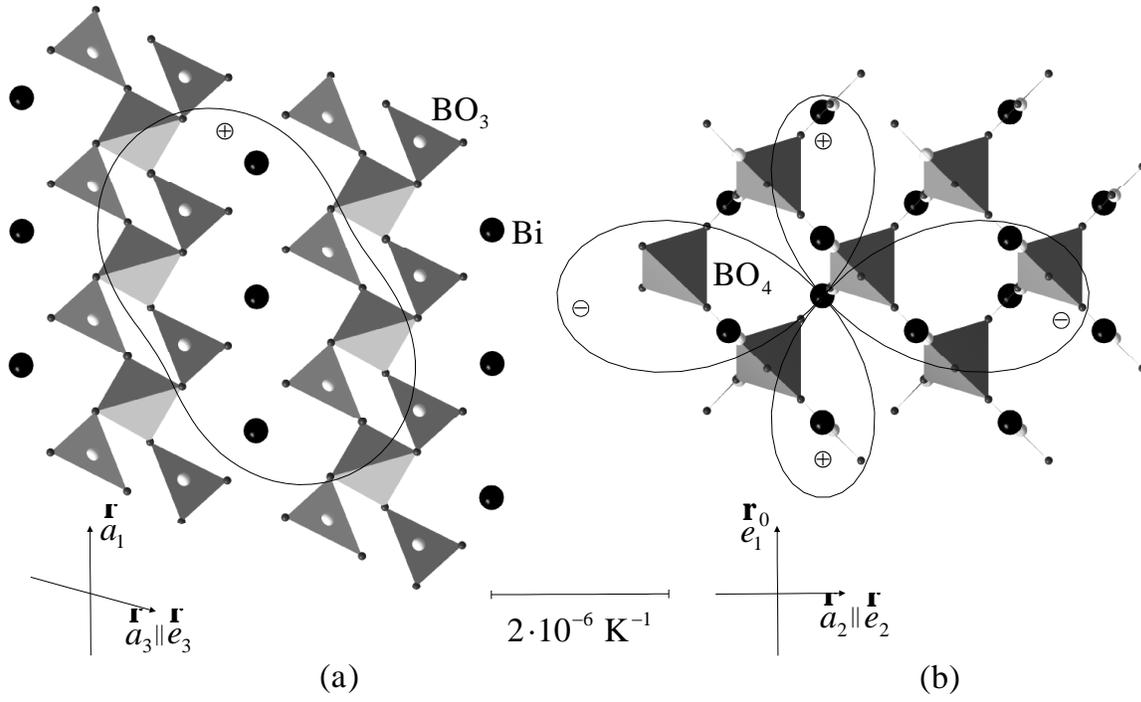


Abbildung 14: (a) Projektion der Struktur von BiB_3O_6 entlang $[010]$ mit der zugehörigen Schnittfläche der Repräsentationsfläche b'_{33} (vgl. Abb. 15). (b) Projektion der Struktur von BiB_3O_6 entlang $[001]$, mit der zugehörigen Schnittfläche der Repräsentationsfläche b'_{33} (vgl. Abb. 15) (Strukturdaten aus [47]).

Genau wie die thermische Ausdehnung, ist auch die Temperaturabhängigkeit des Polarisationsensors ausgeprägt anisotrop (Abb. 15), was sich in der Struktur von BiB_3O_6 widerspiegelt. BiB_3O_6 kristallisiert in einer schichtartigen Struktur, die durch abwechselnde Borat- und Bismutlagen parallel (001) aufgebaut ist (Abb. 14a). Innerhalb der (010) -Ebene sind die Koeffizienten b_{ij} positiv und die Extremalwerte orientieren sich u.a. an der Ausrichtung der $[\text{BO}_3]$ -Dreiecke. Innerhalb der Ebene senkrecht \vec{e}_3^0 treten ebenfalls zwei Extremalwerte auf, d.h. der maximale positive, wie auch der maximale negative Wert (Abb. 14b). Diese Extremalwerte orientieren sich u.a. an der Ausrichtung der $[\text{BO}_3]$ -Tetraeder und der des einsamen Elektronenpaares des Bi^{3+} .

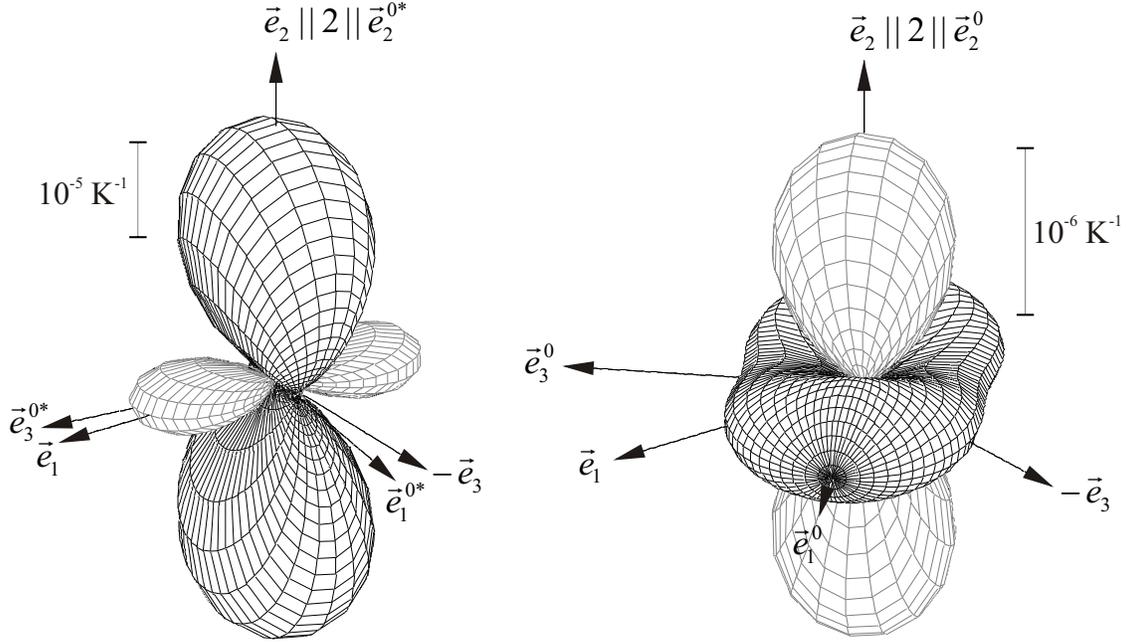


Abbildung 15: Vergleich der Repräsentationsflächen der thermischen Ausdehnung (links) [39] und des temperaturabhängigen Polarisationsensors (rechts) von BiB_3O_6 . Positive Werte sind in schwarz, negative Werte in grau dargestellt. Das kristallphysikalische System $\{\vec{e}_i\}$, wie das optische Hauptachsensystem $\{\vec{e}_i^0\}$ bzw. das Hauptachsensystem der thermischen Ausdehnung $\{\vec{e}_i^{0*}\}$ sind eingezeichnet.

Definition der Repräsentationsfläche des Tensors:

$$\alpha'_{33} = \beta_{3i}\beta_{3j}\alpha_{ij} \text{ mit dem Radiusvektor } \vec{r}' = \alpha'_{33}\vec{e}_3'$$

$$b_{33} = \beta_{3i}\beta_{3j}b_{ij} \text{ mit dem Radiusvektor } \vec{r} = b_{33}\vec{e}_3'$$

α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_{13}	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{13}
-28,1(5)	+53,7(5)	+8,5(5)	-5,5(5)	+1,8	-3,0	+1,8	-0,5
α_{11}^{0*}	α_{22}^{0*}	α_{33}^{0*}		b_{11}^0	b_{22}^0	b_{33}^0	
+9,3	+53,7	-28,9		+2,3(3)	-3,0(1)	+1,3(2)	
$\angle(\vec{e}_1, \vec{e}_1^{0*}) = 81,6^\circ$				$\angle(\vec{e}_1, \vec{e}_1^0) = 46,71^\circ (632,8 \text{ nm})$			

Tabelle 5: Angabe der Tensorkoeffizienten $[\alpha_{ij}]$ und $[b_{ij}]$ von BiB_3O_6 in $[10^{-6} \text{ K}^{-1}]$. Die Daten der thermischen Ausdehnung stammen aus [39]. Das optische Hauptachsensystem ist durch $\{\vec{e}_i^0\}$, das Hauptachsensystem der thermischen Ausdehnung durch $\{\vec{e}_i^{0*}\}$ gekennzeichnet. Zur Def. der Winkel und Transformationsgrößen vgl. auch Anhang 8.1.2.

Der direkte Zusammenhang zwischen thermischer Ausdehnung und der Temperaturabhängigkeit des Polarisationstensors ist in den temperaturabhängigen Gangunterschiedsänderungen verknüpft:

$$\begin{aligned}\frac{1}{L'_3} \frac{d\Gamma_1}{dT}(\psi, \rho) &= -\frac{1}{2} n_1^{*3} b_{11}^* + \alpha'_{33} (n_1^* - 1) \\ \frac{1}{L'_3} \frac{d\Gamma_2}{dT}(\psi, \rho) &= -\frac{1}{2} n_2^{*3} b_{22}^* + \alpha'_{33} (n_2^* - 1)\end{aligned}$$

wobei $\vec{k} \parallel \vec{e}'_3$. Zur Def. der Winkel und Transformationsgrößen vgl. Anhang 8.1.2.

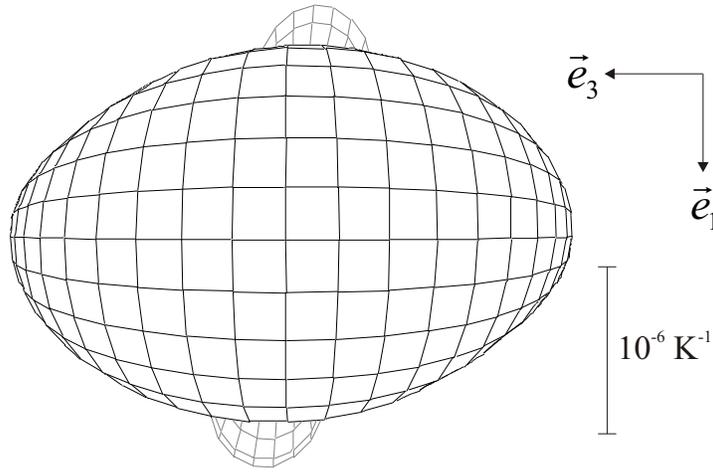


Abbildung 16: Repräsentationsfläche des temperaturabhängigen Gangunterschiedes $(1/L'_3) \cdot (d\Gamma_1/dT)(\psi, \rho)$ mit dem Radiusvektor $\vec{r} = (1/L'_3) \cdot (d\Gamma_1/dT)\vec{e}'_3$ für BiB_3O_6 , in Blickrichtung entlang der zweizähligen Achse. Positive Werte sind in schwarz, negative Werte in grau dargestellt.

Die temperaturabhängigen Gangunterschiedsänderungen verhalten sich ebenfalls extrem anisotrop. Eine Analyse zeigt, daß die symmetriefixierten Maxima der temperaturabhängigen Gangunterschiede entlang der Einstrahlungsrichtung parallel der polaren zweizähligen Achse zu finden sind. Daneben existieren nichtsymmetriefixierte Minimas, vgl. Tab. 6.

$\psi \cdot \pi/180$	$\rho \cdot \pi/180$	$L_3'^{-1}(d\Gamma_1/dT)$	$\psi \cdot \pi/180$	$\rho \cdot \pi/180$	$L_3'^{-1}(d\Gamma_2/dT)$
90	90	+36,5	90	90	+47,7
→ 0	80	-14,0	→ 0	74	-27,0
→ 180	100	-14,0	→ 180	106	-27,0

Tabelle 6: Maxima und Minima der temperaturabhängigen Gangunterschiedsänderungen. Einheiten in $[10^{-6} \text{ K}^{-1}]$.

Aufgrund der monoklinen Symmetrie ist die Lage des Hauptbrechwertes n_2^0 entlang der 2-zähligen Achse fixiert. Die Orientierung der Hauptbrechwerte in der dazu senkrechten Ebene ist allerdings an keine Symmetriebedingungen gebunden. Der Parameter mit dem Winkel φ bezeichnet, kann sowohl temperatur-, als auch wellenlängenabhängig sein und gibt die Orientierung der Hauptbrechwerte innerhalb eines Bezugssystem an (Abb. 17). Eine temperaturbedingte Änderung der Auslöschungsschiefe an einer (010)-orientierten Platte (Drehung der Indikatrix um die 2-zählige Achse) konnte (neben der Scherdeformation) weder unter einem Heiz-/Kühlpolarisationsmikroskop zwischen 150-300 K, noch mittels Faradayzelle in Kombination mit gekreuzten Polarisatoren zwischen 100-300 K festgestellt werden ($|\Delta\phi| \leq 1^\circ$). Eine wellenabhängige Lagendispersion besteht [40]. Die relativ große Doppelbrechung erlaubt bei BiB_3O_6 sowohl für Typ I als auch für Typ II eine Phasenanpassung für SHG über einen großen Wellenbereich. Der Transmissionsbereich erstreckt sich dabei von 286 nm (50%ige Transmission) bis deutlich über $2,5 \mu\text{m}$ [42]. Die Auswirkung der temperaturabhängigen Brechwertänderung auf die Phasenanpassung für die Erzeugung der zweiten Harmonischen ist am Übergang der Hobden Klasse 2 auf 6 (Typ I) bzw. 6 auf 7 (Typ II) am größten (Abb. 18).

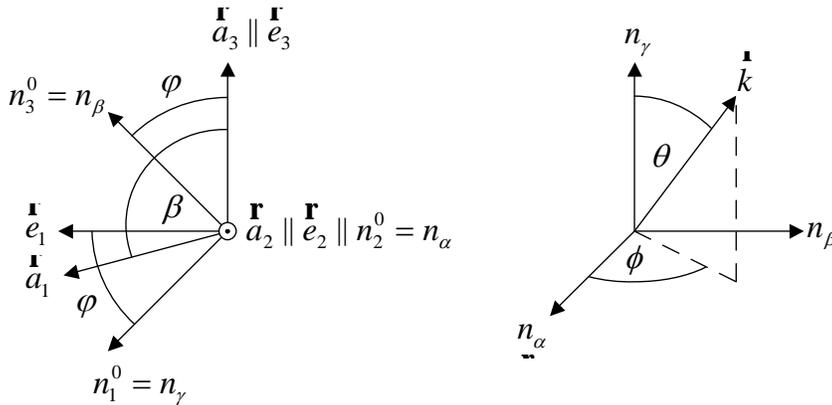


Abbildung 17: Definition des Winkels φ (links). Aufgrund der monoklinen Symmetrie liegen \vec{a}_1 , \vec{a}_3 , n_1^0 und n_3^0 in einer Ebene senkrecht zur 2-zähligen Achse \vec{a}_2 . Der Winkel φ ist identisch dem Winkel zwischen \vec{a}_1^* ($\parallel \vec{e}_1$) und n_1^0 und gibt die Verdrehung der Hauptachsen der Brechwerte gegenüber dem kristallphysikalischen System an. Definition des Winkels ϕ und des Winkels θ bezüglich der Hauptbrechwerte (rechts).

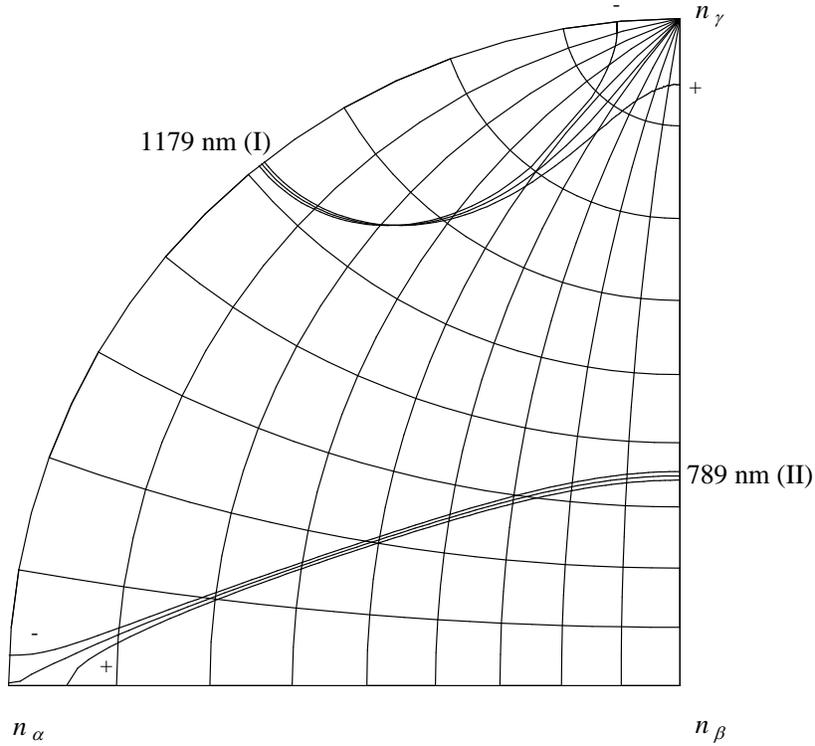


Abbildung 18: Stereographische Projektion von phasenangepaßten Richtungen für SHG (Typ I und II). Phasen Anpassungskurven für BiB_3O_6 bei Raumtemperatur (293 K) sowie der Verlauf 100 K unterhalb (-), wie 100 K oberhalb (+) Raumtemperatur. Die jeweilige Wellenlänge und der Typ (I oder II) ist am Rand angegeben. Die zugehörigen Hobden-Klassen sind für $\lambda = 1179$ nm 100 K unterhalb Raumtemperatur (-): 2, 100 K oberhalb Raumtemperatur (+): 6. Die zugehörigen Hobden-Klassen sind für $\lambda = 789$ nm 100 K unterhalb Raumtemperatur (-): 6, 100 K oberhalb Raumtemperatur (+): 7 [45]. Die Phasen Anpassungskurven bei Raumtemperatur sind die Übergangsgrenzen zwischen den jeweiligen Hobdenklassen.

Die aufgeführten Daten der Brechwerte ($T_0 = 293$ K) sind [42] entnommen.

$$n_1^0 = \sqrt{3,6545 + \frac{0,0511}{\lambda^2 - 0,0371} - 0,0226\lambda^2 - 8,6 \cdot 10^{-6}[\text{K}^{-1}] \cdot (T - T_0)}$$

$$n_2^0 = \sqrt{3,0740 + \frac{0,0323}{\lambda^2 - 0,0316} - 0,01337\lambda^2 + 8,3 \cdot 10^{-6}[\text{K}^{-1}] \cdot (T - T_0)}$$

$$n_3^0 = \sqrt{3,1685 + \frac{0,0373}{\lambda^2 - 0,0346} - 0,01750\lambda^2 - 3,9 \cdot 10^{-6}[\text{K}^{-1}] \cdot (T - T_0)}$$

wobei die temperaturabhängige Brechwertänderung nur für die verwendete Laserwellenlänge $0,6328$ (μm) bekannt ist, sich aber vermuten läßt, daß sie für einen größeren Wellenlängenbereich gilt.

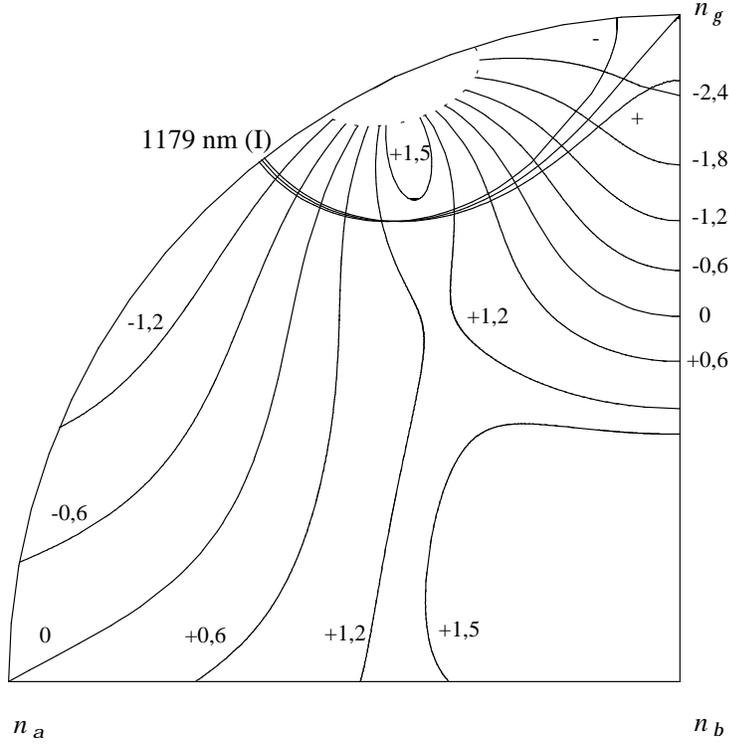


Abbildung 19: Stereographische Projektion von phasenangepaßten Richtungen für SHG (Typ I). Dargestellt ist der Verlauf von d_{eff} in [pm/V] bei BiB_3O_6 für die Wellenlänge $\lambda = 1079$ nm in stereographischer Projektion in Form von Isolinien. Für $\lambda = 1179$ nm ist ein ähnlicher Verlauf von d_{eff} zu erwarten. Darübergelegt sind die Phasenanpassungskurven für BiB_3O_6 bei Raumtemperatur (293 K) sowie der Verlauf 100 K unterhalb (-), wie 100 K oberhalb (+) Raumtemperatur für $\lambda = 1179$ nm (Typ I).

d_{eff} ist der wirksame Koeffizient des $[d_{ijk}^{SHG}]$ -Tensors..

Für Typ I (ss-f) mit $n_1^* > n_2^*$ ($\rightarrow n_1^* = n_s, n_2^* = n_f$) gilt: $d_{eff} = d_{211}^* = \gamma_{2i}\gamma_{1j}\gamma_{1k}d_{ijk}$.

Die aufgeführten Daten für d_{eff} [pm/V] bei 1079 nm bzgl. des optischen Hauptbrechwertsystems stammen aus [42].

$$\begin{aligned}
 d_{222}^0 &= \pm 2,60(7) & d_{211}^0 &= \pm 1,9(2) & d_{233}^0 &= \pm 2,9(3) & d_{231}^0 &= \pm 1,6(2) \\
 d_{112}^0 &= \pm 1,6(2) & d_{332}^0 &= \pm 3,5(3) & d_{312}^0 &= \pm 1,7(2) & d_{132}^0 &= \pm 1,7(2)
 \end{aligned}$$

Besonders interessant ist die nichtkritische Phasenanpassung für Typ I ($\phi = 90^\circ$). Hier ist die Phasenanpassungsrichtung mittels Temperaturveränderung stark beeinflussbar (unter der Voraussetzung, daß die temperaturabhängige Brechwertänderung im optischen wie im nahen Infrarotbereich nicht von $0,6328 \mu\text{m}$ verschieden ist). Dabei kann d_{eff} Werte annehmen, die in der Größenordnung vieler anderer Substanzen, welche bereits verwendet werden, liegen dürfte (Abb. 19). Substanzen, wie z.B. KTP (Kaliumtitanylphosphat KTiOPO_4) mit $d_{eff} \leq 2,7 \text{ pm/V}$, BBO (β -Bariumborat, $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$) mit $d_{eff} \leq 2,3 \text{ pm/V}$ oder Lithiumiodat (LiIO_3) mit d_{eff} zwischen 2 und 3 pm/V [48].

4.3 Kurzzusammenfassung

In diesem Kapitel sind zwei Meßmethoden eingesetzt. Mit der Absolutmethode, realisiert durch das modifizierte Jamin Interferometer, läßt sich die temperaturabhängige Brechwertänderung messen, während mit der Relativmethode, realisiert durch den rotierenden Analysator, der temperaturabhängige Verlauf der Doppelbrechung. Darüberhinaus sind die Meßergebnisse von zahlreichen Substanzen aus der Familie der Borate sowie die Auswirkung auf Phasenanpassungsrichtungen, diskutiert.

5 Piezoelektrik

5.1 Meßapparatur

Zur Erfassung der piezoelektrischen Konstanten bei Raumtemperatur kommt eine dynamische Druckzelle zum Einsatz (Abb. 20). Die vom Oszillator (Tektronix AFG 3022) erzeugte sinusförmige Wechselspannung wird an den Verstärker (PI E-660) weitergeleitet. Das Oszillatorsignal (betrieben bei 1 Hz) wird hier verstärkt und damit der Piezodruckgeber (PI P840.30) gespeist. Die vom Druckgeber erzeugte Kraft wird auf einen Piezodruckprüfer übertragen, mit dessen Hilfe die korrekte Funktionsweise des Piezodruckgebers überprüft werden kann. Der durch den piezoelektrischen Effekt entstandene Ladungsunterschied ΔQ wird durch einen Ladungsverstärker (Kistler 5011A) verstärkt. Das verstärkte Signal wird über eine BNC-Buchse in Form einer Spannung von ± 10 V und einem Strom von 0 mA bis 5 mA an eine Digital-Analog-Wandler-Karte (ADDA 12) in einen Computer zur weiteren Auswertung weitergeleitet. Die Digital-Analog-Wandlerkarte (ADDA 12) im Computer ist in der Lage 32768 Meßwerte innerhalb von ca. drei Sekunden aufzunehmen. Von diesen 32768 Messungen wird jeweils der Maximalwert aufgenommen. Aus 10 Meßzyklen mit je einem Maximalwert wird ein Mittelwert gebildet.

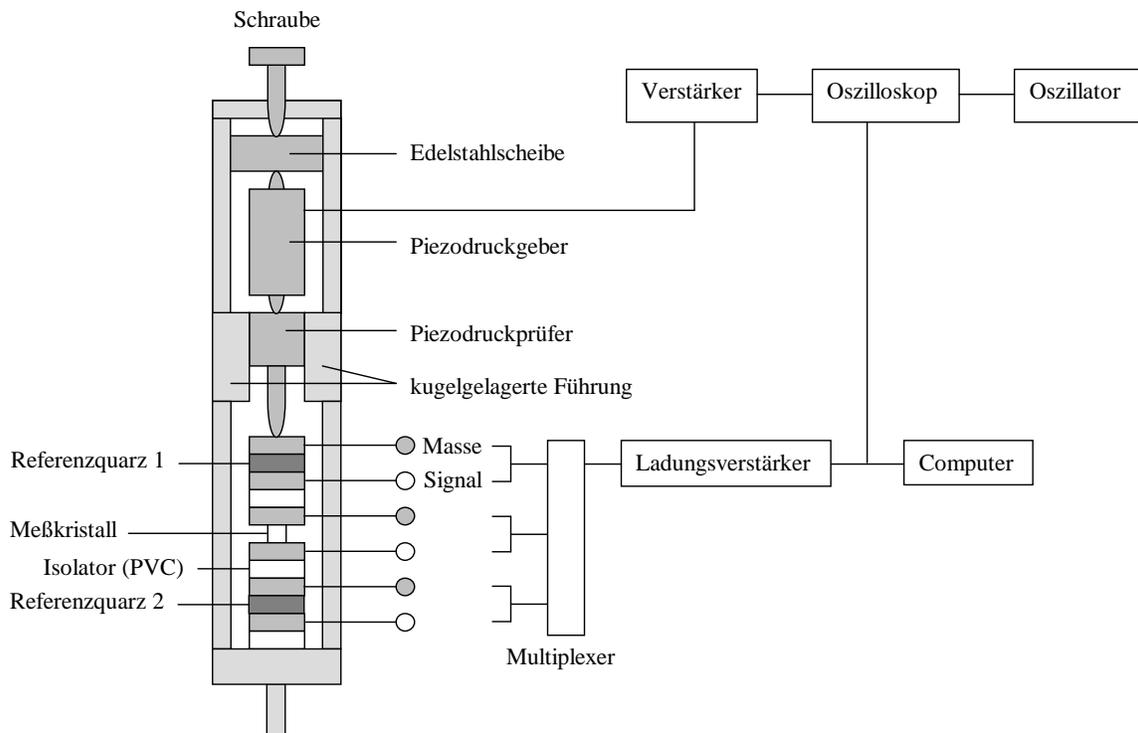


Abbildung 20: Sandwich-Anordnung der dynamischen Druckzelle zur Messung piezoelektrischer Konstanten.

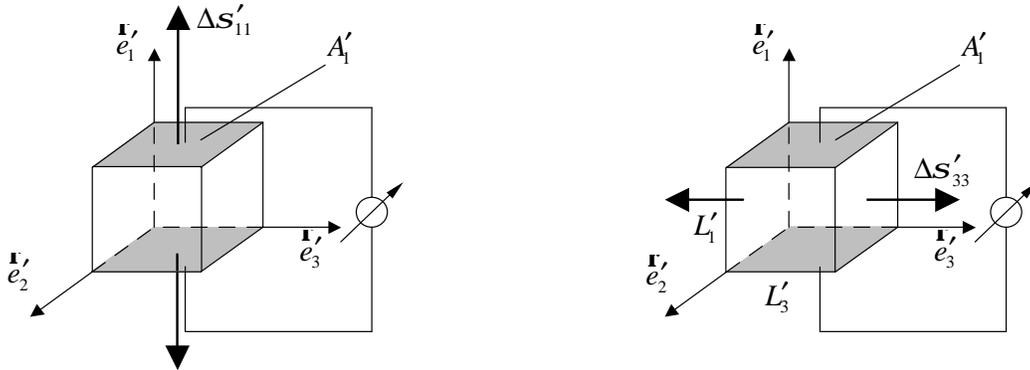


Abbildung 21: Anordnung einer longitudinalen Messung (links), Anordnung einer transversalen Messung (rechts).

5.1.1 Longitudinale Meßanordnung

Für eine longitudinale Messung werden die Ladungen auf den Flächen gemessen auf die die longitudinale mechanische Spannung wirkt (Abb. 21). Die jeweiligen Gleichungen sind im folgenden Beispiel zur longitudinalen Meßanordnung erläutert. Gewählt sei eine Änderung der Zugbelastung $\Delta\sigma'_{11}$ parallel \vec{e}'_1 , somit eine Messung der Ladung auf den Flächen senkrecht \vec{e}'_1 , bezeichnet mit A'_1 . Es gilt:

$$\Delta P'_1 = d'_{111} \Delta\sigma'_{11}$$

Die Polarisation ist als Ladung pro Fläche definiert ($\Delta P'_1 = \Delta Q / A'_1$) und die longitudinale mechanische Spannung ist als Kraft pro Fläche festgelegt ($\Delta\sigma'_{11} = \Delta F'_1 / A'_1$). Weiterhin bezeichnet F'_1 die Kraft entlang \vec{e}'_1 und A'_1 die Fläche senkrecht zur jeweiligen Richtung. Aus

$$\Delta P'_1 = \frac{\Delta Q}{A'_1} = d'_{111} \frac{\Delta F'_1}{A'_1}$$

folgt unter der Verwendung des Kistler Ladungsverstärker die Beziehung:

$$\Delta Q = \Delta U \cdot m = d'_{111} \Delta F'_1$$

Nach d'_{111} aufgelöst, resultiert die Meßgleichung:

$$d'_{111} = \frac{\Delta U^{MK}}{\Delta U^{Qz}} \frac{m^{MK}}{m^{Qz}} d_{111}^{Qz} \quad (5.66)$$

Dabei setzt sich der Meßfaktor m des Ladungsverstärkers aus der Meßempfindlichkeit b und dem Skalierungsfaktor s zusammen. Für die genaue Definition von b und s wird auf das Handbuch des Kistler 5011 Ladungsverstärker verwiesen. Als Referenz wird α -Quarz [50] genommen, da die piezoelektrische Konstante $d_{111}^{Qz} = 2,31(1) \cdot 10^{-12}$ m/V sehr gut bekannt ist.

5.1.2 Transversale Meßanordnung

Für eine transversale Messung werden die Ladungen auf den Flächen senkrecht zur Belastung gemessen (Abb. 21). Analog zum longitudinalen Effekt ergibt sich:

$$\Delta P'_1 = d'_{133} \Delta \sigma'_{33}$$

bzw.

$$\Delta P'_1 = \frac{\Delta Q}{A'_1} = d'_{133} \frac{\Delta F'_3}{A'_3}$$

Es folgt:

$$\Delta Q = d'_{133} \frac{A'_1}{A'_3} \Delta F'_3$$

Da aber $A'_1 = L'_2 L'_3$ und $A'_3 = L'_1 L'_2$ ergibt sich die Meßgleichung

$$\Delta Q = d'_{133} \frac{L'_3}{L'_1} \Delta F'_3$$

bzw. unter der Verwendung des Kistler Ladungsverstärker

$$d'_{133} = \frac{\Delta U^{MK}}{\Delta U^{Qz}} \frac{m^{MK}}{m^{Qz}} \frac{L'_1}{L'_3} d_{111}^{Qz} \quad (5.67)$$

Im Gegensatz zu der longitudinalen Meßanordnung fließt hier die Dimension des Präparates mit ein.

Die besondere Stärke der dynamischen Druckzelle ist im Gegensatz zu optischen Interferenzmeßmethoden (vgl. Kap. 6.1), daß die piezoelektrischen Tensorkomponenten von den elektrooptischen Tensorkomponenten entkoppelt bestimmt werden können. Im allgemeinen Fall (PSG 1) genügt es, sich auf vier speziell orientierte Präparate zu beschränken [3]: dem Hauptschnitt (Kanten parallel des kristallphysikalischen Systems) und drei der sogenannten 45°-Schnitte (jeweils Drehung um 45° um eine der drei kristallphysikalischen Achsen). Um mit diesen vier Präparaten alle unabhängigen Tensorkomponenten bestimmen zu können, ist es notwendig in longitudinaler und transversaler Messanordnung die piezoelektrischen Konstanten messen zu können. In Tab. 8 sind die wirksamen Anteile des $[d_{ijk}]$ -Tensors bei gegebener Präparateorientierung für die longitudinale und transversale Meßanordnung im allgemeinen Fall (PSG 1) aufgeführt.

Genau wie bei Lindner [52] bereits gezeigt, ergeben sich Probleme bei der Druckübertragung in der Sandwichanordnung. Insbesondere die Realisierung homogener Druckverteilung bei der transversalen Meßanordnung ist im Gegensatz zur longitudinalen Meßanordnung schwieriger. Die Übertragung scheint nicht durchgehend homogen zu sein. Sie nimmt innerhalb der Sandwichanordnung von oben nach unten ab. Die Ursache könnte in

den Komponenten der Sandwichanordnung liegen. Die Elektroden sowie Isolatorplatten sind bis auf $\pm 3 \mu\text{m}$ genau planparallel geschliffen. Allerdings summieren sich diese Ungenauigkeiten aufgrund der Anzahl der Elemente innerhalb der Sandwichanordnung, wobei im unteren Teil der Sandwichanordnung der Druck, u.a. durch Auftreten von Scherkräften, nicht mehr uniaxial übertragen wird. Um das Problem einer nicht uniaxialen Druckübertragung zu vermeiden, empfiehlt es sich neben dem Prinzip der Sandwichanordnung zuerst nur den Meßkristall ohne die Referenzquarze zu vermessen und anschließend beide Referenzquarze, jeweils einzeln (um hieraus einen Mittelwert für die Referenz zu bilden) ohne Meßkristall, um so die Komponenten in der Meßanordnung zu reduzieren.

In Tab. 7 ist der Zusammenhang zwischen der Kristallsymmetrie und Anzahl der symmetriebedingten unabhängigen Komponenten des piezoelektrischen Tensors d_{ijk} dargestellt.

PSG	Komp.	PSG	Komp.
1	18	4mm	3
m	10	$\bar{4}2\text{m}$	2
2	8	422	1
mm2	5	6	4
222	3	$\bar{6}$	2
3	6	6mm	3
32	2	622	1
3m	4	$\bar{6}2\text{m}$	1
4	4	$\bar{4}3\text{m}$	1
$\bar{4}$	4	23	1
		432	0

Tabelle 7: Der piezoelektrische Effekt und die Kristallsymmetrie [4].

Schnitt	$\sigma \parallel$	$P \parallel$	Meßgleichung
$[100]^e \times [001]^e \times [010]^e$	$[100]^e$ $[010]^e$ $[001]^e$ $[100]^e$ $[100]^e$ $[010]^e$ $[010]^e$ $[001]^e$ $[001]^e$	$[100]^e$ $[010]^e$ $[001]^e$ $[010]^e$ $[001]^e$ $[100]^e$ $[001]^e$ $[100]^e$ $[010]^e$	d_{111}^I d_{222}^I d_{333}^I d_{211}^I d_{311}^I d_{122}^I d_{322}^I d_{133}^I d_{233}^I
$[101]^e \times [10\bar{1}]^e \times [010]^e$	$[101]^e$ $[10\bar{1}]^e$ $[10\bar{1}]^e$ $[101]^e$ $[010]^e$ $[010]^e$ $[101]^e$ $[10\bar{1}]^e$	$[101]^e$ $[10\bar{1}]^e$ $[101]^e$ $[10\bar{1}]^e$ $[101]^e$ $[10\bar{1}]^e$ $[010]^e$ $[010]^e$	$d_{333}^{\text{II}} = \sqrt{2}/4 \cdot (d_{111} + 2d_{113} + d_{133} + d_{311} + 2d_{331} + d_{333})$ $d_{111}^{\text{II}} = \sqrt{2}/4 \cdot (d_{111} - 2d_{113} + d_{133} - d_{311} + 2d_{331} - d_{333})$ $d_{311}^{\text{II}} = \sqrt{2}/4 \cdot (d_{111} - 2d_{113} + d_{133} + d_{311} - 2d_{331} + d_{333})$ $d_{133}^{\text{II}} = \sqrt{2}/4 \cdot (d_{111} + 2d_{113} - d_{133} + d_{311} - 2d_{331} - d_{333})$ $d_{322}^{\text{II}} = \sqrt{2}/2 \cdot (d_{122} + d_{322})$ $d_{122}^{\text{II}} = \sqrt{2}/2 \cdot (d_{122} - d_{322})$ $d_{233}^{\text{II}} = (d_{211} + 2d_{213} + d_{233})/2$ $d_{211}^{\text{II}} = (d_{211} - 2d_{213} + d_{233})/2$
$[110]^e \times [001]^e \times [\bar{1}10]^e$	$[110]^e$ $[\bar{1}10]^e$ $[\bar{1}10]^e$ $[110]^e$ $[001]^e$ $[001]^e$ $[110]^e$ $[\bar{1}10]^e$	$[110]^e$ $[\bar{1}10]^e$ $[110]^e$ $[\bar{1}10]^e$ $[110]^e$ $[\bar{1}10]^e$ $[001]^e$ $[001]^e$	$d_{111}^{\text{III}} = \sqrt{2}/4 \cdot (d_{111} + 2d_{112} + d_{122} + d_{211} + 2d_{221} + d_{222})$ $d_{222}^{\text{III}} = \sqrt{2}/4 \cdot (-d_{111} + 2d_{112} - d_{122} + d_{211} - 2d_{221} + d_{222})$ $d_{122}^{\text{III}} = \sqrt{2}/4 \cdot (d_{111} - 2d_{112} + d_{122} + d_{211} - 2d_{221} + d_{222})$ $d_{211}^{\text{III}} = \sqrt{2}/4 \cdot (-d_{111} - 2d_{112} - d_{122} + d_{211} + 2d_{221} + d_{222})$ $d_{133}^{\text{III}} = \sqrt{2}/2 \cdot (d_{233} + d_{133})$ $d_{233}^{\text{III}} = \sqrt{2}/2 \cdot (d_{233} - d_{133})$ $d_{311}^{\text{III}} = (d_{311} + 2d_{312} + d_{322})/2$ $d_{322}^{\text{III}} = (d_{311} - 2d_{312} + d_{322})/2$
$[100]^e \times [011]^e \times [0\bar{1}1]^e$	$[011]^e$ $[0\bar{1}1]^e$ $[0\bar{1}1]^e$ $[011]^e$ $[100]^e$ $[100]^e$ $[011]^e$ $[0\bar{1}1]^e$	$[011]^e$ $[0\bar{1}1]^e$ $[011]^e$ $[0\bar{1}1]^e$ $[011]^e$ $[0\bar{1}1]^e$ $[100]^e$ $[100]^e$	$d_{222}^{\text{IV}} = \sqrt{2}/4 \cdot (d_{222} + 2d_{223} + d_{233} + d_{322} + 2d_{332} + d_{333})$ $d_{333}^{\text{IV}} = \sqrt{2}/4 \cdot (-d_{222} + 2d_{223} - d_{233} + d_{322} - 2d_{332} + d_{333})$ $d_{233}^{\text{IV}} = \sqrt{2}/4 \cdot (d_{222} - 2d_{223} + d_{233} + d_{322} - 2d_{332} + d_{333})$ $d_{322}^{\text{IV}} = \sqrt{2}/4 \cdot (-d_{222} - 2d_{223} - d_{233} + d_{322} + 2d_{332} + d_{333})$ $d_{211}^{\text{IV}} = \sqrt{2}/2 \cdot (d_{311} + d_{211})$ $d_{311}^{\text{IV}} = \sqrt{2}/2 \cdot (d_{311} - d_{211})$ $d_{122}^{\text{IV}} = (d_{122} + 2d_{123} + d_{133})/2$ $d_{133}^{\text{IV}} = (d_{122} - 2d_{123} + d_{133})/2$

Tabelle 8: Die wirksamen Anteile des $[d_{ijk}]$ -Tensors bei gegebener Präparateorientierung für die longitudinale und transversale Meßanordnung in der PSG 1. Die Indizes (I, II, III, IV) dienen zur Unterscheidung der Gleichungen.

5.2 Meßparameter und -ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die Meßergebnisse piezoelektrischer Konstanten, gewonnen mit der dynamischen Druckzelle bei Raumtemperatur vorgestellt, d.h. sowohl Testmessungen der Substanzen

- Natriumbromat, -chlorat: NaBrO_3 , NaClO_3 (PSG 23)
- Kaliumdihydrogenphosphat: KH_2PO_4 (KDP) (PSG 42m)

als auch Messungen der Substanzen

- vom Natriumlithiumsulfat-Hexahydrat-Typ: $\text{Na}_3\text{Li}(X\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $X=(\text{Mo}, \text{Cr}, \text{S}, \text{Se})$ (PSG 3m)
- Lithiumsulfat-Monohydrat und das isotype Lithiumselenat-Monohydrat: $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PSG 2)
- Bismuttriborat: BiB_3O_6 (BiBO) (PSG 2)
- Sarcosiniumtetrat: $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_2^+ \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6^-$ (PSG 1)

Untersuchungen von ZnO-Kristallen (Wurzitstruktur, PSG 6mm) bei Raumtemperatur zeigten, daß die Leitfähigkeit dieses Halbleiters die Bestimmung der piezoelektrischen Konstanten verhinderte. Daher wird auf diese Substanz nicht näher eingegangen. In den Literaturdaten [62] bis [66] finden sich keine Angaben, mit welchen Meßverfahren die Tensorkomponenten bestimmt wurden, oder wie die Leitfähigkeit von ZnO berücksichtigt wurde. Insbesondere die Theorie der Berry-Phasen (PB) bzgl. der Modellierung des piezoelektrischen Effekts in ZnO gilt nur in nichtleitenden Kristallen (vgl. Kap. 3.1.3 und [18]).

Alle gemessenen piezoelektrischen Konstanten sind in den Einheiten [pm/V] angegeben. Eine Liste aller piezoelektrischen Einzelmessungen der im folgenden vorgestellten Substanzen befindet sich im Anhang (vgl. Kap. 8.5). Sämtliche Richtungsangaben beziehen sich soweit nicht anders erwähnt auf das in der üblichen Weise definierte kartesische Bezugssystem (IRE-Standard) [49]. Der angegebene Tensor des jeweiligen Kristalls bezieht sich ebenfalls auf das kristallphysikalische System.

5.2.1 Probenpräparation

Die Präparate aus den jeweiligen Kristallen wurden auf die für die Messung benötigten Dimensionen ($> 0,4 \text{ cm} \times 0,4 \text{ cm} \times 0,4 \text{ cm}$ bzw. $< 1,2 \text{ cm} \times 1,2 \text{ cm} \times 1,2 \text{ cm}$) zurechtgeschliffen. Eine Liste der Maße der verwendeten Quader-Präparate befindet sich im Anhang (vgl. Kap. 8.3). Die Dicke der Platten für longitudinale Messungen betragen zwischen 1 und 3 mm.

5.2.2 Testmessungen

Als Testsubstanzen wurden Präparate von Natriumbromat und -chlorat (NaBrO_3 , NaClO_3) sowie von Kaliumdihydrogenphosphat (KH_2PO_4 , KDP) herangezogen.

Die Substanzen NaBrO_3 , NaClO_3 sind kubisch und kristallisieren in der PSG 23. In dieser PSG existiert symmetriebedingt nur eine unabhängige Komponente, aber 6 von Null verschiedene Komponenten $\underline{d}_{123} = d_{231} = d_{312} = d_{132} = d_{213} = d_{321}$ des piezoelektrischen Tensors d_{ijk} .

Die Substanz KH_2PO_4 kristallisiert bei Raumtemperatur in der PSG $\bar{4}2m$. In der PSG $\bar{4}2m$ existieren symmetriebedingt 2 unabhängige, 6 von Null verschiedene Komponenten $\underline{d}_{123} = d_{132} = d_{213} = d_{231}$ und $\underline{d}_{312} = d_{321}$ des piezoelektrischen Tensors d_{ijk} .

Von der Substanz NaBrO_3 stand ein etwa 3 mm dicker $(111)^e$ -Kristallschnitt zur Verfügung. In der PSG 23 liegt der Maximalwert $d'_{333} = (2/\sqrt{3})d_{123}$ des longitudinalen piezoelektrischen Effekts in $[111]^e$ -Richtung.

Von der Substanz NaClO_3 bzw. KH_2PO_4 stand jeweils ein $[110]^e \times [\bar{1}10]^e \times [001]^e$ -Präparat zur Verfügung, welches mit Hilfe der transversalen Anordnung vermessen wurde:

Präparat	$\sigma \parallel$	$P \parallel$	NaBrO_3	KH_2PO_4
$[110]^e \times [\bar{1}10]^e \times [001]^e$	$[110]$	$[001]$	$d'_{311}^{\text{III}} = d_{123}$	$d'_{311}^{\text{III}} = d_{312}$
	$[\bar{1}10]$	$[001]$	$d'_{322}^{\text{II}} = d_{123}$	$d'_{322}^{\text{II}} = d_{312}$

Eine Zusammenfassung der Testmessungen im Vergleich mit Literaturdaten zeigt Tab. 9.

Substanz	d_{ijk}	Meßwert	Literaturwert			
NaBrO_3	d_{123}	1,02(2)	1,21(2) [50]	1,19(5) [54]		
NaClO_3	d_{123}	0,66(4)	0,81(2) [50]	0,73(3) [54]		
KH_2PO_4	d_{312}	10,0(4)	10,3(2) [50]	10,3(4) [54]	10,5(1) [52]	11,9(1) [53]

Tabelle 9: Piezoelektrische Koeffizienten in [pm/V].

Die gemessene Konstante d_{123} von NaBrO_3 weicht um 14% im Vergleich zu den Literaturdaten [50] und [54] ab. Ein Grund hierfür könnte darin liegen, daß die Probe die für die Meßzelle ideale Ausmaße überschritt. Die gemessene Konstante d_{123} von NaClO_3 weicht um 9% zu dem Wert von Heibach [54] ab. NaClO_3 ist im Gegensatz zu NaBrO_3 hygroskopisch. Problematisch erweist sich bei Messungen hygroskopischer Substanzen die Trocknung der Meßzelle, so daß Meßwerte aufgrund der Leitfähigkeit bei höherer Luftfeuchtigkeit geringer ausfallen. Die Konstante d_{312} von KH_2PO_4 stimmt innerhalb der Fehler gut mit den Literaturdaten [50], [54], [52] überein. Die Abweichung beträgt weniger als 4%. Präparate einachsiger Kristalle lassen sich im Gegensatz zu Präparaten kubischer oder zweiachsiger Kristalle entlang $[001]^e$ exakt mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops orientieren. Eine Fehlorientierung eines $[110]^e \times [\bar{1}10]^e \times [001]^e$ -Präparat um $[001]^e$, d.h. eine Abweichung des sogenannten 45°-Schnittes um $\pm\Delta\alpha$, hat einen Fehler von $\Delta d_{312} = \pm(\cos(2\Delta\alpha) - 1)d_{312}$ zur Folge. Somit bewirkt eine Fehlorientierung von $\Delta\alpha = \pm 5^\circ$ einen Fehler von unter $\pm 2\%$ in der Tensorkomponente d_{312} . Eine wesentliche

Fehlerquelle ist die Qualität der Kristallproben. Der Einfluß von Faktoren, wie Baufehler, Verspannungen, Oberflächenbeschaffenheit (für den Ladungsabgriff), ... etc. der Proben lassen sich für die Messungen kaum abschätzen, sind aber nicht vernachlässigbar. Hinzu kommt, daß eine Probe bereits beim Einbau in die Sandwichordnung einer konstanten Zugbelastung ausgesetzt wird, was ebenfalls Einfluß auf eine Messung haben kann.

5.2.3 Isotype Verbindungen vom Typ: $\text{Na}_3\text{Li}(\text{XO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($X=\text{Mo}$, Cr , S , Se)

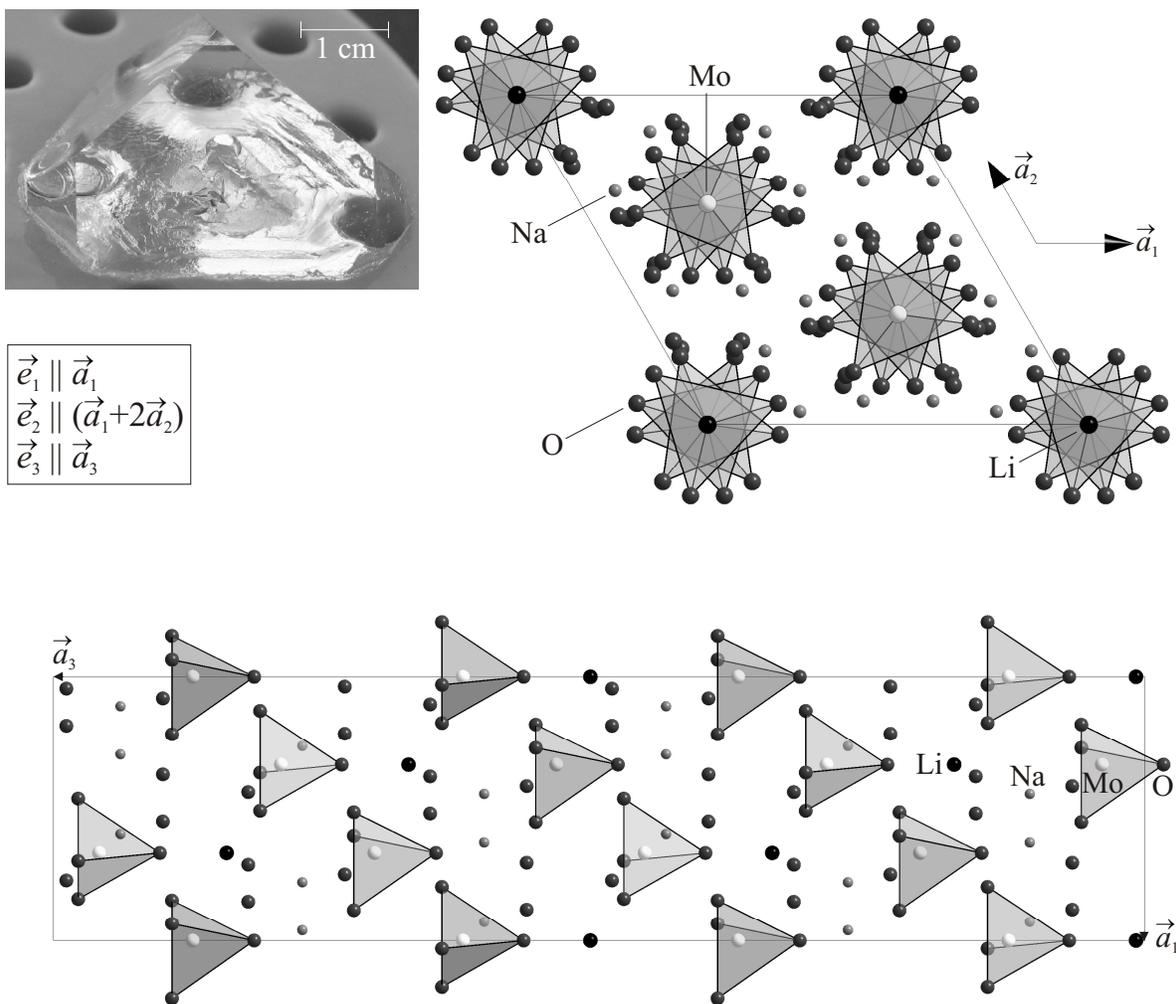


Abbildung 22: Ein von L. Bohatý gezüchteter und photographierter $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Einkristall (oben links) sowie die Projektion der Struktur des $\text{Na}_3\text{Li}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [75]. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht weggelassen.

	$a_1 = a_2$	a_3	$\alpha_1 = \alpha_2$	α_3
$X=\text{Mo}$ [75]	8,733(2) Å	31,170(5) Å	90°	120°
$X=\text{Cr}$ [76]	8,582 Å	30,829 Å	90°	120°
$X=\text{S}$ [77]	8,451 Å	30,280 Å	90°	120°
$X=\text{Se}$ [78]	8,6019(4) Å	30,839(1) Å	90°	120°

Tabelle 10: Metrik der isotypen Verbindungen vom Typ: $\text{Na}_3\text{Li}(\text{XO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($X=\text{Mo}, \text{Cr}, \text{S}, \text{Se}$) in der RG R3c.

Die Substanzen sind isotyp und kristallisieren in der RG R3c. Es wird der Frage nachgegangen, welche Auswirkung der Austausch einzelner Atome auf den piezoelektrischen Effekt hat. In der PSG 3m existieren symmetriebedingt 4 unabhängige, 11 von Null verschiedene Komponenten des piezoelektrischen Tensors d_{ijk} :

$$\begin{aligned} \underline{d_{311}} &= \underline{d_{322}} \\ \underline{d_{222}} &= -\underline{d_{211}} = -\underline{d_{112}} = -\underline{d_{121}} \\ \underline{d_{333}} \\ \underline{d_{113}} &= \underline{d_{131}} = \underline{d_{223}} = \underline{d_{232}} \end{aligned}$$

Eine Übersicht über die piezoelektrischen Koeffizienten der isotype Verbindungen vom Typ: $\text{Na}_3\text{Li}(\text{XO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($X=\text{Mo}, \text{Cr}, \text{S}, \text{Se}$) gibt die folgende Tabelle:

	$X=\text{Mo}$	$X=\text{Cr}$	$X=\text{S}$	$X=\text{Se}$
d_{311}	-0,8(1)	-1,6(2)	-0,7(1)	-0,8(1)
d_{222}	-2,6(1)	-2,9(1)	-3,1(6)	-1,9(2)
d_{333}	+6,0(1)	+6,0(2)	+3,7(1)	+3,1(1)
d_{113}	+0,4(3)	-0,1(4)	+0,1(1)	-0,6(3)

Tabelle 11: Piezoelektrische Koeffizienten der isotypen Verbindungen vom Typ: $\text{Na}_3\text{Li}(\text{XO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($X=\text{Mo}, \text{Cr}, \text{S}, \text{Se}$).

Der longitudinale piezoelektrische Effekt

Für die PSG 3m ist der longitudinale piezoelektrische Effekt entlang \vec{e}'_3 durch

$$d'_{333} = \cos^3 \rho d_{333} + \sin^2 \rho \cos \rho (d_{311} + 2d_{113}) + \sin^3 \rho (\sin^3 \psi - 3 \cos^2 \psi \sin \psi) d_{222}$$

gegeben (vgl. Kap. 8.1.2). Aus $\partial d'_{333} / \partial \psi = 0$ bzw. $\partial d'_{333} / \partial \rho = 0$ folgt das lineare Gleichungssystem:

$$3 \cos \psi \sin^3 \rho (3 \sin^2 \psi - \cos^2 \psi) d_{222} = 0 \quad (1)$$

$$\sin \rho \cos \rho \{ \cos \rho (3d_{333} + 2(d_{311} + 2d_{113})) + 3 \sin \rho (\sin^3 \psi - 3 \cos^2 \psi \sin \psi) d_{222} \} = 0 \quad (2)$$

Gleichung (1) ist für $\psi = \frac{k}{6}\pi$ ($k = 1, 3, 5, 7, 9, 11$) oder $\rho = 0, \pi$ erfüllt. Setzt man die möglichen Werte von ψ in Gleichung (2) ein, so ergibt sich für ρ die Bedingung:

$$\begin{aligned} \rho &= \arctan(+u) & \text{für } \psi &= \frac{k}{6}\pi \quad (k = 1, 5, 9) \\ \rho &= \arctan(-u) & \text{für } \psi &= \frac{k}{6}\pi \quad (k = 3, 7, 11) \\ u &:= \frac{3d_{333} + 2(d_{311} + 2d_{113})}{3d_{222}} \end{aligned}$$

Gleichung (2) ist für $\rho = 0, \pi$ ebenfalls erfüllt. Die möglichen Extremstellen (ψ, ρ) von d'_{333} lauten somit: $(\frac{1}{6}\pi, \arctan(u))$, $(\frac{5}{6}\pi, \arctan(u))$, $(\frac{9}{6}\pi, \arctan(u))$, $(\frac{3}{6}\pi, \arctan(-u))$, $(\frac{7}{6}\pi, \arctan(-u))$, $(\frac{11}{6}\pi, \arctan(-u))$, $(\bullet, 0)$ und (\bullet, π) . Zur genaueren Spezifikation der gefundenen möglichen Extremstellen wird die Hesse-Matrix in diesen Punkten betrachtet. Es folgt:

$$\begin{aligned} \left(\frac{k}{6}\pi, \arctan(u)\right)_{k=1,5,9} &= \begin{cases} \text{Maxima für } d_{222} < 0 \\ \text{Minima für } d_{222} > 0 \end{cases} \\ \left(\frac{k}{6}\pi, \arctan(-u)\right)_{k=3,7,11} &= \begin{cases} \text{Minima für } d_{222} < 0 \\ \text{Maxima für } d_{222} > 0 \end{cases} \\ (\bullet, 0) &= \begin{cases} \text{Minima für } 3d_{333} + 2(d_{311} + 2d_{113}) < 0 \\ \text{Maxima für } 3d_{333} + 2(d_{311} + 2d_{113}) > 0 \end{cases} \\ (\bullet, \pi) &= \begin{cases} \text{Maxima für } 3d_{333} + 2(d_{311} + 2d_{113}) < 0 \\ \text{Minima für } 3d_{333} + 2(d_{311} + 2d_{113}) > 0 \end{cases} \end{aligned}$$

Für $3d_{333} + 2(d_{311} + 2d_{113}) = 0$ sind $(\bullet, 0)$, (\bullet, π) weder Maxima noch Minima.

Die Repräsentationsfläche des longitudinalen Effektes $d'_{333} = \beta_{3i}\beta_{3j}\beta_{3k}d_{ijk}$ mit $\vec{r} = d'_{333}\vec{e}'_3$ ist in Abb. 23 für $X=\text{Mo}$ dargestellt. Eine Analyse der Tab. 11 zeigt, daß das Hauptmaximum des Longitudinaleffektes d'_{333} in dieser Natriumlithiumsulfatgruppe in [001]-Richtung liegt. Wie sich feststellen läßt, ist die Größe des Hauptmaximum, durch die Tensorkomponente d_{333} charakterisiert, für $X=\text{Se}$ kleiner als für $X=\text{S}$. Dagegen ist die Tensorkomponente d_{333} für $X=\text{Mo}$ und $X=\text{Cr}$ in etwa gleich groß, aber im Gegensatz zu $X=\text{S}$, Se deutlich größer. Um die Beobachtung des piezoelektrischen Verhaltens in Relation mit der Struktur dieser Natriumlithiumsulfatgruppe setzen zu können, müsste die Beweglichkeit einzelner Atome und die Verdrehung einzelner Baugruppen, wie der XO_3 -Tetraeder, unter Einflusses eines elektrischen Feldes näher analysiert werden (vgl. Kap. 3.1.2). Für die drei Nebenmaxima ergeben sich die Werte:

X	$\psi \cdot \pi/180$ ($k = 1, 5, 9$)	$\rho \cdot \pi/180$	d'_{333} [pm/V]
Mo	$30 \cdot k$	113	1,6
Cr	$30 \cdot k$	121	1,7
S	$30 \cdot k$	132	0,3
Se	$30 \cdot k$	137	0,5

Tabelle 12: Nebenmaxima des Longitudinaleffekts d'_{333} für die Natriumlithiumsulfatgruppe: $\text{Na}_3\text{Li}(\text{XO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $X=(\text{Mo}, \text{Cr}, \text{S}, \text{Se})$.

Der Wert der Nebenmaxima selber ist für $X=\text{S}, \text{Se}$ deutlich kleiner als für $X=\text{Mo}, \text{Cr}$, vgl. Tabelle 13.

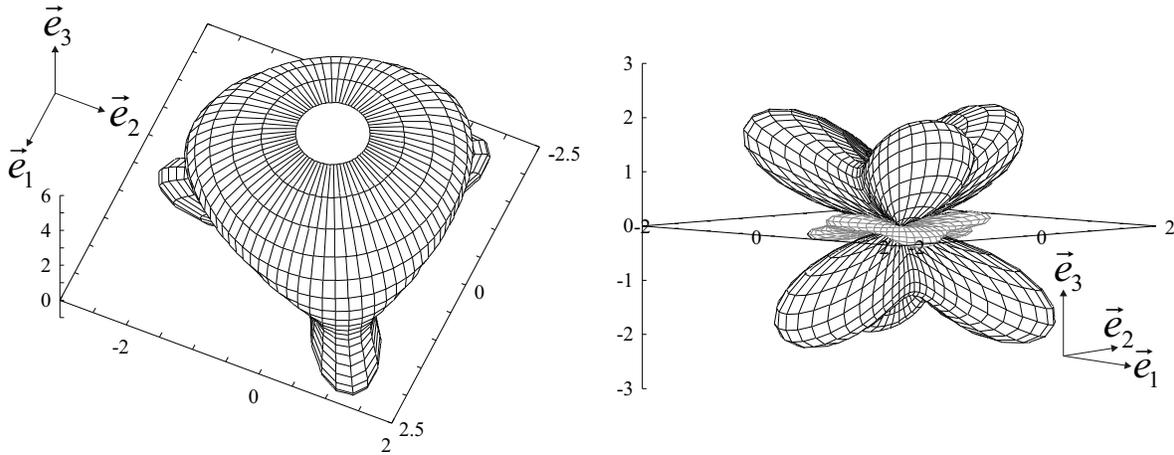


Abbildung 23: $\text{Na}_3\text{Li}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: longitudinaler Effekt $d'_{333} = \beta_{3i}\beta_{3j}\beta_{3k}d_{ijk}$ mit dem Radiusvektor $\vec{r} = d'_{333}\vec{e}'_3$ (links), transversaler Effekt $d'_{133} = \beta_{1i}\beta_{3j}\beta_{3k}d_{ijk}$ mit dem Radiusvektor $\vec{r} = d'_{133}\vec{e}'_3$ ($\vec{e}'_2 \perp \vec{e}'_3$ (vgl. Anhang)) (rechts).

Der Transversaleffekt

Eine numerische Analyse des Ausdrucks $d'_{133} = \gamma_{1i}\gamma_{3j}\gamma_{3k}d_{ijk}$ ergibt für die Maxima des transversalen piezoelektrischen Effektes in der Natriumlithiumsulfat-Gruppe:

	$\rho \cdot \pi/180$	$\psi \cdot \pi/180$ ($k = 0, 1, \dots, 5$)	$\varphi \cdot \pi/180$	d'_{333} [pm/V]
Mo	90	$60 \cdot k$	253 für $k = 0, 2, 4$ 107 für $k = 1, 3, 5$	2,7
Cr	90	$60 \cdot k$	241 für $k = 0, 2, 4$ 119 für $k = 1, 3, 5$	3,3
S	90	$60 \cdot k$	257 für $k = 0, 2, 4$ 103 für $k = 1, 3, 5$	3,2
Se	90	$60 \cdot k$	247 für $k = 0, 2, 4$ 113 für $k = 1, 3, 5$	2,1

Tabelle 13: Maxima des Transversaleffekts d'_{133} für die Natriumlithiumsulfatgruppe: $\text{Na}_3\text{Li}(\text{XO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $X=(\text{Mo}, \text{Cr}, \text{S}, \text{Se})$.

In Abb. 23 ist als Beispiel der transversale Effekt $d'_{133} = \beta_{1i}\beta_{3j}\beta_{3k}d_{ijk}$ mit dem Radiusvektor $\vec{r} = d'_{333}\vec{e}'_3$ ($\vec{e}'_2 \perp \vec{e}'_3$) als Repräsentationsfläche dargestellt.

Die isotypen Verbindungen: $\text{Na}_3\text{Li}(\text{XO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $X=(\text{Mo}, \text{Cr}, \text{S}, \text{Se})$ werden in technischer Hinsicht wahrscheinlich keine Anwendung finden, da diese Kristalle gegenüber äußeren Einflüssen empfindlich reagieren. Oberhalb von 40°C sind die Substanzen der Natriumlithiumsulfat-Gruppe chemisch instabil. Eine Verbindung mit $X=\text{W}$ existiert zwar, ist aber schon bei Raumtemperatur instabil und daher nicht vermessen. Hinzu kommt, daß diese Substanzen unter Vakuum Wasser verlieren. Ein Bedampfen einer Goldschicht für Longitudinalmessungen ist somit nicht möglich gewesen. Die Ladungen wurden direkt an den polierten Oberflächen abgegriffen. Für Transversalmessungen wurde Silberlack verwendet. Kristalle mit $X=\text{S}$ müssen z.T. unter Parafinöl gelagert werden, da sie hygroskopisch sind. Dagegen sind Kristalle der isotypen Reihe $X=\text{Mo}, \text{Cr}$ kaum bzw. $X=\text{Se}$ überhaupt nicht hygroskopisch. Die Substanz $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ist giftig und ist daher bei der Präparation mit Sorgfalt zu behandeln.

5.2.4 Die isotypen Verbindungen: $\text{Li}_2\text{XO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$)

Lithiumsulfat-Monohydrat: $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Der lineare piezoelektrische Tensor $[d_{ijk}]$ von Lithiumsulfat-Monohydrat wurde von Spitzer [55] bereits 1937 vermessen. Die Tensorcomponenten d_{ijk} wurden seitdem wiederholt gemessen, jedoch zeigen die Ergebnisse nur teilweise eine befriedigende Übereinstimmung, was eine Neubestimmung der Komponenten motiviert.

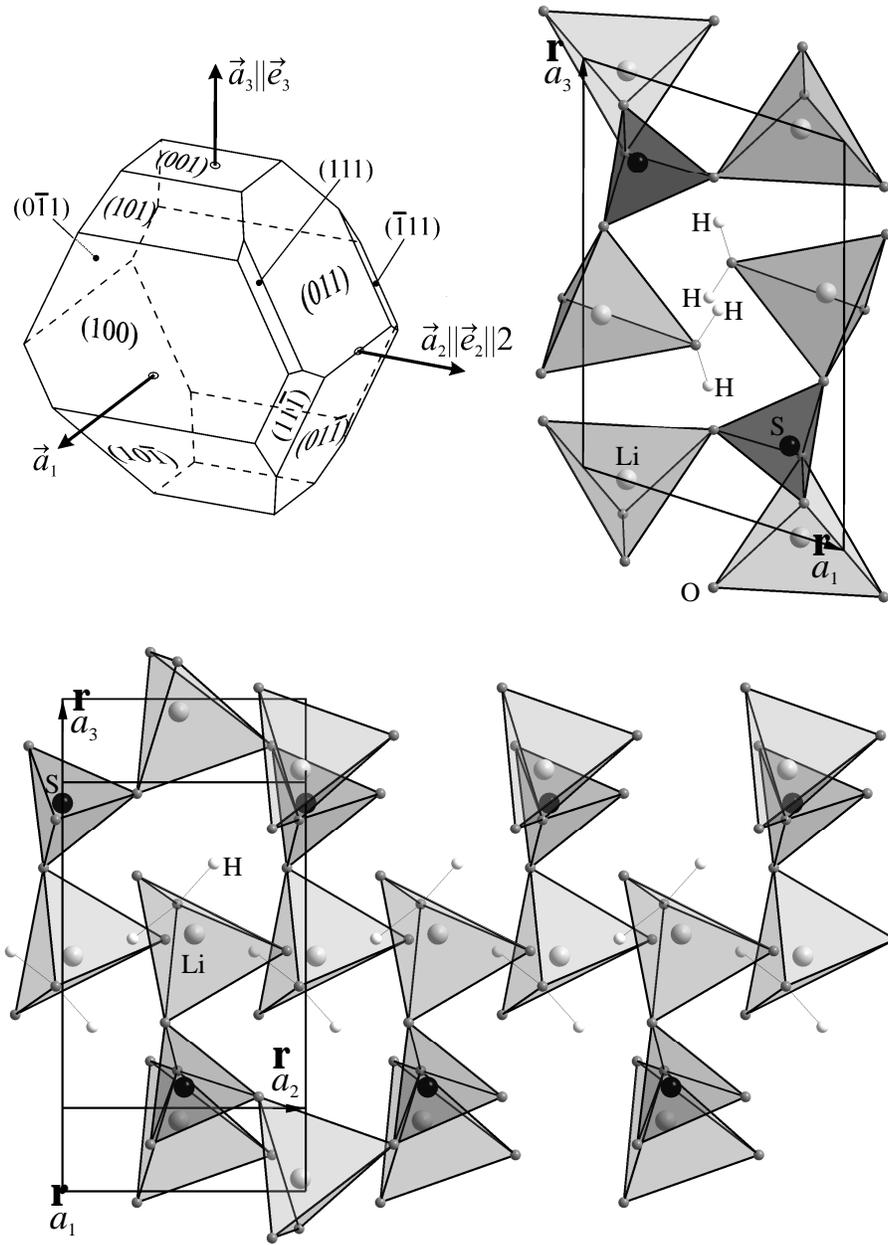


Abbildung 24: Typische Morphologie und Projektion der Struktur des Lithiumsulfat-Monohydrat ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [69], [72].

Lithiumsulfat-Monohydrat ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1$ mit der Metrik $a_1 = 5,4537(2) \text{ \AA}$, $a_2 = 4,8570(2) \text{ \AA}$, $a_3 = 8,1734(2) \text{ \AA}$, $\alpha_2 = 107,22(2)^\circ$ [68]. Der Kristall, seine polare Kristallklasse 2 und seine Morphologie sind seit gut 100 Jahren bekannt [67]. Die Morphologie wird durch die Formen $\{100\}$, $\{011\}$, $\{101\}$ und $\{001\}$ beherrscht. Die Grundbausteine der Kristallstruktur sind polare $[\text{LiO}_4]$ und $[\text{LiO}_3(\text{H}_2\text{O})]$ -Gruppen sowie $[\text{SO}_4]$ -Tetraeder, welche alle über Ecken dreidimensional verknüpft sind. Entlang der zweizähligen Achse bilden die Grundbausteine einen Ring aus je 8 Baueinheiten.

In der Punktsymmetriegruppe 2 existieren symmetriebedingt 8 unabhängige Komponenten, 13 von Null verschiedene Komponenten des piezoelektrischen Tensors d_{ijk} :

$$\begin{array}{ll} \underline{d_{211}} & \underline{d_{123}} = d_{132} \\ \underline{d_{222}} & \underline{d_{312}} = d_{321} \\ \underline{d_{233}} & \underline{d_{323}} = d_{332} \\ \underline{d_{213}} = d_{231} & \underline{d_{112}} = d_{121} \end{array}$$

Für die piezoelektrischen Koeffizienten von $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ergibt die Mittelung:

Koeffizient	eigene Meßwerte	Bechmann [56]	Heibach [54]	Spitzer [55]
d_{222}	+15,8(5)	+16,3	+13,9(8)	+16,2
d_{211}	-3,3(2)	-3,6	-2,4(1)	≈ 0
d_{233}	+1,7(1)	+1,7	+1,2(1)	-1,3
d_{123}	+1,2(2)	+0,4	+0,4(1)	-0,5
d_{112}	-2,4(2)	-1,0	-1,3(2)	-1,3
d_{213}	-2,2(1)	-2,5	-1,7(1)	+3,3
d_{323}	-2,0(6)	-1,1	-0,97(9)	-2,0
d_{312}	-1,4(1)	-2,1	-0,4(1)	+1,9

Der Vergleich mit den Literaturdaten gibt eine Übereinstimmung der piezoelektrischen Konstanten d_{222} , d_{211} , d_{233} , d_{213} und eine bedingte Übereinstimmung von d_{323} und d_{312} mit den Messungen von Bechmann [56]. Bei den Werten d_{123} und d_{112} lassen sich keine Übereinstimmungen feststellen.

Lithiumselenat-Monohydrat: $\text{Li}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Lithiumselenat-Monohydrat ($\text{Li}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) kristallisiert isotyp dem Lithiumsulfat-Monohydrat mit der Metrik $a_1 = 5,5878(5) \text{ \AA}$, $a_2 = 5,0325(5) \text{ \AA}$, $a_3 = 8,4591(5) \text{ \AA}$, $\alpha_2 = 107,66(1)^\circ$ [69]. Es wird der Frage nachgegangen, welche Auswirkung der Austausch von $\text{S} \leftrightarrow \text{Se}$ auf den piezoelektrischen Effekt hat.

Koeffizient	Li ₂ SeO ₄ ·H ₂ O	Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O
d_{222}	+13,3(9)	+15,8(5)
d_{211}	-3,6(2)	-3,3(2)
d_{233}	+0,8(2)	+1,7(1)
d_{123}	-1,5(1)	-1,2(2)
d_{112}	-0,4(1)	-2,4(2)
d_{213}	-2,8(2)	-2,2(1)
d_{323}	-2,4(2)	-2,0(6)
d_{312}	-1,0(1)	-1,4(1)

Tabelle 14: Die piezoelektrischen Konstanten der isotypen Verbindungen: Li₂XO₄·H₂O (X=S, Se) im Vergleich.

Ein Vergleich der piezoelektrischen Konstanten in Tab. 14 zeigt, daß der longitudinale piezoelektrische Effekt entlang der polaren Achse, durch d_{222} charakterisiert, beim Lithiumselenat-Monohydrat um etwa 15% kleiner als beim isotypen Lithiumsulfat-Monohydrat ist. Eine mögliche Relation zwischen dieser Beobachtung und der Metrik liefert eine Gegenüberstellung der Gitterkonstanten beider Substanzen. Die Elementarzelle des Lithiumselenat-Monohydrat ist um fast 10% größer als die des Lithiumsulfat-Monohydrat, die Gitterkonstante a_2 selber um etwa 3,6%. Ein Vergleich der Tensorkomponenten d_{211} und d_{233} , direkt durch Transversalmessungen zugänglich, zeigt, daß d_{211} im Vergleich zum Lithiumsulfat-Monohydrat beim Lithiumselenat-Monohydrat leicht größer ist, wobei d_{233} dagegen nur halb so groß ist. Bei den Nebenkonstanten ist d_{112} beim Lithiumselenat-Monohydrat deutlich kleiner.

Der longitudinale piezoelektrische Effekt

Für die PSG 2 ist der longitudinale piezoelektrische Effekt entlang \vec{e}'_3 durch

$$d'_{333} = \sin^3 \rho \{ \sin^3 \psi d_{222} + \sin \psi \cos^2 \psi (d_{211} + 2d_{112}) \} + \sin \rho \cos^2 \rho \sin \psi (d_{233} + 2d_{323}) + \cos \rho \sin^2 \rho \sin 2\psi (d_{123} + d_{213} + d_{312})$$

gegeben. Aus $\partial d'_{333}/\partial \psi = 0$ bzw. $\partial d'_{333}/\partial \rho = 0$ folgt das lineare Gleichungssystem:

$$3 \sin^2 \rho \cos \rho \{ \sin^3 \psi d_{222} + \sin \psi \cos^2 \psi (d_{211} + d_{112}) \} + \cos \rho (\cos^2 \rho - 2 \sin^2 \rho) \sin \psi (d_{233} + 2d_{323}) - \sin \rho (\sin^2 \rho - 2 \cos^2 \rho) \sin 2\psi (d_{123} + d_{213} + d_{312}) = 0 \quad (1)$$

$$\sin^3 \rho \{ 3 \sin^2 \psi \cos \psi d_{222} + \cos \psi (\cos^2 \psi - 2 \sin^2 \psi) (d_{211} + 2d_{112}) \} + \sin \rho \cos^2 \rho \cos \psi (d_{233} + 2d_{323}) + 2 \cos \rho \sin^2 \rho \cos 2\psi (d_{123} + d_{213} + d_{312}) = 0 \quad (2)$$

Fall a) $\rho = 0, \pi$

(2) ist erfüllt, (1) für $\psi = 0, \pi$.

D.h. mögliche Extremstellen (ψ, ρ) sind $(0, 0)$, $(0, \pi)$, $(\pi, 0)$ und (π, π) .

Fall b) $\rho = \pi/2$

(1) ist für $\psi = 0, \frac{1}{2}\pi, \pi, \frac{3}{2}\pi, 2\pi$ erfüllt, wobei (2) allerdings nur für $\psi = \frac{3}{2}\pi, \frac{1}{2}\pi$.
D.h. mögliche Extremstellen (ψ, ρ) sind $(\frac{1}{2}\pi, \frac{1}{2}\pi)$ und $(\frac{1}{2}\pi, \frac{3}{2}\pi)$.

Fall c) $\rho \neq 0, \pi/2, \pi$

Eine Division von (2) durch $(\sin \rho \cos^2 \rho)$ ergibt die Bedingung:

$$\begin{aligned} (\tan \rho)_{1;2} &= \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \\ a &:= 3 \sin^2 \psi \cos \psi d_{222} + \cos \psi (\cos^2 \psi - 2 \sin \psi) (d_{211} + 2d_{112}) \\ b &:= 2 \cos 2\psi (d_{123} + d_{213} + d_{312}) \\ c &:= \cos \psi (d_{233} + 2d_{323}) \end{aligned}$$

Eine Division von (1) durch $(\cos^3 \rho \sin \psi)$ ergibt:

$$\begin{aligned} 3 \tan^2 \rho \{ \sin^2 \psi d_{222} + \cos^2 \psi (d_{211} + d_{112}) \} + (1 - 2 \tan^2 \rho) (d_{233} + 2d_{323}) \\ - (\tan^3 \rho - 2 \tan \rho) 2 \cos \psi (d_{123} + d_{213} + d_{312}) = 0 \end{aligned}$$

Eine numerische Analyse ergibt die (ψ, ρ) -Werte für Extremalrichtungen nicht symmetrieffixierter möglicher Extremstellen.

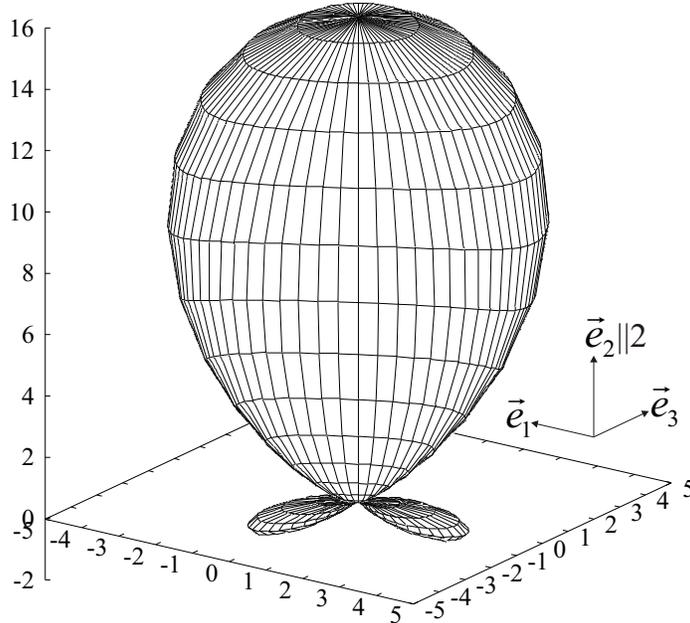


Abbildung 25: Die Repräsentationsfläche von $d'_{333} = \beta_{3i}\beta_{3j}\beta_{3k}d_{ijk}$ mit dem Radiusvektor $\vec{r} = d'_{333}\vec{e}'_3$ von $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Die Messungen zeigen sowohl beim Lithiumsulfat-Monohydrat ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) als auch beim Lithiumselenat-Monohydrat ($\text{Li}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) eine deutliche Dominanz des longitudinalen

nen Effektes in Richtung der zweizähligen Achse, durch die Tensorkomponente d_{222} charakterisiert. Vergleicht man die Repräsentationsfläche des Longitudinaleneffektes (Abb. 25) mit einer Projektion der polaren Struktur parallel $\vec{a}_2 || \vec{a}_2^* || e_2$ (Abb. 24), so erkennt man sofort den schichtartigen Aufbau entlang der zweizähligen Achse. Die Lage der beiden nicht symmetriefixierten Nebenmaxima in der Repräsentationsfläche des Longitudinaleneffektes sind in Tabelle 15 zusammengefaßt. Die Größe der Nebenmaxima entsprechen ca. 1/10 des Hauptmaximums entlang $[010]$.

Substanz	$\psi \cdot \pi/180$	$\rho \cdot \pi/180$	d'_{333} [pm/V]
Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O	208	132	2,5
	333	51	2,5
Li ₂ SeO ₄ ·H ₂ O	210	132	2,4
	330	48	2,4

Tabelle 15: Nebenmaxima des Longitudinaleffektes d'_{333} für Lithiumsulfat-Monohydrat (Li₂SO₄·H₂O) und Lithiumselenat-Monohydrat (Li₂SeO₄·H₂O).

Der transversale piezoelektrische Effekt

Eine numerische Analyse des Ausdrucks $d'_{133} = \gamma_{1i}\gamma_{3j}\gamma_{3k}d_{ijk}$ ergibt für die Maxima des transversalen piezoelektrischen Effekt, welche allerdings in mehreren Richtungen ρ, ψ, φ existieren:

Substanz	$\psi \cdot \pi/180$	$\rho \cdot \pi/180$	$\varphi \cdot \pi/180$	d'_{133} [pm/V]
Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O	71	124	319	8,3
Li ₂ SeO ₄ ·H ₂ O	55	86	196	7,5

Tabelle 16: Maxima des Transversaleffektes d'_{133} für Lithiumsulfat-Monohydrat (Li₂SO₄·H₂O) und Lithiumselenat-Monohydrat (Li₂SeO₄·H₂O) für eine Richtung.

5.2.5 BiB₃O₆ (BiBO)

Das Bismuttriborat BiB₃O₆ (BiBO) wurde bereits in Kapitel 4.2.3 vorgestellt. Für die piezoelektrischen Koeffizienten von BiB₃O₆ ergibt die Mittelung:

$$\begin{array}{ll} d_{222} = -42,6(15) & d_{112} = -7,3(18) \\ d_{211} = +9,6(10) & d_{213} = +5,2(8) \\ d_{233} = -3,7(2) & d_{323} = -12,9(8) \\ d_{123} = -8,1(8) & d_{312} = -9,1(1) \end{array}$$

Die Meßergebnisse stimmen mit den piezoelektrischen Konstanten, mittels Michelson-Interferometer bestimmt [70], innerhalb der Fehlergrenzen überein (vgl. S. 73).

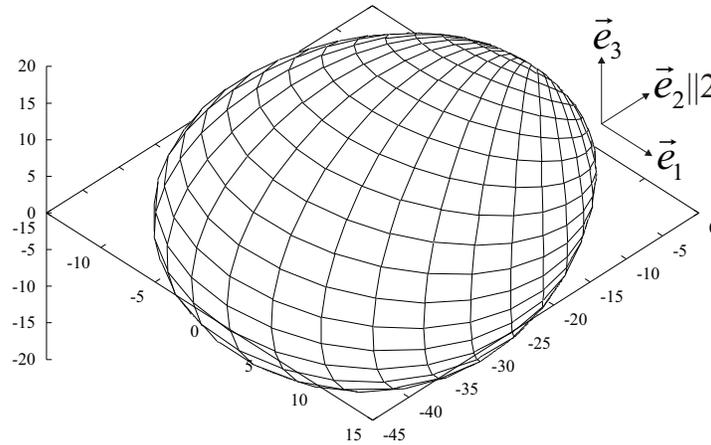


Abbildung 26: Die Repräsentationsfläche von $d'_{333} = \beta_{3i}\beta_{3j}\beta_{3k}d_{ijk}$ mit dem Radiusvektor $\vec{r} = d'_{333}\vec{e}_3$ von Bismuttriborat BiB₃O₆ (BiBO).

Die Messungen zeigen beim Bismuttriborat, daß der Betrag des Maximalwertes des longitudinalen Effektes durch d_{222} charakterisiert, in Richtung der zweizähligen Achse liegt (vgl. Abb. 26). Der Betrag von d_{222} nimmt dabei einen Wert an, der ca. 15% des Betrages des longitudinalen piezoelektrischen Maximalwertes des ferroelektrischen BaTiO₃ (in der PSG 4mm) entspricht. BaTiO₃ ist mitunter einer der Substanzen mit den bis jetzt größten gemessenen piezoelektrischen Konstanten. Ein Vergleich der Repräsentationsfläche des Longitudinaleneffektes (Abb. 26) mit einer Projektion der polaren Struktur parallel $\vec{a}_2 || \vec{a}_2^* || e_2$ (Abb. 14), läßt sofort wieder den symmetriebedingten schichtartigen Aufbau entlang der zweizähligen Achse erkennen.

Eine numerische Analyse des Ausdrucks $d'_{133} = \gamma_{1i}\gamma_{3j}\gamma_{3k}d_{ijk}$ ergibt für den Betrag des Maximalwertes des transversalen piezoelektrischen Effekt den Wert 15,9 pm/V, welcher allerdings in vielen Richtungen ρ, ψ, φ existiert. Röntgenographische Untersuchungen (vgl. Kap. 3.1.2), die den strukturellen Ursprung des piezoelektrischen Effektes in BiB₃O₆ verständlicher machen sollen, werden zur Zeit von U. Pietsch, et al. durchgeführt.

Das Bismuttriborat könnte aufgrund seiner Eigenschaften, wie Mohsche Härte (5,5), chemische Stabilität, hoher Schmelzpunkt ($\approx 700^\circ\text{C}$), ... durchaus für technische Zwecke in Betracht kommen.

5.2.6 Sarcosiniumtatrat: $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_2^+ \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6^-$

Ein Vergleich der Literaturdaten in [50] zeigt, daß über die Piezoelektrizität von Substanzen der PSG 1 kaum etwas bekannt ist (vgl. Abb. 30). Dies kann z.T. an den relativ großen Präparaten von entsprechender Qualität liegen, die man für die Messungen, zur Bestimmung des piezoelektrischen Tensors braucht.

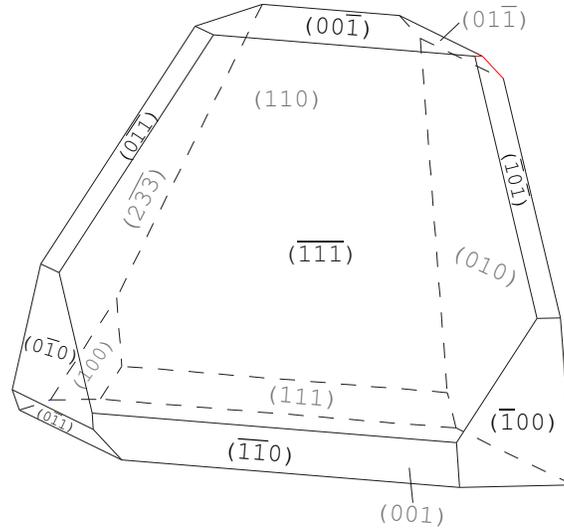


Abbildung 27: Typische Morphologie eines von L. Bohatý gezüchteten Sarcosiniumtatrat-Kristalls.

Das Sarcosiniumtatrat $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_2^+ \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6^-$ kristallisiert in der Raumgruppe P1 mit der Metrik: $a_1 = 5,004(2) \text{ \AA}$, $a_2 = 6,442(2) \text{ \AA}$, $a_3 = 8,318(1) \text{ \AA}$, $\alpha_1 = 78,60(2)^\circ$, $\alpha_2 = 80,62(2)^\circ$, $\alpha_3 = 79,80(2)^\circ$ [79]. Große Kristallindividuen des Sarcosiniumtatrat von mehreren Kubikzentimetern konnten erstmals von L. Bohatý am hiesigen Institut aus wässrigen Lösungen bei 38°C durch Verdunstung des Lösungsmittel gezüchtet werden. Die orthogonalen Achsen \vec{e}_1 , \vec{e}_2 , \vec{e}_3 des kristallphysikalischen Systems sind durch $\vec{e}_3 \parallel \vec{a}_3$, $\vec{e}_2 \parallel \vec{a}_2^*$, $\vec{e}_1 = \vec{e}_2 \times \vec{e}_3$, ($|\vec{e}_1| = |\vec{e}_2| = |\vec{e}_3| = 1$) definiert. D.h. \vec{e}_3 verläuft parallel der Schnittkante, die von den beiden Ebenen (010) und (110) gebildet wird. \vec{e}_2 ist parallel der Flächennormale ($\vec{h} = \vec{a}_2^*$) und durch die Fläche (010) charakterisiert (Abb. 27). Bei den Kristallindividuen sind insbesondere die Flächen (001), $(\overline{111})$, (110), $(\overline{233})$, (010) und $(00\overline{1})$ ausgeprägt.

Die Kristallstruktur besteht aus einer dreidimensionalen Vernetzung von Sarcosinium- und Hydrogentartratgruppen, die untereinander durch O-H...O-, N-H...O- und C-H...O-Bindungen verknüpft sind (Abb. 28).

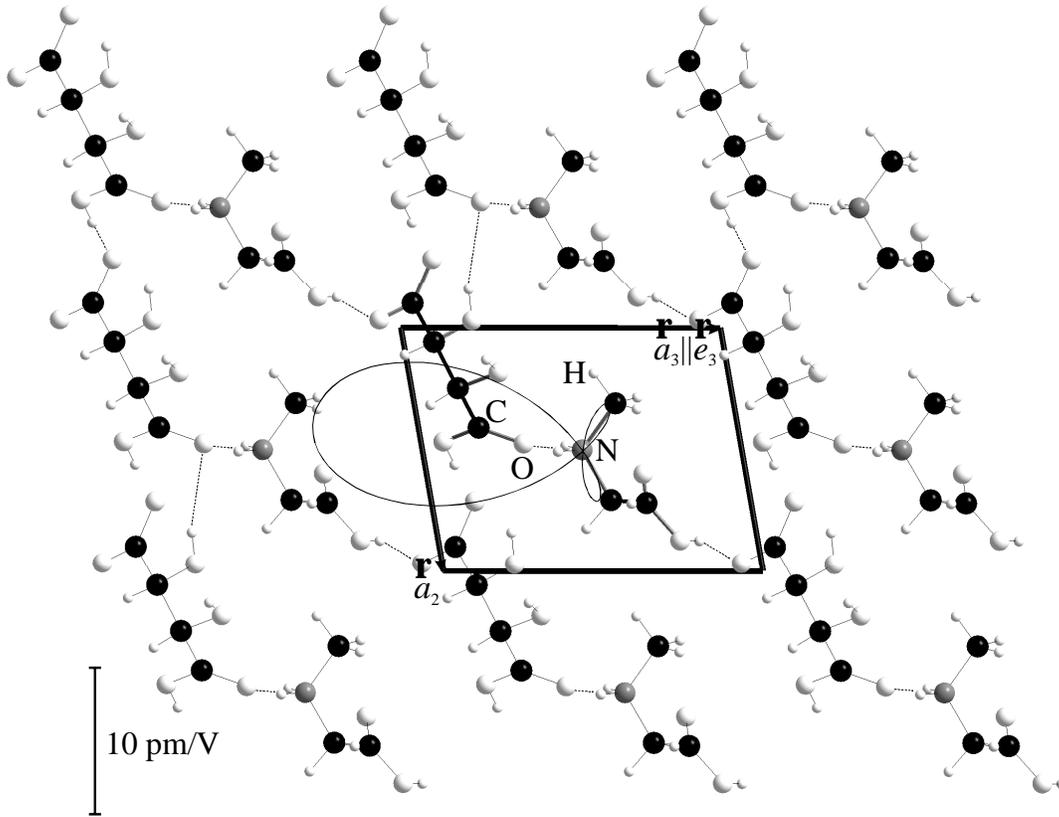


Abbildung 28: Projektion der Struktur von Sarcosiniumtartrat $C_3H_8NO_2^+ \cdot C_4H_5O_6^-$ [79] mit der zugehörigen Schnittfläche der Repräsentationsfläche des longitudinalen piezoelektrischen Effektes.

In der PSG 1 existieren symmetriebedingt 18 unabhängige, 27 von Null verschiedene Komponenten des piezoelektrischen Tensors $d_{ijk} = d_{ikj}$. Insgesamt folgt für den piezoelektrischen Tensor d_{ijk} des Sarcosiniumtartrats bzgl. des kristallphysikalischen Systems (vgl. Anhang 8.5):

$$\begin{aligned}
 d_{ijk} &= \begin{pmatrix} d_{111} & d_{122} & d_{133} & d_{123} & d_{113} & d_{112} \\ d_{211} & d_{222} & d_{233} & d_{223} & d_{213} & d_{212} \\ d_{311} & d_{322} & d_{333} & d_{323} & d_{313} & d_{312} \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} +3,5(2) & +12,7(4) & -15,1(4) & -3,5(3) & -5,4(4) & +3,6(4) \\ +7,0(4) & -3,6(3) & -9,4(2) & +4,1(5) & -5,0(3) & -1,4(4) \\ +8,5(4) & +7,4(3) & -17,8(7) & -2,8(5) & -7,2(4) & +3,0(3) \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

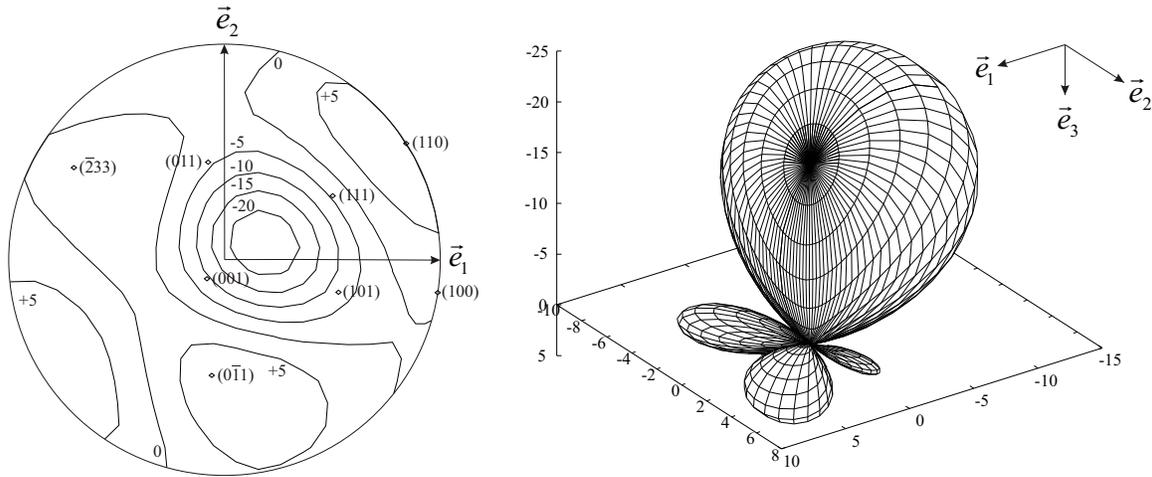


Abbildung 29: Der longitudinale piezoelektrische Effekt in Sarcosiniumtatrat. Richtungen longitudinaler Effekte gleicher Größe (Isolinien) sind in der stereographischen Projektion mit dem kristallphysikalischen System als Koordinatensystem dargestellt (links). Die Repräsentationsfläche von $d'_{333} = \beta_{3i}\beta_{3j}\beta_{3k}d_{ijk}$ mit dem Radiusvektor $\vec{r} = d'_{333}\vec{e}'_3$ (rechts).

Der Betrag des Maximums des longitudinalen piezoelektrischen Effektes beträgt 24,8 pm/V und liegt bei $\rho = 22^\circ$, $\psi = 21^\circ$ (vgl. Abb. 29). Der Betrag des Maximums des transversalen piezoelektrischen Effektes beträgt 19,3 pm/V und liegt bei $\rho = 22^\circ$, $\psi = 299^\circ$, $\phi = 300^\circ$.

Sarcosiniumtatrat ist etwas hygroskopisch und mechanisch wenig stabil. Trotz eines beachtlichen piezoelektrischen Effektes wird das Sarcosiniumtatrat daher wahrscheinlich keine technische Anwendung finden. Die Züchtungslösung selber trübt nach etwa 6 Monaten zu und verfärbt sich braun. Der chemische Prozess ist hierbei noch unverstanden.

5.3 Substanzvergleich

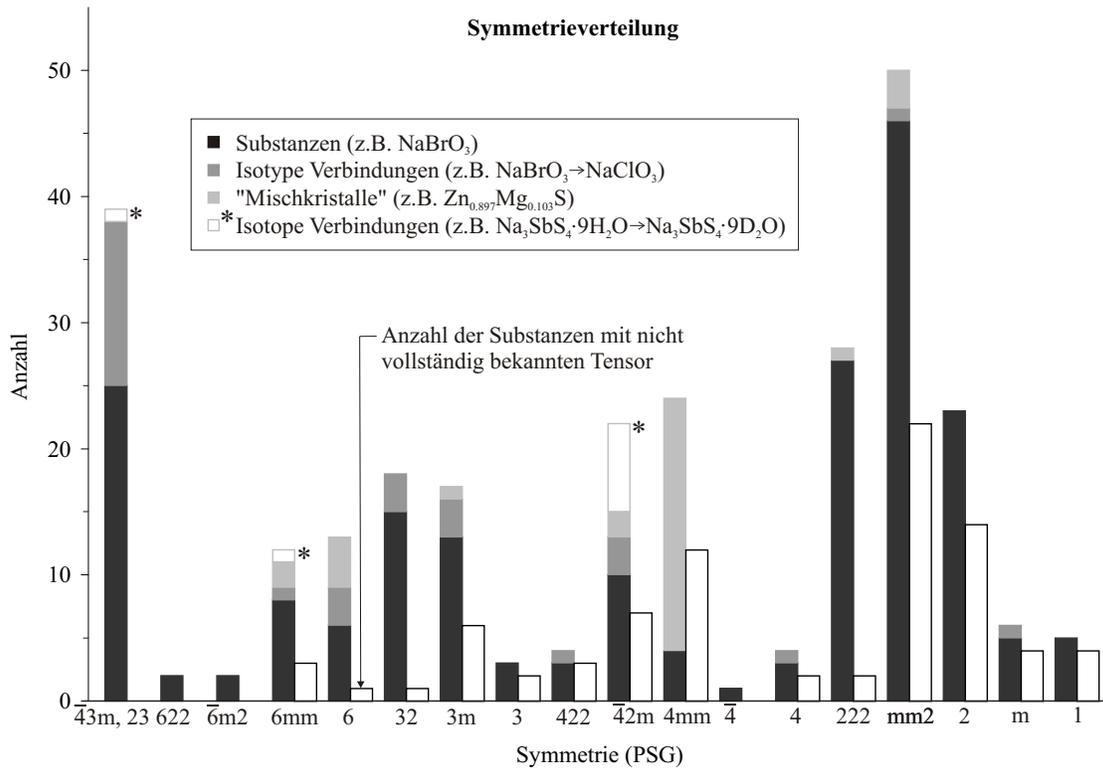


Abbildung 30: Verteilung der bereits piezoelektrisch beschriebenen Substanzen auf die PSG aus Landolt Börnstein [50], Stand 1997. Keramische Verbindungen und einige Polymere sind nicht berücksichtigt. Für die PSG $\bar{6}$ finden sich keine Beispiele in [50].

In Abb. 30 ist eine Statistik zu den piezoelektrischen Daten einzelner Substanzen aus dem Literaturwerk Landolt Börnstein [50] grafisch aufbereitet. Einige Polymere und polykristalline Materialien, z.B. Keramiken, wie Blei-Zirkonat-Titanat-Verbindungen (PZT: $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$) wurden dabei nicht berücksichtigt, sondern nur einkristalline Substanzen. Bei 83 der 273 Substanzen ist der piezoelektrische Tensor nicht vollständig bestimmt. Innerhalb der restlichen kompletten Datensätze einer Substanz, bestehen zumeist große Unstimmigkeiten zwischen den Autoren bzgl. Werte und Vorzeichen einzelner Tensorkomponenten. Obwohl das Phänomen der Piezoelektrizität schon seit über 100 Jahren vertraut ist, gibt es momentan nur wenige Substanzen mit gesicherten piezoelektrischen Daten.

Innerhalb der bestehenden Datensätze sind folgende Fragen in Hinblick einer Optimierung des piezoelektrischen Effektes interessant und näher zu untersuchen:

1. Der Einfluß und Austausch von speziellen Baugruppen bzw. Elementen auf den piezoelektrischen Effekt.

2. Gibt es einen grundsätzlichen Unterschied in der Größe des piezoelektrischen Effektes zwischen organischen und nichtorganischen Verbindungen.
3. Ist ein grundsätzlicher Unterschied in der Größe des piezoelektrischen Effektes zwischen niedrigsymmetrischen und hochsymmetrischen, bzw. zwischen polaren azentrischen und nicht polaren azentrischen Kristallen feststellbar.

Der größte piezoelektrische Effekt findet sich in Ferroelektrika, da durch ein äußeres elektrisches Feld die Richtung der spontanen Polarisation beeinflussbar ist. Es handelt sich um Substanzen mit einem strukturell instabilen Charakter, welche beim Phasenübergang strukturell beeinflussbar bzw. umgeordnet werden können. Hierbei scheint die Frage nach den Konsequenzen eines Austausches von Isotopen, wie z.B. von Wasserstoff und Deuterium für den piezoelektrischen Effekt von grundsätzlicher Bedeutung zu sein. Wie sich an Untersuchungen von Datensätzen [50] zeigt, scheint ein Austausch von Deuterium zu Wasserstoff einen größeren piezoelektrischen Effekt zur Folge zu haben (vgl. Tab. 17).

Substanz	Typ	PSG	max $ d'_{333} $	max $ d'_{133} $	
KNa(C ₄ H ₄ O ₆)·4H ₂ O	Komplex	2	? ($d_{213} = 350$)	?	
KH ₂ PO ₄ (KDP)		$\bar{4}2m$	3,5	10,5	
KD ₂ PO ₄ (KD*P)		$\bar{4}2m$	11	29	
RbH ₂ PO ₄ (RDP)		$\bar{4}2m$	8,9	18,5	
RbD ₂ PO ₄ (RD*P)		$\bar{4}2m$	11,4	26,4	
RbH ₂ AsO ₄ (RDA)		$\bar{4}2m$	9,3	14,3	
RbD ₂ AsO ₄ (RD*A)		$\bar{4}2m$	14,4	22,9	
KH ₂ AsO ₄ (KDA)		$\bar{4}2m$	14,5	13,3	
KD ₂ AsO ₄ (KD*A)		$\bar{4}2m$	13,4	12,4	
CH ₂ AsO ₄ (CDA)		$\bar{4}2m$	16,8	37,0	
CD ₂ AsO ₄ (CD*A)		$\bar{4}2m$	28,2	62,7	
BaTiO ₃		Perovskite	4mm	166	201

Tabelle 17: Der maximale longitudinale (max $|d'_{333}|$) und maximale transversale (max $|d'_{133}|$) [pm/V] bei Raumtemperatur einiger ferroelektrischer Substanzen im Vergleich [50].

Zur Beantwortung der dritten Frage eignet sich in [50] eine Betrachtung der Datensätze der PSG $\bar{4}3m$ und ein Vergleich der PSG 32 mit 3m, $\bar{4}2m$ mit 4mm und 222 mit mm2 (vgl. Abb. 31).

Vergleicht man den longitudinalen Maximalwert des piezoelektrischen Effektes in den nicht ferroelektrischen Substanzen, die hochsymmetrisch in den kubischen PSGen kristallisieren [50], so variiert dieser bei Raumtemperatur je nach Substanz zwischen: 0,91 (ZnTe) ... 11,5 (CsLiMoO₄) ... 27,8 [pm/V] (Bi₁₂TiO₂₀). In der PSG 32 variiert der maximale longitudinale piezoelektrische Effekt bei Raumtemperatur zwischen 2,3 (α -Quarz) ... 19,1 [pm/V] (Cinnabarit: α -HgS). Dagegen finden sich in der PSG 3m bei Raumtemperatur Niobatverbindungen mit piezoelektrischen Konstanten größer als 500 [pm/V], wie z.B. PbNb₂O₆ oder Pb₃(Zn_{0,91}Nb_{1,82}Ti_{0,27})O₉, welche allerdings Ferroelektrika sind. Einige Substanzen mit sehr großen piezoelektrischen Konstanten, welche in den PSG $\bar{4}2m$

und 4mm kristallisieren, sind bereits in Tab. 17 aufgelistet. In den PSGen 222 finden sich Substanzen wie $\text{Na}(\text{NH}_4)(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit piezoelektrischen Konstanten von etwa 20 [pm/V], in der PSG mm2 z.T. Polymere, deren piezoelektrischen Konstanten im Bereich von 20 bis 30 [pm/V] liegen.

Ein Vergleich der experimentellen Daten in [50] zeigt, daß der piezoelektrische Effekt bei einigen Substanzen in den polaren PSG größer als in den nichtpolaren PSG ist. Insbesondere in Hinblick auf eine Beantwortung der ersten Frage müsste daher aus kristallchemischer Sicht folgender Sachverhalt näher untersucht werden: Existieren bestimmte Elemente oder Baugruppen, die in einer Substanz die Polarität oder Ferroelektrizität charakterisieren oder fördern? Die Beantwortung dieser Frage geht allerdings weit über den Rahmen dieser Arbeit hinaus.

Von 273 aufgeführten vermessenen Substanzen in [50] (ausgenommen Keramiken und Polymere) sind 52 organisch. Dieses entspricht weniger als 20%. Es handelt sich größtenteils um Formiat- und Tatratriverbindungen, welche meist in den PSG 222, mm2 und 2 kristallisieren. Ein Vergleich des longitudinalen und transversalen piezoelektrischen Maximalwertes zwischen organischen und nichtorganischen Substanzen läßt nicht die Schlußfolgerung zu, daß der piezoelektrische Effekt in organischen Substanzen grundsätzlich niedriger als in nichtorganischen Substanzen ist (vgl. Tab. 17 und Abb. 31). Die entscheidende Frage ist, ob die Substanz ferroelektrisch ist oder in einer polaren PSG kristallisiert. Aufgrund der Empfindlichkeit gegen äußere Einflüsse würden allerdings nur die wenigsten dieser organischen Verbindungen für eine technische Anwendung in Frage kommen.

Abb. 31 zeigt die Einordnung der in dieser Arbeit gemessenen Substanzen im Vergleich zu einigen Substanzen aus Landolt Börnstein [50]. Als eine Substanz mit einem besonders hohem transversalen, wie auch longitudinalen piezoelektrischen Effekt ist das BaTiO_3 aufgeführt. Wie sich erkennen läßt, ist der transversale piezoelektrische Maximalwert von $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_2^+\cdot\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6^-$ mit Substanzen wie z.B. $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ vergleichbar und der longitudinale Maximaleffekt von BiB_3O_6 mit Substanzen wie z.B. LiNbO_3 .

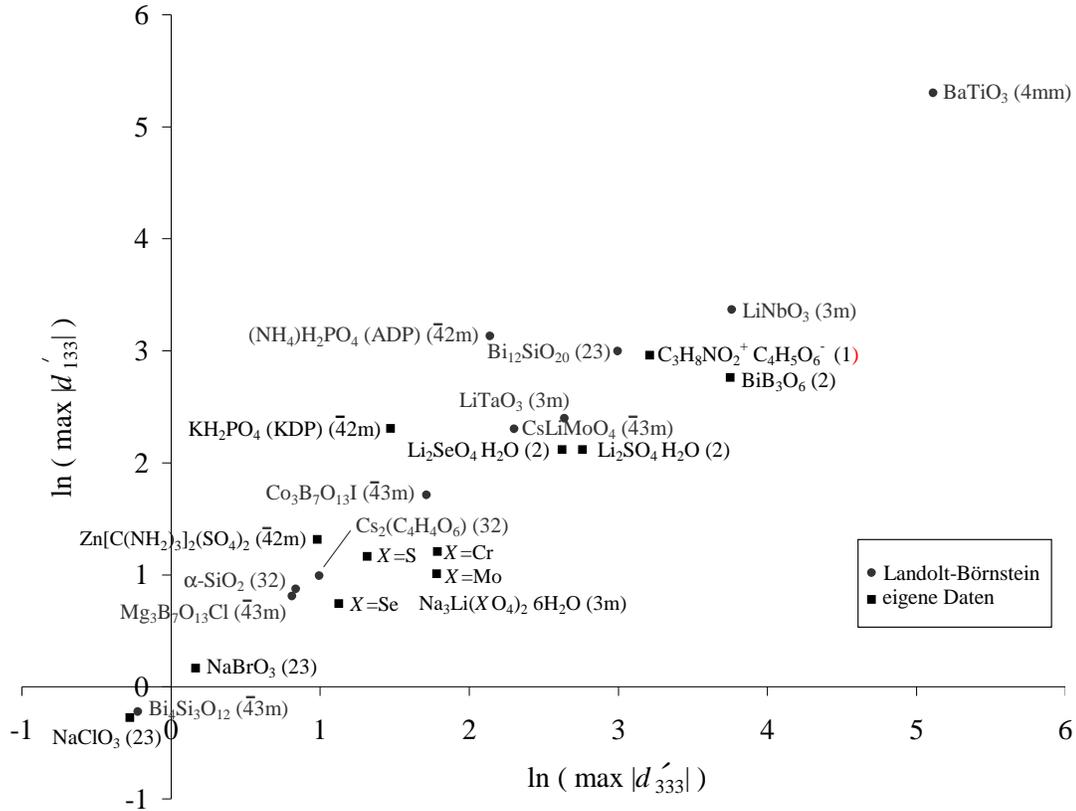


Abbildung 31: Der maximale longitudinale $|d'_{333}|$ und transversale Effekt $|d'_{133}|$ - ein Vergleich der Größenordnung des piezoelektrischen Effektes zwischen einigen Substanzen (vgl. Landolt Börnstein [50]) und eigenen, selbstvermessenen Substanzen (nach Bohatý modifiziert und ergänzt).

5.4 Kurzzusammenfassung

In diesem Kapitel ist eine dynamische Meßapperratur zur routinemässigen und präzisen Bestimmung piezoelektrischer Konstanten vorgestellt. Darüberhinaus sind die Meßergebnisse von einer Vielzahl z.T. niedrigsymmetrischen Substanzen diskutiert und mit bereits vorhandenen Datensätzen im Landolt Börnstein [50] in Relation gesetzt.

6 Elektrooptik

Die Indikatrix im elektrischen Feld

Wird ein elektrisches Feld an einen Kristall angelegt, kann es zu einer Deformation der Schnittellipse kommen, die sich sowohl in einer Änderung der Lage (Δa_{ij}^*) als auch der Längen ihrer Hauptachsen (Δa_{ii}^*) ausdrückt [80]. Im allgemeinen Fall wird in kubischen und optisch einachsigen Kristallen die Indikatrix von einer Kugel bzw. Rotationsellipsoid in ein dreiaxsiges Ellipsoid übergehen.

Somit kann die verzerrte Schnittellipse unter Feldeinwirkung im optischen Bezugssystem ausgedrückt werden:

$$(a_{ii}^* + \Delta a_{ii}^*)x_{(i)}^{*2} + (a_{jj}^* + \Delta a_{jj}^*)x_{(j)}^{*2} + 2\Delta a_{ij}^*x_{(i)}^*x_{(j)}^* = 1 \quad (6.68)$$

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

$$\tan 2\varphi = \frac{2\Delta a_{ij}^*}{n_i^{*-2} - n_j^{*-2} + \Delta a_{ii}^* - \Delta a_{jj}^*} \quad (6.69)$$

Es ergibt sich:

$$\Delta n_i^* = -\frac{n_{(i)}^{*3}}{2 \cos 2\varphi} \left[(\Delta a_{(ii)}^* \cos^2 \varphi - \Delta a_{(jj)}^* \sin^2 \varphi) - \sin^2 \varphi \left(\frac{1}{n_{(j)}^{*2}} - \frac{1}{n_{(i)}^{*2}} \right) \right] \quad (6.70)$$

$$\Delta n_j^* = -\frac{n_{(j)}^{*3}}{2 \cos 2\varphi} \left[(\Delta a_{(jj)}^* \cos^2 \varphi - \Delta a_{(ii)}^* \sin^2 \varphi) - \sin^2 \varphi \left(\frac{1}{n_{(i)}^{*2}} - \frac{1}{n_{(j)}^{*2}} \right) \right] \quad (6.71)$$

Für $\varphi = 0$ folgt:

$$\Delta n_i^* = -\frac{1}{2}n_{(i)}^{*3}\Delta a_{(ii)}^* \quad (6.72)$$

$$\Delta n_j^* = -\frac{1}{2}n_{(j)}^{*3}\Delta a_{(jj)}^* \quad (6.73)$$

Die Tabelle 7 ist auf den elektrooptischen Effekt und die Krystalsymmetrie übertragbar. Ein Einfluß der optischen Aktivität auf die Indikatrix muß gegebenenfalls auch berücksichtigt werden. Azentrische PSG, bei denen keine optische Aktivität auftreten, sind: 3m, 4mm, $\bar{6}$, $\bar{6}2m$, 6mm, $\bar{4}3m$.

6.1 Meßanordnung

Zur Erfassung der elektrooptischen Konstanten bei Raumtemperatur wurde ein leicht modifizierter Meßaufbau (vgl. Abb. 7) bzgl. der Meßgenauigkeit realisiert, der sich letztlich nur in der unterschiedlichen Weise der Bestimmung der Auslöschungsstellung eines

Analysators hinter dem Kristall unterscheidet. Dies geschieht mit Hilfe einer mit Wechselstrom betriebenen Faradayzelle, die eine Modulation der Schwingungsebene der linear polarisierten Welle mit der Frequenz des Wechselstroms bewirkt. Diese Frequenz wird dem Lock-In als Referenzsignal übermittelt. Eine durch die Faradayzelle induzierte periodische Verkipfung der Polarisationssebene geht mit einer Änderung der mittels der PIN-Diode detektierten Intensität einher, da die Komponente des \vec{E} -Vektors der Welle parallel zur Schwingungsrichtung des Analysators variiert wird. Wenn die Schwingungsrichtung des Analysators senkrecht zu jener der (nicht modulierten) Lichtwelle verläuft, erhält man eine symmetrische Oszillation um ein Intensitätsminimum, weshalb keine Intensitätsdifferenz zwischen den beiden Positionen detektierbar ist und ein Nullauschlag am Lock-In erhalten wird.

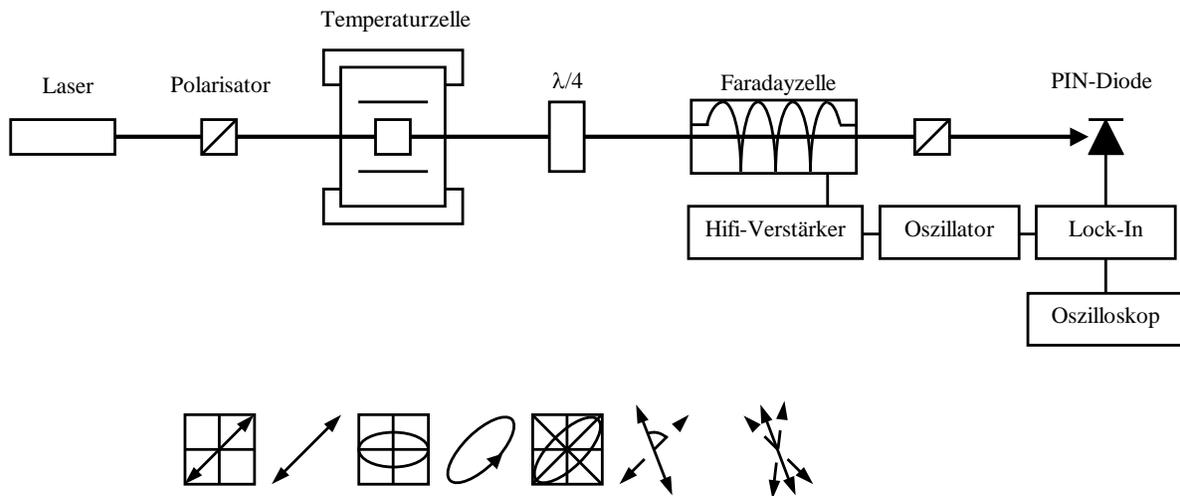


Abbildung 32: Kompensator-Meßanordnung der Relativmethode mittels Faradayzelle, aufgeprägt durch optische Eigenschaften der Komponenten.

6.1.1 Meßgleichung der Relativmethode

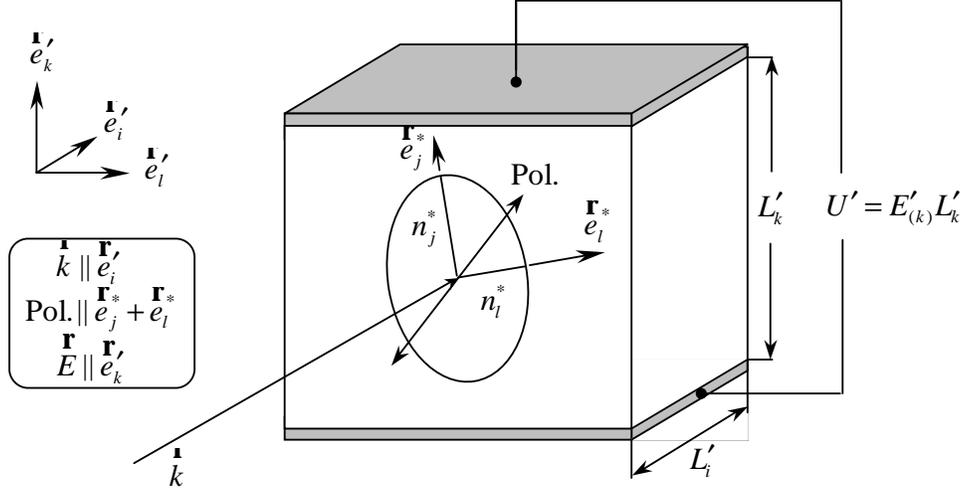


Abbildung 33: Relativmeßanordnung: Durchstrahlter Kristall mit Elektroden.

Durch Anlegen eines elektrischen Feldes E'_k an den Kristall (Abb. 33) kommt es zu einer Änderung des Gangunterschiedes (vgl. z.B. [74]).

$$\Delta\Gamma = \Gamma(E'_k \neq 0) - \Gamma(E'_k = 0) = \Delta L'_i(n_j^* - n_l^*) + L'_i(\Delta n_j^* - \Delta n_l^*) \quad (6.74)$$

Der erste Term berücksichtigt dabei die Änderung der Dicke in der Durchstrahlungsrichtung, welche über den Deformationstensor $\varepsilon'_{ii} = \Delta L'_i/L'_i$ beschrieben wird. Unter Verwendung von $\varepsilon_{ijk} = d_{ijk}E_i$ kann die Längenänderung mittels der piezoelektrischen Konstanten d_{ijk} ausgedrückt werden.

$$\Delta L'_i = L'_i d'_{kii} E'_k \quad (6.75)$$

Der zweite Term beschreibt die Änderung des Brechwertes Δn_j^* bzw. Δn_l^* , hervorgerufen durch den linearen elektrooptischen Effekt $\Delta a_{ij} = r_{ijk}E_k$ (bei Vernachlässigung des Kerr Effektes). Unter Berücksichtigung der Beziehung $\Delta n_j^* = -\frac{1}{2}n_{(j)}^{*3}\Delta a_{jj}$ ergibt sich

$$\Delta n_j^* = -\frac{1}{2}n_{(j)}^{*3}r_{jjk}^*E_k^* \quad (6.76)$$

wobei für Δn_l^* die analoge Beziehung gilt. Einsetzen des piezoelektrischen (6.75) bzw. elektrooptischen Anteils (6.76) in Gleichung für den gesamten Gangunterschied (6.74) liefert die relevante Meßgleichung für die Relativmethode:

$$\Delta\Gamma = L'_{(i)}E'_k d'_{kii}(n_j^* - n_l^*) - \frac{1}{2}L'_i E_k^*(n_{(j)}^{*3}r_{jjk}^* - n_{(l)}^{*3}r_{llk}^*) \quad (6.77)$$

Da der Term für den piezoelektrischen Anteil die natürliche Doppelbrechung Δn beinhaltet, während sich der elektrooptische Anteil proportional zu n^3 zeigt, ist die resultierende Gangunterschiedsänderung nur im geringen Maße von den Konstanten d_{ijk} beeinflusst. Somit können deren Temperaturabhängigkeiten zur Ermittlung der $r_{ijk}(T)$ in der Regel vernachlässigt werden.

Für die PSG 222, 32, $\bar{4}$, $\bar{4}2m$, 422, $\bar{6}$, $\bar{6}2m$, 23, $\bar{4}3m$ genügt alleinig die Relativmethode zur Bestimmung der elektrooptischen Tensorkomponenten. Für alle anderen PSG ist eine unabhängige Absolutmessung nötig um mittels der Relativmethode den kompletten elektrooptischen Tensor zu bestimmen.

6.1.2 Meßgleichung der Absolutmethode

Da bei der Absolutmethode im Gegensatz zur Relativmethode nur eine Schwingungsrichtung im Kristall angeregt wird und in diesem Fall die Gangunterschiedsänderung bezüglich einer zweiten, sich in Luft ($n = 1$) fortpflanzenden Welle herangezogen werden muß, vereinfacht sich Gleichung (6.74) zu

$$\Delta\Gamma = \Delta L'_i(n_j^* - 1) + L'_i\Delta n_j^* \quad (6.78)$$

Eine Berücksichtigung der Beziehungen (6.75) und (6.76) führt zu der Meßgleichung der Absolutmethode:

$$\Delta\Gamma = L'_{(i)}E'_k d'_{kii}(n_j^* - 1) - \frac{1}{2}L'_iE_k^* n_{(j)}^{*3} r_{jjk}^* \quad (6.79)$$

6.2 Meßparameter und -ergebnisse

6.2.1 Bismuttriborat: BiB_3O_6 (BiBO)

Aufgrund der hohen piezoelektrischen Konstanten und der ausgeprägt anisotropen Entfaltung des piezoelektrischen Tensors wurde das Bismuttriborat elektrooptisch näher untersucht.

In der Punktsymmetriegruppe 2 existieren symmetriebedingt 8 unabhängige, 13 von Null verschiedene Komponenten des elektrooptischen Tensors r_{ijk} :

$$\begin{array}{ll} \underline{r_{112}} & \underline{r_{231}} = r_{321} \\ \underline{r_{222}} & \underline{r_{123}} = r_{213} \\ \underline{r_{332}} & \underline{r_{233}} = r_{323} \\ \underline{r_{132}} = r_{312} & \underline{r_{121}} = r_{211} \end{array}$$

Für den elektrooptischen Tensor (vgl. Kap. 8.6.1) ergibt die Mittelung [pm/V]:

$$\begin{array}{ll} r_{222} = -7,9(6) & r_{123} = +1,4(1) \\ r_{112} = -8,7(5) & r_{233} = -1,8(1) \\ r_{332} = -6,7(5) & r_{231} = +1,5(1) \\ r_{132} = -0,5(1) & r_{121} = -1,7(1) \end{array}$$

Literaturdaten zum piezoelektrischen und elektrooptischen Tensor von BiB_3O_6 , mittels Michelson-Interferometer bestimmt, finden sich in [70] und [71]:

$$\begin{array}{llll} d_{222} = -39,5(10) & d_{112} = -8,4(15) & r_{222} = -7,9(6) & r_{123} = +1,2(4) \\ d_{211} = +15,6(6) & d_{213} = +5,1(3) & r_{112} = -9,9(5) & r_{233} = -2,1(4) \\ d_{233} = -3,8(4) & d_{323} = -16,3(20) & r_{332} = -7,0(6) & r_{231} = +2,1(5) \\ d_{123} = -6,8(6) & d_{312} = -6,2(6) & r_{132} = +0,3(2) & r_{121} = -2,8(7) \end{array}$$

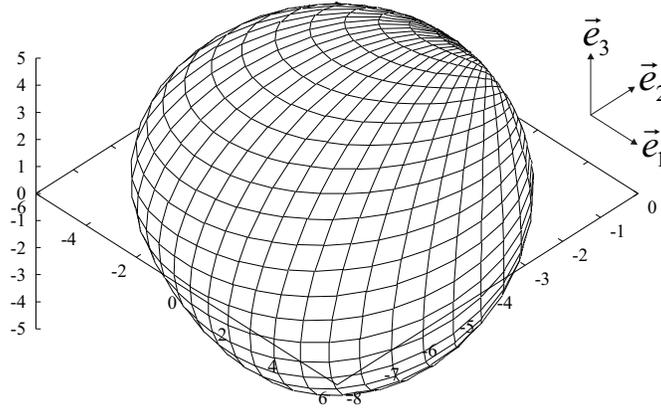


Abbildung 34: Die Repräsentationsfläche von $r'_{333} = \beta_{3i}\beta_{3j}\beta_{3k}r_{ijk} = \sin^3 \rho \{ \cos^2 \psi \sin \psi \cdot (r_{112} + 2r_{121}) + \sin^3 \psi r_{222} \} + \sin \rho \cos^2 \rho \sin \psi (r_{332} + 2r_{233}) + \sin^2 \rho \cos \rho \sin 2\psi (r_{123} + r_{132} + r_{231})$ von BiB_3O_6 .

Im Gegensatz zur stark anisotrop ausgeprägten Piezoelektrizität zeigt der lineare elektrooptische Tensor nicht die für technisch interessante Anwendungszwecke gewünschte Anisotropie in den Werten. Die Größe der elektrooptischen Tensorkomponenten ist mit denen von KH_2PO_4 (KDP) vergleichbar: $r_{123} = 10,2(1)$, $r_{231} = 8,89(5)$ pm/V [74].

Falls die elasto-optischen Konstanten p_{ijmn}^E von BiB_3O_6 bekannt sind, ist es möglich den elasto-optisch-piezoelektrischen Beitrag $p_{ijmn}^E d_{kmn}$ für konstant gehaltene mechanische Deformation (den 'wahren' elektrooptischen Effekt) gemäß (2.30) zu berechnen. Die Aufbereitung der experimentellen Daten erlaubt dann einen direkten Vergleich zum theoretischen Modell des linearen elektrooptischen Effektes von Shih und Yariv, der Phillips Van Vechten Theorie der dielektrischen Beschreibung und der Berechnung der Bindungs-nicht-linearitäten in der Levin-Theorie (bond-charge Rechnungen) (vgl. Kap. 3.2).

6.3 Kurzzusammenfassung

In diesem Kapitel sind zwei Meßmethoden zur Bestimmung des elektrooptischen Tensors eingesetzt. Zum einen die Relativmethode, realisiert durch die Kompensator-Meßmethode mit Faraday-Zelle, zum anderen die Absolutmethode, durch das Jamin-Interferometer realisiert. Die elektrooptischen Meßergebnisse des Bismuttriborats BiB_3O_6 sind vorgestellt und diskutiert.

7 Zink-Guanidiniumsulfat: Phasenumwandlungen

In diesem Kapitel wird die Detektion der Phasenumwandlung von Zink-Guanidiniumsulfat $\text{Zn}[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2(\text{SO}_4)_2$ näher vorgestellt.

7.1 Zink-Guanidiniumsulfat: $\text{Zn}[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2(\text{SO}_4)_2$

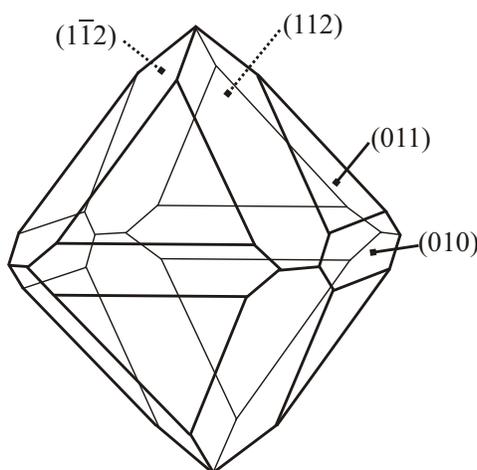


Abbildung 35: Habitus eines $\text{Zn}[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2(\text{SO}_4)_2$ Kristall nach [60].

Zink-Guanidiniumsulfat $\text{Zn}[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2(\text{SO}_4)_2$ wurde 1925 von Canneri [58] zum ersten Mal erwähnt. Morimoto und Lingafelter lösten 1970 die Kristallstruktur [59].

Zink-Guanidiniumsulfat kristallisiert aus wässriger Lösung und gehört der Raumgruppe $\bar{1}42d$ an. Die Gitterkonstanten betragen $a_1 = 9,515 \text{ \AA}$ und $a_3 = 14,351 \text{ \AA}$. Die Struktur setzt sich aus einem Netzwerk von Zink- und Guanidiniumkationen und Sulfatanionen zusammen. Das Zink liegt speziell im Ursprung der Elementarzelle (Wyckoff 4a) und ist tetraedrisch von vier Sulfatgruppen koordiniert. In den großen Lücken des Netzwerkes sitzen die Guanidiniumkationen. Sie sind durch mittelschwache H-Brücken über eine Distanz von $2,0 \text{ \AA}$ und $2,3 \text{ \AA}$ mit den Sauerstoffatomen der Sulfattetraeder verbunden (vgl. Abb. 36).

Die elastischen, piezoelektrischen, elektrooptischen und nichtlinear optischen Eigenschaften des Zink-Guanidiniumsulfat $\text{Zn}[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2(\text{SO}_4)_2$ wurden bereits 1984 [60] untersucht. 1999 entdeckte allerdings J. Stade [61] eine Anomalie bei der Untersuchung der relativen Dielektrizitätskonstanten, die eine Phasenumwandlung bei ungefähr 178 K signalisiert.

In diesem Kapitel soll zur Charakterisierung der Phasenumwandlung die temperaturabhängige Brechwertänderung, das elektrooptische und das piezoelektrische Verhalten mit den, in den vergangenen Kapiteln vorgestellten Meßmethoden, untersucht werden. Es soll insbesondere der Fragestellung nach der Symmetrie von Zink-Guanidiniumsulfat in der Tiefphase nachgegangen werden.

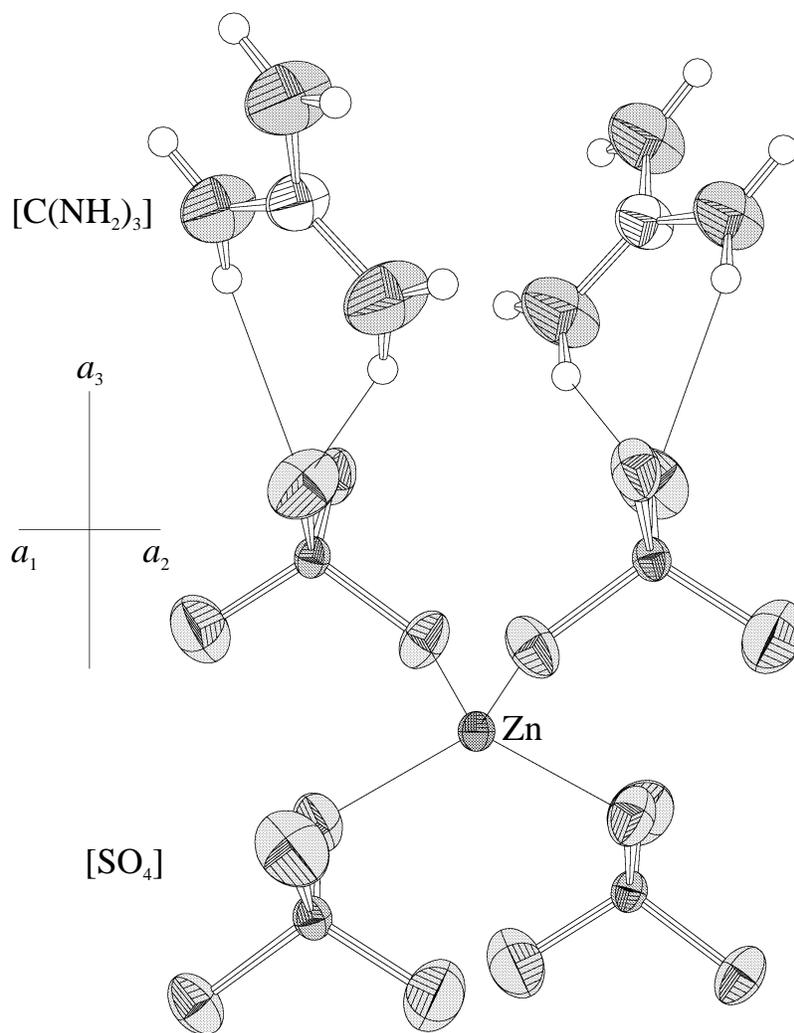


Abbildung 36: Struktur von Zink-Guanidiniumsulfat $\text{Zn}[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2(\text{SO}_4)_2$ [60] mit Darstellung der thermischen Beweglichkeit der Atome (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). (Die Radien der Wasserstoffionen sind aus Übersichtsgründen willkürlich gewählt.)

Für die Auswertung, der im Anschluß vorgestellten Messungen oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur T_c , werden folgende Koeffizienten der thermischen Ausdehnung und Brechwertänderung verwendet [60]:

α_{11}	α_{33}	n_1	n_3
[10^{-6}K^{-1}]		$\lambda = 632,8 \text{ nm}$	
21(1)	27(1)	1,5234	1,5336
bei 293 K			

Die Maße der Präparate befinden sich im Anhang (vgl. Kap. 8.3).

7.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen

Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen an einem STOE MP 168 und die Indizierung der Pulverdaten zeigen, daß neue Reflexe entstehen bzw. vorhandene Reflexe zusammenwandern. In der Tiefphase sind die Reflexlagen nur geringfügig entsprechend der thermischen Ausdehnung verschoben; die Reflexintensität nahezu gleich. Sowohl Hoch- wie Tiefemperaturphase lassen sich tetragonal indizieren. Eine hexagonale oder trigonal-rhomboedrische Zelle wurde nicht gefunden [82] (Abb. 37).

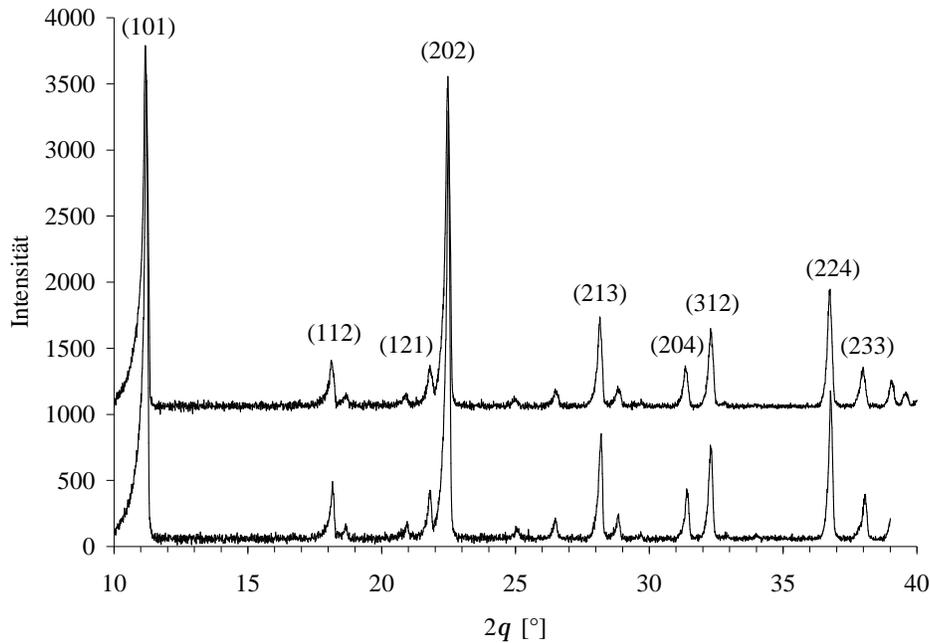


Abbildung 37: Röntgenpulverdiagramm ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung) von Zink-Guanidiniumsulfat bei Raumtemperatur (293 K) (oben) sowie bei 120 K (unten) mit Indizierung. Eine Verfeinerung der Strukturdaten ergibt für die Hochphase die RG $I\bar{4}2d$. Dagegen liefert eine Strukturverfeinerung in der Tiefphase ein besseres Ergebnis für die $I\bar{4}$ als für $I\bar{4}2d$ [82].

7.1.2 Temperaturabhängige Brechwertänderung

Messungen der temperaturabhängigen Doppelbrechung zeigen bei $T_c = 180(2)$ K eine deutliche Anomalie (Abb. 38), was auf einen Phasenübergang hindeutet. Abweichungen

vom linearen Verlaufes der Doppelbrechung bei tiefen Temperaturen sind auf die Positionierung der PT-1000 Elemente zurückzuführen, die nicht direkt an der Probe anliegen und beim unmittelbaren Gegenheizen eine andere Temperatur messen, als eigentlich in der Probe herrscht. Messungen der Doppelbrechung entlang $[001]$ zeigen, daß der Kristall unterhalb T_c einachsrig bleibt. Somit muß das Kristallsystem der Tiefphase tetragonal, hexagonal, oder trigonal-rhomboedrisch sein. Die vorhandene Doppelbrechung in der Tiefphase schließt das kubische System aus.

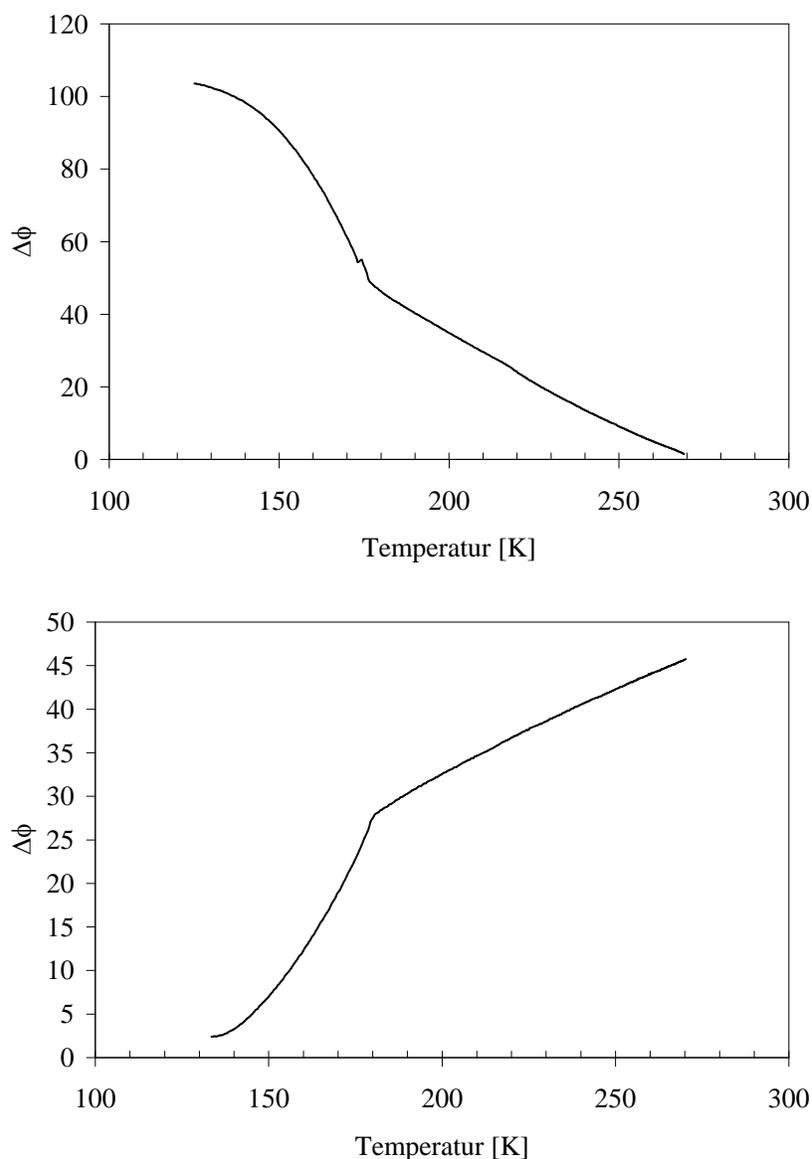


Abbildung 38: Prinzipieller Verlauf der Änderung der Phase $\Delta\phi$ (vgl. Kap. 4.1.2) in Abhängigkeit der Temperatur bei Aufheizmessungen von Zink-Guanidiniumsulfat nach der Relativmethode an einem $[110] \times [\bar{1}10] \times [001]$ -Präparat mit $\vec{k}||[110]$ (oben) sowie an einem $[100] \times [011] \times [0\bar{1}1]$ -Präparat mit $\vec{k}||[0\bar{1}1]$ (unten).

TTP: $\bar{4}2m$ (?)	HTP: $\bar{4}2m$		
$(dn_3-dn_1)/dT$	dn_1/dT	dn_3/dT	$(dn_3-dn_1)/dT$
$\geq \pm 15$	-26,3(13)	-17,8(8)	+5,5(1)
$[10^{-6} \text{ K}^{-1}]$			

Tabelle 18: Meßergebnisse der temperaturabhängigen Brechwertänderung mittels Jamin-Interferometer bestimmt sowie Meßergebnisse der Doppelbrechung mittels rotierendem Analysator bestimmt. Bemerkenswert ist die große temperaturabhängige Doppelbrechung in der Tiefphase, welche analog der thermischen Ausdehnung [81] ($\alpha_{11} > 0$ für $T < T_c$) auf einen Vorzeichenwechsel in einer der temperaturabhängigen Brechwertänderungen hindeutet.

7.1.3 Piezoelektrische und elektrooptische Untersuchungen

Bestimmung der piezoelektrischen und elektrooptischen Tensorkomponenten bei Raumtemperatur

Zink-Guanidiniumsulfat besitzt symmetrieebedingt in der nicht polaren PSG $\bar{4}2m$ neben den piezoelektrischen auch zwei unabhängige, 6 von Null verschiedene elektrooptische Tensorkomponenten:

$$\begin{aligned} \underline{d}_{123} = d_{132} = d_{213} = d_{231} & & \underline{d}_{312} = d_{321} \\ \underline{r}_{231} = r_{321} = r_{132} = r_{312} & & \underline{r}_{123} = r_{213} \end{aligned}$$

Für $\vec{k}||[110]$ mit $\vec{E}||[001]$ ergibt sich bei der Relativmethode in transversaler Meßanordnung folgende Meßgleichung:

$$\Delta\Gamma = \pm LE \left[d_{312}(n_3 - n_1) - \frac{1}{2}r_{123}n_1^3 \right] \quad (7.80)$$

bzw. für $\vec{k}||[011]$ mit $\vec{E}||[100]$

$$\begin{aligned} \Delta\Gamma &= \pm LE \left[d_{123}(n_1 - n') - \frac{1}{2}r_{231}n'^3 \right] \\ n' &= \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_3^2} \right) \right]^{-1/2} \end{aligned} \quad (7.81)$$

Bei Raumtemperatur wurden die Messungen der elektrooptischen Tensorkomponenten mit Hilfe des Sénarmont-Kompensators in Kombination mit einer Faraday-Zelle durchgeführt, vgl. Kap. 6.1, die Messung der piezoelektrischen Tensorkomponenten mittels der in Kap. 5.1 vorgestellten Apparatur.

Für die piezoelektrischen und elektrooptischen Konstanten ergibt sich:

$$\begin{aligned} d_{123} = 1,6(1) \text{ pm/V} & & d_{312} = 3,7(3) \text{ pm/V} \\ r_{123} = 0,02(1) \text{ pm/V} & & r_{231} = 0,34(6) \text{ pm/V} \end{aligned}$$

Die Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit [60] ($d_{123} = 1,63(5)$, $d_{312} = 4.05(10)$, $r_{123} = 0,02(2)$, $r_{231} = 0,35(1)$ [pm/V]) überein.

Elektrooptische Untersuchungen der Tiefphase

Zwischen Hoch- und Tieftemperaturphase besteht wahrscheinlich eine Gruppen-Untergruppen-Beziehung. Für den Phasenübergang kommen dann nur die beiden Möglichkeiten $\bar{4}2m \rightarrow \bar{4}2m$ bzw. $\bar{4}2m \rightarrow \bar{4}$ in Frage. Die nicht polare PSG $\bar{4}$ besitzt vier unabhängige piezoelektrische und elektrooptische Tensorkomponenten

$$\begin{array}{ll} \underline{r_{113}} = -r_{223} & \underline{d_{311}} = -d_{322} \\ \underline{r_{123}} = r_{213} & \underline{d_{312}} = d_{321} \\ \underline{r_{231}} = r_{321} = r_{132} = r_{312} & \underline{d_{123}} = d_{132} = d_{213} = d_{231} \\ \underline{r_{131}} = r_{311} = -r_{232} = -r_{322} & \underline{d_{113}} = d_{131} = -d_{223} = -d_{232} \end{array}$$

Um zu entscheiden, um welchen Phasenübergang es sich handelt, wurde ein $[100] \times [010] \times [001]$ -Präparat mit der Durchstrahllänge $L_{[100]} = 9,162$ mm und $L_{[001]} = 7,765$ mm untersucht, für welches sich bei der Relativmeßmethode mit $\vec{E} \parallel [001]$ in transversaler Meßanordnung folgende Meßgleichung ergibt:

$$\Delta\Gamma = \pm LE \left[d_{311}(n_3 - n_1) + \frac{1}{2}r_{113}n_1^3 \right] = \begin{cases} = 0 & \text{für PSG } \bar{4}2m \\ \neq 0 & \text{für PSG } \bar{4} \end{cases}$$

Innerhalb der Meßgenauigkeit konnte beim Anlegen einer Spannung von 1500 V unterhalb T_c kein Intensitätssprung detektiert werden, welcher insbesondere den elektrooptischen Effekt beinhalten würde, d.h. $r_{113} \ll \pm 0,6$ pm/V. Somit kann die Tensorkomponente r_{113} nicht als kritische Größe zur Beschreibung des Phasenüberganges herangezogen werden. Der Phasenübergang $\bar{4}2m \rightarrow \bar{4}$ kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, da die Größe der Tensorkomponente r_{113} unterhalb der Nachweisgrenze liegen könnte. Die Aizu Spezies $\bar{4}2mF\bar{4}$ selber wäre nicht ferroelastoelektrisch [83]. Wäre der Phasenübergang ferrobielastisch, so muß die spontane Größe vom Rang eines Tensors 4. Stufe sein, wie z.B. das elastische Verhalten. Untersuchungen deuten allerdings nicht darauf hin, daß das elastische Verhaltens als spontane Größe herangezogen werden kann. Die Tieftemperaturphase kann nicht eindeutig der PSG $\bar{4}$ zugeordnet werden [84].

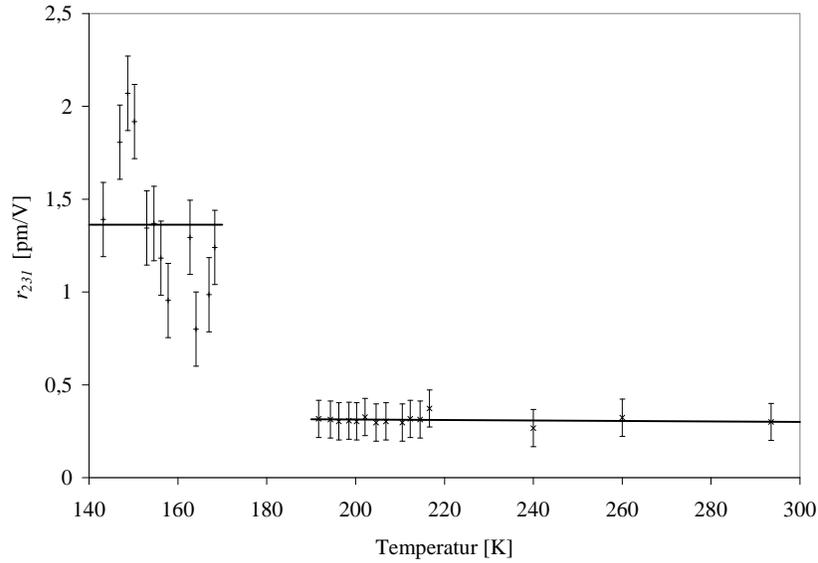


Abbildung 39: Ausgeprägte Anomalie im Temperaturverlauf von r_{231} .

Die Tensorkomponenten r_{231} und r_{123} zeigen allerdings eine ausgeprägte Anomalie im Temperaturverlauf beim Phasenübergang. Während r_{123} bei Raumtemperatur mit 0,02(1) pm/V schon sehr klein ist, fällt diese Konstante beim Unterschreiten des Phasenübergangs schlagartig unter die Nachweisgrenze ab. Dagegen steigt r_{231} beim Unterschreiten des Phasenübergangs schlagartig an (vgl. Abb. 39).

Piezoelektrische Untersuchungen der Tiefphase

Eine weitere Möglichkeit zur Klärung, ob es sich um einen Phasenübergang von $\bar{4}2m \rightarrow \bar{4}2m$ oder einen Phasenübergang von $\bar{4}2m \rightarrow \bar{4}$ handelt, ist die Untersuchung des piezoelektrischen Effektes mittels des in Kap. 5.1 beschriebene Meßverfahren.

In transversaler Meßanordnung mit $\sigma|[100]^e$ bzw. $\sigma|[010]^e$ und $P|[001]^e$ kann direkt auf die Größe der Tensorkomponente d_{311} gefolgert werden:

$$d_{311} = \begin{cases} = 0 & \text{für PSG } \bar{4}2m \\ \neq 0 & \text{für PSG } \bar{4} \end{cases}$$

In longitudinaler Meßanordnung mit $\sigma, P|[101]^e$ bzw. $\sigma, P|[10\bar{1}]^e$ ergibt sich:

$$\sqrt{2}/4 \cdot (2d_{113} + d_{311}) = \begin{cases} = 0 & \text{für PSG } \bar{4}2m \\ \neq 0 & \text{für PSG } \bar{4} \end{cases}$$

Die longitudinale Meßanordnung wurde durch folgenden Aufbau zu realisieren versucht:

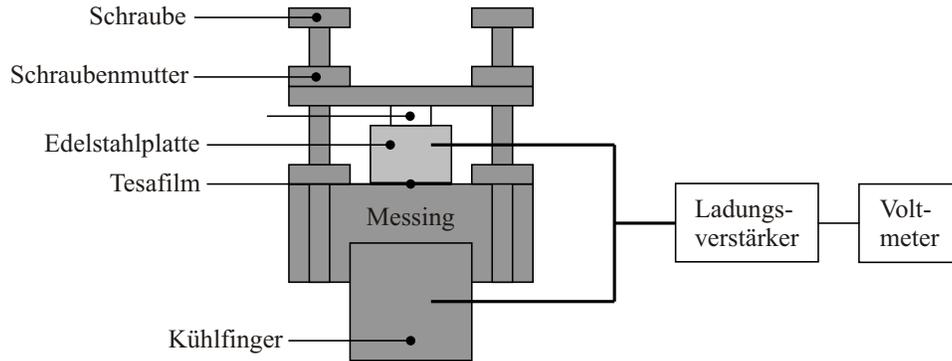


Abbildung 40: Meßaufbau. Beim Abkühlvorgang in der Temperaturzelle wird eine mechanische Spannung σ auf die Probe ausgeübt. Es gilt $\alpha_{\text{Messing}} > \alpha_{\text{Edelstahl}}$.

Beim Unterschreiten des Phasenübergangs konnte keinerlei Spannungssignal am Voltmeter detektiert werden. Die Genauigkeit der Detektion läßt sich nicht abschätzen. Allerdings war sowohl beim Ladungsverstärker als auch am Voltmeter die feinste Einstellung gewählt, so daß bei geöffneter Vakuumzelle bereits das sich Nähern von ein Meter Entfernung detektierbar war. Wahrscheinlich handelt es sich, wie bereits durch elektrooptische Untersuchungen festgestellt, beim Zink-Guanidiniumsulfat $\text{Zn}[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2(\text{SO}_4)_2$ um einen Phasenübergang $\bar{4}2m \rightarrow \bar{4}2m$.

7.2 Kurzzusammenfassung, Schlußfolgerung

In diesem Kapitel wird die Detektion und Deutung des temperaturabhängigen Phasenübergangs bei $T_c = 180(2)$ K des Zink-Guanidiniumsulfat $\text{Zn}[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2(\text{SO}_4)_2$ vorgestellt. Dabei kommen die in den vergangenen Kapiteln vorgestellten Meßverfahren zum Einsatz. Zink-Guanidiniumsulfat kristallisiert in der Hochphase in der RG $\bar{I}42d$. Wie sich zeigt, kommen für den Phasenübergang aufgrund einer wahrscheinlich bestehenden Gruppen-Untergruppen-Beziehung nur die beiden Möglichkeiten $\bar{4}2m \rightarrow \bar{4}$ und $\bar{4}2m \rightarrow \bar{4}2m$ in Frage. D.h. in der Tiefphase sind die RG $P\bar{4}2m$, $\bar{I}42m$, $\bar{I}42d$, $\bar{I}4$, $P\bar{4}$ möglich. Piezoelektrische und elektrooptische Untersuchungen zeigen jedoch, daß der Phasenübergang $\bar{4}2m \rightarrow \bar{4}2m$ wahrscheinlich ist. Elastische Untersuchungen zeigen ebenfalls keinen Hinweis, daß die PSG der Tiefphase $\bar{4}$ ist [84]. Eine Strukturverfeinerung von röntgenographischen Pulverdaten in der Tiefphase, liefert allerdings ein besseres Ergebnis für die RG $\bar{I}4$ als für $\bar{I}42d$ [82].

8 Anhang

Die Unterkapitel 8.1 bis 8.2 sind in [80] ausführlich behandelt.

8.1 Bezugssysteme und verwendete Symbole

8.1.1 Bezugssysteme

Kristallographisches System: $\{\vec{a}_i\}$

Kristallphysikalisches System: $\{\vec{e}_i\}$:

$$\begin{aligned} \vec{e}_3 & \parallel \vec{a}_3 \\ \vec{e}_2 & \parallel \vec{a}_3 \times \vec{a}_1 \\ \vec{e}_1 & \parallel \vec{e}_2 \times \vec{e}_3 \end{aligned}$$

Präparatesystem: $\{\vec{e}'_i\}$

Hauptrichtungen der Indikatrix: $\{\vec{e}_i^0\}$

Hauptrichtungen der Schnittellipse: $\{\vec{e}_i^*\}$

durch den Wellennormalenvektor \vec{k} bestimmt

$$\begin{aligned} \vec{k} & \parallel -\vec{e}_1^* \\ \vec{k} & \perp \vec{e}_2^*, \vec{e}_3^* \end{aligned}$$

8.1.2 Transformationen

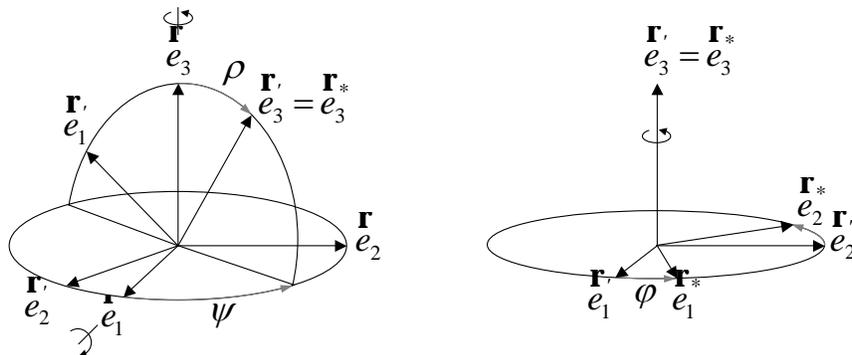


Abbildung 41: Die verschiedenen Bezugssysteme in Relation.

a) direkter Übergang: $\{\vec{e}_i\} \rightarrow \{\vec{e}_i^*\}$: $\vec{e}_i^* = \gamma_{ik}\vec{e}_k$

$$\begin{aligned}\gamma_{11} &= -\cos \rho \cos \psi \cos \varphi + \sin \psi \sin \varphi \\ \gamma_{12} &= -\cos \rho \sin \psi \cos \varphi - \cos \psi \sin \varphi \\ \gamma_{13} &= \cos \varphi \sin \rho \\ \gamma_{21} &= \cos \rho \cos \psi \sin \varphi + \sin \psi \cos \varphi \\ \gamma_{22} &= \cos \rho \sin \psi \sin \varphi - \cos \psi \cos \varphi \\ \gamma_{23} &= -\sin \varphi \cos \rho \\ \gamma_{31} &= \cos \psi \sin \rho \\ \gamma_{32} &= \sin \psi \sin \rho \\ \gamma_{33} &= \cos \rho\end{aligned}$$

wobei

$$\tan(2\varphi) = \frac{2a'_{12}}{a'_{11} - a'_{22}}$$

mit

$$\begin{aligned}a'_{11} &= \cos^2 \psi \cos^2 \rho a_{11} + \sin^2 \psi \cos^2 \rho a_{22} + \sin^2 \rho a_{33} \\ &\quad + \sin 2\psi \cdot \cos^2 \rho a_{12} - \cos \psi \cdot \sin 2\rho a_{13} - \sin \psi \cdot \sin 2\rho a_{23} \\ a'_{22} &= \sin^2 \psi a_{11} + \cos^2 \psi a_{22} - \sin 2\psi a_{12} \\ a'_{12} &= \frac{1}{2} \sin 2\psi \cos \rho (a_{22} - a_{11}) + \cos 2\psi \cos \rho a_{12} + \sin \psi \sin \rho a_{13} - \cos \psi \sin \rho a_{23}\end{aligned}$$

Außerdem gilt:

$$\begin{aligned}a_{11}^* &= \frac{1}{2}(a'_{11} + a'_{22}) + \frac{a'_{12}}{\sin 2\varphi} = \frac{1}{n_1^{*2}} \\ a_{22}^* &= \frac{1}{2}(a'_{11} + a'_{22}) - \frac{a'_{12}}{\sin 2\varphi} = \frac{1}{n_2^{*2}}\end{aligned}$$

b) Übergang $\{\vec{e}_i\} \rightarrow \{\vec{e}'_i\}$: $\vec{e}'_i = \beta_{ik}\vec{e}_k$ wobei für $\varphi = 0$ gilt: $\beta_{ik} = \gamma_{ik}$

8.1.3 Verwendete Symbole und Abkürzungen

Einsteinsche Summenkonvention: Über gleiche Indizes in Produkten wird summiert, sofern nicht ein Index eingeklammert ist.

$$\text{Beispiel: } L'_{(i)} E'_k d'_{kii} (n_{(j)}^* - 1) \equiv L'_{(i)} \left[\sum_{k=1}^3 E'_k d'_{kii} \right] (n_{(j)}^* - 1)$$

Die bei den Meßwerten in Klammern angegebenen Meßfehler beziehen sich absolut auf die letzten angegebenen Stellen des Meßwertes.

$$\text{Beispiel: } 1,234(12) \cdot 10^{-12} \text{ m/V} \equiv (1,234 \pm 0,012) \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$$

Voigt Notation:

$$d_{il} = \begin{cases} d_{ijk} & \text{für } l = 1, 2, 3 \\ 2d_{ijk} & \text{für } l = 4, 5, 6 \end{cases}$$

mit

$jk:$	11	22	33	23, 32	31, 13	12, 21
$l:$	1	2	3	4	5	6

Z.B.: $2d_{132} = 2d_{123} = d_{14}$.

8.2 Phasenanpassung für Frequenzverdopplung

8.2.1 in zweiachsigen Kristallen

Ausgehend von der Fresnelschen Gleichung in der Form

$$\frac{1}{n^4} - P \frac{1}{n^2} + Q = 0 \quad (8.82)$$

mit

$$P = (g_1^0)^2 \left(\frac{1}{(n_2^0)^2} + \frac{1}{(n_3^0)^2} \right) + (g_2^0)^2 \left(\frac{1}{(n_1^0)^2} + \frac{1}{(n_3^0)^2} \right) + (g_3^0)^2 \left(\frac{1}{(n_1^0)^2} + \frac{1}{(n_2^0)^2} \right)$$

$$Q = (g_1^0)^2 \frac{1}{(n_2^0)^2} \frac{1}{(n_3^0)^2} + (g_2^0)^2 \frac{1}{(n_1^0)^2} \frac{1}{(n_3^0)^2} + (g_3^0)^2 \frac{1}{(n_1^0)^2} \frac{1}{(n_2^0)^2}$$

wobei $n_1^0 < n_2^0 < n_3^0$ und unter der Vorgabe der \vec{g} -Richtung in Kugelkoordinaten (ϕ, θ)

$$g_1^0 = \sin \theta \cos \phi \quad g_2^0 = \sin \theta \sin \phi \quad g_3^0 = \cos \theta$$

erhält man als Lösungen (I und II):

$$\frac{1}{n_{I,II}(\omega_i)} = \frac{P}{2} \mp \sqrt{\frac{P^2}{4} - Q} \quad (8.83)$$

Somit ergibt sich folgende Bedingung für

Typ I:

$$n_{II}(\omega_3) = \left(\frac{\omega_1}{\omega_3} \right) n_I(\omega_1) + \left(\frac{\omega_2}{\omega_3} \right) n_I(\omega_2) \quad (8.84)$$

Typ II:

$$n_{II}(\omega_3) = \left(\frac{\omega_1}{\omega_3} \right) n_I(\omega_1) + \left(\frac{\omega_2}{\omega_3} \right) n_{II}(\omega_2) \quad (8.85)$$

Damit folgt im Fall der SHG ($\omega_1 = \omega_2 \equiv \omega$; $\omega_3 \equiv 2\omega$) für

Typ I (ss-f):

$$\frac{P(2\omega)}{2} + \sqrt{\frac{P^2(2\omega)}{4} - Q(2\omega)} - \frac{P(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{P^2(\omega)}{4} - Q(\omega)} = 0 \quad (8.86)$$

Typ II (sf-f):

$$\frac{P(2\omega)}{2} + \sqrt{\frac{P^2(2\omega)}{4} - Q(2\omega)} - \frac{2Q(\omega)}{P(\omega)} = 0 \quad (8.87)$$

wobei bei vorgegebener \vec{k} -Richtung zwei Wellen zu unterscheiden sind: 's' slow und 'f' fast.

8.2.2 in einachsigen Kristalle

Die Richtung für die kollineare Phasenanpassung zur Erzeugung von Frequenzverdopplung ist in einachsigen Kristalle ($n_1^0 = n_2^0 \equiv n_o$; $n_3^0 \equiv n_e$) durch die folgenden Bedingung gegeben: ($P = n_o^{-2} + a$; $Q = a/n_o^2$ mit $a := (\sin \theta/n_e)^2 + (\cos \theta/n_o)^2$)

Typ I:

$$n_o^{2\omega} = n_e^\omega(\theta) \quad (\text{oeo}) \text{ positiv} \quad (8.88)$$

$$n_e^{2\omega}(\theta) = n_o^\omega \quad (\text{eoo}) \text{ negativ} \quad (8.89)$$

Typ II:

$$n_o^{2\omega} = \frac{1}{2} [n_e^\omega(\theta) + n_o^\omega] \quad (\text{oeo}) \text{ positiv} \quad (8.90)$$

$$n_e^{2\omega}(\theta) = \frac{1}{2} [n_e^\omega(\theta) + n_o^\omega] \quad (\text{eoo}) \text{ negativ} \quad (8.91)$$

wobei

$$n_e(\theta) = \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_o^2 \sin^2 \theta + n_e^2 \cos^2 \theta}} \quad (8.92)$$

mit $\theta = \angle(\vec{k}, \text{optische Achse})$

Dabei steht die Abkürzung 'o' (ordinary) für den ordentlichen Strahl und 'e' (extraordinary) für den außerordentlichen Strahl.

Aufgelöst nach θ ergibt sich für

Typ I:

$$\theta = \arcsin \left(\frac{n_e^\omega}{n_o^{2\omega}} \sqrt{\frac{(n_o^\omega)^2 - (n_o^{2\omega})^2}{(n_o^\omega)^2 - (n_e^\omega)^2}} \right) \quad (\text{oeo}) \text{ positiv} \quad (8.93)$$

$$\theta = \arcsin \left(\frac{n_e^{2\omega}}{n_o^\omega} \sqrt{\frac{(n_o^{2\omega})^2 - (n_o^\omega)^2}{(n_o^{2\omega})^2 - (n_e^{2\omega})^2}} \right) \quad (\text{eoo}) \text{ negativ} \quad (8.94)$$

Typ II:

$$\theta = \arcsin \left(\frac{2n_e^\omega}{2n_o^{2\omega} - n_o^\omega} \sqrt{\frac{n_o^{2\omega}(n_o^\omega - n_o^{2\omega})}{(n_o^\omega)^2 - (n_e^\omega)^2}} \right) \quad (\text{oeo}) \text{ positiv} \quad (8.95)$$

$$\theta \approx \arcsin \sqrt{\frac{-a - \sqrt{a^2 - 4b(n_o^{2\omega} - n_o^\omega)}}{2b}} \quad (\text{eoo}) \text{ negativ}$$

$$a = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} n_o^\omega \left[\left(\frac{n_o^\omega}{n_e^\omega} \right)^2 - 1 \right] - n_o^{2\omega} \left[\left(\frac{n_o^{2\omega}}{n_e^{2\omega}} \right)^2 - 1 \right] \right)$$

$$b = -\frac{3}{8} \left(\frac{1}{2} n_o^\omega \left[\left(\frac{n_o^\omega}{n_e^\omega} \right)^2 - 1 \right]^2 - n_o^{2\omega} \left[\left(\frac{n_o^{2\omega}}{n_e^{2\omega}} \right)^2 - 1 \right]^2 \right) \quad (8.96)$$

Bemerkung:

In (8.96) wurde (8.91)

$$n_o^{2\omega} \left(1 + \sin^2 \theta \left[\left(\frac{n_o^{2\omega}}{n_e^{2\omega}} \right)^2 - 1 \right] \right)^{-1/2} = \frac{1}{2} n_o^\omega \left\{ 1 + \left(1 + \sin^2 \theta \left[\left(\frac{n_o^\omega}{n_e^\omega} \right)^2 - 1 \right] \right)^{-1/2} \right\}$$

durch

$$(1+x)^{-1/2} \approx 1 - \frac{1}{2}x + \frac{3}{8}x^2 \quad \text{mit } x \ll 1$$

genähert und nach θ aufgelöst.

8.3 Maße der Quader-Präparate

NaClO ₃ :	$[110]^e \times [1\bar{1}0]^e \times [001]^e : 7,306 \cdot 8,094 \cdot 9,964 \text{ mm}^3$	
KH ₂ PO ₄ (KDP):	$[110]^e \times [1\bar{1}0]^e \times [001]^e : 10,198 \cdot 10,096 \cdot 3,631 \text{ mm}^3$	
Na ₃ Li(MoO ₄) ₂ ·6H ₂ O:	$[100]^e \times [010]^e \times [001]^e : 10,567 \cdot 6,458 \cdot 7,019 \text{ mm}^3$ $[101]^e \times [10\bar{1}]^e \times [010]^e : 6,543 \cdot 6,438 \cdot 6,651 \text{ mm}^3$	
Na ₃ Li(CrO ₄) ₂ ·6H ₂ O:	$[100]^e \times [010]^e \times [001]^e : 8,990 \cdot 7,972 \cdot 7,601 \text{ mm}^3$ $[101]^e \times [10\bar{1}]^e \times [010]^e : 8,474 \cdot 7,435 \cdot 7,378 \text{ mm}^3$	
Na ₃ Li(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O:	$[101]^e \times [10\bar{1}]^e \times [010]^e : 7,554 \cdot 10,883 \cdot 10,471 \text{ mm}^3$	
Na ₃ Li(SeO ₄) ₂ ·6H ₂ O:	$[100]^e \times [010]^e \times [001]^e : 9,382 \cdot 7,325 \cdot 7,691 \text{ mm}^3$ $[100]^e \times [011]^e \times [0\bar{1}1]^e : 5,425 \cdot 6,610 \cdot 8,185 \text{ mm}^3$	
ZnO:	$[100]' \times [010]' \times [001]^e : \approx 1 \cdot 1 \cdot 0,5 \text{ cm}^3$	
BiB ₃ O ₆ (BiBO):	$[101]^e \times [10\bar{1}]^e \times [010]^e : 6,918 \cdot 6,506 \cdot 7,935 \text{ mm}^3$ $[110]^e \times [001]^e \times [\bar{1}10]^e : 10,640 \cdot 9,760 \cdot 8,600 \text{ mm}^3$ $[100]^e \times [011]^e \times [0\bar{1}1]^e : 10,221 \cdot 8,379 \cdot 5,453 \text{ mm}^3$	
Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O:	$[100]^e \times [010]^e \times [001]^e : 10,66 \cdot 9,49 \cdot 8,66 \text{ mm}^3$ $[101]^e \times [10\bar{1}]^e \times [010]^e : 6,93 \cdot 7,71 \cdot 7,19 \text{ mm}^3$ (a) $7,63 \cdot 6,65 \cdot 9,48 \text{ mm}^3$ (b) $[110]^e \times [001]^e \times [\bar{1}10]^e : 8,206 \cdot 8,798 \cdot 9,143 \text{ mm}^3$ $[100]^e \times [011]^e \times [0\bar{1}1]^e : 8,53 \cdot 8,97 \cdot 8,89 \text{ mm}^3$ (a) $6,127 \cdot 9,778 \cdot 9,551 \text{ mm}^3$ (b)	
Li ₂ SeO ₄ ·H ₂ O:	$[100]^e \times [010]^e \times [001]^e : 7,490 \cdot 7,682 \cdot 6,745 \text{ mm}^3$ $[101]' \times [10\bar{1}]^a \times [010]^e : 7,194 \cdot 7,081 \cdot 6,501 \text{ mm}^3$ $[110]^e \times [001]^e \times [\bar{1}10]^e : 8,048 \cdot 7,187 \cdot 9,220 \text{ mm}^3$ $[100]^e \times [011]^e \times [0\bar{1}1]^e : 7,725 \cdot 8,628 \cdot 7,985 \text{ mm}^3$	
C ₃ H ₈ NO ₂ ⁺ ·C ₄ H ₅ O ₆ ⁻ :	$[100]^e \times [010]^e \times [001]^e : 10,007 \cdot 9,451 \cdot 6,301 \text{ mm}^3$ $[101]^e \times [10\bar{1}]^e \times [010]^e : 7,436 \cdot 5,165 \cdot 4,368 \text{ mm}^3$ $[110]^e \times [001]^e \times [\bar{1}10]^e : 7,521 \cdot 5,915 \cdot 8,666 \text{ mm}^3$ $[100]^e \times [011]^e \times [0\bar{1}1]^e : 5,798 \cdot 8,542 \cdot 5,835 \text{ mm}^3$	
Zn[C(NH ₂) ₃] ₂ (SO ₄) ₂ :	$[110]^e \times [1\bar{1}0]^e \times [001]^e : 9,500 \cdot 10,754 \cdot 7,998 \text{ mm}^3$ $[100]^e \times [011]^e \times [0\bar{1}1]^e : 8,898 \cdot 7,283 \cdot 12,336 \text{ mm}^3$	

Quader der Substanzen Na₃Li(SO₄)₂·6H₂O, ZnO und C₃H₈NO₂⁺·C₄H₅O₆⁻ wurden selbst präpariert. Quader-Präparate der anderen Kristalle standen zur Verfügung und wurden

gegebenenfalls nachpräpariert.

8.4 Züchtung, Herkunft der Kristalle

Substanz	Züchtungsverfahren	Präparate
$\text{Zn}_4[\text{O}(\text{BO}_2)_6]$	aus der Schmelze (TSG) (Liebertz)	Platte nicht selbst präpariert
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	aus der Schmelze nach modifizierter Czochalski-Methode (Liebertz)	Platten selbst präpariert
$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$	aus Schmelzlösungen (TSSG) (Lösungsmittel: Na-Borat) (Liebertz)	Quader nicht selbst präpariert
PbB_4O_7	aus der Schmelze (TSG) (Liebertz)	Platten nicht selbst präpariert
$\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$	aus der Schmelze nach Czochalski- Methode (Liebertz, Wostrack)	Platten nicht selbst präpariert
BiB_3O_6	aus der Schmelze (TSG) (Becker)	Platten und Quader nicht selbst präpariert
ZnO	aus der Schmelze Mineralienbörse München	Quader selbst präpariert
NaBrO_3	aus wäßrigen Lösungen bei 38°C (Bohatý)	Platte nicht selbst präpariert
NaClO_3	aus wäßrigen Lösungen bei 38°C (Bohatý)	Quader selbst präpariert
KH_2PO_4	aus wäßrigen Lösungen bei ca. 40°C (Haussühl)	Quader nachpräpariert
$\text{Na}_3\text{Li}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_3\text{Li}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	aus wäßrigen Lösungen bei 36-38°C (Bohatý)	Platten und Quader nur für $X=\text{S}$ selbst präpariert
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Fa. Minhoost (Lösungszüchtung)	Platten und Quader z.T. nachpräpariert
$\text{Li}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	aus wäßrigen Lösungen bei ca. 70°C (Bohatý)	Quader nicht selbst präpariert
$\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_2^+ \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6^-$	aus wäßrigen Lösungen bei ca. 38°C (Bohatý)	Platten und Quader selbst präpariert
$\text{Zn}[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2(\text{SO}_4)_2$	aus wäßrigen Lösungen bei ca. 40°C (Bohatý)	Platten und Quader z.T. selbst präpariert

8.5 Ergebnisse der piezoelektrischen Einzelmessungen

Die Meßgrößen und -indizes beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf Tab. 8, S. 48. Die von Null verschiedenen Tensorkomponenten sind für die jeweilige PSG in Tab. 8 zu berücksichtigen. Die Einheiten der Messungen sind in [pm/V] angegeben. Ein statistischer Fehler der Einzelmessungen ist aufgrund der Größe vernachlässigbar.

In den PSG 23 und $\bar{4}2m$ sind die jeweiligen Tensorkomponenten durch longitudinale bzw. transversale Messungen direkt zugänglich.

NaBrO₃:	$d'_{333} = +1, 18(2)$	wobei $d'_{333} = (2/\sqrt{3})d_{123}$
NaClO₃:	$d'_{311}^{\text{III}} = +0, 62$	$d'_{322}^{\text{III}} = +0, 70$
KH₂PO₄:	$d'_{311}^{\text{III}} = +10, 42$	$d'_{322}^{\text{III}} = +9, 61$
Zn[C(NH₂)₃]₂(SO₄)₂:	$d'_{122}^{\text{I}} = +1, 50$ $d'_{133}^{\text{I}} = +1, 72$	$d'_{311}^{\text{II}} = +4, 02$ $d'_{322}^{\text{II}} = +3, 44$

In der PSG 3m sind die Tensorkomponenten d_{311} , d_{222} , d_{333} mittels transversaler bzw. longitudinaler Meßanordnung direkt zugänglich.

Na₃Li(XO₄)₂·6H₂O X=(Mo, Cr, S, Se)

	X=Mo		X=Cr		X=S		X=Se
d_{222}^{I}	-2, 62	d_{222}^{I}	-2, 92	d_{222}^{I}	-3, 20	d_{222}^{I}	-2, 04
d_{333}^{I}	+6, 08	d_{333}^{I}	+5, 72	d_{333}^{I}	+3, 75	d_{333}^{I}	+3, 08
d_{311}^{I}	-0, 95	d_{311}^{I}	-1, 22	d_{311}^{I}	-0, 68	d_{311}^{I}	-0, 78
		d_{322}^{I}	-1, 65	d_{322}^{I}	-0, 65	d_{322}^{I}	-0, 85
d'_{333}^{II}	+1, 86	d'_{111}^{II}	-1, 35	d'_{111}^{II}	-1, 49	d'_{222}^{IVP}	+0, 23
d'_{311}^{II}	+2, 35	d'_{133}^{II}	-1, 86	d'_{222}^{P}	-3, 08	d'_{222}^{IV}	+0, 19
d'_{322}^{II}	-0, 47	d'_{122}^{II}	+1, 43	d'_{333}^{P}	+3, 71	d'_{333}^{IV}	+1, 12
d_{222}^{II}	-2, 62	d_{222}^{II}	-2, 92			d_{222}^{P}	-1, 73
d_{333}^{P}	-5, 82	d_{333}^{P}	-6, 05				

* Mit dem Indizes P ist ein Platten-Präparat charakterisiert.

In der PSG 2 sind die Tensorkomponenten d_{211} , d_{233} , d_{312} , d_{123} , d_{222} mittels transversaler bzw. longitudinaler Meßanordnung direkt zugänglich.

$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$$\begin{array}{lll}
 d_{222}^{\text{Platte(a)}} = +14,34 & d_{222}^{\text{II(a)}} = +15,83 & d_{111}'^{\text{III}} = +3,08 \\
 d_{222}^{\text{Platte(b)}} = +16,58 & d_{211}'^{\text{II(a)}} = +1,30 & d_{222}'^{\text{III}} = +3,08 \\
 & d_{233}'^{\text{II(a)}} = -3,20 & d_{122}'^{\text{III}} = +6,21 \\
 d_{222}^{\text{I}} = +15,02 & & d_{211}'^{\text{III}} = +6,85 \\
 d_{211}^{\text{I}} = -3,08 & d_{222}^{\text{II(b)}} = +17,11 & d_{133}'^{\text{III}} = +1,12 \\
 d_{233}^{\text{I}} = +1,69 & d_{211}'^{\text{II(b)}} = +1,23 & d_{233}'^{\text{III}} = +1,20 \\
 & d_{233}'^{\text{II(b)}} = -2,87 & d_{311}'^{\text{III}} = -1,24 \\
 & & d_{322}'^{\text{III}} = +1,48 \\
 \\
 d_{222}'^{\text{IV(a)}} = +4,24 & d_{222}'^{\text{IV(b)}} = +4,02 & \\
 d_{333}'^{\text{IV(a)}} = -4,04 & d_{333}'^{\text{IV(b)}} = -4,24 & \\
 d_{233}'^{\text{IV(a)}} = +6,75 & d_{233}'^{\text{IV(b)}} = +9,46 & \\
 d_{322}'^{\text{IV(a)}} = -6,58 & d_{322}'^{\text{IV(b)}} = -5,26 & \\
 d_{211}'^{\text{IV(a)}} = -2,23 & d_{211}'^{\text{IV(b)}} = -2,41 & \\
 d_{311}'^{\text{IV(a)}} = -2,41 & d_{311}'^{\text{IV(b)}} = -2,28 & \\
 d_{122}'^{\text{IV(a)}} = -1,65 & d_{122}'^{\text{IV(b)}} = -0,93 & \\
 d_{133}'^{\text{IV(a)}} = +1,11 & d_{133}'^{\text{IV(b)}} = +1,27 &
 \end{array}$$

$\text{Li}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$$\begin{array}{l}
 d_{222}^{\text{I}} = +14,2 \\
 d_{211}^{\text{I}} = -3,6 \\
 d_{233}^{\text{I}} = +0,8
 \end{array}$$

Für das verwendete Präparat $[101]' \times [10\bar{1}]^a \times [010]$ gelten folgende Meßgleichungen:

$$\begin{array}{c|c|c}
 \sigma \parallel & P \parallel & \\
 \hline
 [10\bar{1}]^a & [010] & d_{211}' = \cos^2 \alpha d_{211} + \sin^2 \alpha d_{233} - \sin 2\alpha d_{213} \\
 [101]^a & [010] & d_{233}' = \cos^2 \alpha d_{211} + \sin^2 \alpha d_{233} + \sin 2\alpha d_{213}
 \end{array}$$

wobei $\alpha = \angle(\vec{e}_1, (10\bar{1})) = 38,2^\circ$ ist. Die verwendete Metrik zur Berechnung von α stammt aus [69]: $a_1 = 5,5878(5)\text{Å}$, $a_2 = 5,0325(5)\text{Å}$, $a_3 = 8,4591(5)\text{Å}$ und $\alpha_2 = 107,66(1)^\circ$.

$$\begin{array}{l}
 d_{211}' = +0,71 \\
 d_{233}' = -3,81 \\
 d_{222}' = +12,3
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll}
d'_{111}{}^{\text{III}} = +3, 22 & d'_{222}{}^{\text{IV}} = +3, 32 \\
d'_{222}{}^{\text{III}} = +2, 99 & d'_{333}{}^{\text{IV}} = -3, 25 \\
d'_{122}{}^{\text{III}} = +3, 54 & d'_{233}{}^{\text{IV}} = +6, 99 \\
d'_{211}{}^{\text{III}} = +3, 69 & d'_{322}{}^{\text{IV}} = -6, 48 \\
d'_{133}{}^{\text{III}} = +0, 44 & d'_{211}{}^{\text{IV}} = -2, 74 \\
d'_{233}{}^{\text{III}} = +0, 64 & d'_{311}{}^{\text{IV}} = -2, 89 \\
d'_{311}{}^{\text{III}} = -1, 07 & d'_{122}{}^{\text{IV}} = -1, 41 \\
d'_{322}{}^{\text{III}} = +1, 02 & d'_{133}{}^{\text{IV}} = +1, 51
\end{array}$$

BiB₃O₆ (BiBO)

$$\begin{array}{lll}
d_{222}^{\text{II}} = -43, 12 & d'_{111}{}^{\text{III}} = -18, 48 & d'_{222}{}^{\text{IV}} = -24, 64 \\
d'_{211}{}^{\text{II}} = -1, 86 & d'_{222}{}^{\text{III}} = -15, 26 & d'_{333}{}^{\text{IV}} = +25, 03 \\
d'_{233}{}^{\text{II}} = +8, 52 & d'_{122}{}^{\text{III}} = -5, 73 & d'_{233}{}^{\text{IV}} = -7, 57 \\
& d'_{211}{}^{\text{III}} = -7, 45 & d'_{322}{}^{\text{IV}} = +5, 67 \\
& d'_{133}{}^{\text{III}} = -2, 53 & d'_{211}{}^{\text{IV}} = +7, 54 \\
& d'_{233}{}^{\text{III}} = -2, 69 & d'_{311}{}^{\text{IV}} = +6, 05 \\
& d'_{311}{}^{\text{III}} = -9, 12 & d'_{122}{}^{\text{IV}} = -7, 31 \\
& d'_{322}{}^{\text{III}} = +9, 16 & d'_{133}{}^{\text{IV}} = +8, 84
\end{array}$$

Sarcosiniumttrat: $C_3H_8NO_2^+ \cdot C_4H_5O_6^-$

Die 9 Tensorkomponenten d_{iii} ($i = 1, 2, 3$) bzw. d_{ijj} ($i, j = 1, 2, 3$) sind longitudinal bzw. mit transversaler Meßanordnung direkt bestimmt worden und sind hier nicht wiederholt aufgelistet. Für die restlichen Einzelmessungen ergab sich:

$$\begin{array}{lll} d'_{233}{}^{\text{II}} = -7, 0(3) & d'_{311}{}^{\text{III}} = +9, 9(4) & d'_{122}{}^{\text{IV}} = -5, 2(2) \\ d'_{211}{}^{\text{II}} = +2, 9(2) & d'_{322}{}^{\text{III}} = +3, 9(2) & d'_{133}{}^{\text{IV}} = +1, 7(2) \\ \\ d'_{333}{}^{\text{II}} = -16, 3(5) & d'_{111}{}^{\text{III}} = +8, 5(4) & d'_{222}{}^{\text{IV}} = -7, 4(2) \\ d'_{111}{}^{\text{II}} = -2, 1(2) & d'_{222}{}^{\text{III}} = -1, 0(2) & d'_{333}{}^{\text{IV}} = +5, 8(2) \end{array}$$

Die Tensorkomponenten d_{213} , d_{312} , d_{123} können transversal aus einer Meßkombination bestimmt werden:

$$\begin{aligned} d_{213} &= (d'_{233}{}^{\text{II}} - d'_{211}{}^{\text{II}})/2 \\ d_{312} &= (d'_{311}{}^{\text{III}} - d'_{322}{}^{\text{III}})/2 \\ d_{123} &= (d'_{122}{}^{\text{IV}} - d'_{133}{}^{\text{IV}})/2 \end{aligned}$$

wobei die Linearkombinationen

$$\begin{aligned} d'_{233}{}^{\text{II}} + d'_{211}{}^{\text{II}} &= d_{233} + d_{211} \\ d'_{311}{}^{\text{III}} + d'_{322}{}^{\text{III}} &= d_{311} + d_{322} \\ d'_{122}{}^{\text{IV}} + d'_{133}{}^{\text{IV}} &= d_{122} + d_{133} \end{aligned}$$

als zusätzliche Kontrolle der transversalen Messungen an dem Hauptschnitt dienen. Die verbleibenden 6 Tensorkomponenten d_{ijj} ($i = 1, 2, 3$) sind am besten durch longitudinale Messungen an Platten der sog. 45°-Schnitte (vgl. Tab. 8) zu bekommen. Als Kontrolle des bestimmten Tensors dienen zusätzliche longitudinale Messungen an Platten von natürlichen Flächen.

	ρ	ψ	erwarteter Wert	gemessener Wert
(001)	13, 68°	227, 31°	-9, 4(7)	-8, 5(4)
(111)	60, 47°	30, 58°	-3, 8(3)	-6, 0(5)
(110)	90°	32, 59°	+9, 5(3)	+9, 2(3)
(100)	90°	351, 39°	+1, 5(2)	+1, 1(2)
(0 $\bar{1}1$)	56, 66°	263, 77°	+8, 4(2)	-
($\bar{2}33$)	61, 57°	134, 23°	+3, 7(3)	+3, 5(2)
(101)	57, 68°	344, 06°	-7, 6(3)	-
(011)	49, 36°	99, 37°	-3, 9(4)	-

8.6 Elektrooptik

8.6.1 Meßgleichungen der PSG 2 für die Relativmethode

Die verwendeten Meßgleichungen für die sogenannten 45°-Schnitte lauten für die Relativmethode:

(1) Präp I: $[100]^e \times [011]^e \times [0\bar{1}1]^e$ mit $\vec{E}||[011]^e$, $\vec{k}||[100]^e$

$$\frac{\Delta\Gamma}{EL_{[100]^e}} = \pm \frac{\sqrt{2}}{2} \left\{ d_{211}(n_2 - n_3^*) - \frac{1}{2}(n_2^3 r_{222} - n_3^{*3} r_{332}) \right\}$$

(2) Präp I: $[100]^e \times [011]^e \times [0\bar{1}1]^e$ mit $\vec{E}||[0\bar{1}1]^e$, $\vec{k}||[100]^e$

$$\frac{\Delta\Gamma}{EL_{[100]^e}} = \pm \frac{\sqrt{2}}{2} \left\{ d_{211}(n_2 - n_3^*) - \frac{1}{2}(n_2^3 r_{222} - n_3^{*3} r_{332}) \right\}$$

(3) Präp II: $[110]^e \times [001]^e \times [\bar{1}10]^e$ mit $\vec{E}||[110]^e$, $\vec{k}||[001]^e$

$$\frac{\Delta\Gamma}{EL_{[001]^e}} = \pm \frac{\sqrt{2}}{2} \left\{ d_{233}(n_2 - n_1^*) - \frac{1}{2}(n_2^3 r_{222} - n_1^{*3} r_{112}) \right\}$$

(4) Präp II: $[110]^e \times [001]^e \times [\bar{1}10]^e$ mit $\vec{E}||[\bar{1}10]^e$, $\vec{k}||[001]^e$

$$\frac{\Delta\Gamma}{EL_{[001]^e}} = \pm \frac{\sqrt{2}}{2} \left\{ d_{233}(n_2 - n_1^*) - \frac{1}{2}(n_2^3 r_{222} - n_1^{*3} r_{112}) \right\}$$

(5) Präp III: $[101]^e \times [10\bar{1}]^e \times [010]$ mit $\vec{E}||[010]$, $\vec{k}||[101]^e$

$$\frac{\Delta\Gamma}{EL_{[101]^e}} = \pm \frac{1}{2} \left\{ (d_{211} + 2d_{213} + d_{233})(n_2 - \tilde{n}_1) - n_2^3 r_{222} + \frac{1}{2}\tilde{n}_1^3 (r_{112} - 2r_{132} + r_{332}) \right\}$$

(6) Präp III: $[101]^e \times [10\bar{1}]^e \times [010]$ mit $\vec{E}||[010]$, $\vec{k}||[10\bar{1}]^e$

$$\frac{\Delta\Gamma}{EL_{[10\bar{1}]^e}} = \frac{1}{2} \left\{ (d_{211} - 2d_{213} + d_{233})(n_2 - \tilde{n}_3) - n_2^3 r_{222} + \frac{1}{2}\tilde{n}_3^3 (r_{112} + 2r_{132} + r_{332}) \right\}$$

wobei für $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ($\angle(\vec{e}_1, \vec{e}_1^0) = 46,71^\circ$)

$$n_1 = 1,9458 \quad n_2 = 1,7766 \quad n_3 = 1,8065 \quad [42]$$

$$\rightarrow a_{11} = 0,286534 \quad a_{22} = 0,316826 \quad a_{33} = 0,284011 \quad a_{13} = 0,021114$$

gilt und für (1) bis (6) insbesondere

$$n_1^* = a_{11}^{-1/2} = 1,8682 \quad n_3^* = a_{33}^{-1/2} = 1,8764$$

$$\tilde{n}_1 = \left(\frac{1}{2}(a_{11} + a_{33}) - a_{13} \right)^{-1/2} = 1,9457 \quad \tilde{n}_3 = \left(\frac{1}{2}(a_{11} + a_{33}) + a_{13} \right)^{-1/2} = 1,8066$$

(7) Präp I $[011]^e \times [0\bar{1}1]^e \times [100]^e$: $\vec{E}||[011]^e, \vec{k}||[0\bar{1}1]^e$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\Gamma}{EL_{[0\bar{1}1]^e}} &= \pm \frac{1}{2} \left\{ \frac{\sqrt{2}}{2} (d_{233} + d_{222} - 2d_{323})(n_2^* - n_1^*) + \frac{\sqrt{2}}{2} r_{112} (n_1^{*3} \cos^2 \varphi - n_2^{*3} \sin^2 \varphi) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\sqrt{2}}{4} (r_{222} + r_{332} + 2r_{233})(n_1^{*3} \sin^2 \varphi - n_2^{*3} \cos^2 \varphi) + \frac{1}{2} \sin 2\varphi (r_{132} + r_{123})(n_1^{*3} + n_2^{*3}) \right\} \end{aligned}$$

(8) Präp I $[011]^e \times [0\bar{1}1]^e \times [100]^e$: $\vec{E}||[0\bar{1}1]^e, \vec{k}||[011]^e$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\Gamma}{EL_{[011]^e}} &= \pm \frac{1}{2} \left\{ \frac{\sqrt{2}}{2} (d_{233} + d_{222} - 2d_{323})(n_2^* - n_1^*) + \frac{\sqrt{2}}{2} r_{112} (n_1^{*3} \cos^2 \varphi - n_2^{*3} \sin^2 \varphi) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\sqrt{2}}{4} (r_{222} + r_{332} + 2r_{233})(n_1^{*3} \sin^2 \varphi - n_2^{*3} \cos^2 \varphi) + \frac{1}{2} \sin 2\varphi (r_{132} + r_{123})(n_1^{*3} + n_2^{*3}) \right\} \end{aligned}$$

(9) Präp I $[011]^e \times [0\bar{1}1]^e \times [100]^e$: $\vec{E}||[100]^e, \vec{k}||[0\bar{1}1]^e$

$$\frac{\Delta\Gamma}{EL_{[0\bar{1}1]^e}} = \pm \frac{1}{2} \left\{ 2d_{123}(n_2^* - n_1^*) + r_{231}(n_2^{*3} \cos^2 \varphi - n_1^{*3} \sin^2 \varphi) - \frac{\sqrt{2}}{2} r_{121} \sin 2\varphi (n_2^{*3} + n_1^{*3}) \right\}$$

(10) Präp I $[011]^e \times [0\bar{1}1]^e \times [100]^e$: $\vec{E}||[100]^e, \vec{k}||[011]^e$

$$\frac{\Delta\Gamma}{EL_{[011]^e}} = \pm \frac{1}{2} \left\{ 2d_{123}(n_2^* - n_1^*) + r_{231}(n_2^{*3} \cos^2 \varphi - n_1^{*3} \sin^2 \varphi) - \frac{\sqrt{2}}{2} r_{121} \sin 2\varphi (n_2^{*3} + n_1^{*3}) \right\}$$

wobei für (7) bis (10) gilt:

$$\begin{aligned} a'_{22} &= \frac{1}{2}(a_{22} + a_{33}) & a'_{12} &= \frac{\sqrt{2}}{2} a_{13} & \varphi &= \arctan \left(\frac{2a'_{12}}{a_{11} - a'_{22}} \right) & \varphi &\in [0; 2\pi] \\ n_1^* &= \left(\frac{a_{11} + a'_{22}}{2} + \frac{a'_{12}}{\sin 2\varphi} \right)^{-1/2} & n_2^* &= \left(\frac{a_{11} + a'_{22}}{2} - \frac{a'_{12}}{\sin 2\varphi} \right)^{-1/2} \end{aligned}$$

Für $\lambda = 632,8$ nm ergibt sich somit: $\varphi = 57,4688^\circ$ $n_1^* = 1,79622$ $n_2^* = 1,89999$

(11) Präp II: $[110]^e \times [001]^e \times [\bar{1}10]^e$ mit $\vec{E}||[110]^e$, $\vec{k}||[\bar{1}10]^e$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\Gamma}{EL_{[\bar{1}10]^e}} &= \pm \frac{1}{2} \left\{ \frac{\sqrt{2}}{2} (d_{211} + d_{222} - 2d_{112})(n_1^* - n_3^*) + \frac{\sqrt{2}}{2} r_{332} (n_3^{*3} \cos^2 \varphi - n_1^{*3} \sin^2 \varphi) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\sqrt{2}}{4} (r_{222} + r_{112} + 2r_{121})(n_3^{*3} \sin^2 \varphi - n_1^{*3} \cos^2 \varphi) + \frac{1}{2} \sin 2\varphi (r_{132} + r_{231})(n_1^{*3} + n_3^{*3}) \right\} \end{aligned}$$

(12) Präp II: $[110]^e \times [001]^e \times [\bar{1}10]^e$ mit $\vec{E}||[\bar{1}10]^e$, $\vec{k}||[110]^e$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\Gamma}{EL_{[110]^e}} &= \pm \frac{1}{2} \left\{ \frac{\sqrt{2}}{2} (d_{211} + d_{222} - 2d_{112})(n_1^* - n_3^*) + \frac{\sqrt{2}}{2} r_{332} (n_3^{*3} \cos^2 \varphi - n_1^{*3} \sin^2 \varphi) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\sqrt{2}}{4} (r_{222} + r_{112} + 2r_{121})(n_3^{*3} \sin^2 \varphi - n_1^{*3} \cos^2 \varphi) + \frac{1}{2} \sin 2\varphi (r_{132} + r_{231})(n_1^{*3} + n_3^{*3}) \right\} \end{aligned}$$

(13) Präp II: $[110]^e \times [001]^e \times [\bar{1}10]^e$ mit $\vec{E}||[001]^e$, $\vec{k}||[\bar{1}10]^e$

$$\frac{\Delta\Gamma}{EL_{[\bar{1}10]^e}} = \pm \frac{1}{2} \left\{ 2d_{312}(n_1^* - n_3^*) + r_{123}(n_1^{*3} \cos^2 \varphi - n_3^{*3} \sin^2 \varphi) - \frac{\sqrt{2}}{2} r_{233} \sin 2\varphi (n_1^{*3} + n_3^{*3}) \right\}$$

(14) Präp II: $[110]^e \times [001]^e \times [\bar{1}10]^e$ mit $\vec{E}||[001]^e$, $\vec{k}||[110]^e$

$$\frac{\Delta\Gamma}{EL_{[110]^e}} = \pm \frac{1}{2} \left\{ 2d_{312}(n_1^* - n_3^*) + r_{123}(n_1^{*3} \cos^2 \varphi - n_3^{*3} \sin^2 \varphi) - \frac{\sqrt{2}}{2} r_{233} \sin 2\varphi (n_1^{*3} + n_3^{*3}) \right\}$$

wobei für (11) bis (14) gilt:

$$\begin{aligned} a'_{11} &= \frac{1}{2}(a_{11} + a_{22}) & a'_{13} &= \frac{\sqrt{2}}{2} a_{13} & \varphi &= \arctan \left(\frac{2a'_{13}}{a_{33} - a'_{11}} \right) & \varphi &\in [0; 2\pi] \\ n_1^* &= \left(\frac{a'_{11} + a_{33}}{2} - \frac{a'_{13}}{\sin 2\varphi} \right)^{-1/2} & n_3^* &= \left(\frac{a'_{11} + a_{33}}{2} + \frac{a'_{13}}{\sin 2\varphi} \right)^{-1/2} \end{aligned}$$

Für $\lambda = 632,8$ nm ergibt sich somit: $\varphi = 60,307^\circ$ $n_1^* = 1,90520$ $n_3^* = 1,79549$

8.6.2 Ergebnisse der elektrooptischen Einzelmessungen

BiB₃O₆

Wiederholte Messungen (pro Durchstrahlungsrichtung wurden 5 bis 10 Durchstrahlungsstellen gewählt) bei Raumtemperatur und einer Wellenlänge $\lambda = 632,8$ nm führten mittels Relativmethode beim Bismuttriborat zu folgenden Ergebnissen (Einheiten in [pm/V]):

$$\begin{array}{ll}
 \text{(1)} \quad \Delta\Gamma/EL_{[100]e} = -0,5(1) & \text{(7)} \quad \Delta\Gamma/EL_{[0\bar{1}1]e} = +5,4(1) \\
 \text{(2)} \quad \Delta\Gamma/EL_{[100]e} = -0,6(1) & \text{(8)} \quad \Delta\Gamma/EL_{[011]e} = +4,2(3) \\
 \text{(3)} \quad \Delta\Gamma/EL_{[001]e} = -4,0(2) & \text{(9)} \quad \Delta\Gamma/EL_{[0\bar{1}\bar{1}]e} = +4,6(2) \\
 \text{(4)} \quad \Delta\Gamma/EL_{[100]e} = -4,3(2) & \text{(10)} \quad \Delta\Gamma/EL_{[011]e} = +4,5(2) \\
 \text{(5)} \quad \Delta\Gamma/EL_{[101]e} = -5,0(1) & \text{(11)} \quad \Delta\Gamma/EL_{[\bar{1}10]e} = +1,7(1) \\
 \text{(6)} \quad \Delta\Gamma/EL_{[10\bar{1}]e} = -1,3(1) & \text{(12)} \quad \Delta\Gamma/EL_{[110]e} = +1,5(1) \\
 & \text{(13)} \quad \Delta\Gamma/EL_{[\bar{1}10]e} = +4,0(2) \\
 & \text{(14)} \quad \Delta\Gamma/EL_{[110]e} = +4,0(2)
 \end{array}$$

Es ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 r_{332} &= 0,06 + 0,849 \cdot r_{222} \\
 r_{112} &= -1,90 + 0,860 \cdot r_{222} \\
 r_{132} &= 0,26 + 0,095 \cdot r_{222} \\
 r_{123} &= 1,38 + 8,56 \cdot 10^{-4} \cdot r_{222} \\
 r_{233} &= -1,77 - 2,96 \cdot 10^{-4} \cdot r_{222} \\
 r_{231} &= 1,54 + 7,58 \cdot 10^{-4} \cdot r_{222} \\
 r_{121} &= -1,73 - 1,73 \cdot 10^{-4} \cdot r_{222}
 \end{aligned}$$

Mit $r_{222} = -7,9(5)$ [73], mittels Absolutmethode bestimmt, läßt sich der vollständige elektrooptische Tensor von Bismuttriborat ermitteln.

Verwendete Symbole [in SI-Einheiten]

\vec{H}	magnetische Feldstärke	[A/m]
\vec{E}	elektrische Feldstärke	[V/m]
\vec{D}	dielektrische Verschiebung	[As/m ²]
\vec{P}	elektrische Polarisierung	[As/m ²]
\vec{B}	magnetische Flußdichte	[Vs/m ²]
ϵ_0	elektrische Feldkonstante	$8,8541878 \cdot 10^{-12}$ [As/Vm]
ϵ	Dielektrizitätskonstante	[As/Vm]
$[\epsilon_{ij}^r]$	relativer Dielektrizitätstensor	[As/Vm]
μ_0	magnetische Feldkonstante	$1,2566371 \cdot 10^{-6}$ [Vs/Am]
μ	magnetische Permeabilität	[Vs/Am]
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$2,99792458 \cdot 10^8$ [m/s]
λ	Wellenlänge	[m]
ω	Frequenz	[Hz]
\vec{k}	Wellennormalenvektor	[m ⁻¹]
\vec{g}	Einheitsvektor in Richtung der Wellennormalen \vec{k}	[m ⁻¹]
v	Phasengeschwindigkeit	[Vs/Am]
I	Intensität	[W/m ²]
n_i	Brechwert	-
$[a_{ij}]$	Polarisationstensor	-
$[r_{ijk}]$	linearer elektrooptischer (Pockels-) Tensor	[m/V]
$[R_{ijkl}]$	quadratischer elektrooptischer (Kerr-) Tensor	[m ² /V ²]

$[m_{ijk}]$	linearer polarisationsoptischer Tensor	$[m^2/C]$
$[M_{ijkl}]$	quadratischer polarisationsoptischer Tensor	$[m^4/C^2]$
$[d_{ijk}]$	piezoelektrischer Tensor	$[m/V]$
$[e_{ijk}]$	eigentlicher piezoelektrischer Tensor	$[N/Vm]$
$[N_{ijkl}]$	Tensor der (quadratischen) Elektrostriktion	$[m^2/V^2]$
$[\alpha_{ij}]$	Tensor der thermischen Ausdehnung	$[K^{-1}]$
$[\varepsilon_{ij}]$	Deformationstensor	-
$[\sigma_{ij}]$	Spannungstensor	$[N/m^2]$
$[c_{ijkl}]$	elastischer Tensor	$[N/m^2]$
$[s_{ijkl}]$	elastischer s-Tensor	$[m^2/N]$
T	Temperatur	$[K]$
L_i	Präparatlänge	$[m]$

Verwendete Notationen

(hkl)	Millersche Indizes bezogen auf das kristallographische System $\{\vec{a}_i\}$
$(hkl)^e$	Millersche Indizes bezogen auf das kristallphysikalische System $\{\vec{e}_i\}$
$[uvw]^a$	Vektor im kristallographischen System $\{\vec{a}_i\}$
$[uvw]^e$	Vektor im kristallphysikalischen System $\{\vec{e}_i\}$
$[uvw]'$	Vektor im Präparatesystem $\{\vec{e}'_i\}$
$\{hkl\}$	Eine Kristallform (bestehend aus symmetrieäquivalenten Flächen (hkl))

Abgekürzte Notationen

PSG Punktsymmetriegruppe

NLO nichtlineare Optik

EO elektrooptisch

PO polarisationsoptisch

SHG Second Harmonic Generation
Erzeugung der zweiten harmonischen Lichtwelle

DK Dielektrizitätskonstante

9 Zusammenfassung, Ausblick

Die Kenntnis der Temperaturabhängigkeit von Brechwerten ist für die Anwendung von Kristallen der nichtlinearen Optik von grundsätzlicher Bedeutung. Zur experimentellen Charakterisierung der temperaturabhängigen Brechwerte von Kristallen, wurde ein Weg aufgewiesen, welche diese Bestimmung speziell mit einem modifizierten Jamin-Interferometer gestattet. Der temperaturabhängige Verlauf der Doppelbrechung kann mit der Sénarmont-Kompensator-Methode in Kombination mit einem rotierenden Analysator bestimmt werden und dient als zusätzliche Kontrolle. Es sind die temperaturabhängigen Brechwerte der folgenden azentrischen Borate: $\text{Zn}_4[\text{O}(\text{BO}_2)_6]$ (PSG: $\bar{4}3m$), $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (PSG: 4mm), $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (PSG: 3m), PbB_4O_7 (PSG: mm2), BiB_3O_6 (PSG: 2), $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ (PSG: mm2), die z.T. wichtige NLO-Materialien darstellen, vermessen, vorgestellt und diskutiert. Als interessant für eine technische Anwendung erweist sich das Bismuttriborat BiB_3O_6 . Die relativ große Doppelbrechung von BiB_3O_6 erlaubt eine Phasenanpassung über einen großen Wellenlängenbereich, sowohl für Typ I als auch für Typ II [42]. Aufgrund einer besonderen Anisotropie der temperaturabhängigen Brechwertkoeffizienten ist eine starke Beeinflussung der Phasenanpassungsrichtungen mittels Temperaturregelung möglich. Als besonders interessant ist die nichtkritische Phasenanpassung für Typ I im Bereich der Wellenlänge 1179 nm. Hier ist die Phasenanpassungsrichtung am Übergang zwischen den Hobden-Klassen 2 und 6 mittels einer Temperaturveränderung besonders stark beeinflussbar, wobei d_{eff} Werte von über 2,4 pm/V annimmt.

Darüberhinaus konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Raumtemperaturwerte der piezoelektrischen Konstanten der Natriumlithiumsulfat-Hexahydrat-Gruppe $\text{Na}_3\text{Li}(\text{XO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit $X=(\text{Mo}, \text{Cr}, \text{S}, \text{Se})$ (PSG: 3m), des Lithiumsulfat-Monohydrat und der dazu isotypen Selenatverbindung $\text{Li}_2\text{XO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit $X=(\text{S}, \text{Se})$ (PSG: 2), des Bismuttriborat BiB_3O_6 sowie des Sarcosiniumtatrat $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_2^+ \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6^-$ (PSG: 1) bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurde eine weiterentwickelte dynamische Druckzelle aufgebaut. Von den in der Arbeit untersuchten Substanzen ist das Bismuttriborat aufgrund seiner hohen piezoelektrischen Konstanten besonders hervorzuheben. Der Koeffizient d_{222} ist etwa 17mal größer als der Koeffizient d_{111} des α -Quarzes. Die Untersuchungsergebnisse der Natriumlithiumsulfat-Gruppe erlauben den Einfluß eines isotypen Austausches auf den piezoelektrischen Effekt in Bezug auf die Struktur dieser Kristalle zu studieren. Die Substanzen dieser Gruppe sind aufgrund ihrer Empfindlichkeit gegenüber äußeren Einflüssen für eine technische Anwendung wenig geeignet. Das Lithiumsulfat-Monohydrat ist schon seit über 100 Jahren bekannt [67], jedoch widersprachen sich hier die piezoelektrischen Meßergebnisse unterschiedlicher Autoren. Die Neubestimmung des piezoelektrischen Effektes gestattete die in der Literatur widersprüchlichen Angaben zu klären. Zusätzlich wurde das isotype Lithiumselenat-Monohydrat vermessen und mit den piezoelektrischen Werten des Lithiumsulfat-Monohydrat verglichen. Die im hiesigen Institut, in optisch guter Qualität, gezüchtete trikline Kristallart Sarcosiniumtatrat ermöglichte die vollständige Bestimmung des piezoelektrischen Tensors im allgemeinen Fall der PSG 1. Die dabei erreichten Ergebnisse unterstreichen u.a. die Leistungsfähigkeit der Apparatur und bestätigen die Eignung der Meßstrategie von longitudinalen und transversalen Effekten. Über die Piezoelektrizität von Kristallen der PSG 1 finden sich in der Literatur

so gut wie keine Hinweise. Der piezoelektrische longitudinale Maximalwert von 25 pm/V bzw. der transversale Maximalwert von 19 pm/V ist im Sarcosiniumttrat beachtlich. Das Sarcosiniumttrat selber ist leicht hygroskopisch und mechanisch nicht sehr stabil.

Wegen der beachtlichen Größe der piezoelektrischen und der SHG-Koeffizienten wurde der Frage nach der Größe der elektrooptischen Konstanten in BiB_3O_6 nachgegangen und eine Untersuchung mittels Kompensator-Methode in Kombination mit einer Faraday-Zelle vorgenommen. Die Messungen ergaben, daß die elektrooptischen Tensorkomponenten in ihrer Größe lediglich denen von KH_2PO_4 (KDP) [74] entsprechen. Somit sind bei BiB_3O_6 die experimentellen Daten bzgl. des piezoelektrischen und elektrooptischen Effektes bis auf die elasto-optischen Konstanten, welche zur Zeit im Rahmen einer anderen Dissertation vermessen werden, bekannt, um einen direkten Vergleich mit den vorhandenen Modellen bzw. Theorien des elektrooptischen Effektes vorzunehmen.

Weiterhin wurde am Beispiel des Zink-Guanidiniumsulfat, einer in der PSG $\bar{4}2m$ kristallisierenden Substanz, welche bei $T_c = 180(2)$ K eine strukturelle Phasenumwandlung erfährt, die temperaturabhängige Brechwertänderung, der temperaturabhängige piezoelektrische und elektrooptische Effekt untersucht und daraus Schlüsse auf die Symmetrie der Tieftemperaturphase gewonnen.

10 Literaturverzeichnis

Literatur

- [1] M. Born: Optik, Springer Verlag, Berlin · Heidelberg · New York · Tokyo, 1972 (1985).
- [2] M. Born, E. Wolf: Principles of Optics, Cambridge University Press, 7. Auflage 1999 (2002).
- [3] S. Haussühl: Kristallphysik, Taschentext, Physik-Verlag, Weinheim (1983).
- [4] J.F. Nye: Physical properties of crystals, Clarendon Press, Oxford, Edition 1985 (1995).
- [5] L. Bergmann, C. Schaefer: Lehrbuch der Experimentalphysik, Band III, Optik, Walter de Gruyter Verlag, Berlin·New York, 8. Auflage (1987).
- [6] C. Burri: Das Polarisationsmikroskop, Verlag Birkhäuser Basel (1950).
- [7] M. Born, K. Huang: Dynamical Theory of Crystal Lattices. Oxford University Press, Oxford, England (1954).
- [8] B.D. Saksena, K.G. Srivastava, Indian J. Phys. **22** (1948) 475.
- [9] B.D. Saksena, K.G. Srivastava, Proc. Indian Acad. Sci. **28** (1948) 423.
- [10] S. Machlup, M.E. Christopher: Piezoelectricity of Quartz for Finite Strain. J. Appl. Phys. **32**(7) (1961) 1381.
- [11] L.C. Julian, F.O. Lane: Calculation of Piezoelectric Constants of α -Quartz on Born's Theory. J. Appl. Phys. **39**(5) (1967) 2316.
- [12] J. Davaasambuu, A. Pucher, V. Kochin, U. Pietsch: Atomistic origin of inverse piezoelectric effect in α -SiO₂ and α -GaPO₄. Europhys. Lett., **62**(6) (2003) 834.
- [13] J. Stahn, U. Pietsch, P. Blaha, K. Schwarz: Electric-field-induced charge-density variations in covalently bonded binary compounds. Phys. Rev. **63**, 165205 (2001).
- [14] J. Stahn, M. Möhle, U. Pietsch: Comparison of Experimental and Theoretical Structure Amplitudes and Valence Charge Densities of GaAs. Acta Cryst. **B54** (1998) 231.
- [15] R.D. King-Smith, D. Vanderbilt: Theory of polarisation of crystalline solids. Phys. Rev. **B47** (1993) 1651.
- [16] D. Vanderbilt, J. Phys. Chem. Solids **61** (2000) 147.
- [17] R. Resta: Macroscopic polarisation in crystalline dielectrics: the geometric phase approach. Rev. Mod. Phys. **66** (1994) 899.

- [18] M. Catti, Y. Noel, R. Dovesi: Full piezoelectric tensor of wurtzite and zinc blende ZnO and ZnS by first principles calculations, *J. Phys. Chem. Solids*, v. 64, iss. 11 (2003) 2183.
- [19] Y. Noel, M. Catti, R. Dovesi: Ab initio calculation of piezoelectric and ferroelectric properties of NaNO₂, *Ferroelectrics* **300** (2004) 139.
- [20] S.H. Wemple, M. DiDomenico, Jr.: *Electrooptical and Nonlinear Optical Properties of Crystals*, Applied Solid State Science, Vol. 3, Editor R. Wolf, Academic Press, New York · London (1972) 263.
- [21] P.N. Butcher, B. Cotter: *The Elements of Nonlinear Optics*. Cambridge Studies in Modern Optics: **9** Cambridge University Press (1991).
- [22] J.D. Jackson: *Klassische Elektrodynamik*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin · New York, 2. Auflage (1983).
- [23] Ch. Kittel: *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenbourg Verlag, München · Wien, 8. Auflage (1989).
- [24] J.M. Ziman: *Prinzipien der Festkörpertheorie*, Verlag Harri Deutsch, Zürich · Frankfurt a.M., 2. Auflage (1982).
- [25] J.C. Phillips, J.A. Van Vechten: Dielectric Classification of Crystal Structures, Ionization Potentials, and Band Structures, *Phys. Rev. Lett.* **22**(14) (1969) 705.
- [26] J.A. Van Vechten: Quantum Dielectric Theory of Electronegativity in Covalent Systems. II. Ionization Potentials and Interband Transition Energies, *Phys. Rev.* **187**(3) (1969) 1007.
- [27] B.F. Levine: Electrodynamical Bond-Charge Calculation of Nonlinear Optical Susceptibilities. *Phys. Rev. Lett.* **22**(15) (1969) 787.
- [28] Ch.-Ch. Shih, A. Yariv: Quantitative Calculation of Electro-Optic Coefficients of Diatomic Crystals. *Phys. Rev. Lett.* **44**(4) (1980) 281.
- [29] B.F. Levine: d-Electron Effects on Bond Susceptibilities and Ionicities. *Phys. Rev. B* **7**(6) (1973) 2591.
- [30] Ch.-Ch. Shih, A. Yariv: A theoretical model of the linear electro-optic effect. *J. Phys. C* **15** (1982) 825.
- [31] J. Jamin. *Pogg. Ann.* **98** 1856 345.
- [32] L. Bohatý: Crystallographic aspects of linear electro-optic effect. *Z. Krist.* **166** (1984) 97.
- [33] L. Bohatý, S. Haussühl, J. Liebertz, and S. Stähr: Single crystal growth and physical properties of cubic Zn₄O(BO₂)₆. *Z. Krist.* **161** (1982) 157.

- [34] L. Bohatý, S. Haussühl, J. Liebertz: Electrooptical Coefficients and Temperature and Pressure Derivatives of the Elastic Constants of Tetragonal $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. *Crys. Res. Technol.* **24** (1989) 1159.
- [35] T. Sugawara, R. Komatsu, S. Udo: Linear and nonlinear optical properties of Lithium tetraborate. *Solid State Commun.* **107**(5) (1998) 233.
- [36] S.-I. Furusawa, O. Chikagawa, S. Tanga, T. Ishida, H. Orihara, Y. Ishibashi, K. Miwa: Second harmonic generation in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. *J. Phys. Soc. Japan* **60**(8) (1991) 2691.
- [37] D. Eimerl, L. Davis, S. Velsko, E.K. Graham, and A. Zalkin: Optical, Mechanical, and Thermal Properties of Barium Metaborate. *J. Appl. Phys.* **62** (1987) 1968.
- [38] D.L. Corker, A.M. Glazer: Structure and optical non-linearity of $\text{PbO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$. *Acta Crys.* **B52** (1996) 260.
- [39] P. Becker, L. Bohatý: Thermal Expansion of Bismuth Triborate. *Crys. Res. Technol.* **36** (1989) 1177-80.
- [40] P. Becker: Private Mitteilung (2005).
- [41] L. Bayarjargal: Private Mitteilung (2005).
- [42] H. Hellwig: Nichtlinear optische Untersuchungen an Boraten mittels Maker-Interferenzen. Dissertation, Köln (1998).
- [43] A. Wostrack: Einkristallzüchtung und Strukturbestimmung von Zinkwismutborat $\text{ZnBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Diplomarbeit, Köln (1988).
- [44] I.G. Wood, A.M. Glazer: Ferroelastic Phase Transition in BiVO_4 . I. Birefringence Measurement using the Rotating-Analyser Method. *J. Appl. Cryst.* **13** (1980) 217.
- [45] M.V. Hobden: Phase-Matched Second Harmonic Generation in Biaxial Crystals. *J. Appl. Phys.* **38**(11) (1967) 4365.
- [46] P. Becker, J. Liebertz, L. Bohatý: Top-seeded growth of bismuth triborate, BiB_3O_6 . *J. of Crys. Growth* **203** (1999) 149.
- [47] R. Fröhlich, L. Bohatý, J. Liebertz: Die Kristallstruktur von Wismutborat, BiB_3O_6 . *Acta Cryst.* **C40** (1984) 343.
- [48] R.S. Sutherland: Handbook of nonlinear optics, Band **52** aus Optical engineering. Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, Hong Kong (1996).
- [49] Standards on Piezoelectric Crystals, 1949. *Proc. Inst. Rad. Eng.* **3** (1949) 1378.
- [50] Landolt Börnstein: Group III, Condensed Matter, Volume **29**, Subvolume B (Springer, Berlin, 1996)
- [51] L. Bohatý: Der lineare elektrooptische Effekt von α -Quarz: eine Neubestimmung. *Z. Kris.* **161** (1982) 299.

- [52] M. Lindner, Präzisionsbestimmung der piezoelektrischen Konstanten. Diplomarbeit, Köln (2003).
- [53] L. Bohatý: Dynamisches Verfahren zur Messung von elektrostriktiven und elektrooptischen Effekten. Beispiel: Tinkalkonit $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5\text{4}(\text{OH})_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Z. Kristallogr.* **158** (1982) 233.
- [54] T. Heibach: Dynamische Apparatur zur Messung piezoelektrischer Koeffizienten. Beispiel $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Diplomarbeit, München (1991).
- [55] F. Spitzer: Die Bestimmung der piezoelektrischen Moduln einiger isomorpher Kristalle. Dissertation, Göttingen (1938).
- [56] R. Bechmann, in Landolt Börnstein, Numerical Values and Functions, 6th ed., edited by K. H. Hellwege (Springer, Berlin, 1966), Group III, Vol. 1, pp. 54, 60, 72, and 79.
- [57] C. Kittel: Introduction to solid state physics. New York · John Wiley & Sons, Inc., 2th ed (1965).
- [58] G. Canneri: Solfati e cromati doppi della guanidina coi metalli bi e trivalenti. *Gazz. Chim. Ital.* **55** (1925) 611.
- [59] C. Morimoto, E.C. Lingafelter: The Crystal Structure of Zinc Guanidinium Sulfate. *Acta Crys.* **B26** (1970) 335.
- [60] S. Haussühl, L. Bohatý and U. Grazel: Elastic, electrostrictive, electrooptic, and non-linear optical properties of tetragonal zinc guanidinium sulfate, $\text{Zn}[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2(\text{SO}_4)_2$. *Z. Krist.* **167** (1984) 307.
- [61] J. Stade: Dielektrische, optische und thermoanalytische Untersuchungen von Lithium- und Cäsiumamidosulfat. Diplomarbeit, Köln (1999).
- [62] B.A. Auld: Wave propagation and resonance in piezoelectric materials. *Acoust. Soc. Am.* **70** (1981) 1577.
- [63] H. Jaffe and D.A. Berlincourt: Piezoelectric Transducer Materials. *Proc IEEE* **53** (1965) 1372.
- [64] E.D. Kolb and R.A. Laudise: Properties of Lithium-Doped Hydrothermally Grown Single Crystals of Zinc Oxide. *J. Am. Ceram. Soc.* **48** (1965) 342.
- [65] D.F. Crisler, J.J. Cupal and A.R. Moore: Dielectric, Piezoelectric and Electromechanical Coupling Constants of Zinc Oxide Crystals. *Proc. IEEE* **56** (1968) 225.
- [66] E.E. Tokarek, I.B. Kobayakov, I.P. Kuz'mina, A.N. Lobachev and G.S. Pado: Elastic, dielectric, and piezoelectric properties of zincite in 4.2-800°K temperature range. *Tela* **17** (1975) 980-986; *Sov. Phys. Solid State (English Transl.)* **17** (1975) 629.
- [67] P. Groth: Chemische Krystallographie Vol. 2, Leipzig (1908).

- [68] A.C. Larson: The crystal structure of $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. A Three-Dimensional Refinement. *Acta Cryst.* **18** (1965) 717.
- [69] P. Becker, S. Ahrweiler, P. Held, H. Schneeberger, L. Bohatý: Thermal expansion, pyroelectricity and linear optical properties of $\text{Li}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Crys. Res. Techn.* **38** (2003) 881.
- [70] S. Haussühl, L. Bohatý, P. Becker: Piezoelectric and elastic properties of nonlinear optical material bismuth triborate, BiB_3O_6 . *Appl. Phys.* **A82** (2006) 495.
- [71] P. Becker, L. Bohatý: Growth and characterization of nonlinear borate crystals. The Fourth International Conference on Borate Glasses, Crystals, and Melts. Coe College, Cedar Rapids, Iowa, USA, 14.07-18.07.2002.
- [72] R.P. Ozerov, L.E. Fykin, N.V. Rannev, G.S. Zhdanov: The location of hydrogen atoms in monohydrate of lithium sulfate $\text{Li}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ by means of neutron diffraction. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **148** (1963) 1069.
- [73] L. Bohatý: Private Mitteilung (2005).
- [74] V. Wirth: Temperaturabhängige elektrooptische und elektrostriktive Untersuchungen an Kristallen mit ferroischen Phasenumwandlungen. Dissertation, Köln (1999).
- [75] R.F. Klevtsova, L.A. Glinshaya, P.V. Klevtsov: *Sov. Phys. Cryst.* **33** (1988) 375.
- [76] T. Hahn, Inst. für Kristallographie, Technische Hochschule Aachen, ICDD [31-748] Grant-in-Aid (1978).
- [77] A. Nicolaidon, T. Hahn, Inst. für Kristallographie, Technische Hochschule Aachen, ICDD [33-1258] Grant-in-Aid (1981).
- [78] A.A. Kaminskii, L. Bohatý, P. Becker, P. Held, H.J. Eichler, and H. Rhee: Trigonal $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystal a novel SRS-active material with high Rasman gain coefficient. *Phys. Stat. Sol. (RRL)* **1**(2007) R16-R18.
- [79] R. V. Krishnakumar, M. Subha Nandhini and S. Natarjan: Sarcosinium ttrate. *Acta Cryst.* **C57** (2001) 165.
- [80] L. Bohatý: Vorlesungsskript Kristalloptik (2005)
- [81] K. Schmid-Rausch: Dielektrische und polarisationsoptische Eigenschaften ausgewählter elektrooptischer Kristalle. Diplomarbeit, Köln (2004).
- [82] P. Held: Private Mitteilung (2006).
- [83] K. Aizu: Possible Species of Ferroelastic Crystals and of Simultaneously Ferroelectric and Ferroelastic Crystals. *J. Phys. Soc. Japan*, **27**(2) (1969) 387.
- [84] S. Haussühl: Private Mitteilung (2005).

Danksagung

Herrn Prof. Dr. L. Bohatý danke ich für die Vergabe des interessanten Themas und für die Betreuung.

Meiner Familie sei für die Unterstützung in jeder Hinsicht gedankt.

Herrn G. Pillunat sei für die geleistete Hilfe bei technischen Fragen im elektronischen Bereich gedankt.

Ebenfalls sei der Werkstatt des Mineralogischen Institut, namentlich bei Herrn M. Scheid, für die Anfertigung der vielen kleinen Teile gedankt.

Bei Herrn Dr. P. Held bedanke ich mich für die geleistete Hilfe und der ständigen Diskussionsbereitschaft.

M. Lindner danke ich für die geleistete Hilfe bei der Piezoanlage.

Frau Priv.-Doz. Dr. P. Becker danke ich für die geleistete Hilfe und der schnellen Bereitstellung der Daten der TMA.

Herrn Prof. Dr. M. Mühlberg und Herrn Dr. M. Burianek danke ich für die Unterstützung.

Ein besonderer Dank gilt allen meinen jetzigen Kollegen Dr. M. Eßer, B. Joschko, K. Schmid-Rausch, R. Emmerich, S. Jodlank. sowie allen meinen früheren Zimmergenossen Dr. L. Bayarjargal, T. Goebel., J. Monteagudo, C. Reimann.

Dank gilt im übrigen auch den Institutsangehörigen M. Möllering, S. Seidel, N. Gelewski für das ausgezeichnete Arbeitsklima.

Ebenfalls sei allen gedankt, die mich bei der Fertigstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

Kurzzusammenfassung

Die Kenntnis der Temperaturabhängigkeit von Brechwerten in nichtlinearen optischen Kristallen spielt eine Schlüsselrolle für ihre Klassifizierung als NLO-Material. So kann beispielsweise bereits eine kleine Temperaturänderung deutliche Auswirkungen auf Richtungen verursachen, in denen phasenangepaßte nichtlineare optische Prozesse realisierbar sind. In dieser Arbeit sind zwei Meßmethoden, basierend auf einer Anordnung des Jamin-Interferometers und des rotierenden Analysators zur Bestimmung der temperaturabhängigen Brechwertänderung vorgestellt. Es sind die temperaturabhängigen Brechwerte der folgenden azentrischen Borate: $\text{Zn}_4[\text{O}(\text{BO}_2)_6]$ (PSG: $\bar{4}3m$), $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (PSG: $4mm$), $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (PSG: $3m$), PbB_4O_7 (PSG: $mm2$), BiB_3O_6 (PSG: 2), $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ (PSG: $mm2$), die z.T. wichtige NLO-Materialien darstellen, vermessen, vorgestellt und diskutiert. Im Gegensatz zu den anderen untersuchten Boraten kann bei Bismuttriborat, BiB_3O_6 bereits eine kleine Temperaturänderung, die Richtungen, in denen Phasen Anpassung möglich ist, beeinflussen.

Weiterhin wurde am Beispiel des Zink-Guanidiniumsulfat, einer in der PSG $\bar{4}2m$ kristallisierenden Substanz, welche bei $T_c = 180(2)$ K eine strukturelle Phasenumwandlung erfährt, die temperaturabhängige Brechwertänderung, der temperaturabhängige piezoelektrische und elektrooptische Effekt untersucht und daraus Schlüsse auf die Symmetrie der Tieftemperaturphase gewonnen.

In einem weiteren Schritt dieser Arbeit sind die Raumtemperaturwerte der piezoelektrischen Konstanten der Natriumlithiumsulfat-Hexahydrat-Gruppe $\text{Na}_3\text{Li}(\text{XO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit $X=(\text{Mo}, \text{Cr}, \text{S}, \text{Se})$ (PSG: $3m$), des Lithiumsulfat-Monohydrat und der dazu isotypen Selenatverbindung $\text{Li}_2\text{XO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit $X=(\text{S}, \text{Se})$ (PSG: 2), des Bismuttriborates BiB_3O_6 sowie des Sarcosiniumtatrates $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_2^+ \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6^-$ (PSG: 1) bestimmt und diskutiert worden. Zu diesem Zweck wurde eine weiterentwickelte dynamische Druckzelle aufgebaut.

Wegen der beachtlichen Größe der piezoelektrischen und der SHG-Koeffizienten wurde der Frage nach der Größe der elektrooptischen Konstanten in BiB_3O_6 nachgegangen und eine Untersuchung mittels Kompensator-Methode in Kombination mit einer Faraday-Zelle vorgenommen. Somit sind bei BiB_3O_6 die experimentellen Daten bzgl. des piezoelektrischen und elektrooptischen Effektes bis auf die elasto-optischen Konstanten bekannt, um einen direkten Vergleich mit den vorhandenen Modellen bzw. Theorien des elektrooptischen Effektes vorzunehmen.

Abstract

In the course of the characterization of a NLO crystal the temperature dependence of the refractive indices is an important aspect: phase matching conditions e.g. for SHG can be adjusted effectively by changes of temperature. In this work two techniques for the measurement of the temperature dependence of refractive indices are presented, based on a Jamin interferometer and on the Rotating-Analyser method. Six borate crystals of different symmetry: $\text{Zn}_4[\text{O}(\text{BO}_2)_6]$ (PG: $\bar{4}3m$), $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (PG: 4mm), $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (PG: 3m), PbB_4O_7 (PG: mm2), BiB_3O_6 (PG: 2) and $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ (PG: mm2) were investigated in the temperature range 70-285 K. The influence of temperature change on phase matching is rather large for BiB_3O_6 while it is small for the other borates $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ and $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$.

Using the example of zinc guanidinium sulfate, $\text{Zn}[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2(\text{SO}_4)_2$, the temperature dependence of refractive indices, as well as of electro-optic and piezoelectric coefficients were studied with a special focus on the symmetry changes at the structural phase transition at 180 K. The results signal a isostructural phase transition.

Furthermore all independent coefficients of the piezoelectric tensor $[d_{ijk}]$ at room temperature of the sodium lithium sulfate hexahydrate group, $\text{Na}_3\text{Li}(X\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with $X=(\text{Mo}, \text{Cr}, \text{S}, \text{Se})$ (PG: 3m), lithium sulfate monohydrate and the isomorphic selenate compound $\text{Li}_2X\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with $X=(\text{S}, \text{Se})$ (PG: 2), bismuttriborate, BiB_3O_6 and sarcosinium ttrate, $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_2^+ \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6^-$ (PG: 1) were determined and discussed. For this purpose a refined dynamic pressure cell was constructed.

Because of the considerable values of the piezoelectric and SHG-effect in BiB_3O_6 , the electro-optic effect was investigated using a compensator method in combination with a Faraday-cell. With this data for BiB_3O_6 all experimental data (with the exception of elasto-optic coefficients) that are necessary for theoretical modeling of the electro-optic effect are now available.

Erklärung

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

Teilpublikationen:

R. Ochrombel, P. Becker, L. Bohatý: Temperaturabhängigkeit von Brechwerten in ausgewählten azentrischen Boraten. *Z. Krist. Suppl.* **22** (2005) 98.

R. Ochrombel, L. Bohatý, P. Becker: Temperature Dependence of Refractive Indices in selected Borates. *Acta Cryst.* **A61** (2005) C393.

R. Ochrombel, M. Lindner, L. Bohatý: Dynamic method for measurement of piezoelectric coefficients. *Acta Cryst.* **A62** (2006) s212.

Lebenslauf

Name: René Ochrombel
Geburtsdatum: 11.03.79
Geburtsort: Gummersbach
Vater: Stanislaw-Josef Ochrombel
Mutter: Sylvia Grigarek-Ochrombel geb. Grigarek
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung:

1985-1989 Grundschule Bergheim-Quadrath
1989-1998 Gutenberg-Gymnasium Bergheim

1998-1999 Bundeswehr

Hochschulbildung

1999-2004 Studium der Physik an der Universität zu Köln
Okt. 2001 Vordiplom in Physik
Mai 2003 Diplomarbeit bei Prof. Dr. L. Bohatý:
Strukturelle Phasenübergänge in ausgewählten komplexen Thiosulfaten vom Typ $(\text{NH}_4)[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) sowie dem Orthophosphat $\text{K}_2\text{MnWO}_2(\text{PO}_4)_2$
Mär. 2004 Diplom in Physik
Apr. 2004 Doktorarbeit bei Prof. Dr. L. Bohatý im Rahmen des Graduiertenkollegs GRK 549 *Azentrische Kristalle*: Temperaturabhängige optische, elektro-optische und piezoelektrische Untersuchungen ausgewählter azentrischer
bis
2007 Kristalle